



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

**DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS RECOBERTAS COM POLÍMEROS
CONDUTORES: avaliação no sensoriamento de umidade e voláteis**

Recife
2020

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS RECOBERTAS COM POLÍMEROS

CONDUTORES: avaliação no sensoriamento de umidade e voláteis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo.

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

A282d Aguiar, Maurício Fonsêca.
Desenvolvimento de membranas recobertas com polímeros condutores:
avaliação no sensoriamento de umidade e voláteis / Maurício Fonsêca de
Aguiar. - 2020.
106 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.
Coorientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.
Inclui Referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Eletrofição. 3. Polímeros condutores.
4. Sensor. 5. Umidade. 6. Composto orgânico volátil. I. Alves, Kleber
Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Melo, Celso Pinto de (Coorientador).
III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2020-182

MAURÍCIO FONSÊCA DE AGUIAR

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS RECOBERTAS COM POLÍMEROS

CONDUTORES: avaliação no sensoriamento de umidade e voláteis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 17/02/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (Coorientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me guiar e abençoar durante toda a minha trajetória.

Aos meus pais, Sóstenes e Martha, aos meus irmãos, Roberto e Gabriel, as minhas cunhadas, Graciela e Maria, e ao pequeno Miguel, o Miguelito que está vindo a nos acompanhar, agradeço por todo o suporte e ensinamento que me deram e continuam a me dar. Sem vocês não conseguiria me tornar a pessoa que hoje sou.

Aos meus avós paternos, Cleovansóstenes e Maria da Glória, avós maternos, Roberto e Leda, aos meus tios e primos, agradeço por me ajudarem a andar neste caminho e estarem presentes nos momentos que precisei. Apesar destes últimos anos terem sido difíceis para vovô Sóstenes e vovó Maria da Glória, tenho certeza que continuam me apoiando e felizes pelo caminho que tenho traçado.

Ao Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves e Prof. Dr. Celso Pinto de Melo, agradeço por terem possibilitado chegar até onde estou, sempre disponíveis para orientar, seja sobre assuntos acadêmicos ou não, que guiaram o meu caminho, culminando com este momento de conclusão dos trabalhos.

A Andressa, obrigado por todo o carinho, apoio e compreensão. Saiba que sua presença se tornou um ponto fundamental para mim.

Ao grupo de “Polímeros Não Convencionais” do Prof. Dr. Celso Pinto de Melo, agradeço por todo o apoio, seja eles nos assuntos mais diversos, durante esses anos, tanto nas discussões científicas quanto nas conversas alheias à academia que tivemos. Serão memórias que permanecerão guardadas eternamente. Aos amigos que tive a felicidade de fazer e conviver, Andressa, Bruna, Edson, Elton, Gabriela, Hanna, Hérica, Jéssica, Lindembergue, Lizeth, Romário, Rubênia e Winnie, saibam que sem o apoio de vocês não teria chegado a este momento.

A todas pessoas do grupo do Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves que pude conhecer ao longo desses anos, Lucas, Michelângelo, Etelino, Adriel, Dáfenes, Lindembergue, Alexandre, Elizeth, Daniel, Larissa, Victor e Mayana, agradeço por todas as conversas e ensinamentos, o que possibilitou os meus primeiros passos nesta área.

A Hanna, um simples momento foi capaz de demonstrar a grande amiga que você é. Obrigado por todos os momentos, conversas e apoio.

Aos amigos Diogo, Endreo, Everton, Guilherme, Larissa e Moisés que a pós-graduação me deu, agradeço por todas os momentos produtivos e também aos descontraídos que tivemos juntos.

A toda equipe da Área 2 e do DMAT agradeço por possibilitarem as amizades e experiências que tive neste último ano. Eduardo e Willikat, grandes amigos que a matemática me deu.

Aos técnicos Sérgio do DF e Janaína do DEMEC, agradeço não só pela ajuda que deram para a realização deste trabalho, mas também pelas conversas descontraídas que tivemos.

A Felipe, Maria e Giulia, agradeço a toda companhia de vocês.

Ao grupo dos “Muralhas” e aos grandes amigos/irmãos de Sergipe. A lista de agradecimentos é grande, mas são insuficientes as palavras para poder expressar meus agradecimentos a cada um de vocês. Mesmo fisicamente distante de muitos, em especial a todos de Sergipe, sempre soube que podia contar com o apoio de cada um de vocês.

Por fim, mas não menos importante, agradeço ao CNPq e a CAPES por todo o suporte financeiro fornecido, possibilitando então a realização de todo este trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foram discutidas a síntese e a caracterização de membranas de poliestireno/polímeros condutores, sendo posteriormente avaliado o comportamento destes materiais no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis e umidade. Inicialmente, as membranas de poliestireno foram obtidas através do processo de eletrofiação. Após as mesmas passarem por um processo de tratamento térmico seguido de tratamento superficial por plasma de ar, a partir da polimerização *in situ* dos monômeros anilina e pirrol, foram totalmente recobertas com polianilina (PANI) e polipirrol (PPI), respectivamente. As propriedades químicas, ópticas, superficiais e elétricas destes materiais foram caracterizadas através do uso das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância e curva de corrente vs voltagem (I-V). Através da eletrofiação foram obtidas membranas de poliestireno uniformes cujo diâmetro das fibras atende uma distribuição normal com média 1,04 μm e desvio padrão 0,12 μm . Após o tratamento superficial destas membranas por plasma de ar, as mesmas se transformaram de hidrofóbicas para hidrofílicas, conforme verificado pelo FTIR e ângulo de contato. Este tratamento possibilitou o recobrimento das fibras com os polímeros condutores PANI e PPI, conforme confirmado pelas técnicas de FTIR, UV-Vis e espectroscopia de impedância. A importância do recobrimento do poliestireno com polímeros condutores na capacidade de condução elétrica do material foi verificada a partir da resistência de transporte de carga obtida pela espectroscopia de impedância. Em relação ao sensoriamento de voláteis, as membranas de PS/PANI e PS/PPI demonstraram potencial no sensoriamento de acetona e clorofórmio, devido à alta sensibilidade elétrica do PS/PANI e reprodutibilidade da resposta elétrica do PS/PPI. Já em relação ao sensoriamento de umidade, a membrana de PS/PPI se mostrou um excelente material quando comparado a outros sensores elétricos resistivos da literatura. Isto é devido a sua sensibilidade máxima de 128% e tempos de resposta competitivo com os outros materiais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: Eletrofiação. Polímeros condutores. Sensor. Umidade. Composto orgânico volátil.

ABSTRACT

In this present work it's discussed the synthesis and characterization of polystyrene/conducting polymers membranes. After this, the behavior of these materials in the sensing of volatile organic compounds and humidity was evaluated. Initially, polystyrene membranes were obtained through electrospinning. After them undergo thermal and air plasma surface treatments, they were totally coated with polyaniline (PANI) and polypyrrole (PPy) through in situ polymerization of their monomer's aniline and pyrrole, respectively. Chemical, optical, superficial and electrical properties of these materials was characterized through the following techniques: Fourier Transform infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-Vis), contact angle, scanning electron microscopy (SEM), impedance spectroscopy and current vs voltage curve (I-V). Through electrospinning, it was obtained uniform polystyrene membranes whose fibers diameter attends a normal distribution with mean 1,04 μm and standard deviation of 0,12 μm . After their superficial treatment with air plasma, they changed from hydrophobic to hydrophilic, as verified by FTIR and contact angle. This treatment allowed the fibers' coating with conducting polymers PANI and PPy, which was confirmed through FTIR, UV-Vis and impedance spectroscopy. The importance of polystyrene fiber coating with conducting polymer in their capacity to conduct electricity was verified through charge transport resistance obtained by impedance spectroscopy. Regarding volatile sensing, PS/PANI and PS/PPy membranes showed potential for acetone and chloroform sensing due to PS/PANI high electrical sensibility and PS/PPy reproductivity of its electrical response. In relation to humidity sensing, PS/PPy membrane showed itself as an excellent material when compared with others electrical resistive sensors found in literature. This is due to its highest sensibility of 128% and its competitive time response when compared with other materials available in the literature.

Keywords: Electrospinning. Conducting polymer. Sensor. Humidity. Volatile organic compound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química dos principais polímeros condutores	19
Figura 2 – Escala de condutividade dos materiais	20
Figura 3 – Estrutura geral da polianilina	23
Figura 4 – Protonação da polianilina em meio de HCl	24
Figura 5 – Estrutura química do polipirrol: estado neutro (a); formação de pólaron (b); formação de bipólaron (c)	27
Figura 6 – Estados eletrônicos do polipirrol: neutro (a); pólaron (b); de bipólaron (c); bandas bipolarônicas (d)	27
Figura 7 – Número de artigos publicados contendo a palavra electrospinning	29
Figura 8 – Áreas de aplicação de membranas poliméricas obtidas por eletrofição	30
Figura 9 – Configuração horizontal da eletrofição	31
Figura 10 – Distribuição de cargas elétricas e cone de Taylor	32
Figura 11 – Imagem de MEV de fibras de PVA/PPi-montmorilonita organofílica	33
Figura 12 – Ciclo de oxidação de um hidrocarboneto saturado	43
Figura 13 – Níveis de energia e transições eletrônicas	49
Figura 14 – Representação de diferentes níveis de molhabilidade. Superfície hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e super-hidrofóbica (c)	50
Figura 15 – Interação do feixe de elétrons primário - amostra	51
Figura 16 – Curva I-V característica de resistores ôhmicos	53
Figura 17 – Circuito elétrico das medidas de duas (a) e de quatro pontas (b)	54
Figura 18 – Equipamento experimental para realização da eletrofição	58
Figura 19 – Esquematização do tratamento termomecânico das membranas	59
Figura 20 – Esquematização da polimerização in situ da anilina na presença da membrana de PS	60
Figura 21 – Esquematização do dispositivo utilizado no sensoriamento de COVs ...	61
Figura 22 – Balões contendo soluções de sal saturado e valores de umidade relativa	62
Figura 23 – Membrana de PS (branco) depositada sobre papel alumínio após o processo de eletrofição	65
Figura 24 – Membrana de PS-TT retirada do papel alumínio (a). Flexibilidade da membrana (b)	66

Figura 25 – Da esquerda para a direita temos membranas de: PS-TT (a), PS/PANI (b) e PS/PPI (c)	66
Figura 26 – Espectro de absorção no infravermelho das membranas de PS-TT (a), PS-Plasma (b), PS/PANI (c) e PS/PPI (d)	67
Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis das membranas de PS-TT, PS/PANI e PS/PPI.....	69
Figura 28 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b).....	71
Figura 29 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS/PANI.....	72
Figura 30 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS/PPI sem o plasma (a) e PS/PPI após o plasma (b).....	73
Figura 31 – Gráfico de Bode da membrana de PS-TT	74
Figura 32 – Gráfico de Nyquist da membrana de PS/PPI	75
Figura 33 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS-TT com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)	77
Figura 34 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS-Plasma com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)	77
Figura 35 – Histograma e curva normal da distribuição do diâmetro das membranas de PS-TT	79
Figura 36 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS/PANI com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)	80
Figura 37 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS/PPI com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)	80
Figura 38 – Resposta transiente do PS/PANI frente à exposição de acetona	82
Figura 39 – Resposta transiente do PS/PANI frente à exposição de clorofórmio	83
Figura 40 – Resposta transiente do PS/PPI frente à exposição de acetona	84
Figura 41 – Curva I-V da membrana de PS/PPI sob diferentes condições de umidade relativa	85
Figura 42 – Resistência elétrica da membrana de PS/PPI sob diferentes condições de umidade relativa	86
Figura 43 – Estudo da linearidade da resposta considerando a faixa de 11%-97% (a) e 33%-97% (b)	87
Figura 44 – Curva de sensibilidade x umidade relativa	88

Figura 45 – Resposta transiente do PS/PPi quando exposta a ambientes de 97% e 11% de umidade relativa	89
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Limites de tolerância e sintomas dos COVs na saúde	41
Tabela 2 – Elementos utilizados na modelagem de circuitos elétricos.....	56
Tabela 3 – Valores dos elementos dos circuitos elétricos utilizados no ajuste.....	76
Tabela 4 – Tabela comparativa de sensores de humidade baseados em polímeros condutores.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
COV	Composto orgânico volátil
DMF	Dimetilformamida
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com Transformada de Fourier
I-V	Curva de corrente vs voltagem
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PANI	Polianilina
PPI	Polipirrol
PS	Poliestireno
PS-Plasma	Membrana de poliestireno após tratamento de plasma
PS-TT	Membrana de poliestireno tratada termicamente
R^2	Coefficiente de determinação
R_{ct}	Resistência de transporte de carga
RH	Umidade relativa
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral	16
1.1.2	Objetivos Específicos	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	18
2.1.1	Mecanismos de Condução	20
2.1.2	Polianilina.....	22
2.1.3	Polipirrol.....	25
2.2	ELETROFIAÇÃO DE POLÍMEROS	28
2.2.1	A Técnica.....	29
2.2.2	Princípios Físicos.....	31
2.2.3	Parâmetros que Influenciam a Eletrofiação	33
2.2.3.1	Parâmetros da Solução	33
2.2.3.2	Parâmetros do Processo.....	35
2.2.3.3	Parâmetros do Ambiente	37
2.3	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS).....	38
2.3.1	Fontes de Emissão	39
2.3.2	Impactos Devido à Presença dos COVs	40
2.4	UMIDADE	44
2.5	SENSORES BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES	46
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	47
2.6.1	Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR).....	47
2.6.2	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	48
2.6.3	Ângulo de Contato	49
2.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
2.6.5	Curvas de Corrente vs Voltagem (I-V)	52
2.6.6	Espectroscopia de Impedância	55
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
3.1	MATERIAIS.....	57
3.2	SÍNTESE DE MEMBRANAS DE POLIESTIRENO	57
3.3	RECOBRIMENTO DAS MEMBRANAS COM PANI E PPI.....	59

3.4	SENSORIAMENTO DE COVS	61
3.5	SENSORIAMENTO DE UMIDADE	62
3.6	CARACTERIZAÇÃO	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)	67
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS	69
4.3	ÂNGULO DE CONTATO	70
4.4	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	73
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	76
4.6	SENSORIAMENTO DE COVS	81
4.7	SENSORIAMENTO DE UMIDADE	85
5	CONCLUSÃO	93
6	PERSPECTIVAS.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são materiais descobertos na década de 70 por Shirakawa e colaboradores. Estes materiais, os quais pertencem a uma nova classe dentro dos materiais poliméricos, possuem propriedades únicas que mesclam as propriedades tanto dos polímeros, como processamento, quanto dos metais, como propriedades elétricas e ópticas. É devido a estas características únicas que, mesmo após mais de 40 anos, estes materiais continuam chamando bastante atenção do meio científico. São realizados estudos em aplicações distintas. Em especial, são diversos os estudos na área de sensoriamento (MACDIARMID, 2001).

Independente do material escolhido, o desenvolvimento de sensores busca atingir os seguintes objetivos: alta sensibilidade; alta estabilidade; resposta rápida; baixo custo; acurácia (SIKAWAR; YADAV, 2015; LENG et al., 2018). É devido à associação destes objetivos a propriedades como leveza e facilidade de fabricação que os polímeros condutores são vistos como materiais interessantes para este fim. Além disto, dentro desta classe, destacam-se o polipirrol e a polianilina. Ambos são polímeros com boa estabilidade ambiental, elevada condutividade elétrica e facilidade de síntese.

Em relação à área de sensoriamento, este trabalho voltou-se ao de compostos orgânicos voláteis e de umidade. A detecção de ambos componentes é de grande importância. Pode-se destacar o impacto dos compostos orgânicos voláteis devido às suas fontes de emissão, as quais variam desde atividades complexas, como as industriais, até as simples, como as atividades domésticas, e também aos seus impactos. Estes compostos podem atingir a saúde dos seres humanos diretamente, através da contaminação do organismo, ou indiretamente, através de alterações no meio ambiente, como a formação de *smogs*. Já em relação à umidade, o seu monitoramento se torna importante devido ao fato deste parâmetro afetar diversas áreas, como por exemplo: atividades industriais; agricultura; construção civil; estoque de alimentos; conforto e saúde dos homens. Apesar de ambas as áreas já possuírem produtos consolidados para o sensoriamento dos mesmos, a ciência e tecnologia buscam o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos que otimizem e reduzam os custos dos processos já existentes.

Um parâmetro que possui uma grande influência na intensidade da resposta de um sensor é a área superficial do material. Ao aumentá-la, estamos aumentando

a interação entre o polímero condutor e o analito escolhido. Desta forma, conseguimos aumentar a sensibilidade da resposta. A fim de atingirmos este propósito, podemos utilizar a técnica de eletrofiação. Esta técnica demonstra uma excelente sinergia com os polímeros condutores para esta finalidade (DING et al., 2009; DING et al., 2010). A eletrofiação, ou *electrospinning*, é uma técnica baseada em um fenômeno eletrohidrodinâmico capaz de formar fibras, as quais variam desde a escala micrométrica até a nanométrica, a partir de soluções de natureza polimérica. Devido a sua reprodutibilidade e a sua capacidade de obter materiais com propriedades interessantes para diferentes aplicações, como filtros e sensores, esta técnica vêm chamando a atenção do meio científico e da indústria, ocorrendo um aumento exponencial no número de pesquisas relacionadas a este tema a cada ano (PERSANO et al., 2013)

1.1 OBJETIVOS

Nesta seção é descrito os objetivos gerais e específicos desta dissertação.

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral sintetizar e caracterizar membranas de poliestireno obtidas por eletrofiação seguidas do seu recobrimento com os polímeros condutores polianilina e polipirrol. E, posteriormente, avaliar o uso destes materiais no sensoriamento de umidade e compostos orgânicos voláteis.

1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar membranas de poliestireno através da técnica de eletrofiação;
- b) Recobrimento das membranas com polianilina e polipirrol a partir da polimerização *in situ* dos seus respectivos monômeros;
- c) Caracterização das propriedades químicas, ópticas, superficiais e elétricas dos materiais a partir das técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de impedância;

- d) Avaliação da sensibilidade das membranas de poliestireno/polianilina e poliestireno/polipirrol no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis a partir da sua resistência elétrica obtida por curva I-V;
- e) Avaliação da membrana de poliestireno/polipirrol no sensoriamento de umidade a partir das medidas de resistência elétrica da mesma através da técnica de curva I-V.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção é feita uma breve exposição dos temas fundamentais para a realização da dissertação.

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

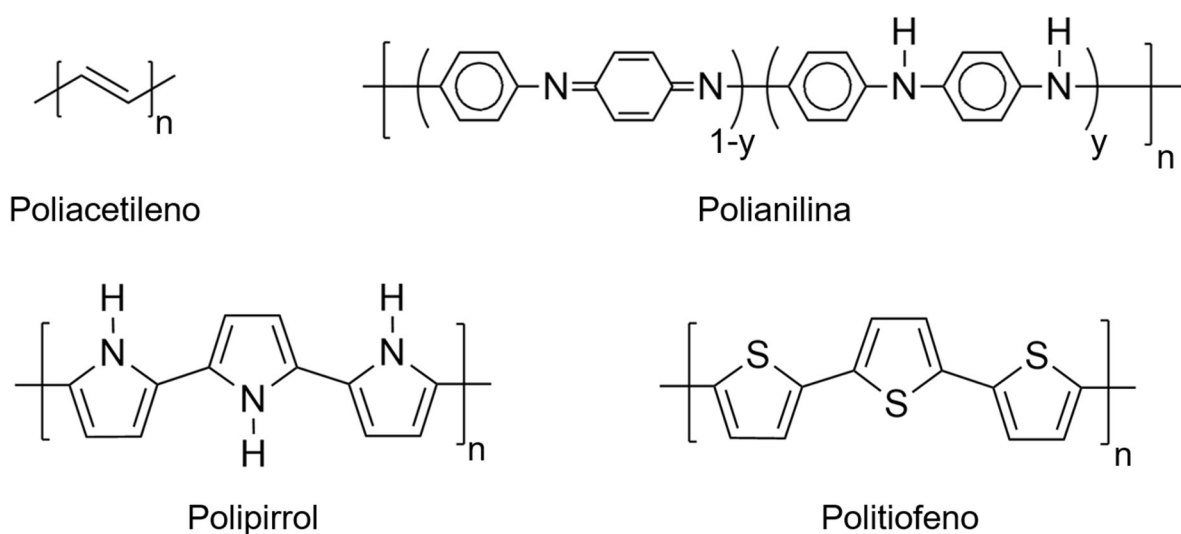
Polímeros – do grego *poli* (muitas) e *meros* (partes) – consiste em uma classe de materiais formada por macromoléculas obtidas a partir da repetição de unidades estruturais menores. Esta classe, comumente chamada de plásticos ou borrachas, os quais consistem apenas em subgrupos dos polímeros, vêm passando por um grande desenvolvimento iniciado no século XIX. Em especial, destaca-se a importância da Primeira e da Segunda Guerra Mundial, que fizeram com que os cientistas buscassem novos materiais para suprir as necessidades momentâneas. Personagens como Charles Goodyear, Leo Baekeland, Hermann Staudinger e Wallace Hume Carothers foram poucos dos muitos cientistas responsáveis pelo desenvolvimento desta classe (CARRAHER JUNIOR, 2003; BRINSON; BRINSON, 2015). Além do uso cotidiano de materiais baseados em polímeros, deve-se ressaltar ainda mais a importância desta classe. Isto decorre do fato que, as enzimas, proteínas e ácidos nucleicos, elementos estes essenciais para a manutenção da vida, consistem em materiais poliméricos, os chamados biopolímeros (EBEWELE, 2000).

Apesar de existirem diversos subgrupos dentro dos polímeros, sendo cada um deles com características próprias, existia uma propriedade que era compartilhada por todos: a dificuldade na condução de corrente elétrica. Os polímeros eram associados diretamente a materiais isolantes. Entretanto, na década de 70, este paradigma foi modificado.

No cenário científico da época, surgia a possibilidade da obtenção de cristais orgânicos condutores, dado pela combinação de tetratiofulvaleno (TTF) com tetracianoquinodimetano (TCNQ). A combinação de uma molécula doadora e outra aceitadora de elétrons permitiu a obtenção de um material condutor unidimensional. A descoberta destes cristais, denominados de transferência de carga, abriu um grande leque de pesquisas na área de materiais condutores baseados em compostos orgânicos (CHIANG et al., 1977; BERNIER; LEFRANT; BIDAN, 1999).

Hideki Shirakawa e colaboradores, através da polimerização do acetileno utilizando um catalisador Ziegler-Natta, obtiveram um filme metálico prateado, sendo que o esperado era um precipitado insolúvel preto. Posteriormente, foi descoberto que este acontecimento ocorreu devido ao uso 1000 vezes maior do catalisador. Durante uma visita aos laboratórios de Shirakawa, as suas pesquisas chamaram a atenção de Alan MacDiarmid. Após o mesmo voltar para a Pensilvânia, em conjunto com Alan Heeger, convidaram Shirakawa para uma visita sabática (EFTEKHARI, 2010; CARRAHER JUNIOR, 2003). Esta visita possibilitou a descoberta de que o poli(trans-acetileno), o filme metálico prateado, quando exposto a vapores de cloro, bromo e iodo, ele era dopado, aumentando substancialmente a condutividade elétrica, chegando a um aumento na ordem de 10^7 vezes para a dopagem com iodo (SHIRAKAWA et al., 1977; CHIANG et al., 1977). Esta descoberta despertou o interesse de outros pesquisadores que começaram a identificar outros polímeros condutores e começaram a estabelecer diversas rotas de polimerização (MACDIARMID, 2001). Na Figura 1, temos as estruturas químicas de alguns dos principais polímeros condutores. Dentre estes polímeros, destacam-se os estudos que envolvem o polipirrol (DIAZ; KANAZAWA; GARDINI, 1979), a polianilina (DIAZ; LOGAN, 1980), e o politiofeno e seus derivados (LIN; DUDEK, 1980; WALTMAN; BARGON; DIAZ, 1983).

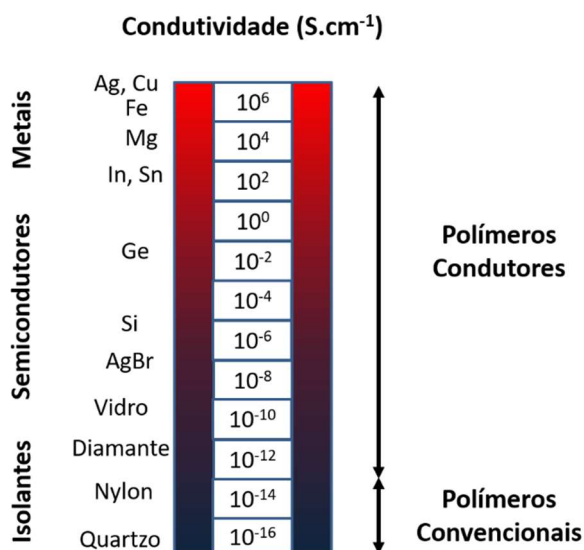
Figura 1 – Estrutura química dos principais polímeros condutores



Fonte: O Autor (2020).

Apesar do poliacetileno não possuir estabilidade química, o que dificulta o seu uso em diversas aplicações, ele foi o responsável por abrir fronteiras na área dos polímeros condutores. Esta classe, também chamada de metais sintéticos, apresenta a processabilidade e propriedades mecânicas de polímeros convencionais ao mesmo tempo em que apresenta propriedades elétricas, eletrônicas e ópticas como no caso dos metais e semicondutores inorgânicos (MACDIARMID, 2001). Na Figura 2 podemos observar uma escala de condutividade dos materiais e comparar o comportamento dos polímeros condutores com os materiais condutores, cujos grandes representantes são os metais, os semicondutores e os isolantes.

Figura 2 – Escala de condutividade dos materiais



Fonte: O Autor (2020).

2.1.1 Mecanismos de Condução

A explicação por trás do mecanismo de condução dos polímeros condutores foi realizada através do uso do modelo de bandas de energia, utilizando-se conceitos característicos aos materiais semicondutores extrínsecos, no qual relacionava à condutividade elétrica a presença de elétrons desemparelhados. Entretanto, foi observado que esta consideração não era suficiente, e assim necessitava a introdução de novos conceitos. Desta forma, foram introduzidos os seguintes conceitos de defeitos eletrônicos: sólitons; pólarons e bipólarons. A partir destes, foi possível elucidar o mecanismo de transporte de carga desta classe polimérica (BRÉDAS; STREET, 1985).

A fim de entender a relação destes defeitos com a condutividade destes materiais, é necessário introduzir alguns conceitos importantes do modelo de bandas de energia, os quais são: banda de valência (BV), nível eletrônico ocupado de maior energia; banda de condução (BC), nível eletrônico desocupado de menor energia; e por fim, o *bandgap*, faixa de energia proibida entre a BV e a BC. A relação entre essas três bandas é responsável pelas propriedades elétricas do material (NEAMEN, 2011).

Um material é considerado isolante quando a sua BV está totalmente preenchida e possui um grande *bandgap*. A impossibilidade de movimentação dos elétrons para níveis mais altos de energia dentro da BV e mudança para a BC, pois não existe potencial elétrico normal capaz de realizar esta mudança, implica na impossibilidade de modificar a velocidade média dos elétrons. Consequentemente, não é possível haver uma corrente elétrica. Já para os materiais condutores, é possível existir uma distribuição assimétrica da velocidade dos elétrons, o que ocasiona em uma corrente elétrica. Isto acontece, pois, estes materiais possuem a BV parcialmente preenchida ou porque possuem uma superposição entre a BV e a BC, logo, não há *bandgap* (REED-HILL, 1982).

Já os materiais semicondutores podem ser divididos em dois tipos: intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos possuem, em relação aos isolantes, um *bandgap* de tamanho reduzido. Isto possibilita que, com o aumento da temperatura, por exemplo, elétrons consigam migrar da BV para a BC, o que possibilita a condução de eletricidade. Já os semicondutores extrínsecos, quando são dopados, isto é, quando são inseridos átomos na sua rede cristalina, possuem níveis discretos de energia no *bandgap*. A interação entre estes níveis e a BV e BC possibilitam a condução de eletricidade (REED-HILL, 1982).

A terminologia dopagem utilizado para os polímeros condutores é realizado em analogia aos semicondutores extrínsecos, apesar das diferenças entre o processo de ambos os materiais. Nos polímeros condutores este efeito é devido a interações entre polímero e o dopante. Através do controle do nível de dopagem, é possível controlar as mudanças nas propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas (MACDIARMID, 2001; NEAMEN, 2011).

A dopagem dos polímeros condutores é um processo reversível. Todos os polímeros condutores podem ser dopados quimicamente através de reações de oxirredução, convertendo-os em complexos iônicos, consistindo em um cátion

polimérico, referente à dopagem do tipo-p quando são parcialmente oxidados por agentes oxidantes, ou um ânion polimérico, referente à dopagem do tipo-n quando são parcialmente reduzidos por agentes redutores, e um contra íon, o qual é a forma reduzida do agente oxidante ou a forma oxidada do agente redutor. Os termos tipo-p e tipo-n são utilizados em analogia aos semicondutores extrínsecos. Além deste método, temos a dopagem realizada através da protonação, reação esta importante na obtenção da polianilina condutora (BRÉDAS; STREET, 1985; MACDIARMID, 2001; SYED; DINESAN, 1991).

Apesar da necessidade de se realizar a dopagem dos polímeros para que estes se tornem condutores, a explicação do fenômeno de condução nem sempre é a mesma para os polímeros. No caso do poli(trans-acetileno), o primeiro polímero condutor a ser descoberto, é devido à presença de defeitos na rede eletrônica do sistema chamados de sólitons. Associado ao sóliton tem-se um estado semipreenchido no meio do *bandgap*, o qual caracteriza o sóliton neutro, cujo spin é $1/2$. Quando o mesmo é carregado durante a transferência de elétrons no processo de dopagem, tanto positivamente quanto negativamente, criam-se estados cujo spin é zero, possibilitando então que haja condução de elétrons (HEEGER, 1985).

Já para os polímeros condutores aromáticos, como o politiofeno, polipirrol e polianilina, os defeitos responsáveis pela condução de elétrons são o pólaron e o bipólaron. Ao se retirar um elétron da cadeia polimérica, forma-se um cátion radical denominado pólaron cujo spin é $1/2$. Este defeito é responsável por causar uma distorção local no reticulado do polímero e pela presença de um estado eletrônico no *bandgap*. O bipólaron é um dicátion de spin zero associado a uma forte distorção no reticulado formado após retirar um elétron do pólaron. A sua formação é termodinamicamente favorecida em relação à formação de dois pólarons. Isto acontece devido ao ganho de energia devido à diminuição da energia de ionização necessária de dois pólarons para um bipólaron, mesmo com a presença da repulsão das duas cargas devido a forças de Coulomb (BRÉDAS; STREET, 1985).

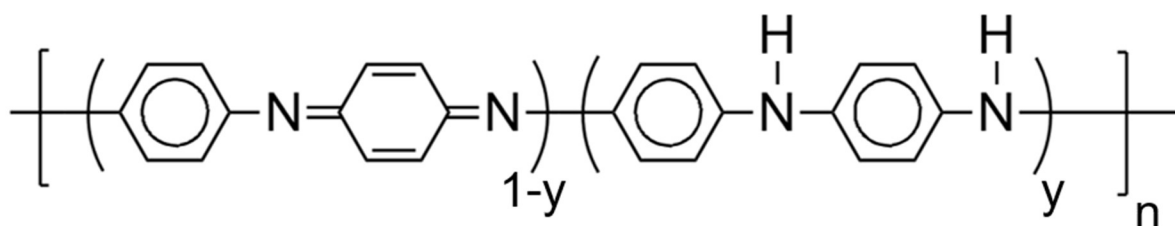
2.1.2 Polianilina

Apesar do estudo da polianilina como polímero condutor ter iniciado apenas há menos de 50 anos, ocorrido somente após o marco da descoberta da condutividade do poli(trans-acetileno), o seu histórico de pesquisas é de longas

datas. O primeiro registro da sua descoberta foi dado no ano de 1834 por Runge, através de uma oxidação química da anilina, obtendo-se então um pó preto e amorfo, denominado *aniline black* (LETHEBY, 1862). Após esta data, diversos pesquisadores ao longo da história estudaram este material. Dentre eles, destaca-se os trabalhos desenvolvidos por Green e Woodhead, os quais foram responsáveis por controlar a síntese da PANI e caracterizar suas propriedades físico-químicas (GREEN; WOODHEAD, 1910; GREEN; WOODHEAD, 1912).

A estrutura química da polianilina pode ser dividida em dois blocos, conforme pode ser visualizado na Figura 3. Estes blocos são representados por estruturas totalmente oxidadas, representadas pelo grupo (1-y), nos quais temos a presença dos grupos iminas, e/ou totalmente reduzidas, representadas pelo grupo (y) nos quais temos os grupos aminas.

Figura 3 – Estrutura geral da polianilina



Fonte: O Autor (2020).

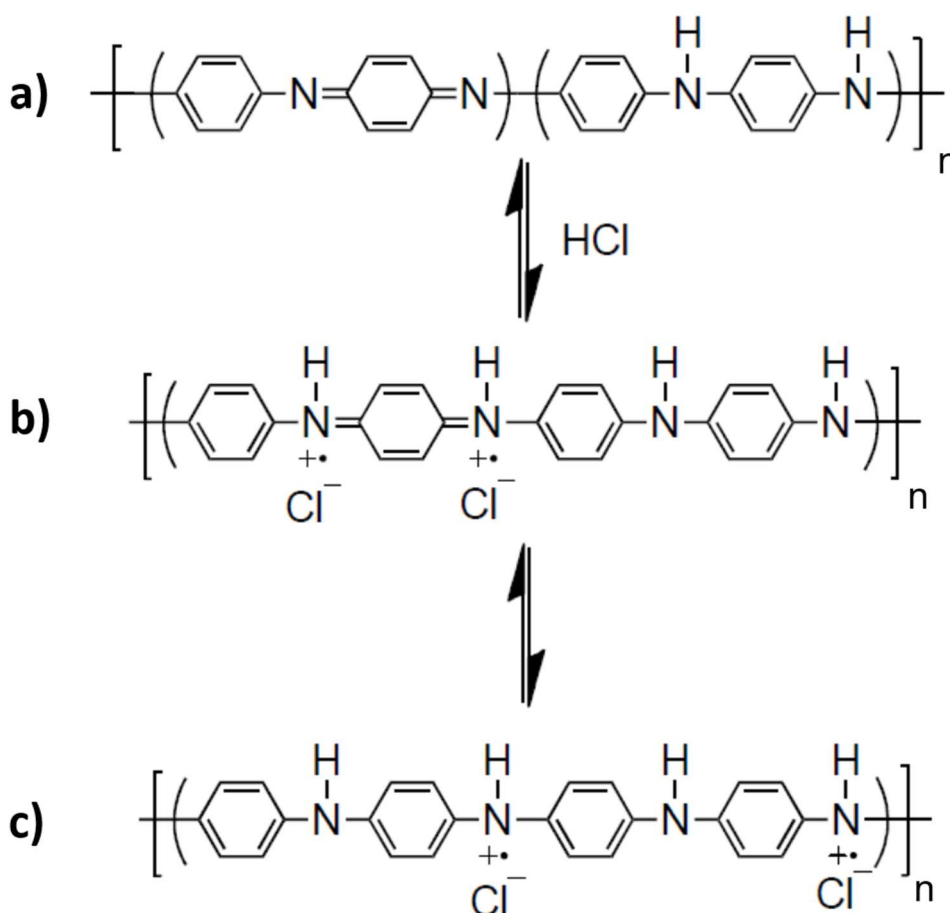
A depender do seu estado oxidativo, e, consequentemente, da proporção desses blocos, a PANI pode se apresentar sob diferentes formas. Ela pode ser encontrada nos seguintes estados oxidativos: totalmente reduzida ($y = 1$), chamada de leucoesmeraldina; protoesmeraldina ($y = 0,75$); esmeraldina ($y = 0,5$); nigranilina ($y = 0,25$); e, por fim, a forma totalmente oxidada, penigranilina ($y = 0$) (GREEN; WOODHEAD, 1912; CHIANG; MACDIARMID, 1986). As propriedades eletrocromáticas da PANI auxiliam na identificação visual de cada um desses estados de oxidação. Suas possíveis cores variam do amarelo (leucoesmeraldina), azul (base esmeraldina), verde (sal esmeraldina) e violeta (pernigranilina) (MOLAPO et al., 2012).

Diferentemente de outros polímeros condutores, a obtenção da PANI condutora pode ocorrer através de dois mecanismos. Além de uma dopagem do tipo p obtida a partir de um processo de oxidação química, a polianilina também pode ser

dopada por protonação. Este é um processo de dopagem em que não há alteração no número total de elétrons da cadeia polimérica.

Dentre os estados da PANI que podem ser dopados por protonação, é possível apenas no estado de base esmeraldina, estado em que o polímero está parcialmente oxidado ($y = 0,5$). A partir da interação dos nitrogênios iminas com compostos ácidos, o mesmo é protonado, formando uma estrutura bipolarônica. Através de uma reorganização da cadeia polimérica, ocorre a formação de pólarons deslocalizados. O resultado final deste processo é a polianilina no estado de sal de esmeraldina, estado condutor (MACDIARMID; EPSTEIN, 1994; MACDIARMID, 2001). Os estágios da formação da PANI condutora a partir da protonação podem ser observados na Figura 4.

Figura 4 – Protonação da polianilina em meio de HCl



Fonte: Adaptado de Molapo et al (2012).

* Em destaque, a base esmeraldina (a), formação do bipolaron (b) e polaron (c), ambos no estado de sal de esmeraldina.

Dentre a classe dos polímeros condutores, a PANI vem chamando bastante atenção. Estabilidade ambiental e boa processabilidade são duas propriedades que possibilitam uma aplicação prática deste material. Entretanto, o grande interesse é devido a outras propriedades: os diferentes estados de oxidação e a mudança das propriedades de acordo com o pH. A partir da mudança do pH, podemos variar de um material condutor a um material isolante, mas que é fluorescente (KANG; NEOH; TAN, 1998; SANTOS et al., 2013).

A possibilidade de obter a PANI sob diferentes estados de oxidação, o que implica em materiais com propriedades distintas, associado à reversibilidade da sua protonação, o torna um material completamente versátil. Dentre as diversas aplicações da PANI, podemos citar a detecção de materiais biológicos a partir de propriedades colorimétricas (KUSWANDI et al., 2012); a obtenção de um material fluorescente (ALVES et al., 2013b) e também o uso das suas propriedades eletroquímicas na detecção de gases e outros analitos (KONWER et al., 2017; SEN; MISHRA; SHIMPI, 2016).

2.1.3 Polipirrol

Semelhantemente ao ocorrido no caso da polianilina, o polipirrol (PPI) é um polímero bastante conhecido. Sua descoberta ocorreu em 1916, após o pirrol ser polimerizado através da oxidação química através do uso de peróxido de hidrogênio, obtendo-se um composto denominado *pyrrole black* (WEI; TIAN; YANG, 1991; ZARRAS et al., 2003). Contudo, somente a partir de 1968 que o PPI começou a ter destaque. Este fato se deve após a descoberta de que o mesmo poderia ser obtido em forma de filmes a partir de meios eletroquímicos (DALL'OLIO et al., 1968). Apesar disto, foi apenas em 1979, após uma síntese eletroquímica em meio aquoso, que o mesmo foi descoberto como um polímero condutor, dando início a uma série de estudos do PPI.

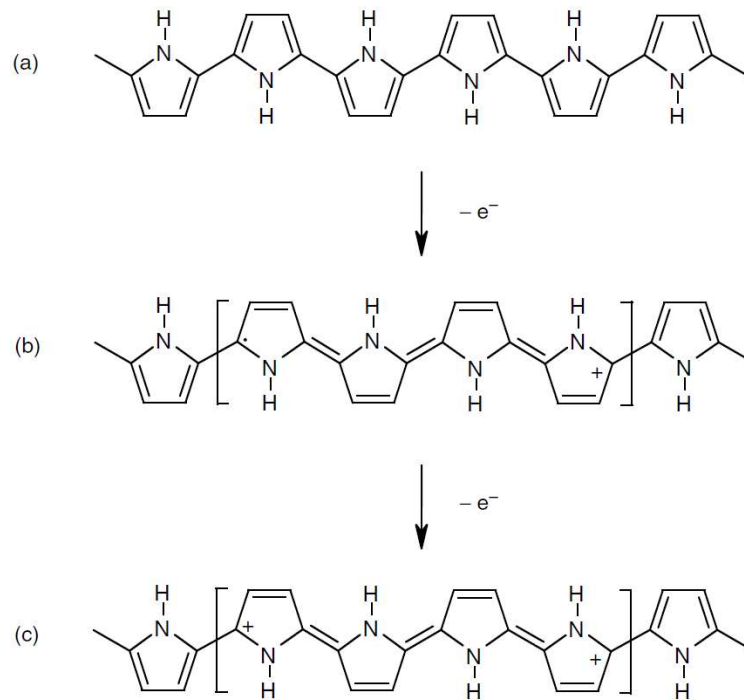
Dentre as possíveis rotas de síntese do polipirrol, pode-se empregar uma polimerização por via tanto química quanto eletroquímica. Em relação à síntese eletroquímica, destaca-se a obtenção de um filme condutor que recobre o eletrodo; a elevada eficiência do processo, o que permite o controle da massa e espessura do filme; além do controle das propriedades do filme a partir da rota de síntese (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997).

Já a polimerização do pirrol via rota química também é capaz de obter o PPI na sua forma condutora. Entretanto, se comparado a síntese eletroquímica, temos um maior destaque para esta rota. Isto decorre do fato que este método é altamente reproduzível e controlável. Portanto, se pensado na obtenção do PPI para fins comerciais, destaca-se o uso desta rota química (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997).

A obtenção do polipirrol na sua forma condutora pode ocorrer durante a polimerização do monômero pirrol via rota química, bastando apenas que haja agentes que atuem como contra ânions durante o processo de oxidação. Isto decorre do fato que o pirrol possui um baixo potencial de oxidação, se comparado ao polipirrol, o que implica que o polímero é oxidado ao mesmo tempo em que é formado. É por causa deste baixo potencial que diversos compostos podem ser utilizados neste processo, como por exemplo: peróxidos; compostos clorados; sais metálicos; etc (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; BERNIER; LEFRANT; BIDAN, 1999).

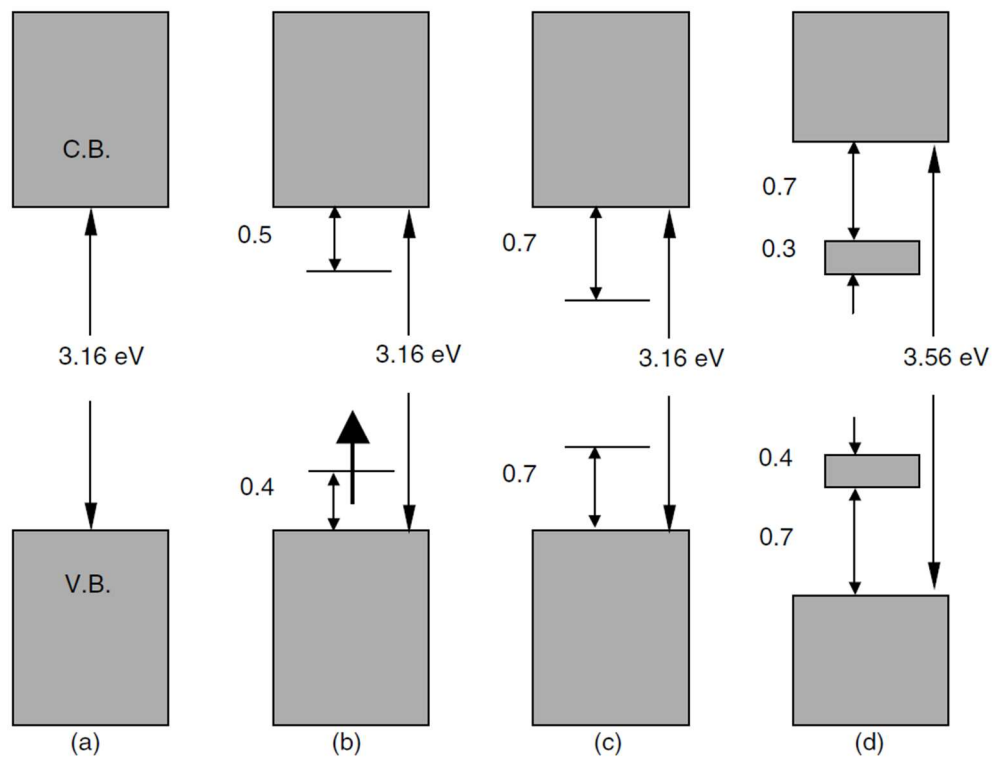
O mecanismo por trás da condução do polipirrol é explicado a partir da formação dos defeitos pólaron e bipólaron. A cadeia polimérica, ao ser oxidada, tem um elétron retirado. A remoção deste elétron seguida de um relaxamento da sua cadeia polimérica implica na formação de um pólaron, conforme pode ser visualizado na Figura 5. À medida que outro elétron é retirado da cadeia que contém um pólaron, ao invés de outro ser formado, forma-se um bipólaron, o qual se estende sob quatro anéis de pirrol, pois esta estrutura é energeticamente mais favorável. A completa oxidação do PPI implica na formação de bandas bipolarônicas. Na Figura 6 podemos observar o efeito destes defeitos no estado eletrônico do PPI, verificando-se uma diminuição no *bandgap*, favorecendo então a mobilidade destes portadores de carga (BRÉDAS et al., 1984; KAUFMAN et al., 1984; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

Figura 5 – Estrutura química do polipirrol: estado neutro (a); formação de pólaron (b); formação de bipólaron (c)



Fonte: Skotheim e Reynolds (2007).

Figura 6 – Estados eletrônicos do polipirrol: neutro (a); pólaron (b); de bipólaron (c); bandas bipolarônicas (d)



Fonte: Skotheim e Reynolds (2007).

Dentre os diversos polímeros condutores, o polipirrol se destaca devido à sua excelente estabilidade ambiental, alta condutividade elétrica e a capacidade de controlar suas propriedades através da síntese (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007; BERNIER; LEFRANT; BIDAN, 1999). É devido a estas propriedades que o mesmo é encontrado em diversas aplicações, como: sensores e biossensores (WANG; HUI, 2019; JAFARI; AMINI, 2019); supercapacitores (LIANG; POON; ZHITOMIRSKY, 2019); agentes antibactericidas (BIDEAU et al., 2016); remediação (ZHOU et al., 2018); entre outros.

2.2 ELETROFIAÇÃO DE POLÍMEROS

O processo de eletrofiação, ou do inglês *electrospinning*, surgiu a partir de estudos realizados no início do século XX, recebendo um grande destaque no final deste século. Entretanto, os fundamentos necessários para que este processo fosse desenvolvido foram discutidos em estudos realizados desde o século XVII.

Dentre este espaço temporal do século XVII – XX é importante destacar o papel de um pesquisador para o desenvolvimento desta técnica. William Gilbert, importante físico inglês da época, observou que, ao aproximar um pedaço de âmbar de uma gota de água, esta adquire um formato cônico. Este é o primeiro registro do comportamento da interface líquido – ar quando sujeito a um campo elétrico externo (TUCKER, 2012).

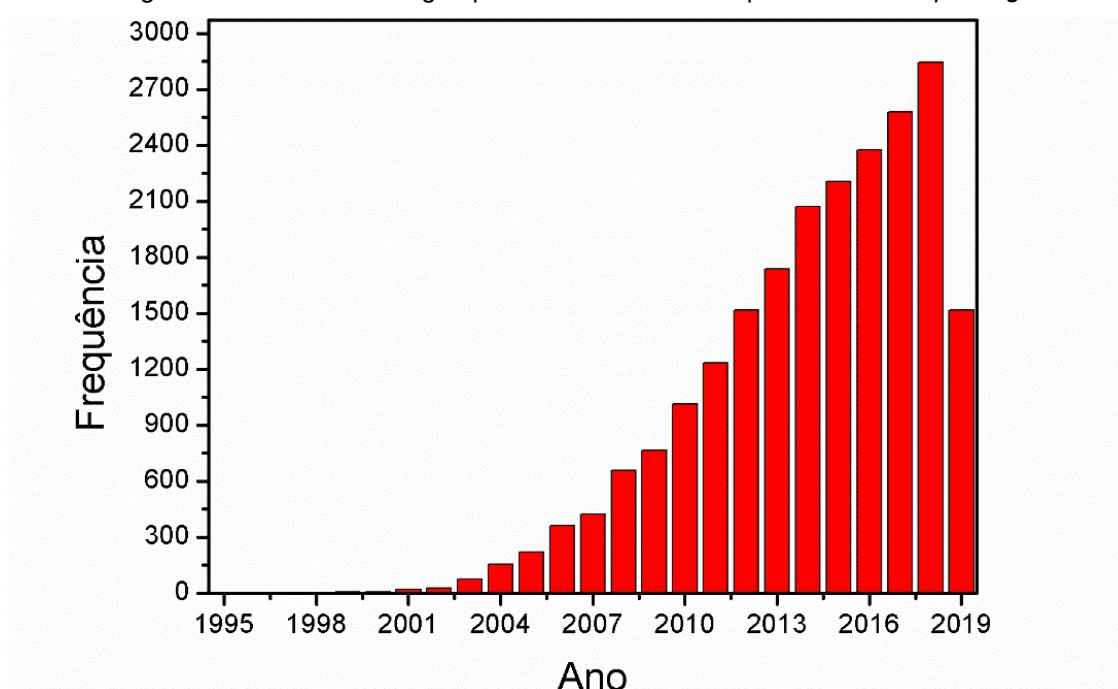
Foi a partir dos anos 1900 que as primeiras patentes e trabalhos científicos foram publicados sobre a técnica de eletrofiação. As primeiras patentes, que descreviam a produção de fibras por diferentes dispositivos, foram depositadas por John Cooley (COOLEY, 1902) e William Morton (MORTON, 1902). Contudo, o marco no desenvolvimento da eletrofiação se dá através de uma série de patentes publicadas entre a década de 30 e 40 por Anton Formhals (FORMHALS, 1934; FORMHALS, 1939; FORMHALS, 1940; FORMHALS, 1943; FORMHALS, 1944). A sua importância para este desenvolvimento decorre do fato que as suas patentes foram responsáveis por resolver problemas técnicos que inviabilizavam o uso da eletrofiação (SUBBIAH et al., 2005).

Na década de 60, Geoffre Ingram Taylor realizou um significativo avanço teórico no processo de eletrofiação ao estudar o processo de formação dos jatos da

solução polimérica. A partir destes estudos, ele conseguiu modelar matematicamente a gota da solução na ponta do capilar metálico.

Apesar da contribuição destes e demais pesquisadores para o desenvolvimento da eletrofiação, o grande interesse neste processo, evidenciado pelo número de publicações nos últimos anos na Figura 7, se dá a partir de estudos realizados na década de 90 em que Reneker e colaboradores obtiveram fibras de escala nanométrica de diferentes polímeros (DOSHI; RENEKER, 1995).

Figura 7 – Número de artigos publicados contendo a palavra *electrospinning*



Fonte: Web of Science (2019).

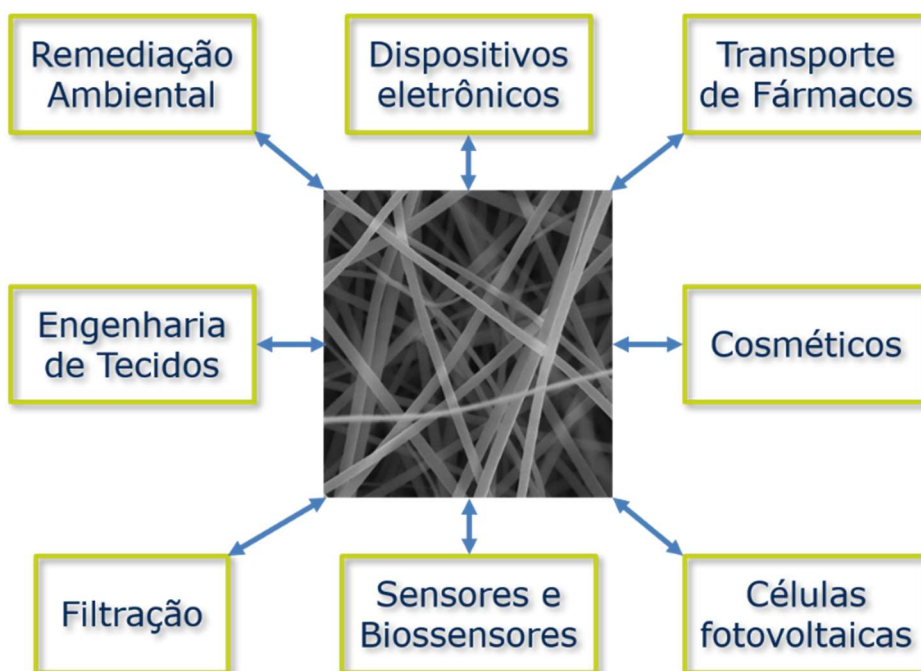
2.2.1 A Técnica

A eletrofiação consiste em um método capaz de formar fibras a partir do alongamento uniaxial de um jato viscoelástico de uma solução polimérica ou de um polímero fundido (LI; XIA, 2004). Através deste método é possível obter fibras cuja espessura variam na faixa de 3 nm até 5 μm (SUBBIAH et al., 2005). O uso de membranas poliméricas produzidas por eletrofiação tem chamado bastante à atenção de pesquisadores e de atividades industriais, sendo observado este processo para aproximadamente 100 diferentes polímeros, sejam eles de origem natural ou sintética (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018). Isto decorre devido às características das fibras, como: obtenção de espessura na escala nanométrica e

micrométrica; elevada razão área superficial/volume; comprimento na ordem de quilômetros; obtenção de diferentes morfologias; aumento nas propriedades mecânicas (PERSANO et al., 2013).

Desta forma, o uso crescente de membranas produzidas por eletrofiação vem sendo observado nas seguintes áreas: engenharia de tecidos (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018); sensores e biossensores (UNAL et al., 2018); curativos (MIGUEL et al., 2018); remediação ambiental (GORZA et al., 2018); etc. Na Figura 8 podemos observar diferentes áreas de aplicação da eletrofiação.

Figura 8 – Áreas de aplicação de membranas poliméricas obtidas por eletrofiação



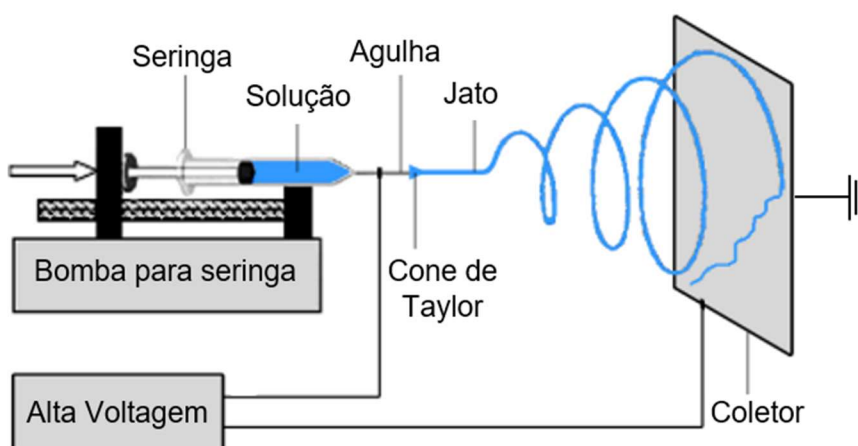
Fonte: O Autor (2020).

A escolha do polímero utilizado durante a eletrofiação está diretamente relacionada à escolha da aplicação deste material, visto que as membranas apresentam propriedades semelhantes às do polímero utilizado. Sendo assim, aplicações na área biomédica requerem polímeros biocompatíveis e biodegradáveis, podendo utilizar então polímeros como quitosana, celulose ou colágeno, por exemplo. Já se a aplicação necessitar de excelentes propriedades mecânicas e estabilidade térmica pode-se utilizar polímeros sintéticos como o poliuretano (PU), poliestireno (PS) e o copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) (MIGUEL et al., 2018).

2.2.2 Princípios Físicos

O aparato necessário para realizar a eletrofiação consiste basicamente em quatro componentes. Eles são: um capilar metálico, no qual é normalmente utilizada uma agulha, pelo qual a solução polimérica é ejetada; uma bomba para controlar esta taxa de ejeção; uma fonte de alta voltagem, responsável por criar o campo elétrico e carregar eletricamente o jato polimérico; e, por fim, um coletor metálico responsável por ser o receptor das fibras. Na Figura 9 pode-se observar o aparato da eletrofiação na configuração horizontal.

Figura 9 – Configuração horizontal da eletrofiação



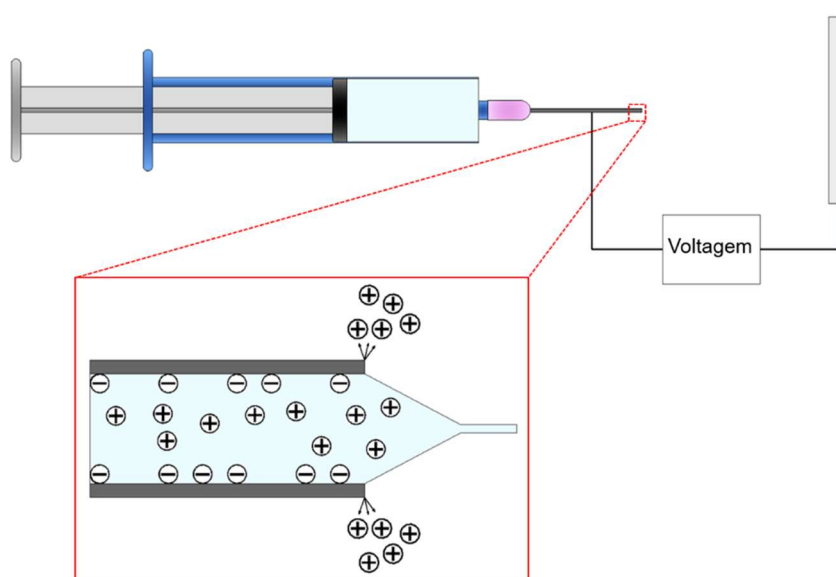
Fonte: Adaptado de Ziabari, Mottaghitlab e Haghi (2009).

A eletrofiação consiste na formação do jato de solução polimérica seguida por um estágio em que o jato é estirado e o solvente evaporado, obtendo-se então fibras poliméricas. A formação do jato estável de solução polimérica é uma etapa fundamental na obtenção de fibras, a qual depende diretamente da geração de cargas elétricas na solução. Entretanto, o mecanismo do qual estas cargas são geradas dependem do eletrodo utilizado. Como o aparato utilizado é uma seringa com capilar metálico, o qual serve de eletrodo, será descrito o mecanismo relativo a este eletrodo.

Em todo o capilar metálico, dois processos geradores de carga são observados: dissociação de íons e emissão por campo. Ao longo do seu comprimento, predomina-se o processo de dissociação. Neste processo, uma solução que apresenta pares de íons e íons livres são dissociados e recombinados constantemente, em uma reação de equilíbrio. Contudo, devido à presença de um

campo elétrico, aumenta-se a taxa de dissociação em proporção ao aumento do campo. Logo, a presença de íons livres, os quais são portadores de carga, aumenta. Já o processo de emissão de campo ocorre próximo dos cantos vivos do capilar, no qual ocorre a emissão de elétrons em ambos os meios que envolvem o capilar através do elevado campo elétrico local, na ordem de 10^9 V/m. Estes elétrons, ao se associarem com moléculas da solução, transformam-se em íons, e, portanto, em portadores de carga (COLLINS et al., 2012). A disposição das cargas elétricas devido a ambos os processos pode ser visualizada na Figura 10.

Figura 10 – Distribuição de cargas elétricas e cone de Taylor



Fonte: O Autor (2020).

Estes portadores de carga são separados dentro do fluido, ocorrendo um movimento das cargas com mesma polaridade do capilar para a superfície exposta do fluido, a qual é mantida devido as tensões superficiais. Isto ocasiona no aumento da densidade de cargas nesta superfície, e, conseqüentemente, no aumento de uma força eletrostática de repulsão, ou força de Coulomb (COLLINS et al., 2012). Assim, a medida em que o potencial elétrico é aumentado, aumenta-se a intensidade do campo elétrico entre os eletrodos. A partir de um valor crítico deste campo, as forças eletrostáticas superam as tensões superficiais do fluido e um jato de solução polimérica é emitido da ponta do capilar, o qual agora possui o formato cônico, devido ao balanceamento entre as forças de Coulomb e a tensão superficial, chamado de cone de Taylor e que pode ser visto na Figura 10 (LI; XIA, 2004; HUANG et al., 2003).

2.2.3 Parâmetros que Influenciam a Eletrofiação

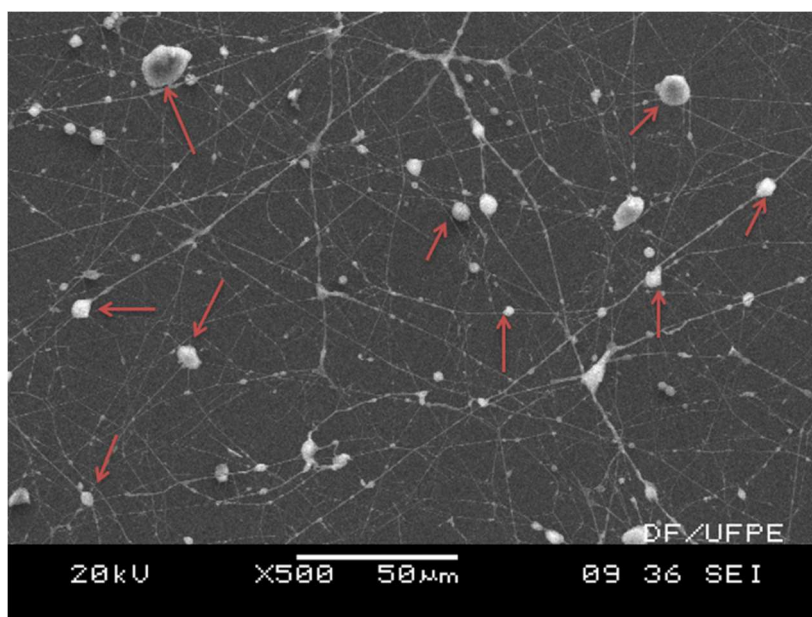
Devido à complexidade do processo de eletrofiação e dos componentes envolvidos, surge uma diversidade de parâmetros para serem controlados. Estes parâmetros são responsáveis por viabilizar a eletrofiação e até impactar nas propriedades das fibras obtidas. Sendo assim, podemos agrupar os parâmetros em três grupos: solução, processo e ambiente.

2.2.3.1 Parâmetros da Solução

a) Tensão Superficial

Soluções com baixa concentração de soluto tendem a formar estruturas conhecidas como *beads*, as quais podem ser visualizadas na Figura 11. Estas estruturas são formadas devido a ação da tensão superficial, a qual tem o efeito de reduzir a razão entre área superficial e volume, e assim faz com que o solvente assuma a forma esférica. Durante a trajetória dessas soluções no ar, devido à alta concentração de moléculas de solvente, estas tendem a se agregar nestes formatos esféricos. Ao solvente ser evaporado, o material polimérico mantém esta estrutura, formando então os *beads* (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Figura 11 – Imagem de MEV de fibras de PVA/PPi-montmorilonita organofílica



Fonte: O Autor (2020).

*Em destaque alguns *beads*.

b) Viscosidade

A viscosidade de uma solução polimérica está relacionada diretamente a concentração do polímero. Ao aumentarmos esta, aumentamos o número de cadeias e consequentemente o emaranhado destas. Desta forma, aumenta-se a viscosidade da solução. Este é um parâmetro importante, pois se as forças geradas devido ao emaranhado não superar a tensão superficial, tende-se a formação dos *beads*. Entretanto, se a viscosidade for aumentada em excesso, isto não será benéfico a formação de uma fibra uniforme, pois a elevada concentração faz com que o solvente seque na ponta do capilar, entupindo-o e impossibilitando com que haja o processo de eletrospinning (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

c) Solvente

A escolha do solvente utilizado é um dos parâmetros chave da eletrospinning. Ele deve ser capaz de solubilizar completamente o polímero utilizado e não pode ser nem muito e nem pouco volátil. Este controle da volatilidade do solvente decorre do fato que, enquanto solventes bastante voláteis causam o entupimento do capilar, os solventes pouco voláteis podem não evaporar totalmente durante a eletrospinning, o que ocasiona tanto na formação de estruturas de fibras interconectadas quanto na formação de *beads*. Além disto, parâmetros como condutividade do solvente e mistura entre dois solventes afetam diretamente na morfologia das fibras obtidas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

d) Condutividade

Ao aumentar a condutividade da solução utilizada, aumenta-se o número de portadores de carga. Isto faz com que a densidade de cargas na solução aumente, implicando na necessidade de menores voltagens para formar o cone de Taylor, e assim formar um jato estável, e, além de possibilitar a formação de fibras sem *beads*, diminui o diâmetro das mesmas (RAMAKRISHNA et al., 2005). Entretanto, condutividades acima de um determinado valor crítico, o qual depende da solução utilizada, possuem um impacto negativo na eletrospinning. Enquanto o processo de eletrospinning depende de forças de Coulomb entre as cargas de sua superfície e forças devido a interação destas cargas e o campo elétrico, a formação do cone de Taylor depende apenas desta última. Desta forma, ao aumentarmos a condutividade da solução, diminui-se a intensidade do campo elétrico necessário para a formação

do cone de Taylor, e, conseqüentemente, diminui a força eletrostática, o que implica em um menor alongamento das fibras e aumento do diâmetro das mesmas (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

2.2.3.2 Parâmetros do Processo

a) Voltagem

A presença de uma fonte de alta voltagem é essencial para que ocorra a eletrofiação. A medida em que a voltagem é aumentada, aumenta-se a concentração de cargas na solução e, conseqüentemente, aumenta-se a força de Coulomb. Desta forma, o jato da solução polimérica terá uma maior velocidade, o que implica em uma diminuição no diâmetro das fibras. Entretanto, uma maior voltagem não significa em melhores resultados na eletrofiação. A partir de um determinado valor, que depende da solução polimérica, o aumento da voltagem favorece a formação de *beads* e até o crescimento das fibras, devido a redução do cone de Taylor e da sua estabilidade (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

b) Fluxo da Solução

O fluxo ou taxa em que a solução polimérica é ejetada deve ser proporcional a voltagem aplicada para que o cone de Taylor se mantenha estável. Apesar do aumento do fluxo significar no aumento da massa de membranas obtida, pode-se comprometer a morfologia desta. Para fluxos da solução poliméricas maiores que um determinado valor crítico, específico para este sistema, o tamanho das fibras é maior e ocorre a formação de *beads* (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

Além destes impactos na morfologia, maiores taxas implicam em maiores volumes ejetados pelo capilar. Desta forma, o jato necessita de mais tempo para que o solvente seja totalmente evaporado. Como o tempo para que as fibras sejam depositadas no coletor pode não ser o suficiente para que o solvente seja totalmente evaporado, uma quantidade residual de solvente é depositada juntamente a membrana. Assim, este solvente residual pode causar uma união das fibras. Portanto, normalmente é desejado um menor fluxo (YUAN, 2004).

c) Distância do Capilar ao Coletor

A distância do capilar metálico até o coletor influencia a intensidade do campo elétrico e o tempo de deposição das fibras poliméricas no coletor. A medida em que esta distância é reduzida, o campo elétrico aumenta. Consequentemente, o jato da solução, além de possuir uma menor distância para atravessar, é acelerado. Desta forma, o solvente pode não ter tempo suficiente para que seja totalmente evaporado, o que ocasionaria na formação de *beads* ou uma estrutura interconectada das fibras (SUBBIAH et al., 2005). Entretanto, isto não significa que, quanto maior a distância, membranas mais uniformes e com menores diâmetros são obtidas, visto que há mais tempo para que a solução seja alongada. A partir de um valor crítico, o aumento na distância com consequente redução na intensidade do campo elétrico ocasiona em um menor alongamento das fibras. Assim, as fibras obtidas possuem maiores diâmetros (RAMAKRISHNA et al., 2005).

d) Coletor

Em relação à escolha do coletor, dois parâmetros causam efeito na eletrofição: o material do coletor, o qual pode ser condutor ou isolante, e a sua geometria (RAMAKRISHNA et al., 2005). As membranas produzidas, ao depositarem no coletor, estão carregadas eletricamente. Desta forma, se o coletor for fabricado com um material condutor, estas cargas serão dissipadas facilmente, o que possibilita que mais fibras sejam atraídas ao coletor. Já se o coletor for isolante, haverá uma concentração de cargas, ocasionando em forças repulsivas, o que dificulta a deposição de mais fibras sobre o coletor.

A mudança da geometria do coletor possibilita a obtenção de membranas com alta porcentagem de alinhamento das fibras. Esta propriedade é bastante importante para diferentes aplicações, como: engenharia de tecidos; eletrônica; fotônica (PERSANO et al., 2013). Enquanto membranas depositadas em um coletor de placa plana possuem um alinhamento aleatório, coletores rotativos ou de placas paralelas possibilitam a obtenção de fibras alinhadas (HUANG et al., 2003).

e) Diâmetro do Capilar

A escolha do diâmetro interno do capilar metálico é capaz de alterar o diâmetro das fibras e até inibir a sua formação. A medida em que o diâmetro do capilar é aumentado, mais solvente entra em contato com o ar, aumentando a sua

evaporação. Portanto, há mais chance de ocorrer um entupimento do capilar (RAMAKRISHNA et al., 2005). Já em relação a variação das fibras, a literatura já relatou dois tipos de comportamento: as fibras podem aumentar a medida em que o diâmetro capilar aumenta ou se manterem constantes na média.

Estes dois comportamentos foram observados para diferentes polímeros. Ao realizar a eletrofiação de polimetilmetacrilato (PMMA), Macossay et al. (2007) observaram que a variação do capilar não afetava a média das fibras. Entretanto, a sua dispersão aumentava a medida em que o capilar diminuía. Já estudos de eletrofiação do poli(3-hidroxibutirato-co-hidroxivalerato) (PHBV) mostraram que este polímero possui um comportamento diferente do PMMA. O aumento do diâmetro do capilar aumentou tanto o tamanho o tamanho das fibras quanto a sua dispersão (TONG; WANG, 2011).

2.2.3.3 Parâmetros do Ambiente

a) Umidade

A umidade do ambiente em que ocorre a eletrofiação é um importante parâmetro a ser monitorado, pois ele é capaz de afetar tanto a morfologia quanto o diâmetro das fibras. Em relação a morfologia, o aumento da umidade pode ocasionar em uma superfície porosa. Isto decorre do aumento da probabilidade de água ser condensada sobre a superfície das fibras. No lugar da água, após ser evaporada juntamente do solvente, formam-se os poros (RAMAKRISHNA et al., 2005). Este processo é ainda mais evidente quando é utilizado uma composição de solventes para solubilizar o polímero. Conforme demonstrado em estudos realizados por Bae et al. (2013), no qual ele produziu membranas de polimetilmetacrilato (PMMA) solubilizado em diclorometano/dimetilformamida (DCM/DMF), as diferentes taxas de evaporação dos solventes favorecem a formação de poros em ambientes com maior umidade.

Já em relação ao diâmetro das fibras, a umidade possui um caráter dúbio. Ele pode ocasionar tanto no aumento do diâmetro quanto na sua diminuição, a depender da natureza química do polímero (DE VRIEZE et al., 2009).

b) Temperatura

A variação da temperatura ocasiona em dois efeitos para a solução polimérica: mudança na taxa de evaporação e na viscosidade do solvente. A taxa de evaporação do solvente diminui exponencialmente à medida que a temperatura é diminuída. Isto permite que o jato de solução polimérica demore mais para se solidificar, o que ocasiona em um maior alongamento, e, conseqüentemente, menor diâmetro. Já a viscosidade diminui à medida que a temperatura aumenta, e assim, diminui o diâmetro das fibras (DE VRIEZE et al., 2009).

Desta forma, em função da temperatura temos dois mecanismos opostos. O maior diâmetro será obtido na temperatura em que estes efeitos são mínimos. A partir da variação desta temperatura, seja para valores maiores ou menores, o diâmetro diminuirá.

2.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS (COVS)

A definição sobre os compostos orgânicos voláteis (COVs) é um conceito que não possui consenso entre órgãos e países diferentes. O governo brasileiro, por exemplo, não possui uma definição destes compostos, apesar de regular o limite de tolerância para trabalhadores expostos a eles. Desta forma, existem diversas definições sobre os COVs no mundo. Nos Estados Unidos, por exemplo, a agência americana *Environmental Protection Agency* (EPA) define os COVs como quaisquer compostos de carbono, excluindo os monóxidos e dióxidos de carbono, ácido carbônico, carbonetos metálicos e carbonato de amônio, os quais participam em reações atmosféricas fotoquímicas (EPA, 2018).

Já para a União Europeia (UE), a abordagem sobre o que são os COVs é diferente. Em 11 de Março de 1999 foi publicado a diretriz 13, a qual definiu e regulamentou o controle dele. Nesta diretriz, os COVs são quaisquer compostos orgânicos, com exceção dos óxidos carbônicos, carbonatos inorgânicos e bicarbonatos, que, na temperatura de 293,15 K, possui uma pressão de vapor maior ou igual a 0,01 kPa (UNIÃO EUROPEIA, 1999). Esta definição foi atualizada em 21 de Abril de 2004 na diretriz 42. A nova definição diz que qualquer composto orgânico, com as mesmas exceções da diretriz anterior, que possuem temperatura de ebulição menor que 250 °C sob a pressão de 101,3 kPa, ou 1 atm (UNIÃO EUROPEIA, 2004).

Outra definição encontrada para os COVs, utilizada na literatura e à qual será utilizada nesta dissertação, é a que os COVs são compostos químicos orgânicos cujo baixo peso molecular e alta pressão de vapor possibilitam que eles evaporem sobre condições normais de temperatura (25°C) e pressão (1 atm) (EPA, 2018; ANDRE et al., 2018).

2.3.1 Fontes de Emissão

A presença destes compostos e suas fontes de emissão fazem parte do dia a dia da sociedade. As fontes de emissão podem ser divididas em dois grandes grupos: natural e antropogênica (ZHANG et al., 2017). As emissões antropogênicas estão relacionadas às atividades humanas. Elas podem variar desde simples atividades do dia a dia, como cozinhar, dirigir e a até mesmo respirar, até complexas atividades industriais, como indústrias petroquímicas, de processamento e tratamento de água (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). Estudos realizados por (KAMAL; HAZZAK; HOSSAIN, 2016) descrevem as principais fontes de emissão antropogênicas das principais classes de COVs, como os halogenados, álcoois, aldeídos e compostos aromáticos.

Já em relação às emissões naturais, ou emissões biogênicas, elas possuem como origem tanto fontes terrestres quanto marítimas, e elas advêm de ciclos biológicos naturais dos seres vivos, não podendo ser evitadas então. Em especial, destaca-se a emissão realizada pelas plantas, que possuem como principal produto a geração de COVs do grupo dos terpenos (KESSELMEIER; STAUDT, 1999; LAOTHAWORNKITKUL et al., 2009). Apesar das emissões naturais atingirem uma proporção muito maior que as de fonte antropogênica, quando comparados apenas em áreas urbanas, é observado comumente o predomínio de emissão de COVs a partir de fontes antropogênicas (ATKINSON; AREY, 2003). Além disto, são as emissões a partir destas fontes que estão crescendo gradativamente ao longo dos anos. Na China, por exemplo, a emissão de COVs pelas indústrias vem aumentando a uma taxa média de 8,5% ao ano desde os anos 80 até 2010 (ZHANG et al., 2017; QIU et al., 2014).

2.3.2 Impactos Devido à Presença dos COVs

Apesar dos COVs fazerem parte do nosso dia a dia, eles são capazes de impactar tanto o meio ambiente quanto a nossa saúde. Ao listar os sintomas que os COVs podem causar, podemos observar desde sintomas de menores impactos, como irritação da pele e dos olhos, até os sintomas de maiores impactos, como câncer e até mesmo a morte. A diferença entre o nível de impacto causado depende de diferentes parâmetros, como: qual o composto absorvido; a sua concentração no ambiente e o tempo de exposição que alguém está sujeito. O metanol, por exemplo, é um COV que, mesmo em altas concentrações (acima de 3000 ppm), causa apenas sintomas como dores de cabeça e dificuldade de respirar. Já o formaldeído, por outro lado, é um COV bastante prejudicial para a nossa saúde. Apesar dele poder causar sintomas leves, como irritação dos olhos e garganta, ele é considerado um agente cancerígeno, responsável por causar leucemia e câncer de faringe (MIRZAEI; LEONARDI; NERI, 2016). Além disto, diferentemente do metanol, a presença do formaldeído no ar em concentrações acima de 20 ppm já é considerado de extrema periculosidade a vida humana.

Devido à capacidade de agressão à saúde humana destes compostos, existem órgãos, tanto de âmbito nacional quanto internacional, responsáveis por indicar concentrações e tempos de exposição limite que uma pessoa pode ter contato, seja tanto para trabalho quanto para não correr risco de vida. Como exemplo nacional, temos a Norma Regulamentadora 15 (NR 15) e, em âmbito internacional, temos o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) dos Estados Unidos. Na Tabela 1 temos os possíveis sintomas que as pessoas podem desenvolver ao manter contato com alguns COVs e as suas concentrações toleráveis segundo órgãos nacionais e internacionais.

Tabela 1 – Limites de tolerância e sintomas dos COVs na saúde

Composto	Limites de Tolerância (ppm)		Possíveis Sintomas
	NR 15 (até 48 $\frac{\text{horas}}{\text{semana}}$)	NIOSH (Imediatamente Perigoso para Vida)	
Metanol	156	6000	Dores de cabeça; dificuldade de respirar; queimaduras; danificar a visão.
Etanol	780	3300	Dores de cabeça; irritação dos olhos; dificuldade de respirar; sonolência.
Isopropanol	310	2000	Irritação dos olhos; tontura; náusea; coma.
Acetona	780	2500	Irritação dos olhos; náusea; fraqueza muscular; dano ao sistema nervoso.
Formaldeído	1,6	20	Irritação dos olhos, garganta e nariz; dano as células e tecidos; câncer.
Benzeno	-	500	Convulsões; leucemia e linfomas; morte por parada respiratória.
Tolueno	78	500	Danos ao sistema nervoso central, fígado, rins e pele.

Fonte: O Autor (2020).

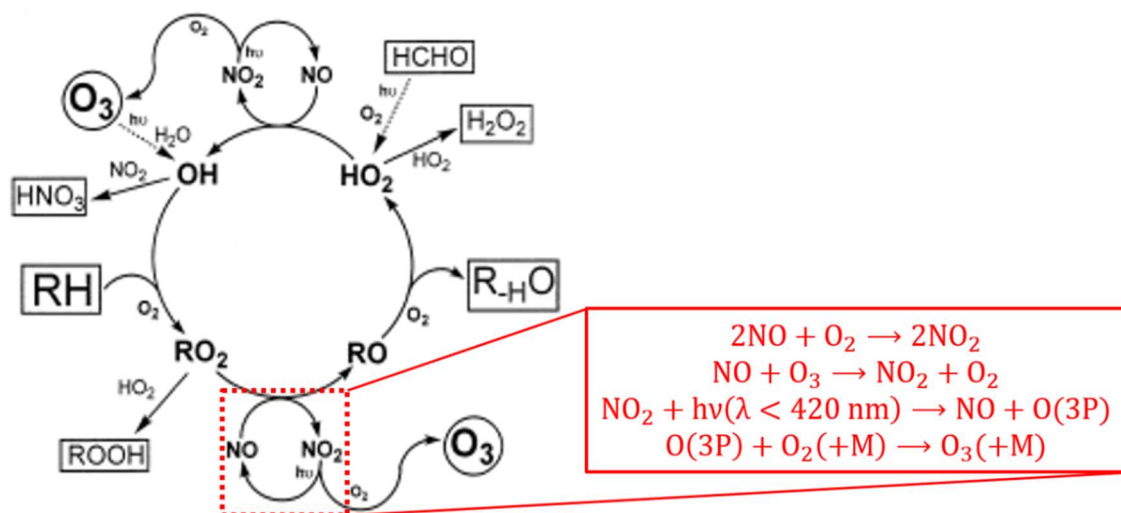
Além dos impactos diretos na saúde das pessoas, os COVs também são responsáveis por causar graves problemas ambientais, dentre os quais temos a participação como gases de efeito estufa e na formação de *smogs*, um tipo de poluição atmosférica que resulta da formação de neblina e fumaça que pode ocasionar em mortes (OJALA et al., 2011; SHI et al., 2016). A atuação como gases de efeito estufa ocorre, pois, aos COVs não serem totalmente oxidados, eles se acumulam na troposfera, camada da atmosfera em que vivemos, absorvendo então a radiação infravermelha advindas tanto do Sol quanto da Terra (OJALA et al.,

2011). Já a formação dos *smogs* se deve a oxidação fotoquímica dos COVs e óxidos de nitrogênio, que, dentre os compostos que esta reação gera, destaca-se o alto potencial dos COVs gerarem ozônio e aerossóis orgânicos secundários (AOS) (RAS; BORRULL; MARCÉ, 2009).

O ozônio (O_3) é uma molécula que, dependendo de onde ela se localiza, pode ser tanto essencial quanto nocivo para a vida humana. Quando localizada na estratosfera, camada da atmosfera que tem início entre 7-20 km de altitude e fim em torno de 50 km, na chamada camada de ozônio, ele possui um caráter essencial para a manutenção da vida humana. Isto decorre da sua capacidade de absorver os raios ultravioletas advindos do Sol, raios estes nocivos à saúde. Já se o ozônio se encontra na troposfera, ele é bastante nocivo aos homens e ao ecossistema. Para os homens, alguns dos possíveis sintomas são: dificuldade para respirar; agrava doenças como asma e bronquite; causa doença pulmonar obstrutiva crônica. Já para o ecossistema, pode ocasionar na perda de diversidade e também alterar o ciclo de nutrientes e da água.

O processo de formação do ozônio a partir da oxidação do COV decorre de um processo fotoquímico que, além da participação da luz, também depende da participação de óxidos de nitrogênio. São estes óxidos que atuam diretamente na formação do ozônio. Ambos os óxidos NO e NO_2 pertencem a um ciclo de consumo e geração, o qual pode ser descrito da seguinte forma: à medida que o NO reage com o oxigênio ou com o ozônio, é gerado NO_2 ; já o NO_2 , devido a uma reação de fotólise, gera NO e ozônio. Sendo assim, o papel fundamental do COV na formação do ozônio está na formação do NO_2 , como subproduto do seu ciclo de oxidação, o qual conseqüentemente aumentará a quantidade de ozônio através da sua fotólise, a fim de se atingir o equilíbrio entre NO e NO_2 . Esta formação pode se dar através de forma direta, gerando diretamente o NO_2 , ou através de forma indireta, pela formação de radicais livres de hidrogênio (HO_x), através da reação destes radicais com o NO. Na Figura 12 temos o ciclo de oxidação de um hidrocarboneto saturado (RH) para a geração do seu primeiro produto da oxidação ($R_{-h}O$), com destaque para as reações dos óxidos de nitrogênio (JENKIN; CLEMITSHAW, 2000).

Figura 12 – Ciclo de oxidação de um hidrocarboneto saturado



Fonte: Adaptado de Jenkin e Clemitshaw (2000)

Os aerossóis orgânicos secundários são moléculas que, diferentemente dos aerossóis orgânicos primários os quais são emitidos diretamente da biosfera, são produzidos diretamente na atmosfera devido a diferentes mecanismos. Estes mecanismos de geração dos aerossóis orgânicos secundários ainda não são totalmente compreendidos, havendo uma discrepância entre as modelagens utilizadas e o valor real observado. Entretanto, existem mecanismos que já são bem compreendidos. Estes mecanismos, que formam os aerossóis a partir da redução da pressão de vapor de compostos, seja por adição de grupos funcionais ou formação de compostos com maiores pesos moleculares, ocorrem por reações na fase gasosa ou em partícula. Enquanto na fase gasosa, a formação ocorre primariamente pela adição de grupos funcionais, na fase partícula ocorre pela formação de compostos com pesos moleculares maiores (KROLL; SEINFELD, 2008).

A presença dos aerossóis orgânicos secundários na atmosfera é capaz de afetar condições climáticas, através do espalhamento de radiação solar e também como agente nucleador de nuvens, e de visibilidade, reduzindo-a através da formação de particulado fino (JENKIN; CLEMITSHAW, 2000). É importante destacar o efeito deste particulado fino, que possui diâmetro inferior a $2,5 \mu\text{m}$, visto que os aerossóis orgânicos secundários possuem um papel fundamental na sua formação. Estudos de Huang et al. (2004) observaram uma contribuição de entre 30% e 77% dos AOS na formação destas partículas em 4 cidades na China. Este particulado,

além de afetar a visibilidade, por se manterem suspensos no ar, causam sérios danos à saúde do meio ambiente e das pessoas (SHI et al., 2016).

2.4 UMIDADE

A água é considerada termodinamicamente uma substância pura. Isto é, substâncias puras são aquelas as quais possuem uma composição química homogênea. Estas substâncias são capazes de coexistirem em mais de uma fase – sólido, líquido e/ou gasoso. A depender da combinação das propriedades termodinâmicas pressão e temperatura, teremos uma oscilação entre as proporções destas fases (SONNTAG; BORGNACKE; VAN WYLEN, 2003). Fica claro este comportamento das substâncias puras e, em especial, a da água, ao analisarmos o seu diagrama de fases.

Como uma das componentes do ar é a água, torna-se necessário definir metodologias para poder quantificá-la para posteriormente analisar o seu efeito. Em relação a estas metodologias, podemos encontrar diferentes formas utilizadas para quantificar a presença de água no ar, conforme foi verificado por Davis, McGregor e Enfield (2016). Pode-se analisar através da pressão de vapor; da densidade do vapor de água ou umidade absoluta; pela razão da massa do vapor pela massa de ar, denominada umidade específica, e assim por diante.

Dentre as várias metodologias utilizadas, aquela à qual é mais utilizada na literatura e também diariamente é a umidade relativa (RH), escrita percentualmente. Esta variável possui a vantagem de quantificar o grau de saturação do vapor de água no ar. Grosseiramente, podemos descrever a RH conforme a Equação 1.

$$RH = \frac{\text{Quantidade de vapor de água presente no ar}}{\text{Quantidade de vapor de água necessária para saturar o ar}} \quad (1)$$

A umidade relativa é definida corretamente a partir do momento em que é expressa em função da pressão de vapor (e) e da pressão de vapor de saturação da água no ar (e_s), conforme é expressa na Equação 2.

$$RH = \frac{e}{e_s} \cdot 100\% \quad (2)$$

A importância de se mensurar a umidade relativa de um ambiente não se dá apenas por necessidade de processos específicos, como pode ser visto nesta dissertação pelo processo de eletrofiação. A variação deste parâmetro é capaz de afetar diretamente as mais diversas aplicações do nosso dia a dia, o que acaba por demonstrar a importância de mensurá-lo. Algumas delas são capazes de afetar a nós, seres humanos, diretamente, seja por meio da nossa saúde. Já outras, nos afeta indiretamente, através do encarecimento dos produtos que consumimos, por exemplo.

Dentre várias as aplicações que necessitam do monitoramento da umidade relativa, serão detalhadas algumas, as quais aqui foram consideradas por trazer mais impactos aos seres humanos. Começando pelas setor industrial, e em especial pela indústria alimentícia, o controle da RH é de suma importância em diferentes etapas do seu processamento. Já na compra da matéria prima verifica-se este fato, pois, quanto maior a porcentagem da RH, maior a quantidade de água no produto. Portanto, a empresa acaba por adquirir uma massa maior de água.

Além da etapa de compra, o controle da umidade também é importante na etapa de processamento e da armazenagem dos produtos. Cada produto deve ser mantido sob uma determinada umidade relativa, seja ela alta ou baixa, a fim de que se maximize a sua validade, e, conseqüentemente, não haja perda de produto devido a sua perecibilidade. Em especial, destaca-se a importância do ambiente não possuir uma umidade relativa muito alta, pois isto facilita a atividade biológica de microrganismos (PIXTON; Warburton, 1971; Alwis; Sun; Grattan, 2013). Por fim, estas pequenas perdas acabam por ser repassadas nos custos do produto para o consumidor, sendo eles o último ponto deste ciclo.

Na construção civil, realiza-se diferentes ensaios não destrutivos a fim de verificar a integridade estrutural de uma obra. Dentre problemas observados nesta área, temos a corrosão dos materiais metálicos utilizados, em especial no concreto armado, e a degradação de madeiras. Enquanto no primeiro caso, um dos possíveis motivos que pode acarretá-lo é a presença de umidade no concreto, no segundo caso temos o crescimento de material biológico possibilitado pelo excesso de água (Alwis; Sun; Grattan, 2013; Sikarwar; Yadav, 2015).

Diversos estudos vêm sendo realizados na identificação do impacto da umidade na vida das pessoas, seja ele relacionado ao conforto ou diretamente relacionado a doenças (Alwis; Sun; Grattan, 2013; Sikarwar; Yadav, 2015).

O trabalho desenvolvido por Davis, McGregor e Enfield (2016) é responsável por fazer um compilado de diversos estudos médicos que correlacionam o efeito da umidade com a ocorrência de doenças, como cardiovasculares, pulmonares ou até mortalidade, por exemplo. Entretanto, ainda não há uma concordância em relação aos impactos que este parâmetro é responsável, visto que os estudos apresentam resultados contraditórios, pois alguns apontam que são fatores correlacionados enquanto que outros dizem que não são.

Por fim, o monitoramento da umidade relativa do ar é bastante em diversas outras aplicações, como: agricultura; ecologia; monitoramento da atmosfera; etc (ALWIS; SUN; GRATTAN, 2013).

2.5 SENSORES BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES

Historicamente, os polímeros condutores estão intrinsicamente relacionados com o desenvolvimento de sensores. A partir da descoberta desta nova classe, começaram a surgir diversos trabalhos em que se utilizavam esses polímeros, sendo destacado o uso de polianilina e polipirrol, ou compósitos baseados neles no sensoriamento de diferentes analitos. Dentre os diferentes tipos de analito mensurado, destacaram-se os gases. A importância de mensurar estes compostos associado ao grande potencial desses materiais, o qual se deve a sua sensibilidade, proporcionou um grande desenvolvimento desta área (MIASIK; HOOPER; TOFIELD, 1986; MACDIARMID, 1997; RAJESH; AHUJA; KUMAR, 2009).

A fim de quantificar estes compostos, utiliza-se comumente na literatura as propriedades elétricas destes materiais. Estas propriedades são representadas, normalmente, pela resistência elétrica, capacitância e impedância. Isto decorre da reversibilidade das mesmas após a exposição ao gás e a sua retirada (DAS; PRUSTY, 2012; BLANK; EKSPERIANDOVA; BELIKOV, 2016). Entretanto, apesar dessas respostas se dividirem em dois tipos, aumentar ou diminuir a propriedade analisada, a explicação da interação analito-polímero não é a mesma. O trabalho de Fratoddi et al. (2015) explica a interação da PANI com diversos compostos distintos, citando inclusive a ainda falta de explicação para alguns deles.

Apesar desta área ser trabalhada há 40 anos, ela continua bastante ativa. A descoberta de novos materiais e novos processos de fabricação fazem com que surjam constantemente novos trabalhos na literatura (LIN; CHANG; WU, 2013;

BITTENCOURT et al., 2019; NAGARE et al., 2019; LENG et al., 2018). Esta constante procura do melhor sensor se deve a busca do sensor ideal, o qual deve possuir elevada sensibilidade, estabilidade, rápida resposta, baixo custo, acurácia (SIKARWAR; YADAV, 2015; LENG et al., 2018).

2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta seção são abordados os conceitos fundamentais das técnicas de caracterização utilizadas.

2.6.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica utilizada na identificação de compostos orgânicos e inorgânicos presentes em moléculas através da análise da vibração da ligação dos seus elementos (STUART, 2004). A radiação infravermelha é uma onda eletromagnética cujo número de onda varia entre 12800 e 10 cm^{-1} . Este espectro é dividido em três regiões: infravermelho próximo, cujo número de onda varia entre 12800 e 4000 cm^{-1} ; o infravermelho próximo, cujo espectro varia entre 4000 e 200 cm^{-1} ; e o infravermelho distante entre 200 e 10 cm^{-1} . Cada uma dessas regiões possui técnicas e aplicações específicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

Dentre todo o espectro do infravermelho, a região mais utilizada é a do infravermelho médio, pois a partir dela é possível realizar uma análise tanto qualitativa quanto quantitativa de compostos orgânicos, e assim determinar a sua estrutura química. Esta identificação consiste através da determinação dos grupos funcionais responsáveis pelas bandas de absorção da radiação infravermelha.

Para que uma molécula seja capaz de absorver radiação infravermelha, ela deve apresentar uma característica, a qual é: o momento elétrico do dipolo deve mudar com movimentos de vibração dos átomos, sejam eles devido a vibrações de estiramento (ν) ou de deformação angular (δ). Se este critério, denominado regra de seleção, for satisfeito, o campo elétrico gerado pelo dipolo interage com a radiação infravermelha, causando um aumento na amplitude do seu movimento. Esta interação do campo elétrico com a radiação ocorre apenas na frequência natural de vibração das moléculas. Desta forma, cada composto possui um espectro característico, o que possibilita então que este composto seja identificado através da

identificação dos grupos funcionais responsáveis pelas bandas de absorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

O princípio por trás da captação dos dados da espectroscopia de absorção no infravermelho depende do equipamento utilizado. Ela pode ser dada através de métodos dispersivos, de transmissão, de reflexão e utilizando a transformada de Fourier. Esta última consiste na combinação da análise da radiação detectada com o método matemático da transformada de Fourier. Predominam-se os equipamentos que utilizam este princípio devido às vantagens desta técnica, como por exemplo, aumento na sensibilidade e na velocidade da obtenção dos espectros (STUART, 2004).

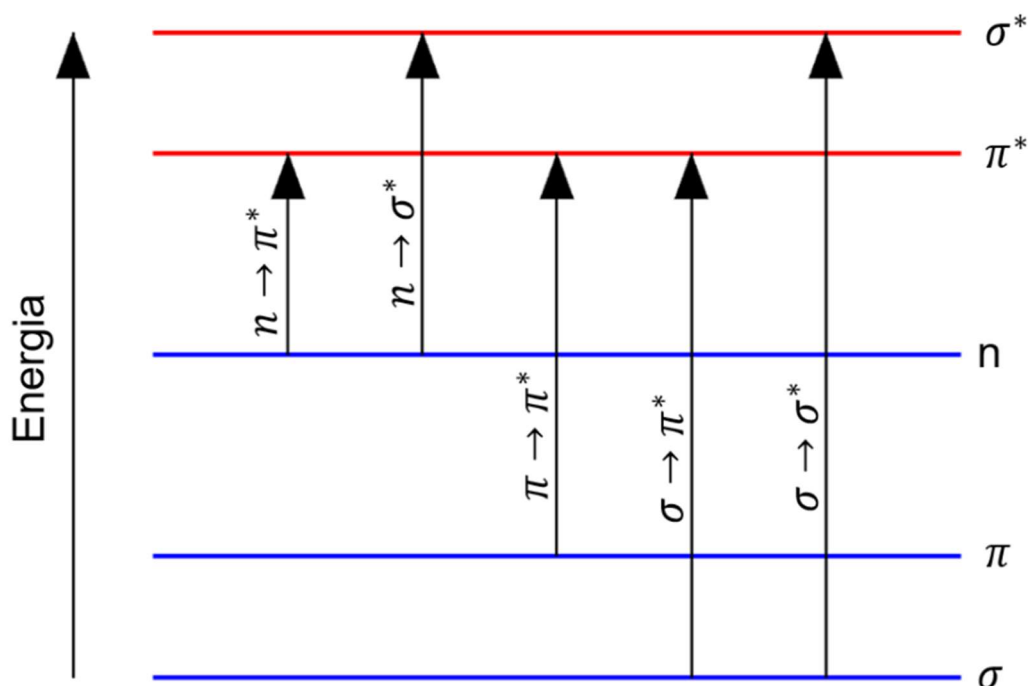
2.6.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Esta técnica de espectroscopia consiste em estudar os efeitos da absorção feita por um material, seja ele de origem orgânica ou inorgânica, de radiação eletromagnética pertencente tanto a região do ultravioleta quanto da luz visível. Dentre todo o espectro do ultravioleta e visível, é frequentemente utilizado apenas a região entre 160 e 780 nm (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009).

O princípio por trás da absorção desta radiação está relacionado a excitação eletrônica de átomos e moléculas, os quais passam de um estado fundamental, de menor energia, para um estado excitado, de maior energia. Apesar da excitação ser de elétrons, a energia relativa à esta transição está relacionada a um grupo de átomos, os quais são denominados cromóforos.

Para as moléculas, as transições eletrônicas ocorrem dos orbitais ligantes (σ e π) e não ligantes (n) para os orbitais antiligantes (σ^* e π^*), conforme pode ser observado na Figura 13. Enquanto as transições de maior energia estão relacionadas a absorção na região do ultravioleta, as de menor energia estão relacionadas a região da luz visível (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2009; PAVIA et al., 2010).

Figura 13 – Níveis de energia e transições eletrônicas



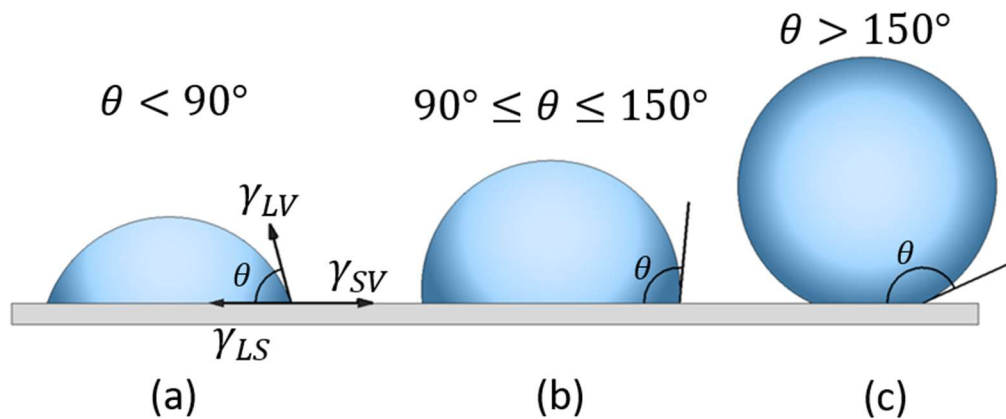
Fonte: O Autor (2020).

Os resultados obtidos pela espectroscopia no UV-Vis possibilitam a realização de análises complexas de um material, sejam elas de caráter qualitativo ou quantitativo. Por exemplo, a análise quantitativa é feita através do uso da lei de Beer-Lambert, a qual possibilita determinar a concentração de substâncias diluídas. Já a análise qualitativa é feita a partir da determinação dos cromóforos responsáveis pelas absorções do material (PAVIA et al., 2010). Isto possibilita a identificação do estado de oxidação da polianilina, por exemplo.

2.6.3 Ângulo de Contato

O ensaio de ângulo de contato consiste em avaliar o grau de molhabilidade da superfície de um material. Isto é, estuda-se a capacidade que um líquido possui de aderir na sua superfície. Sendo assim, uma superfície é denominada hidrofílica, hidrofóbica ou super-hidrofóbica conforme o grau de interação líquido-superfície, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14 – Representação de diferentes níveis de molhabilidade. Superfície hidrofílica (a), hidrofóbica (b) e super-hidrofóbica (c).



Fonte: O Autor (2020).

Uma gota de líquido, quando suspensa no ar, tende a adquirir o formato de uma esfera. Isto decorre do fato que uma esfera possui a menor razão área superficial / volume. Além disto, este formato é mantido devido a ação de forças intermoleculares, as quais resultam em um somatório de forças nulo. Já ao cair sob uma superfície, esta gota tende a manter um formato esférico. Entretanto, devido a presença de interações entre líquido e superfície, a fim de garantir o somatório de forças igual a zero, há uma deformação da mesma (YUAN; LEE, 2013).

Sendo assim, o ensaio de ângulo de contato busca monitorar o ângulo θ , também denominado como ângulo de Young, formado entre as interfaces líquido-sólido e líquido-vapor, conforme observado na Figura 14 (a). Desta forma, através do equilíbrio de forças, a relação entre o ângulo θ e as tensões superficiais entre líquido-sólido (γ_{LS}), líquido-vapor (γ_{LV}) e sólido-vapor (γ_{SV}) foi descrita por Thomas Young em 1805, conforme pode ser observado na Equação 3 (LAW; ZHAO, 2016).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos(\theta) + \gamma_{SL} \quad (3)$$

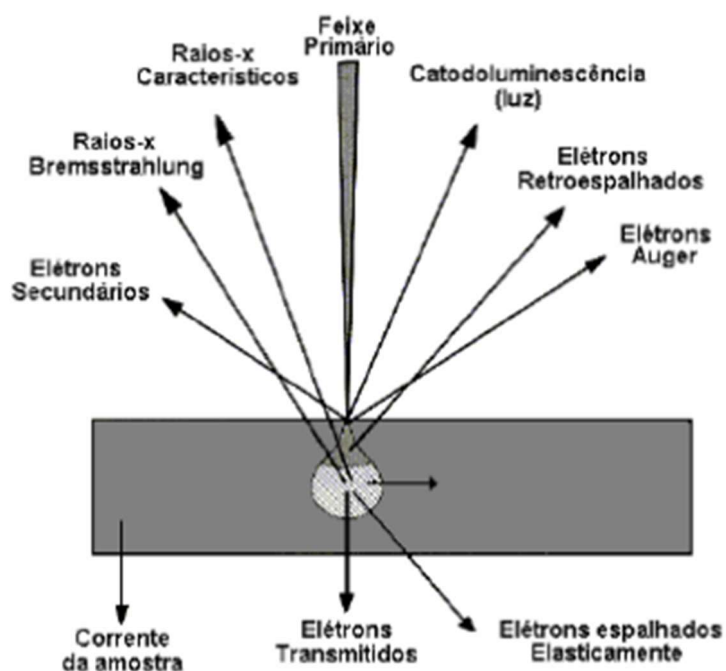
Apesar do ângulo θ poder ser obtido matematicamente, ele é comumente determinado experimentalmente através de *softwares* de processamento de imagem. Isto decorre da dificuldade de determinar cada um dos parâmetros da Equação 3 (LAW; ZHAO, 2016).

2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma importante técnica utilizada no estudo da morfologia de materiais, sejam eles de origem orgânica ou inorgânica. O desenvolvimento dos equipamentos utilizados nesta técnica possibilitou que resolução das imagens obtidas fosse na escala nanométrica. Apesar da resolução atingir a escala nano, diferentemente da microscopia eletrônica de transmissão, em que existe uma restrição da espessura da amostra, devido ao princípio da técnica utilizado, o MEV não restringe a espessura da amostra analisada (EGERTON, 2005).

Esta característica do MEV está relacionada diretamente ao seu princípio físico, o qual é baseado na incidência de um feixe de elétrons sobre uma amostra. Este feixe, ao colidir com os átomos da amostra, sofrerá uma série de processos físicos que resultam na emissão de diversos componentes, tais como: elétrons retroespalhados; elétrons secundários; elétrons Auger; raios-X característico e contínuo; fônons; etc (GOLDSTEIN et al., 2017). Na Figura 15 temos uma ilustração das diferentes emissões resultantes da interação do feixe de elétrons primário com a amostra.

Figura 15 – Interação do feixe de elétrons primário - amostra



Fonte: Maliska (s.d.).

A formação da imagem de MEV ocorre através da detecção de sinais emitidos após a interação do feixe primário com a amostra. Estes sinais, que podem ser elétrons retroespalhados ou secundários, são identificados e amplificados por detectores específicos para cada um deles. A partir disto, é possível obter propriedades como: morfologia; espessura; composição; orientação cristalográfica; etc (GOLDSTEIN et al., 2017).

A análise de MEV necessita a realização de um tratamento prévio nas amostras. Materiais isolantes, se submetidos ao feixe primário do MEV, concentrariam cargas elétricas, o que eventualmente atuaria como espelho ao feixe, distorcendo e até impedindo a formação da imagem. Desta forma, estes materiais necessitam que uma camada condutora seja depositada sobre eles, o que possibilitaria a dispersão dos elétrons. A deposição desta camada se dá através da metalização da amostra, recobrindo-a com ouro e/ou paládio, por exemplo.

2.6.5 Curvas de Corrente vs Voltagem (I-V)

A resistência elétrica (R), a resistividade (ρ) e a condutividade (σ) são parâmetros utilizados para descrever o comportamento elétrico de um material. Apesar de ambas as resistência e resistividade descreverem a dificuldade dos portadores de carga se movimentarem, o primeiro depende da geometria do material enquanto o segundo é uma propriedade intrínseca (FELIX, 2009). Conhecendo a densidade de elétrons livres (n) e de buracos (p) de um material e as suas mobilidades, μ_n e μ_p , respectivamente, podemos calcular a resistividade de um material a partir da seguinte Equação 4:

$$\rho = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (4)$$

Em que q é a carga do elétron. Entretanto, devido à dificuldade de determinar estes parâmetros necessários para calcular a resistividade, necessita-se de uma outra abordagem e diferentes técnicas para que se determine as propriedades elétricas de um material (SCHRODER, 2006).

As medidas de curva I-V consistem em monitorar o valor da corrente que passa por um material quando este está submetido a uma determinada voltagem. A

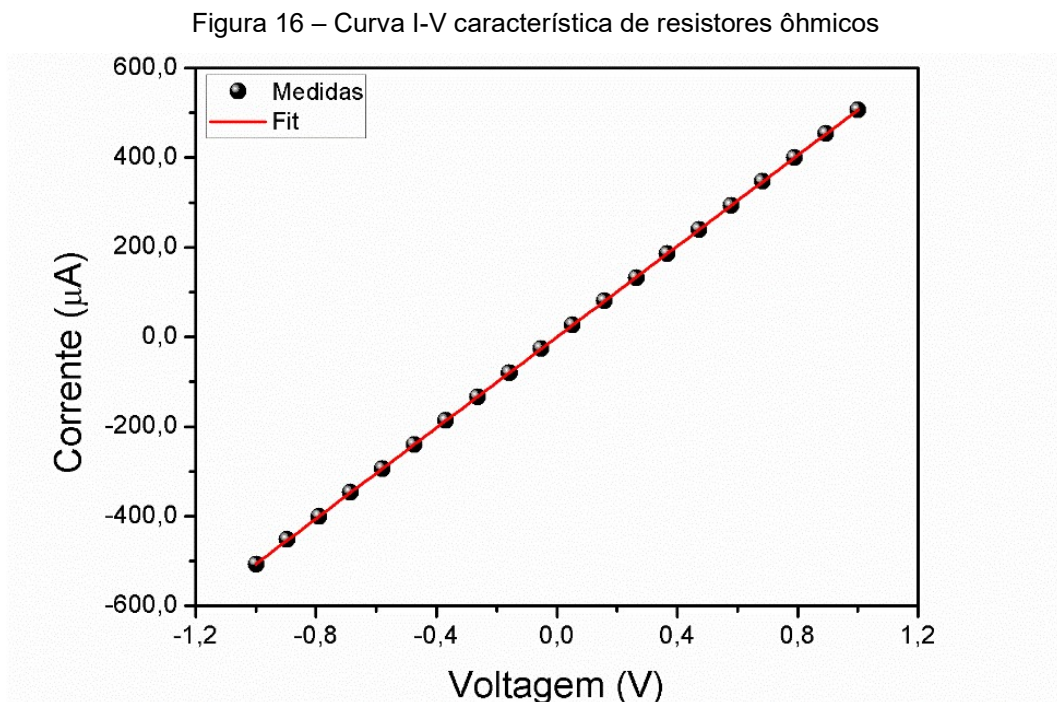
partir deste resultado, é possível determinar tanto parâmetros como os descritos acima quanto qual é o comportamento do material estudado. Isto é, se ele se comporta como um resistor, varistor ou diodo, por exemplo. No caso dos resistores que possuem comportamento ôhmico, calcula-se a sua resistência através da lei de Ohm, conforme pode ser observado na Equação 5.

$$V = RI \quad (5)$$

Escrevendo esta equação na sua forma diferencial, temos a Equação 6:

$$R = \frac{dV}{dI} \quad (6)$$

A curva I-V característica de um resistor ôhmico pode ser observada na Figura 16. O inverso da inclinação desta reta é a própria resistência.



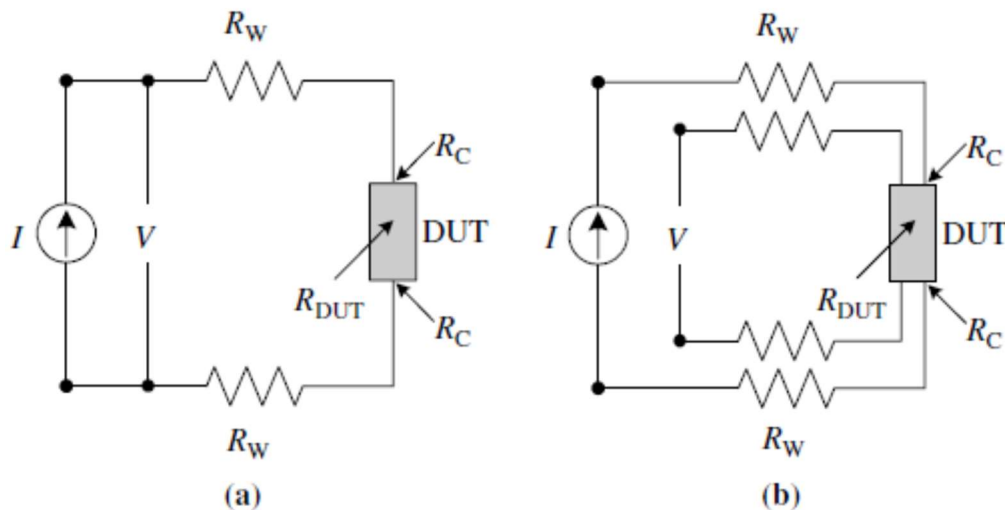
Fonte: O Autor (2020).

A fim de se obter as curvas I-V, empregam-se 2 técnicas: as medidas de duas pontas e as de quatro pontas. Em relação ao aparato instrumental, ambas as técnicas diferem apenas no número de contatos elétricos. Enquanto as medidas de

duas pontas possuem dois contatos com a amostra, as de quatro pontas possuem quatro contatos.

Apesar do ensaio de quatro pontas possuir um aparato mais complexo, ele é mais recomendado para medir amostras bastante condutoras. Esta recomendação advém do fato que é possível eliminar a resistência de contato (R_C), a qual pode afetar consideravelmente a resposta (R_{DUT}), a partir do momento em que a voltagem e a corrente são medidas em circuitos separados (SCHRODER, 2006; RUNYAN, 1975). Na Figura 17 temos o circuito elétrico relativo às medidas de duas pontas (a) e de quatro pontas (b).

Figura 17 – Circuito elétrico das medidas de duas (a) e de quatro pontas (b)



Fonte: Schroder (2006).

O cálculo da resistividade está relacionado diretamente à técnica de medição utilizada. Para as medidas de quatro pontas, deve-se obter uma equação de acordo com o posicionamento dos contatos elétricos utilizados na amostra (RUNYAN, 1975). Já em relação as medidas de duas pontas, conhecendo a área da seção transversal (A) e a espessura da amostra (L), determina-se a resistividade através da Equação 7. A partir da resistividade, a condutividade elétrica é facilmente calculada a partir da Equação 8.

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (8)$$

2.6.6 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância eletroquímica consiste em submeter uma amostra a uma voltagem oscilante no tempo e assim obter como resposta a corrente elétrica que passa pelo material, a qual também é função do tempo. A partir destes dois parâmetros, calcula-se matematicamente a impedância a partir da Equação 9. Esta propriedade elétrica é utilizada para descrever fenômenos como dissipação de energia e polarização do meio (LIMA, 2015). A técnica de EIE é bastante sensível e versátil. As suas aplicações são vistas em diferentes áreas de estudo, tais como: corrosão; identificação de mecanismos de condução; processos de adsorção; sistemas biológicos; etc (LVOVICH, 2012; BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

$$Z(t) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_o e^{j\omega t}}{I_o e^{j(\omega t + \theta)}} \quad (9)$$

A escolha do potencial elétrico oscilante é fundamental. Ele deve ser suficientemente pequeno, de forma que o material seja estimulado próximo do seu equilíbrio e a resposta do sistema seja linear. Além disto, esta escolha possibilita que sejam utilizadas as transformadas de Laplace e de Fourier. Estas operações matemáticas fazem com que as variáveis, ao invés de estarem no domínio do tempo, estarão no domínio da frequência. Sendo assim, a manipulação algébrica dos dados é facilitada, pois transforma equações diferenciais em equações algébricas (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

Os resultados obtidos pela EIE podem ser representados em duas diferentes formas. A primeira é através dos gráficos de Bode. Nele, estuda-se o comportamento de alguma propriedade, como por exemplo a impedância real (Z_{Re} ou Z') ou a impedância imaginária (Z_{Im} ou Z''), em função da frequência. Já o segundo consiste em representar as propriedades Z_{Re} e Z_{Im} em um plano polar, representação esta denominada diagrama de Nyquist ou Cole-Cole.

As análises dos resultados da EIE podem ser realizadas através de duas abordagens: utilizando distribuições do tempo de relaxação (τ), tempo mínimo

necessário para que os dipolos se reorientem de acordo com o campo elétrico aplicado, e através do uso de circuitos elétricos equivalentes. Esta última abordagem consiste em compreender a física e a química por trás do sistema estudado, e, a partir disto, realizar uma analogia com elementos de circuitos elétricos. É importante destacar o cuidado no momento de selecionar estes elementos, pois o circuito que melhor se ajusta matematicamente aos dados reais não necessariamente representa a física/química do sistema (LVOVICH, 2012).

Esta última abordagem é bastante vantajosa pois ela possibilita com que, tanto propriedades relacionadas ao material em si quanto a interface material-eletrodo, sejam obtidas. Entre elas temos: condutividade; constante dielétrica; coeficiente de difusão; acumulação de cargas; etc (LIMA, 2015). Dentre os diversos componentes utilizados nesta abordagem, temos a representação dos principais utilizados na Tabela 2.

Tabela 2 – Elementos utilizados na modelagem de circuitos elétricos

Componente	Representação	Impedância
Resistor		R
Capacitor		$\frac{1}{j\omega C}$
Indutor		$j\omega L$
Elemento de Fase Constante (CPE)		$\frac{1}{Q(j\omega)^n}$
Warburg (Difusão Finita)		$\frac{R_0 \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega L^2}{D}}\right)}{\sqrt{\frac{j\omega L^2}{D}}}$

Fonte: O Autor (2020).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção é descrita toda a metodologia e materiais utilizados para a realização dos experimentos desta dissertação.

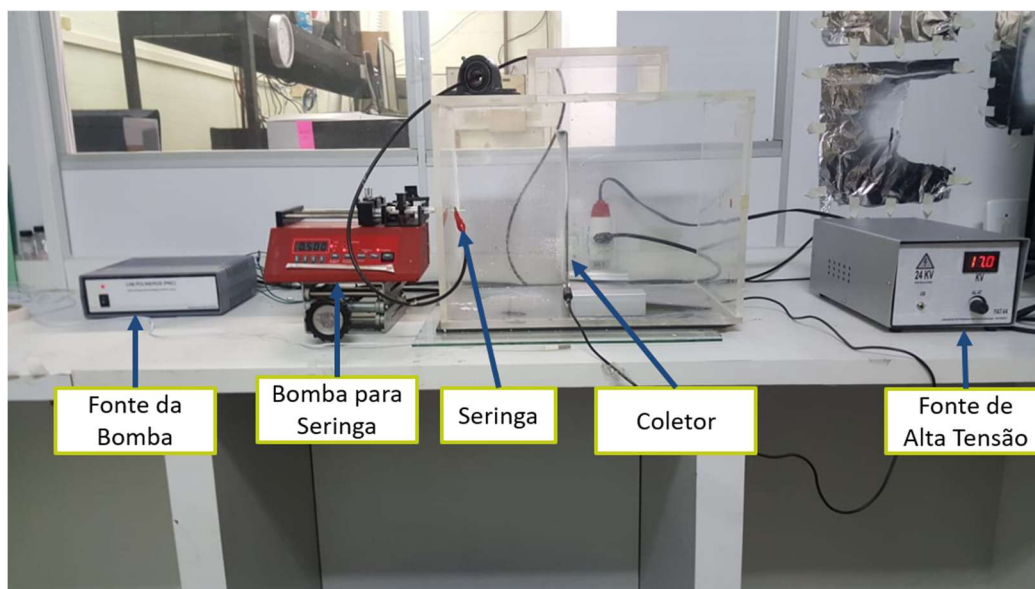
3.1 MATERIAIS

O polímero poliestireno (PS) ($M_n = 280 \text{ kg/mol}$) foi adquirido da Sigma-Aldrich (EUA). Os monômeros pirrol (Sigma-Aldrich, EUA) e anilina (Nuclear, Brasil) foram previamente destilados sob vácuo e armazenados em ambiente refrigerado e escuro. Ácido clorídrico (HCl), dimetilformadida (DMF), acetona e clorofórmio foram adquiridos da Química Moderna (Brasil). Os agentes oxidantes persulfato de amônio (APS) e cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (EUA) e Dinâmica (Brasil), respectivamente. Os sais cloreto de lítio (LiCl), nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) e sulfato de potássio (K_2SO_4) foram adquiridos da Dinâmica (Brasil). Já o cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) e cloreto de potássio (KCl) foram adquiridos das empresas Anidrol e Química Moderna (Brasil), respectivamente. Em todos os experimentos foram utilizados água deionizada, obtida através de um sistema de purificação (Millipore, EUA).

3.2 SÍNTESE DE MEMBRANAS DE POLIESTIRENO

A síntese das membranas de PS foi realizada através da técnica de eletrofiação na configuração horizontal, conforme pode ser visualizado na Figura 18, e utilizando os parâmetros experimentais do trabalho de Alcaraz-Espinoza et al. (2015).

Figura 18 – Equipamento experimental para realização da eletrofiação



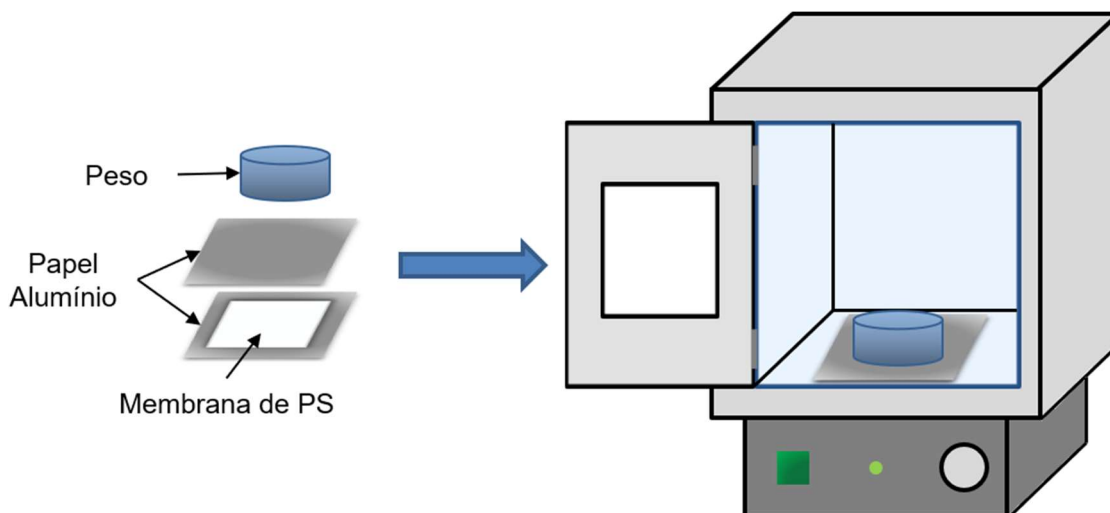
Fonte: O Autor (2020).

Inicialmente, foi preparada a solução polimérica. Para isto, foi dissolvido 2 g de PS em 10 mL de DMF, obtendo assim uma solução de 20% m/v. Esta solução foi deixada sob agitação por 24 horas a fim de torna-la homogênea. Posteriormente, esta solução foi colocada em uma seringa de plástico de 3 mL com agulha de ponta reta de aço inoxidável 18G (Beckton Dickinson, EUA), podendo-se dar início ao processo de eletrofiação em si. O mesmo foi realizado sobre as seguintes condições de processo e ambientais: vazão de 0,5 mL/h controlada por uma bomba de seringa NE-4000 (New Era, EUA); diferença de potencial de 17 kV fornecida por uma fonte de fabricação caseira; distância da ponta da agulha até o coletor metálico de 15 cm; temperatura do ambiente de 18 °C e umidade relativa de 50%. As fibras produzidas foram depositadas em um coletor metálico de placa plana recoberto com papel alumínio. Ao todo, a eletrofiação foi realizada durante 4 horas, utilizando assim 2 mL da solução de 20% m/v de PS.

Ao terminar o processo de eletrofiação, foi retirado o papel alumínio contendo a membrana de PS do coletor e o mesmo foi deixado secando sob condições ambientais. A membrana só pode ser utilizada depois de no mínimo 12 horas da sua obtenção, para que houvesse uma garantia da evaporação do solvente. Por fim, para melhorar as propriedades mecânicas da membrana e possibilitar que a mesma fosse utilizada posteriormente, realiza-se um tratamento térmico. Para poder realizar este tratamento, coloca-se outro papel alumínio por cima do PS, formando uma

espécie de sanduíche. Este material é colocado na estufa a 80 °C com uma massa de 250 g sobre ele durante 30 horas, conforme está ilustrado na Figura 19. Após este tempo, obteve-se a membrana de poliestireno tratada termicamente (PS-TT) e a mesma foi recortada em pedaços quadrados de dimensão 3 cm por 3 cm para aplicações futuras.

Figura 19 – Esquematização do tratamento termomecânico das membranas



Fonte: O Autor (2020).

3.3 RECOBRIMENTO DAS MEMBRANAS COM PANI E PPI

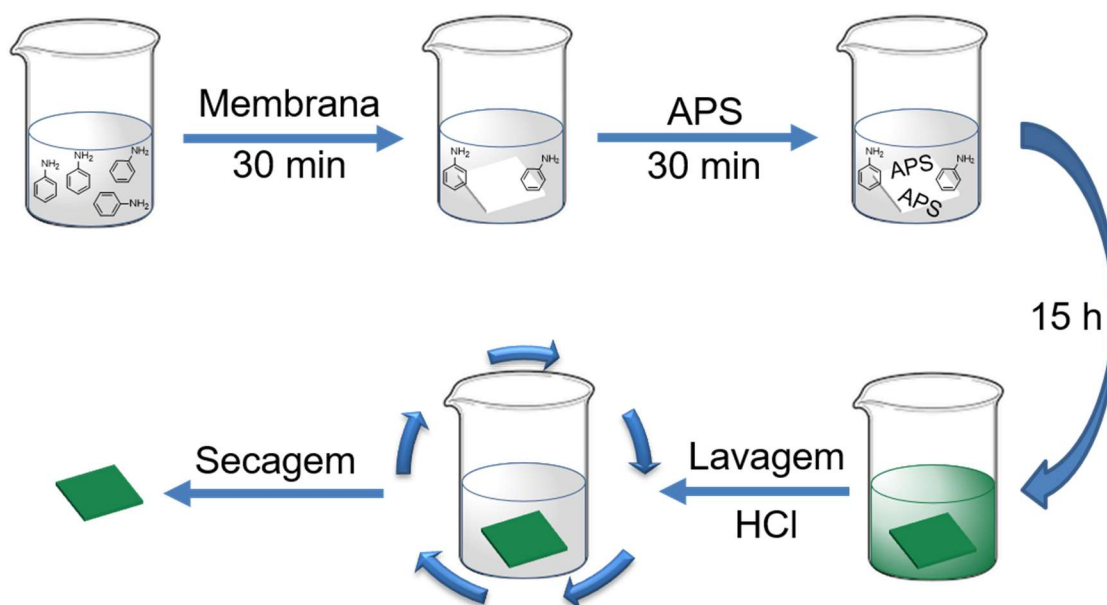
O recobrimento das membranas de poliestireno com polímeros condutores foi realizado a partir da polimerização *in situ* do monômero do polímero condutor na presença das fibras. Entretanto, antes de se realizar esta polimerização, foi necessário realizar um tratamento nas membranas de PS-TT, a fim de modificar a sua propriedade superficial de um material hidrofóbico para hidrofílico. Para isto, foi utilizado um tratamento de plasma de ar através do uso do equipamento Plasma Cleaner PDC-002 (Harrick, EUA), no qual o PS-TT foi submetido ao plasma durante 5 minutos. Desta forma, foi possível a obtenção de membranas de poliestireno com caráter hidrofílico (PS-Plasma).

Após a obtenção do PS-Plasma, realizou-se a polimerização da anilina em meio ácido, a fim de obter a PANI no estado sal de esmeraldina. Inicialmente, em um béquer de 250 mL, foi adicionado 48 mL de uma solução de HCl 1 M e 0,48 mmol do monômero anilina. Este béquer foi fixado em uma incubadora shaker SL-221 (Solab, Brasil) e mantido sob agitação de 120 rpm e temperatura de 5 °C

durante 30 minutos. Decorrido este tempo, foi adicionado ao béquer a membrana de PS-Plasma na dimensão de 3 cm por 3 cm, e o mesmo foi mantido sob agitação por mais 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado ao béquer 2 mL de uma solução 0,15 mM do agente oxidante APS, responsável pela polimerização da anilina, mantendo-o sob agitação. O processo de polimerização foi mantido por 15 horas.

Após a polimerização, as membranas foram retiradas do béquer e lavadas várias vezes com uma solução de HCl 1 M, a fim de manter a PANI no estado de sal de esmeraldina. Por fim, elas foram secas à temperatura ambiente, obtendo-se então as membranas de poliestireno recobertas com polianilina (PS/PANI). Na Figura 20 temos uma esquematização do processo de polimerização.

Figura 20 – Esquematização da polimerização *in situ* da anilina na presença da membrana de PS



Fonte: O Autor (2020).

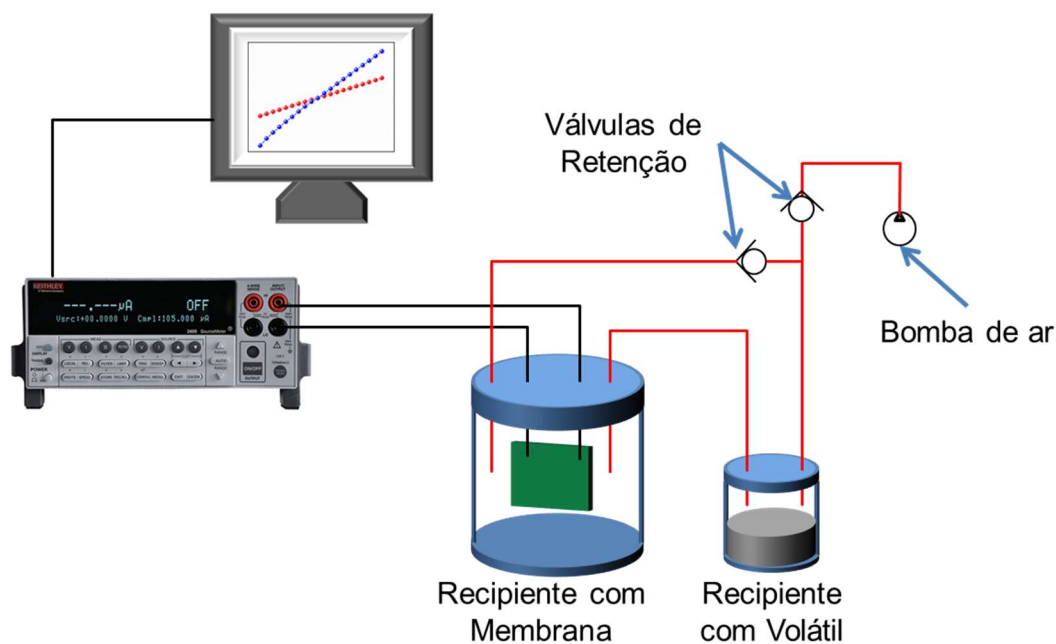
Já o recobrimento com PPI ocorreu de uma forma semelhante ao da PANI. Em um béquer de 250 mL, foram adicionados 48 mL de água deionizada e 0,48 mmol do pirrol, deixando-o sob agitação a 120 rpm e 5 °C por 30 minutos. Depois, foi adicionado à membrana ao béquer, mantendo-o sob agitação por mais 30 minutos. Por fim, adicionou-se 2 mL de uma solução 0,24 mmol de FeCl_3 , agente oxidante responsável pela polimerização do pirrol e dopagem do mesmo. O processo de polimerização foi mantido sob as mesmas condições de temperatura e rotação por 15 horas, finalizando-o com a retirada da membrana recoberta com

polipirrol (PS/PPI), lavando-a com água deionizada em sequência, e seca à temperatura ambiente.

3.4 SENSORIAMENTO DE COVS

A resposta dos materiais no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis foi realizada conforme pode ser visualizado no esquema da Figura 21. Para isto, construiu-se um circuito fechado para a exposição das membranas de PS/PANI e PS/PPI ao volátil escolhido, sendo utilizado acetona e clorofórmio. Este circuito consiste em: uma bomba de ar, a qual é responsável por forçar a circulação de ar no sistema, o que implica em uma volatilização mais rápida do solvente; um conjunto de mangueiras para a passagem unidirecional do volátil (representada pelas linhas de cor vermelha); um recipiente contendo 10 mL do solvente escolhido; e, por fim, um recipiente contendo garras para a fixação e realização dos contatos elétricos com a membrana escolhida. Para a leitura das respostas, acoplou-se os contatos elétricos da membrana a um multímetro 2400 SourceMeter (Keithley, EUA), o qual realizava as medidas de curva I-V e enviava a um computador para leitura das mesmas.

Figura 21 – Esquematização do dispositivo utilizado no sensoriamento de COVs



Fonte: O Autor (2020).

As respostas de condutividade das membranas foram realizadas em ciclos de adsorção e dessorção. Para a adsorção, o circuito era mantido fechado e a bomba

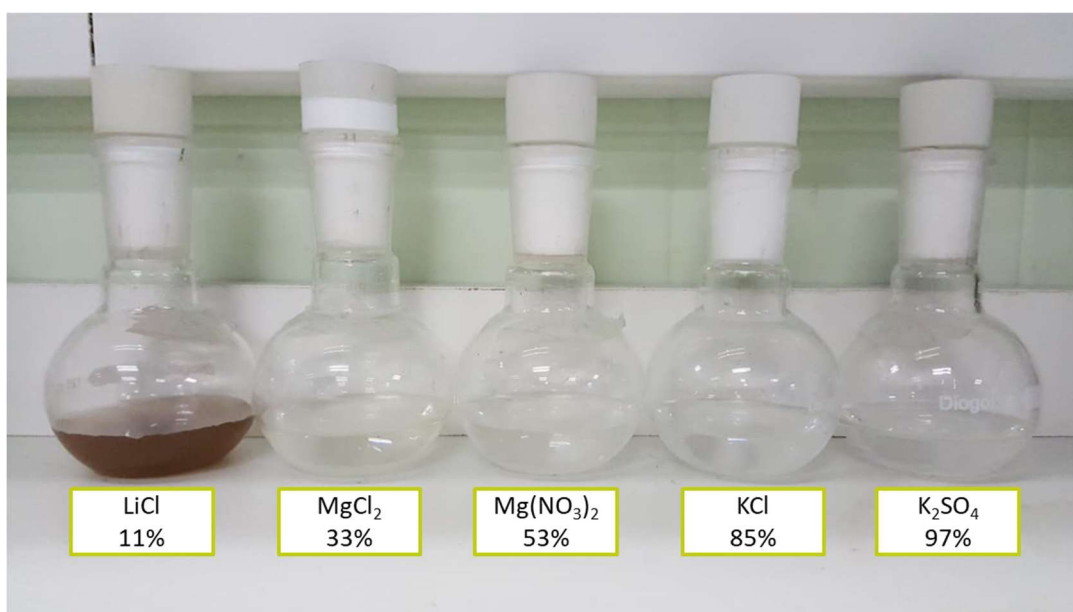
ligada por apenas 40 segundos. Posteriormente, o circuito era aberto e a membrana exposta ao ar, sem realização de uma circulação forçada do mesmo, ocorrendo então a dessorção do volátil. Por fim, o circuito era novamente fechado e este ciclo reiniciado. A condutividade do material era monitorada durante todas as etapas realizadas.

3.5 SENSORIAMENTO DE UMIDADE

Para avaliar o comportamento das membranas de PS/PPI no sensoriamento de umidade, foi necessário preparar ambientes contendo soluções de sal saturado. Conforme já é bem difundido na literatura, pode-se prever a umidade relativa de um ambiente na presença de soluções de sal saturado (O'BRIEN, 1948; GREENSPAN, 1977; ROCKLAND, 1960). Sendo assim, foram preparadas soluções dos seguintes sais, cuja porcentagem de umidade relativa na temperatura de 25 °C encontra-se em seguida: LiCl (11%); MgCl₂ (33%); Mg(NO₃)₂ (53%); KCl (85%) e K₂SO₄ (97%).

A partir de cada uma destas soluções, uma alíquota de 30 mL foi retirada e adicionada a balões de fundo chato de 125 mL, conforme pode ser visualizado na Figura 22. A fim de garantir que o equilíbrio fosse atingido, foi adicionado uma pequena quantidade do mesmo sal ao fundo de cada balão, estabilizando assim a umidade relativa.

Figura 22 – Balões contendo soluções de sal saturado e valores de umidade relativa



Fonte: O Autor (2020).

Após o preparo destes ambientes, as membranas de PS/PPI foram recortadas nas dimensões de 1,5 cm por 1,5 cm e estas, submetidas novamente ao tratamento de plasma por 5 minutos, a fim aumentarmos a interação com as moléculas de água ao torna-las novamente hidrofílicas. Para realizar os contatos elétricos das membranas, foi necessário adaptar a vedação com o uso de tampas de silicone. Na tampa, foi realizado um furo para passagem dos contatos elétricos e ele foi posteriormente vedado, através do uso de cola de silicone. Desta forma, os contatos elétricos foram feitos na membrana, e, para submetê-la a diferentes umidades relativas, era necessário apenas trocar a tampa do balão.

O sensoriamento foi monitorado através de curvas I-V, e, conseqüentemente, através da resistência do material. Para isto, foi analisado o comportamento quando estabilizado em diferentes umidades relativas (regime permanente), e também a sua variação no tempo durante a transferência de ambientes (regime transitório).

3.6 CARACTERIZAÇÃO

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro IRTracer-100 (Shimadzu, Japão), com varredura na região de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , através da técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr).

As análises de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-2600 (Shimadzu, Japão) com as membranas pelo módulo de reflectância na faixa de 300 nm até 900 nm. Para conversão de reflectância para absorbância, foi utilizado a técnica de Kubelka-Munk no próprio software do equipamento.

Os estudos da molhabilidade de superfície foram realizados através da medição do ângulo de contato formado devido à interação de gotas de água deionizada e a superfície das membranas. Este monitoramento foi realizado através de um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia).

As análises da morfologia das membranas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura MIRA3 (TESCAN, República Tcheca). As amostras foram colocadas em cima de uma fita de carbono dupla face, a qual estava fixada no porta amostra. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de 20

nm de ouro-paládio utilizando a metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra).

Para avaliar as propriedades dielétricas das membranas, foi realizado ensaios de espectroscopia de impedância. Para isto, as membranas foram colocadas em um porta amostra 12962A (Solartron, Reino Unido) com disposição de eletrodos na forma de placas paralelas e distância de 0,110 mm. O mesmo foi conectado a uma interface dielétrica 1296 ligada a um analisador de impedância 1260 (Solartron, Reino Unido). As análises foram realizadas sob uma tensão AC com amplitude de 100 mV e frequência de 1 Hz até 1 MHz.

A condutividade elétrica das membranas foi monitorada a partir do ensaio de curva I-V de 2 pontas com uso de um analisador de parâmetros 2400 SourceMeter (Keithley, EUA). Para isto, o material foi submetido a uma tensão DC de -1 a 1 V em um aumento linear. Com este resultado, a curva I-V foi plotada e ajustada linearmente, e consequentemente, obtida a resistência do mesmo a partir da inclinação da reta.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A obtenção da membrana de poliestireno após o processo de eletrofição pode ser visualizada na Figura 23. Nela, a membrana está depositada sobre o papel alumínio, o que facilita a sua retirada posteriormente, possibilitando a sua utilização posterior. Visualmente, a membrana apresenta-se uniforme, sem a presença de aglomerados.

Figura 23 – Membrana de PS (branco) depositada sobre papel alumínio após o processo de eletrofição

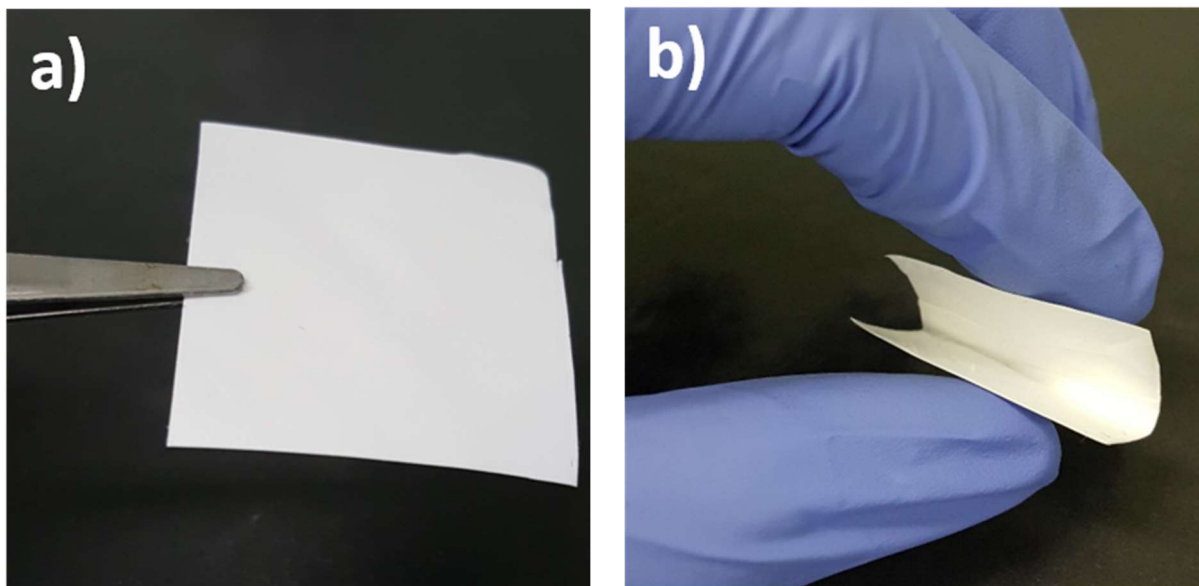


Fonte: O Autor (2020).

Entretanto, a membrana obtida não está pronta para uso. Isto decorre do fato que é difícil retirá-la do papel e suas baixas propriedades mecânicas, pois se desfaz facilmente ao toque. Por isto, é necessário realizar um tratamento térmico na membrana. Este tratamento é responsável por compactar as fibras, o que resulta na melhora das suas propriedades mecânicas e, conseqüentemente, possibilita o seu posterior uso (ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015). Após este tratamento, torna-se possível retirar a membrana, mantendo a sua integridade. Na Figura 24 podemos

observá-la tanto após a sua extração do papel alumínio (a) como também podemos visualizar a sua flexibilidade (b).

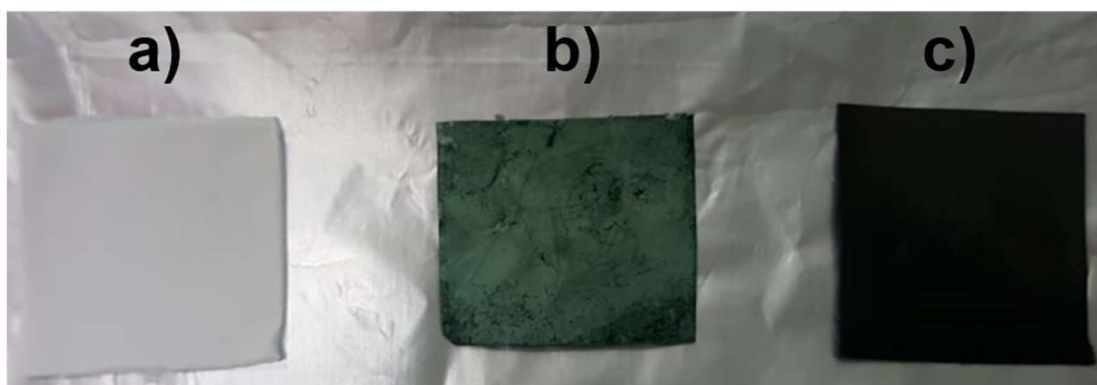
Figura 24 – Membrana de PS-TT retirada do papel alumínio (a). Flexibilidade da membrana (b)



Fonte: O Autor (2020).

O sucesso da polimerização dos monômeros anilina e pirrol e o crescimento do polímero na superfície da membrana ficam claros ao analisarmos visualmente a mudança na coloração do material, conforme pode ser visto na Figura 25. Além disto, em especial, temos um indicativo de que foi obtido o estado condutor da PANI, o estado de sal de esmeraldina, pois a mesma apresenta uma coloração esverdeada. Já em relação ao PPI a cor preta indica apenas o recobrimento da membrana com o polímero. É importante ressaltar que esta é uma análise visual, a qual será confirmada pelas outras técnicas de caracterização a seguir.

Figura 25 – Da esquerda para a direita temos membranas de: PS-TT (a), PS/PANI (b) e PS/PPI (c)

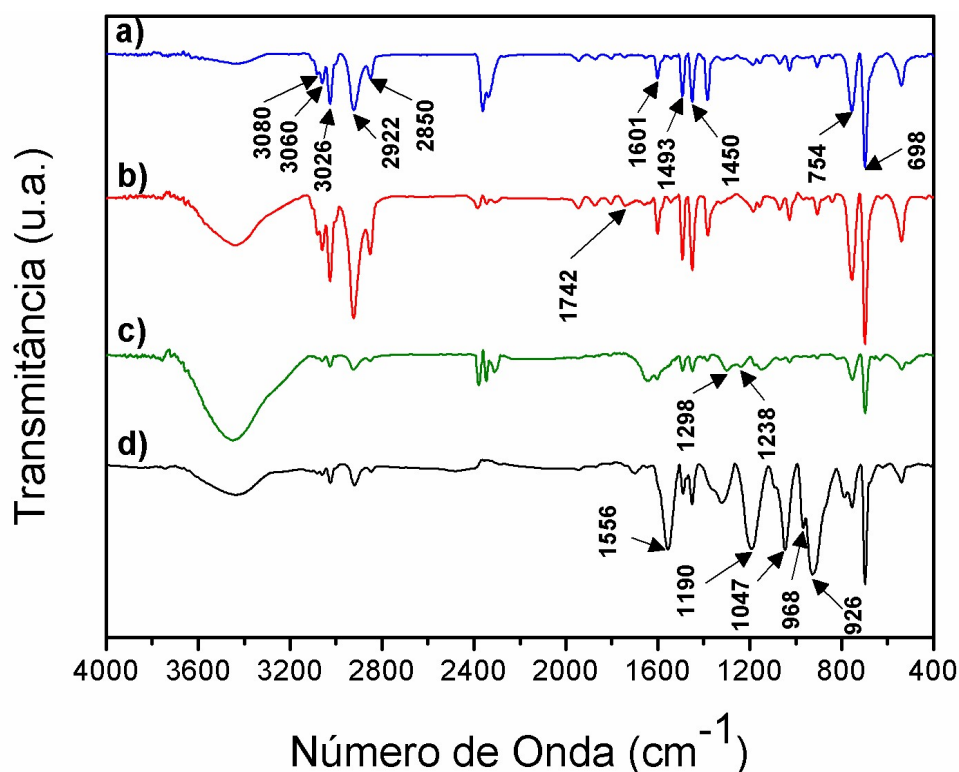


Fonte: O Autor (2020).

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Na Figura 26 podemos visualizar o espectro de absorção no infravermelho das membranas de PS-TT (a), PS-Plasma (b), PS/PANI (c) e PS/PPi (d). Com relação ao espectro das membranas de PS-TT, pode-se observar a presença de bandas de vibração características do poliestireno. Em 3080 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} temos o estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos. O estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 é observado em 2922 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , respectivamente (TIAN, 2012; OLMOS; MARTIN; GONZALEZ-BENITO, 2014). Em 1601 cm^{-1} temos o estiramento das ligações C=C no anel aromático (GORZA et al., 2018). Já as bandas em 1493 cm^{-1} e 1450 cm^{-1} são devidas a deformação angular das ligações C-H. Entretanto, esta última banda também está relacionada a deformação angular das ligações C-H. Por fim, as bandas de vibração em 754 cm^{-1} e 698 cm^{-1} são devido à deformação angular fora do plano das ligações C-H, bandas estas características dos anéis de benzeno monossustituído (CHEN et al., 2001; GORZA et al., 2018; OLMOS; MARTIN; GONZALEZ-BENITO, 2014).

Figura 26 – Espectro de absorção no infravermelho das membranas de PS-TT (a), PS-Plasma (b), PS/PANI (c) e PS/PPi (d)



Fonte: O Autor (2020).

Já em relação à membrana de poliestireno após o tratamento de plasma, além da presença de todas as bandas de vibração características do poliestireno, é possível observar a presença de uma banda em 1742 cm^{-1} . Esta banda está relacionada à vibração de estiramento das ligações C=O, a qual aparece após ativação da superfície pelo plasma (GURUVENKET et al., 2004; MORENT et al., 2008). A presença destes grupos funcionais polares é fundamental para modificar a propriedade superficial da membrana, tornando-a hidrofílica, conforme é corroborado posteriormente pelas medidas de ângulo de contato.

Em relação ao espectro das membranas recobertas com PANI e PPI, podemos observar facilmente a presença de bandas de vibração características do poliestireno. Dentre elas, temos as bandas de 1493 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 754 cm^{-1} e 698 cm^{-1} , por exemplo.

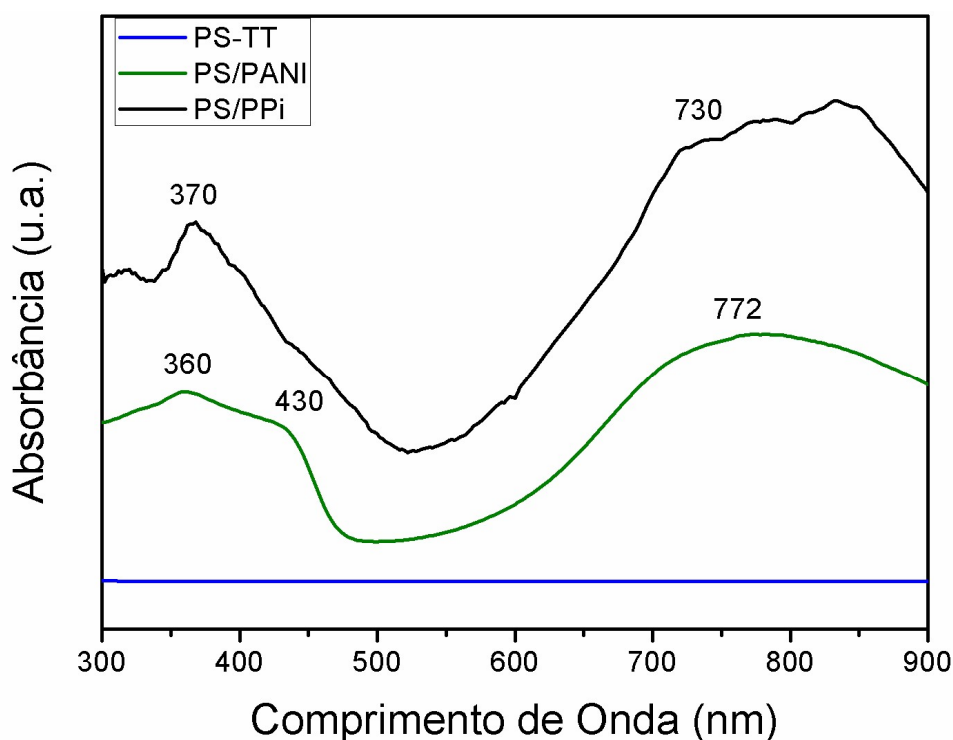
No que diz respeito à membrana de PS/PANI, devido à sobreposição de bandas, não é possível observar o estiramento dos anéis quinóides e benzênicos em 1601 cm^{-1} e 1493 cm^{-1} . A presença destas vibrações dos anéis é responsável por dar um indicativo da formação da polianilina (DE OLIVEIRA et al., 2017; GORZA et al., 2018). Entretanto, é possível identificar bandas características da PANI no seu estado condutor, de sal de esmeraldina, o que por si só é capaz de confirmar a polimerização da anilina. Em 1298 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} temos vibrações de estiramento das ligações C-N das aminas. Estas bandas correspondem à presença de elétrons π deslocalizados induzidos pela protonação da PANI e pela formação das estruturas polarônicas, respectivamente (PAREL; GILLADO; HERRERA, 2018; DE OLIVEIRA et al., 2017; GUMAHAD et al., 2018).

Já no espectro da membrana de PS/PPI, é possível observar a presença de diversas bandas características do polipirrol. Em 1556 cm^{-1} é possível observar o estiramento das ligações C=C e C-C dos anéis do polipirrol (TABACIAROVÁ et al., 2015). Já em 1190 cm^{-1} , temos uma banda de vibração dos anéis do PPI (MINISY et al., 2019; REUNG-U-RAI et al., 2008). Vibrações de deformação angular no plano das ligações C-H e N-H são observadas em 1047 cm^{-1} (MINISY et al., 2019; CÍKOVÁ et al., 2018). Já em relação a bandas de deformação angular fora do plano, as quais são relativas às ligações C-H, podem ser observadas em 968 cm^{-1} e 926 cm^{-1} (ALVES et al., 2013a; SUNILKUMAR et al., 2019b).

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO UV-VIS

O espectro de absorção na região do UV-Vis das membranas de PS-TT e das membranas recobertas com PANI e PPI podem ser observadas na Figura 27. Como pode ser observado, o poliestireno não possui transições eletrônicas na faixa de absorção de 300 nm até 900 nm, visto que não há bandas de absorbância. Esta resposta era esperada e condiz com outros trabalhos da literatura (LI; ZHOU; JIANG, 1991; AZIZ et al., 2013). Desta forma, a presença de bandas de absorção em relação ao espectro tanto da membrana de PS/PANI quanto da membrana de PS/PPI está relacionada apenas aos polímeros condutores.

Figura 27 – Espectro de absorção no UV-Vis das membranas de PS-TT, PS/PANI e PS/PPI



Fonte: O Autor (2020).

Sendo assim, em relação à membrana de PS/PANI, podemos visualizar a presença de três bandas de absorbância. Elas são as bandas de 360 nm, 430 nm e 772 nm, as quais estão relacionadas às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$, das bandas polarônicas e bipolarônica, respectivamente (DENNANY et al., 2011; ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015). A presença destas três bandas de absorbância indica a obtenção da polianilina no seu estado condutor, o estado sal de esmeraldina. Desta forma, comprova-se os resultados obtidos no FTIR, os quais indicavam a obtenção

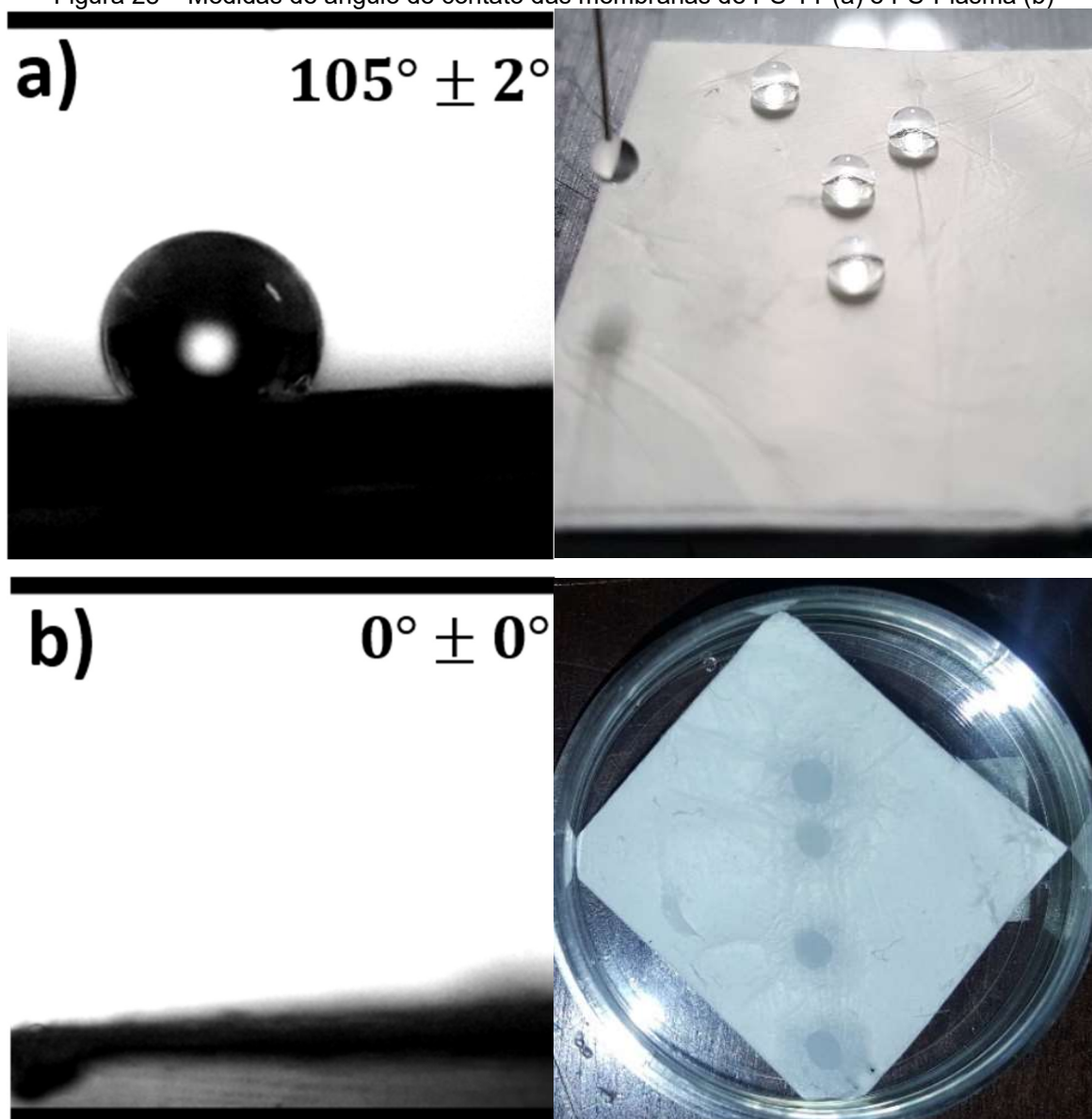
deste estado de oxidação. Já em relação ao PS/PPI, podemos visualizar a presença do polipirrol devido as bandas de 370 cm, a qual corresponde a transição eletrônica $\pi-\pi^*$, e da banda larga a partir de 730 cm, relativa a transições bipolarônicas (ARJOMANDI et al., 2011; JOULAZADEH; NAVARCHIAN, 2015; TIWARI; ATRI; SHARMA, 2015). Logo, a presença desta banda caracteriza a obtenção do polipirrol no seu estado condutor, visto que conseguimos distinguir a presença dos bipólarons, os quais são os responsáveis por realizar o transporte de cargas.

4.3 ÂNGULO DE CONTATO

As análises de ângulo de contato foram realizadas a partir de 5 medidas diferentes com o intuito de monitorar o grau de molhabilidade da superfície das membranas. A mudança no comportamento superficial destes materiais, de hidrofóbico para hidrofílico, é uma etapa essencial no recobrimento das membranas com os polímeros condutores. O caráter hidrofílico induz a uma adesão do monômero utilizado na sua superfície externa. E este, ao ser submetido ao processo de polimerização, cresce externamente as fibras, recobrando-a com outro polímero (ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015).

Na Figura 28 temos as medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b). A membrana de PS-TT possui caráter hidrofóbico, representado pelo seu ângulo de contato de $105^\circ \pm 2^\circ$. Este resultado era esperado, visto que o próprio PS é um material hidrofóbico (ELLISON; ZISMAN, 1954; KANG et al., 2008). Já em relação ao PS-Plasma, o tratamento de plasma de ar é responsável por introduzir grupos funcionais polares na superfície das fibras, conforme foi verificado no ensaio de FTIR. É devido à polaridade destes grupos que o ângulo de contato reduz até o valor de $0^\circ \pm 0^\circ$, característico de uma superfície totalmente hidrofílica (GURUVENKET et al., 2004; ZHANG; DOUGAL; YEGANEH, 2000). As imagens fotográficas mostram o processo de adsorção da água pela membrana de PS-Plasma e a deposição das gotas de água deionizada na superfície do PS-TT.

Figura 28 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b)



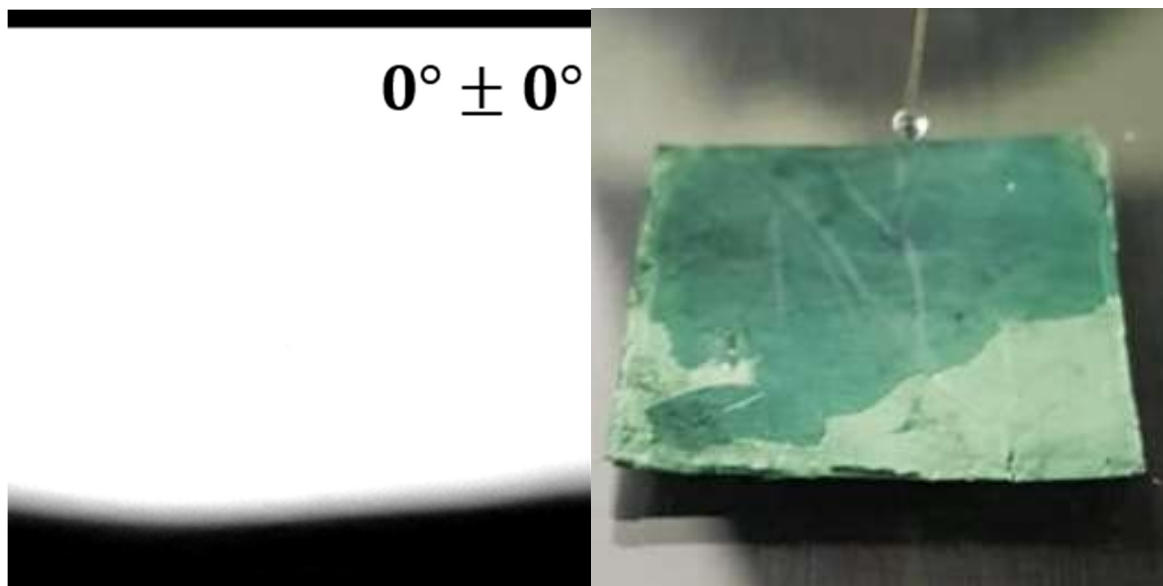
Fonte: O Autor (2020).

*Em destaque, ao lado, imagens fotográficas das membranas após realização das medidas.

Após o processo de polimerização e obtenção das membranas de PS/PANI e PS/PPI, foi avaliado o comportamento superficial das mesmas, conforme pode ser observado na Figura 29 e Figura 30, respectivamente. Isto é, avaliou-se a manutenção ou não do caráter hidrofílico ou se torna hidrofóbico. Em relação às membranas de PS/PANI, foi verificado que o caráter hidrofílico do material era mantido, visto que o ângulo de contato observado foi $0^\circ \pm 0^\circ$. Este resultado é justificado pelo fato de que a própria PANI, no estado sal de esmeraldina, o seu estado condutor, apresenta um caráter hidrofílico (SHISHKANOVA et al., 2005; AYAD; TORAD, 2009). Já em relação às membranas de PS/PPI, foi observado uma

mudança na sua hidrofobicidade, representado pela medida de ângulo de contato de $105^\circ \pm 3^\circ$. Este resultado era esperado, visto que o polipirrol é um polímero que possui natureza hidrofóbica. Portanto, a sua adesão a superfície da membrana de PS resultaria no aumento da hidrofobicidade da mesma (TALEBI; LABBAF; KARIMZADE, 2020; AZIOUNE et al., 2002).

Figura 29 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS/PANI

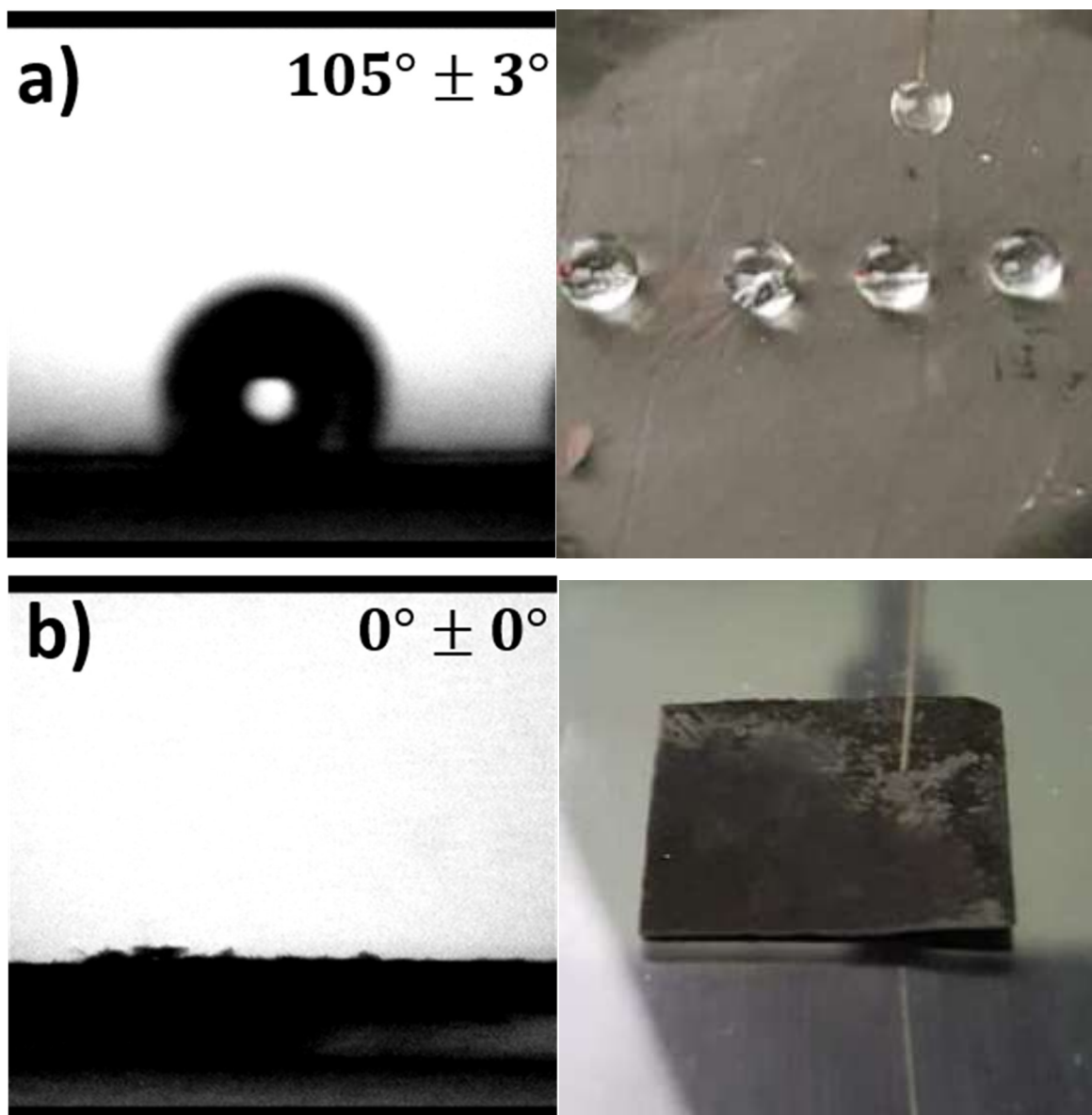


Fonte: O Autor (2020).

*Em destaque, ao lado, imagem fotográfica da membrana após realização das medidas.

A fim de aumentar a interação da membrana de PS/PPi com compostos polares, a membrana foi submetida novamente ao processo de tratamento por plasma. Conforme pode ser observado na Figura 30 (b), a membrana voltou a ter um caráter hidrofílico, novamente representado pelo ângulo de contato $0^\circ \pm 0^\circ$. Este resultado nos diz que, mesmo após a membrana já ter sofrido um tratamento de plasma, com posterior incorporação de outro material, a mesma pode ser submetida a um tratamento sucessivo, recuperando a propriedade superficial de hidrofilicidade.

Figura 30 – Medidas de ângulo de contato das membranas de PS/PPI sem o plasma (a) e PS/PPI após o plasma (b)



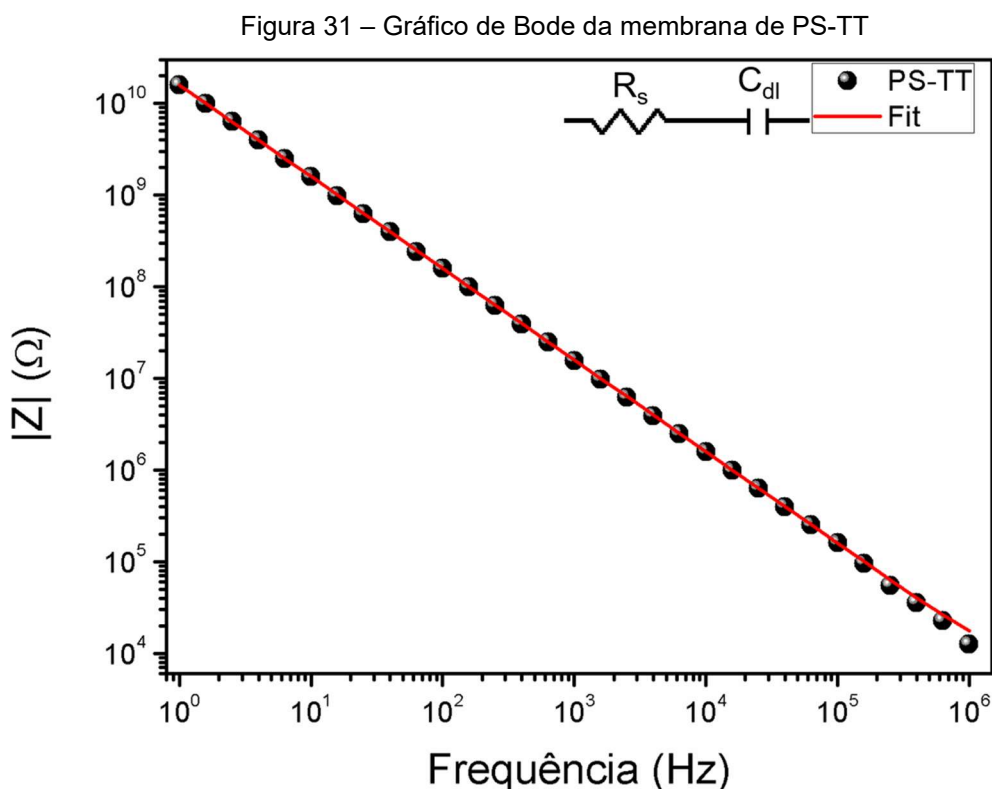
Fonte: O Autor (2020).

* Em destaque, ao lado, imagens fotográficas das membranas após realização das medidas.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A fim de confirmar a obtenção do polipirrol nas membranas de PS/PPI no seu estado condutor e avaliar as mudanças no comportamento dielétrico da membrana de poliestireno após a incorporação desse polímero a mesma, foi realizado o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. Na Figura 31 temos o gráfico de Bode (frequência vs impedância total) da membrana de PS-TT. O poliestireno, por si só, é considerado um material isolante (HARDY et al., 2013). Este resultado é

confirmado a partir do momento em que descobrimos que a curva que melhor se ajusta aos dados é a curva de um circuito R-C em série, circuito característico de materiais isolantes, visto que os dados obtidos se dispõem em uma forma linear (BOUBOUR; LENNOX, 2000). Os elementos deste circuito são uma resistência de contato (R_s) e capacitância de dupla camada (C_{dl}). Como ambos não expressam a capacidade do material de transportar cargas, o PS acaba por ser um isolante.

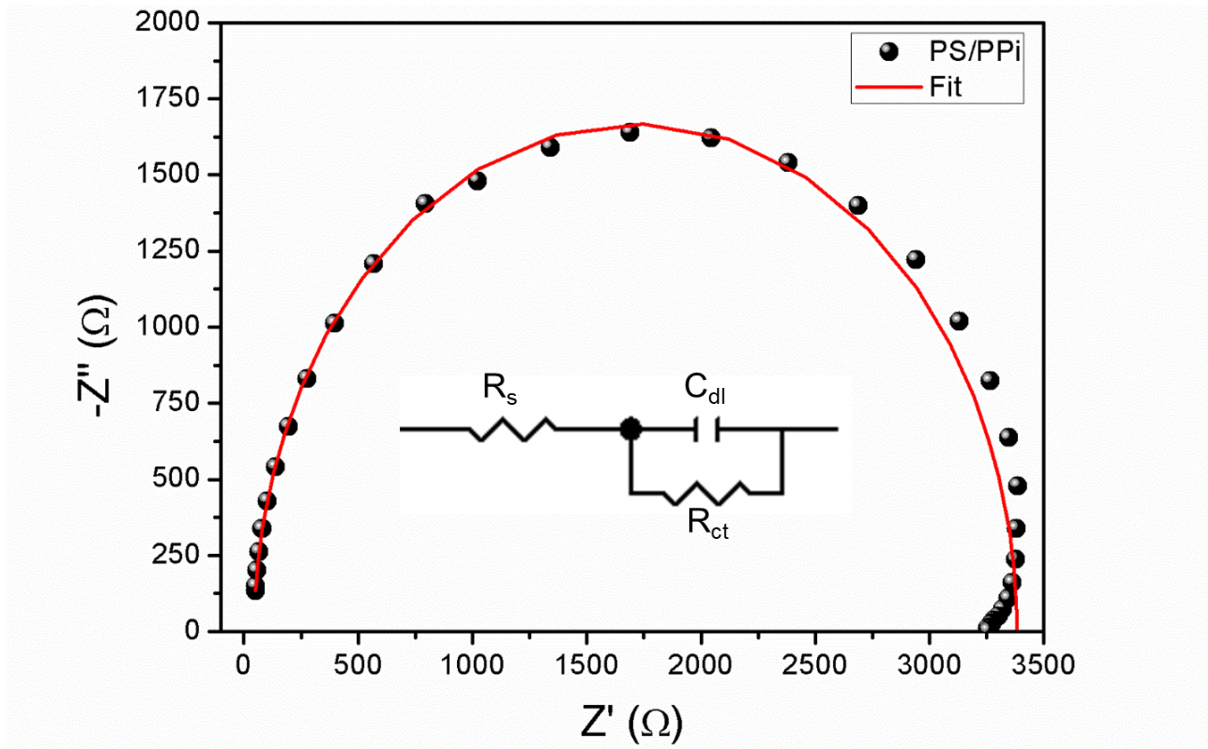


Fonte: O Autor (2020).

Com relação às membranas de PS/PPi, podemos observar na Figura 32 o resultado do ensaio de EIE através do gráfico de Nyquist. Diferentemente do caso do PS-TT, ao observarmos o gráfico do PS/PPi, fica claro um formato de semicírculo da nossa resposta. Esta forma é caracterizada pelo circuito elétrico de Randles (LVOVICH, 2012), um circuito R-R|C bastante utilizado na modelagem de processos eletroquímicos, como soluções iônicas e materiais sólidos, conforme pode ser observado na própria Figura 32. O surgimento de uma resistência em paralelo com o capacitor de dupla camada C_{dl} está relacionado diretamente à capacidade de movimento dos portadores de carga entre o eletrodo e o material. Portanto, o surgimento desta resistência, a qual é denominada resistência de transporte de

cargas (R_{ct}), demonstra a capacidade da membrana de PS/PPI em conduzir cargas elétricas, independentemente do tipo de mecanismo envolvido (LVOVICH, 2012). Portanto, a partir deste resultado, podemos confirmar a dopagem do polipirrol, e, consequentemente, a obtenção do polipirrol no seu estado condutor, visto que o valor da resistência de transporte de carga obtido foi $R_{ct} = 3286 \pm 17 \, \Omega$.

Figura 32 – Gráfico de Nyquist da membrana de PS/PPI



Fonte: O Autor (2020).

De fato, pode-se demonstrar matematicamente que o circuito R-C dos materiais isolantes consiste em um caso particular do circuito de Randles. Seja w a frequência angular, a impedância do circuito R-C é uma função de duas variáveis expressa na Equação 10. Já a função que expressa a impedância do circuito de Randles é uma função de três variáveis, conforme pode ser visualizada na Equação 11.

$$Z_{\text{Isolante}} = f(R_s, C_{dl}) = R_s - \frac{j}{wC_{dl}} \quad (10)$$

$$Z_{Randles} = g(R_s, R_{ct}, C_{dl}) = \left(R_s + \frac{R_{ct}}{1 + (R_{ct}wC_{dl})^2} \right) - \left(\frac{R_{ct}^2 w C_{dl}}{1 + (R_{ct}wC_{dl})^2} \right) j \quad (11)$$

Ao tomarmos o limite da função $Z_{Randles}$ quando a resistência de transporte de carga R_{ct} tender ao infinito, o que caracterizaria um material isolante, obteremos a impedância $Z_{isolante}$, relação esta a qual está representada na Equação 12. O elevado valor da resistência R_{ct} implica em uma elevada dificuldade da membrana de PS-TT em conduzir cargas elétricas. Sendo assim, é por isto que ele é considerado um material isolante.

$$\lim_{R_{ct} \rightarrow \infty} Z_{Randles} = Z_{isolante} \quad (12)$$

Por fim, os valores de cada um dos elementos dos circuitos elétricos utilizados nos ajustes das curvas das membranas de PS-TT e PS/PPi podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores dos elementos dos circuitos elétricos utilizados no ajuste

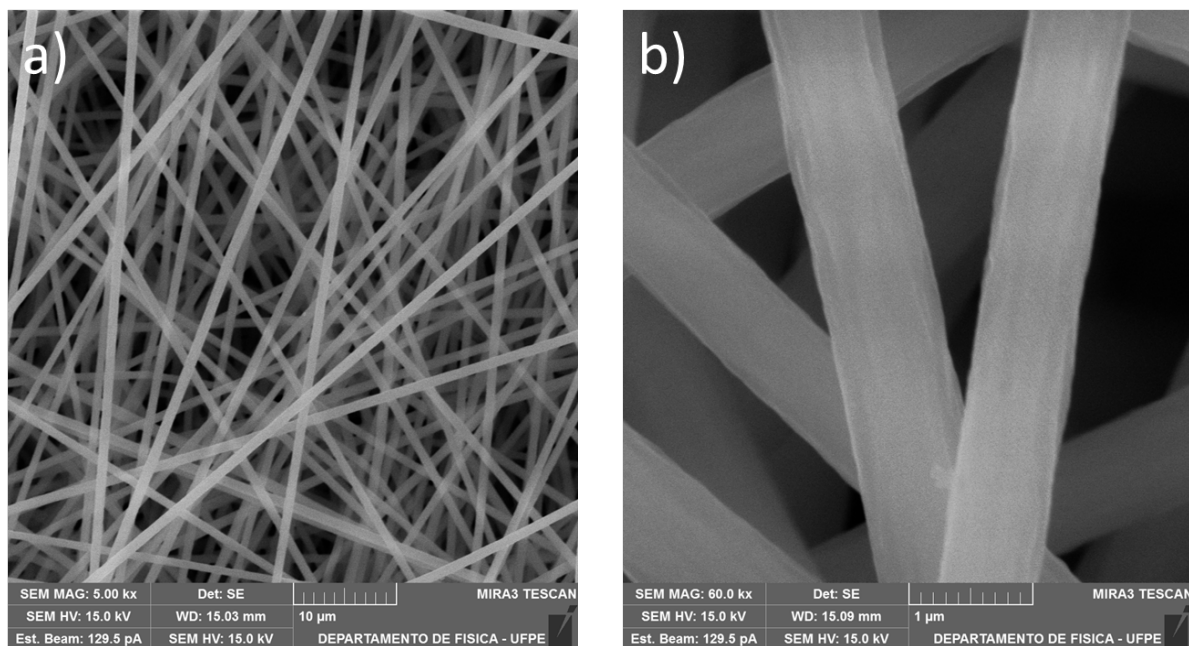
Material	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (F)
PS-TT	7753 ± 703	∞	$(1,04 \pm 0,01)E-11$
PS/PPi	45 ± 2	3286 ± 17	$(1,174 \pm 0,008)E-9$

Fonte: O Autor (2020).

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

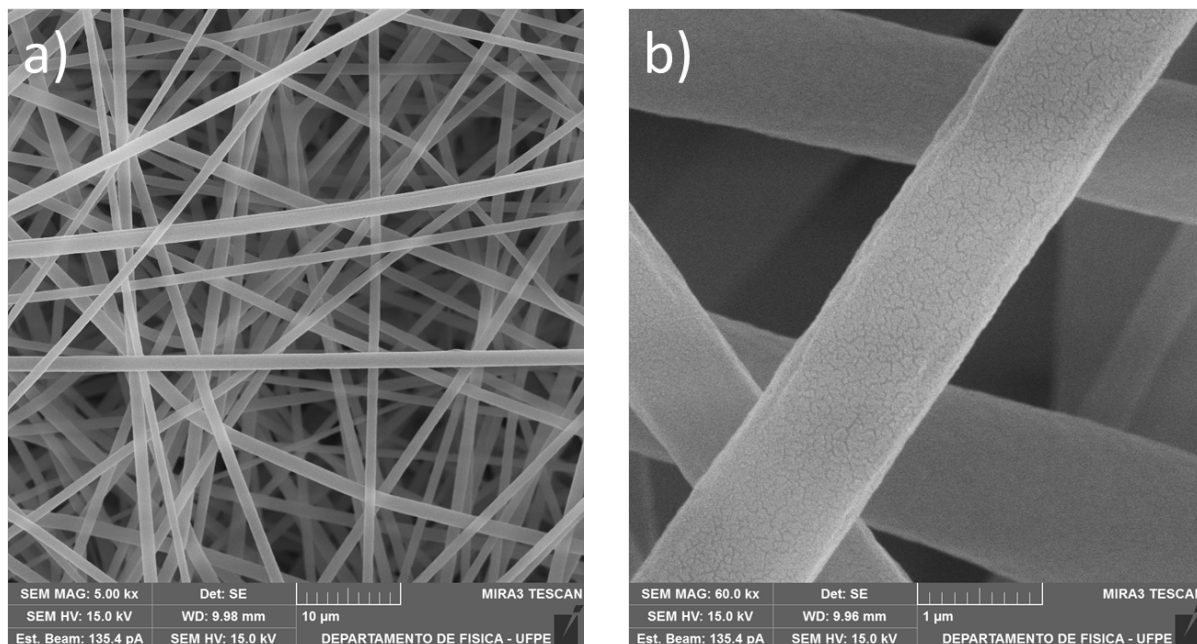
As imagens das membranas de PS-TT e PS-Plasma obtidas por MEV podem ser observadas nas Figura 33 e Figura 34, respectivamente. Conforme pode ser observado, não é verificado a presença de defeitos superficiais, como *beads* e rompimento das fibras ao longo do seu comprimento. Além disto, é possível observar que ambas não apresentam um direcionamento preferencial das fibras. Este fato decorre do tipo de coletor utilizado durante o processo de eletrofiação. Ao utilizarmos um coletor de placa plana, as fibras são depositadas aleatoriamente sobre esta placa (PERSANO et al., 2013; RAMAKRISHNA, 2005). Por fim, foi observado que, após o tratamento de plasma, a superfície das membranas se apresenta mais rugosas, fato que deve decorrer da alteração química da estrutura do poliestireno na superfície das fibras.

Figura 33 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS-TT com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)



Fonte: O Autor (2020).

Figura 34 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS-Plasma com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)



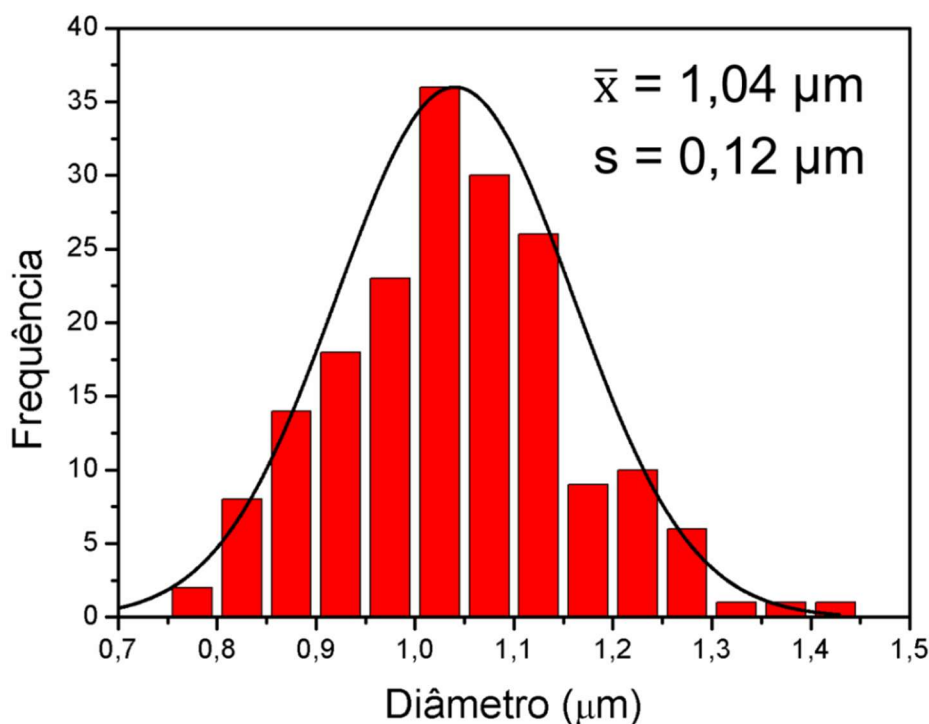
Fonte: O Autor (2020).

Além das propriedades já discutidas, verifica-se visualmente que as fibras obtidas pelo processo de eletrofiação possuem uma distribuição de diâmetro

homogênea. A fim de confirmar este fato e estudar o comportamento desta distribuição, realizou-se um estudo estatístico. Para isto, através do uso do *software* ImageJ (versão 1,48), foram coletadas 185 medidas de diâmetro de diferentes fibras obtidas de diferentes imagens e também de diferentes processos de eletrofiação (ZIABARI; MOTTAGHITALAB; HAGHI, 2009). A partir destes dados, foram calculados o valor médio ($\bar{x}$) desta distribuição e o seu desvio padrão amostral (s). Desta forma, foram obtidos os valores $\bar{x} = 1,04 \mu\text{m}$ e $s = 0,12 \mu\text{m}$.

Além de realizar estes cálculos estatísticos, foram plotados o histograma e a curva normal referente a estes dados, como pode ser visualizado na Figura 35. A fim de avaliar se o comportamento das amostras corresponde a uma distribuição normal, foram realizados ambos os testes de Kolmogorov-Smirnov e Shapiro-Wilk (BELFIORE, 2015). Para isto, foi assumido que a hipótese nula ao nível de significância de 0,05 significa que a nossa amostra advém de uma distribuição normal. Continuando a análise, ao calcularmos o p-valor para ambos os testes, foram obtidos os valores de 0,146588 e 0,108321, respectivamente. Desta forma, estes valores de p-valor obtidos implicam na aceitação da hipótese nula. Consequentemente, constatamos que a nossa amostra corresponde a uma distribuição, validando então a curva normal que sobrepõe o histograma da Figura 35.

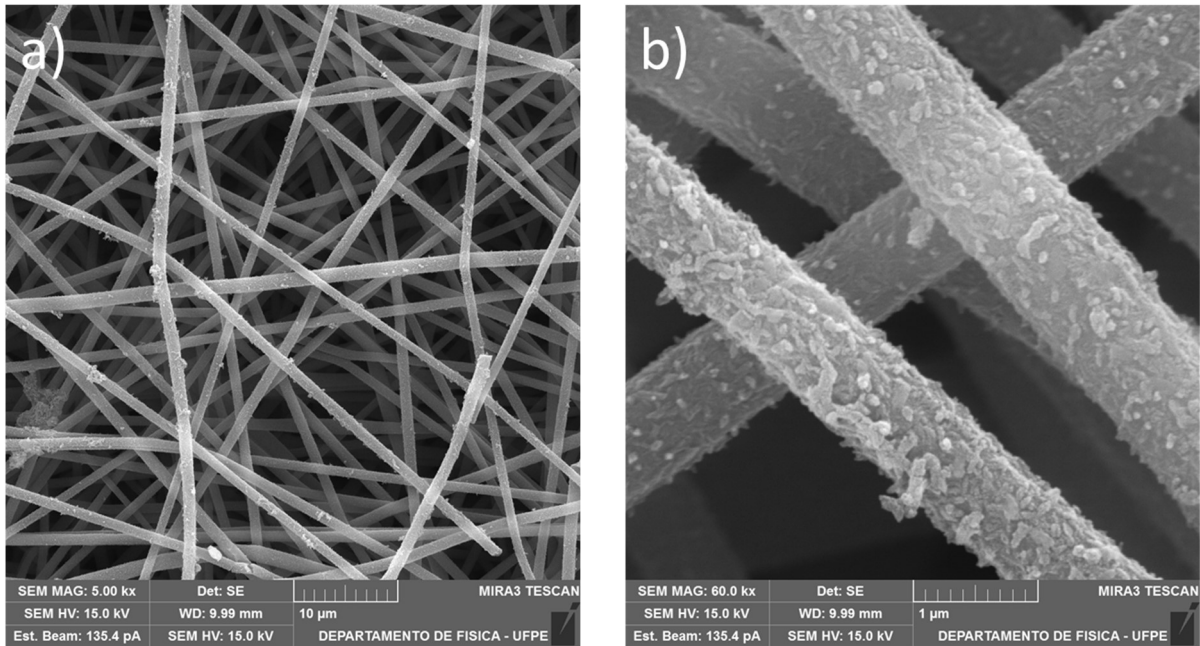
Figura 35 – Histograma e curva normal da distribuição do diâmetro das membranas de PS-TT



Fonte: O Autor (2020).

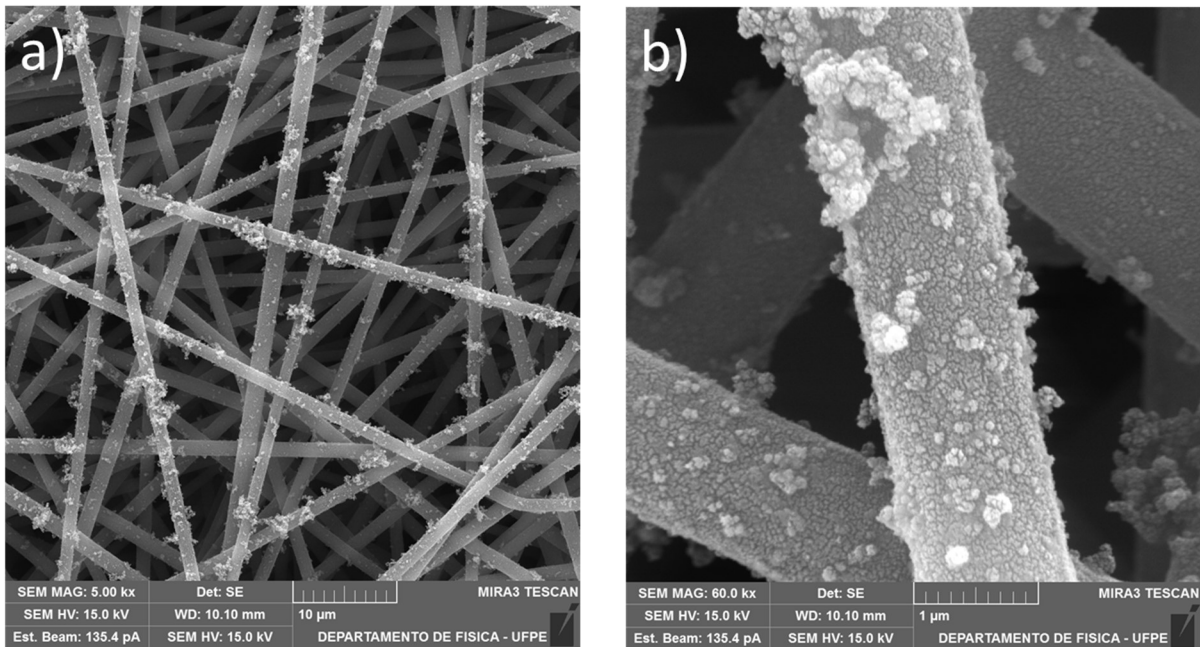
Já nas Figura 36 e Figura 37 podemos visualizar o resultado do recobrimento das fibras de PS com polianilina e polipirrol, respectivamente. Conforme pode ser observado na micrografia das membranas de PS/PANI, foi obtido um recobrimento uniforme com a polianilina. Já em relação às membranas de PS/PPI, também foi possível recobrir toda a fibra com o polipirrol. Entretanto, este recobrimento ocorreu de forma não homogênea, conforme pode ser observado pela presença de alguns pontos de aglomeração.

Figura 36 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS/PANI com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)



Fonte: O Autor (2020).

Figura 37 – Micrografia obtida por MEV das membranas de PS/PPi com aumento de 5000 vezes (a) e 60000 vezes (b)



Fonte: O Autor (2020).

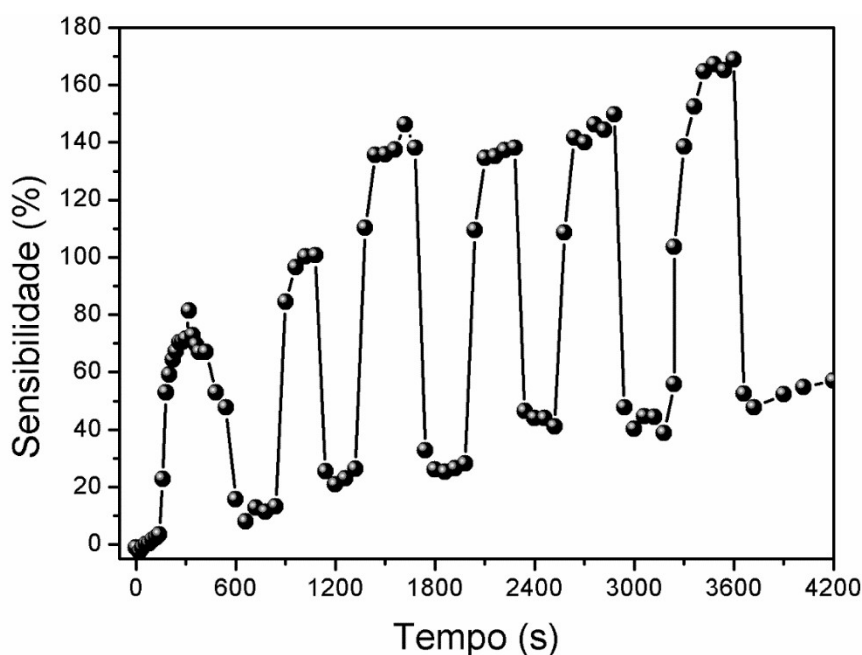
4.6 SENSORIAMENTO DE COVS

O sensoriamento dos COVs foi realizado para ambas as membranas de PS/PANI e PS/PPi logo após o processo de polimerização. Em relação a membrana de PS/PPi, o seu comportamento elétrico foi avaliado apenas para a membrana cuja superfície é hidrofóbica. Os voláteis escolhidos para esta análise foram a acetona, exposto para ambas as membranas de polipirrol e polianilina, e clorofórmio, exposto apenas para a membrana de PS/PANI. Ambos os voláteis são compostos com grandes impactos tanto no meio ambiente quanto na saúde dos seres humanos. Entretanto, apesar destes grandes impactos, a maior parte dos trabalhos da literatura nesta área de sensoriamento recaem em sensores de amônia e de álcoois. Logo, esta é uma área que apresenta grandes oportunidades de desenvolvimento. Para todos os resultados a seguir, a sensibilidade será calculada conforme a Equação 13, em que R_x é a resistência para cada tempo e R_0 a resistência inicial.

$$S = \frac{R_x - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (13)$$

O comportamento da membrana de PS/PANI frente à exposição de acetona pode ser observado na Figura 38. Conforme pode ser observado no gráfico, verifica-se a presença de dois comportamentos: a desdopagem da polianilina ao longo da exposição e também uma elevada sensibilidade da resposta da membrana. A acetona é considerada um gás redutor, isto é, que doa elétrons. Desta forma, as moléculas de acetona interagem com as regiões dopadas da cadeia polimérica. Isto é, com os pólarons e bipólarons. Com isto, sítios são neutralizados e a resistência do material aumenta (HICKS; KILLARD, 2014; KONWER et al., 2017). Entretanto, após a membrana ser exposta ao ar ambiente, a resistência não retorna ao estado inicial. Isto decorre de dois possíveis resultados: não ocorreu uma total dessorção das moléculas de acetona ou alguns segmentos da cadeia polimérica mudaram de estado de oxidação, transformando-se em base esmeraldina.

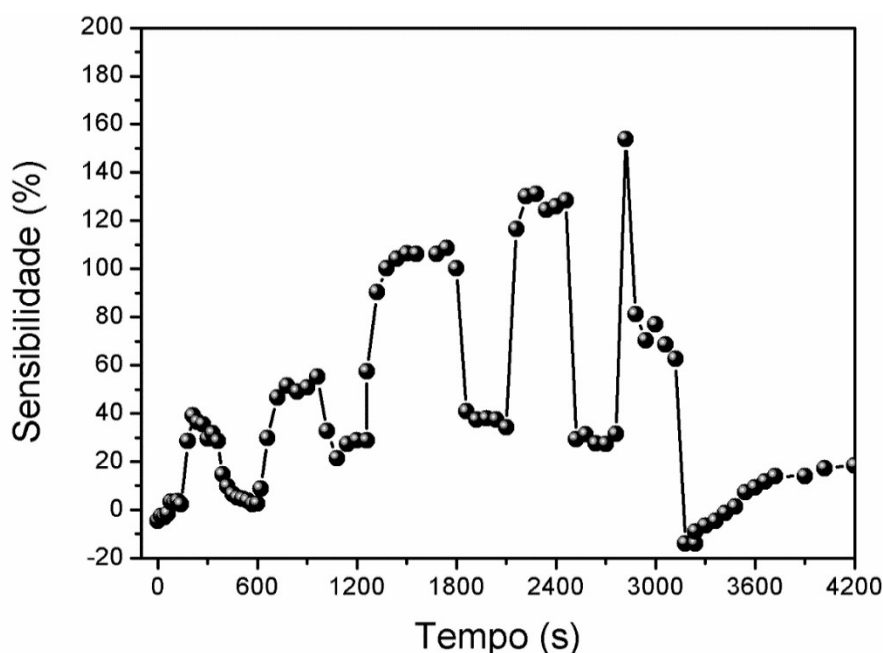
Figura 38 – Resposta transiente do PS/PANI frente à exposição de acetona



Fonte: O Autor (2020).

A resposta da membrana de PS/PANI para a exposição de clorofórmio pode ser visualizada na Figura 39. Novamente, da mesma forma que observamos na Figura 38, visualizamos uma desdopagem da PANI e uma boa sensibilidade para clorofórmio. O clorofórmio é um gás redutor com propriedades de ácido fraco. Devido a esta propriedade, o seu comportamento é semelhante a acetona. Sendo assim, o clorofórmio interage com os sítios dopados NH do polímero, neutralizando-os (SHARKA et al., 2002; LEKHA et al., 2010; KONWER et al., 2017). Como estes defeitos são os portadores de carga da PANI, isto é, os elementos responsáveis pela condutividade do polímero, há uma diminuição na condutividade do material, com consequente aumento da resistência. Já em relação as possíveis causas para a resistência não retornar ao estágio inicial são as mesmas do caso anterior: a não ocorrência de uma dessorção total e/ou uma mudança no estado de oxidação.

Figura 39 – Resposta transiente do PS/PANI frente à exposição de clorofórmio



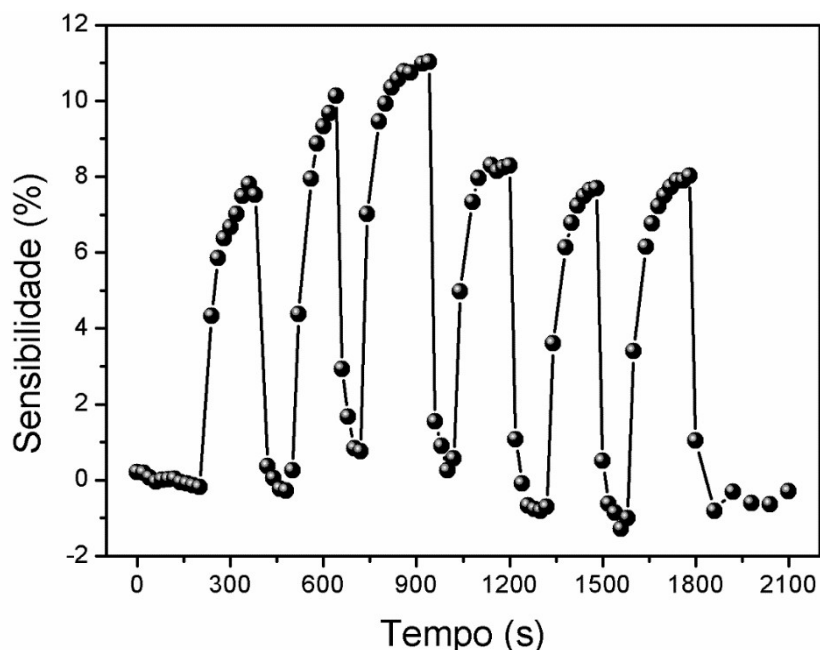
Fonte: O Autor (2020).

Entretanto, apesar da resposta da polianilina ao recobrir uma membrana obtida por eletrofiação ser interessante, a membrana PS/PANI não é um bom material para utilizar no sensoriamento deste volátil. Este fato pode ser visualizado a partir de ~ 2700 s, no qual o material apresentou um comportamento anômalo, interrompendo-se a exposição ao volátil logo em seguida. Isto decorre do clorofórmio ser um solvente do poliestireno. Ao longo da exposição, a membrana reduziu de tamanho, sendo visualizada uma redução clara apenas após 2700 s. Apesar das imagens de MEV mostrarem um recobrimento uniforme das fibras de poliestireno com a polianilina, as moléculas de clorofórmio interagiram com o PS, dissolvendo-o. Sendo assim, para realizar o sensoriamento deste volátil, deve-se modificar o polímero que passará pelo processo de eletrofiação, sendo utilizado consequentemente como substrato. Foi devido a este fato que a resposta elétrica apenas da membrana de PS/PANI foi avaliada, visto que a membrana de PS/PPI também apresenta o mesmo comportamento de dissolução do poliestireno.

Em relação as membranas de PS/PPI, a sua resposta frente a exposição de acetona pode ser visualizada na Figura 40. À medida em que expomos o polipirrol a vapores de acetona, a condutividade do material diminui. Isto decorre de uma interação entre acetona e o polipirrol, pois há a formação de ligações de hidrogênio entre o grupo carbonila da acetona e os grupos amins do polipirrol. Desta forma,

estas ligações dificultam a passagem dos elétrons pela cadeia polimérica, e, consequentemente, aumentam a sua resistência (LI et al., 2013; HAMILTON; HEPHER; SOMMERVILLE, 2005; BAGCHI; ACHLA; MONDAL, 2017).

Figura 40 – Resposta transiente do PS/PPI frente à exposição de acetona



Fonte: O Autor (2020).

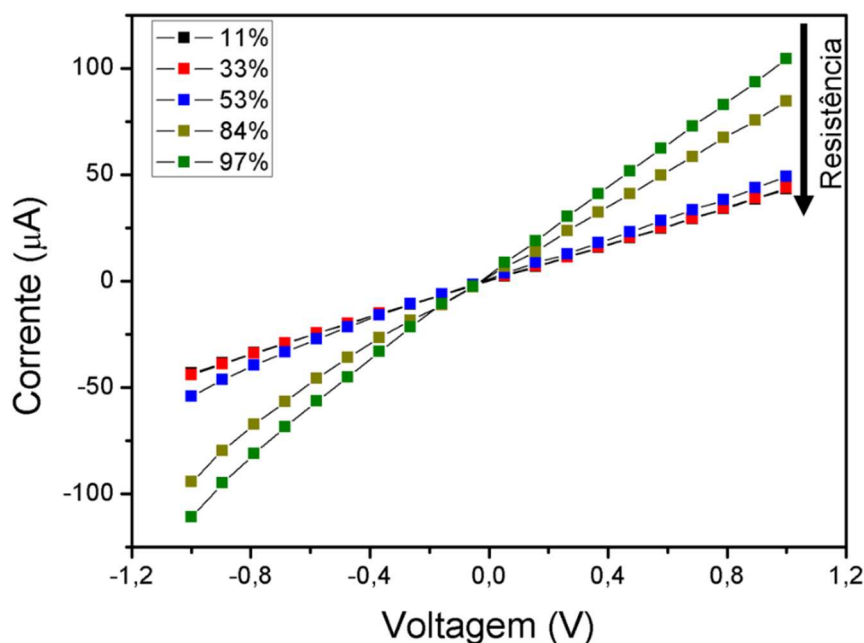
Ao compararmos este resultado com a resposta das membranas recobertas com polianilina, temos um resultado completamente diferente. Eles se distinguem devido a duas propriedades da resposta do PS/PPI: baixa sensibilidade e estabilidade da resposta. A estabilidade da resposta é visualizada pois, após expormos a membrana ao ar, a sua condutividade retorna aos níveis iniciais. Este resultado implica em dizer que não houve mudança na dopagem do polipirrol e que houve uma dessorção completa da acetona. Um possível motivo para esta completa dessorção é o mesmo que ocasionou na baixa sensibilidade da membrana, visto que as imagens de MEV comprovaram um recobrimento total das fibras de poliestireno: as propriedades superficiais da membrana. Como a membrana de PS/PPI analisadas são hidrofóbicas e a acetona é um composto polar, a incompatibilidade da polaridade de ambos dificulta a adsorção superfície da membrana. Sendo assim, há uma menor interação entre acetona e polipirrol e, consequentemente, uma menor resposta é registrada.

4.7 SENSORIAMENTO DE UMIDADE

O estudo da resposta das membranas de PS/PPI como sensor resistivo de umidade foi realizado inicialmente com as membranas hidrofílicas. Estas foram obtidas a partir de um segundo tratamento por plasma. Esta escolha decorreu do fato de que se esperava um aumento na sensibilidade à medida que o material se tornava mais hidrofílico, conforme foi confirmado posteriormente e explicado pelo mecanismo de ação.

Desta forma, as membranas foram submetidas a cada um dos balões com diferentes soluções de sal saturado, e sua condutividade monitorada através de curva I-V, conforme pode ser visualizado na Figura 41. Estas foram as medidas finais realizadas após um tempo de exposição de 5 minutos, tempo suficiente para que houvesse uma estabilização na resposta.

Figura 41 – Curva I-V da membrana de PS/PPI sob diferentes condições de umidade relativa

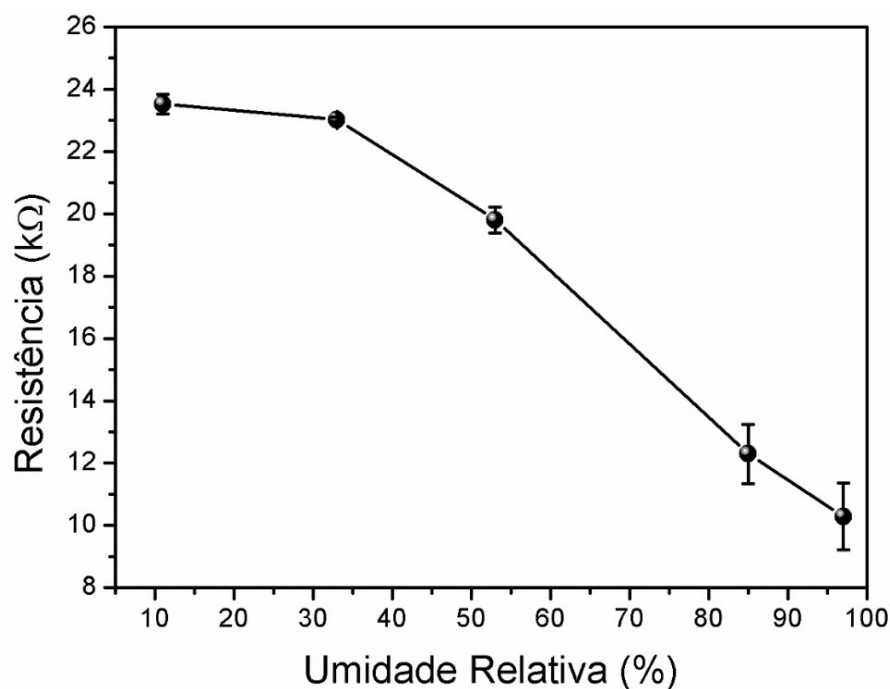


Fonte: O Autor (2020).

Como pode ser observado na Figura 41, todas as curvas apresentam linearidade. Esta característica é confirmada ao realizarmos o fit linear de cada uma das curvas, pois o menor valor do coeficiente de determinação R^2 é 0,995, o que configura um excelente ajuste linear dos dados. Além disto, esta linearidade da resposta caracteriza o PS/PPI como um material ôhmico. Desta forma, calculamos a resistência elétrica das membranas para cada uma das umidades relativas a partir do inverso da inclinação da reta dada pelo fit linear. Como cada curva está

relacionada a uma determinada umidade e resistência elétrica, podemos obter um gráfico resistência vs umidade relativa, como pode ser observado na Figura 42.

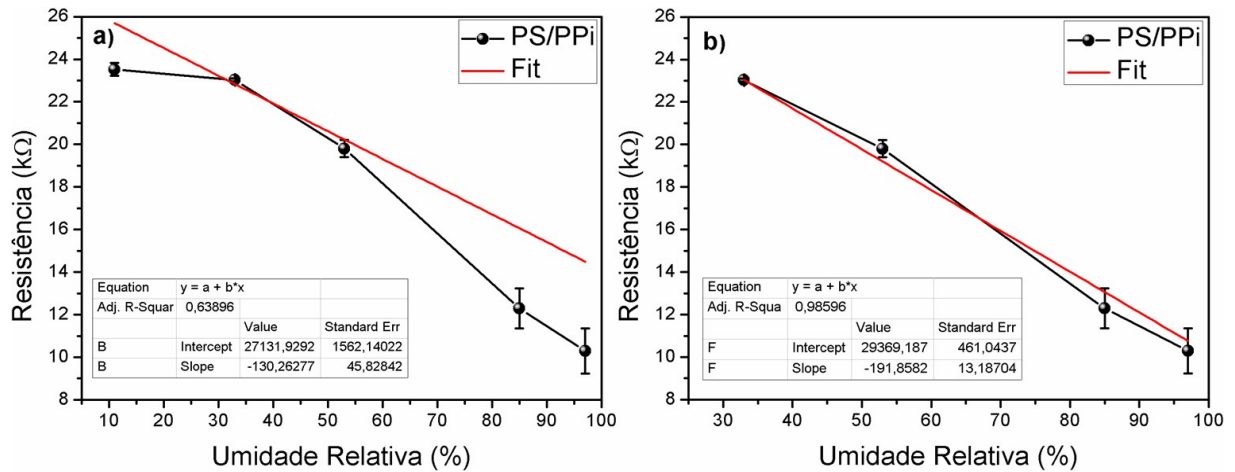
Figura 42 – Resistência elétrica da membrana de PS/PPI sob diferentes condições de umidade relativa



Fonte: O Autor (2020).

Um dos parâmetros estudados no comportamento de materiais sensores é a linearidade da resposta. A fim de estudar se o material apresenta este comportamento, foi realizado um fit linear aos dados apresentados na Figura 42. Conforme pode ser visualizado na Figura 43 (a), a curva de resposta não é linear. Este resultado, o qual era esperado, é confirmado através do valor de R^2 igual a 0,63896. Entretanto, a partir do momento que eliminamos o ponto relativo ao LiCl (11%), os dados apresentam linearidade, verificado pelo valor de R^2 igual a 0,98596, conforme pode ser visualizado na Figura 43 (b). Portanto, o sensor possui resposta linear na faixa de 33%-97% de umidade relativa. Além disto, podemos relacionar a resistência elétrica da membrana com a umidade relativa a partir da Equação 14.

Figura 43 – Estudo da linearidade da resposta considerando a faixa de 11%-97% (a) e 33%-97% (b)



Fonte: O Autor (2020).

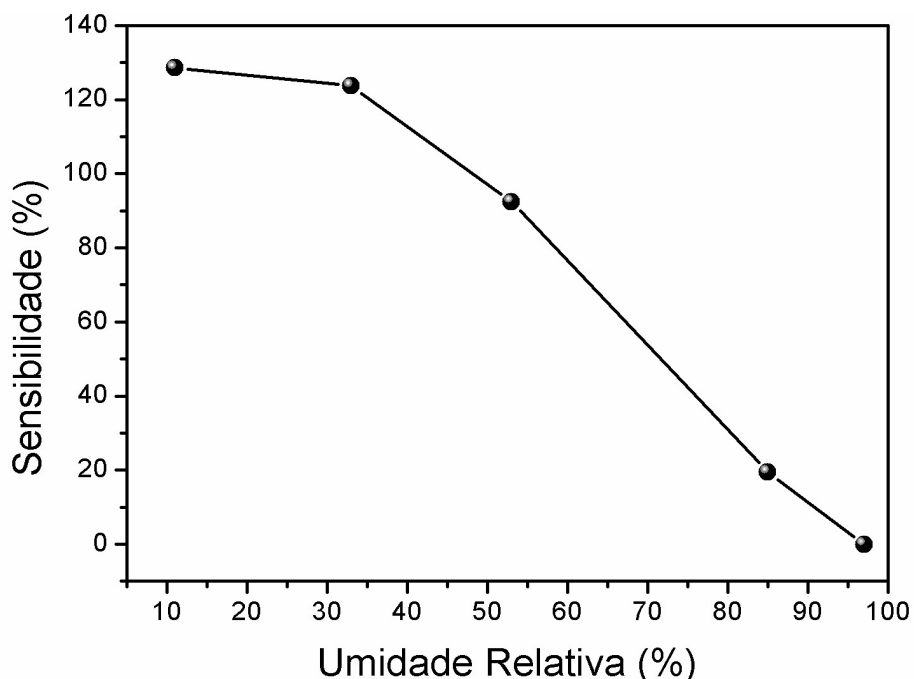
$$R_{RH} = -191,8582 \cdot RH + 29369,187 \quad (14)$$

Por fim, outro parâmetro importante obtido a partir da curva de resposta resistência x umidade relativa para os sensores é a sua sensibilidade. Esta medida corresponde à variação na propriedade estudada em relação ao seu menor valor obtido. Este parâmetro é obtido para cada medida através da Equação 15, sendo R_{RH} a resistência em determinada umidade relativa e R_0 a menor resistência obtida.

$$S_{RH} = \frac{R_{RH} - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (15)$$

Com isto, obtemos um novo gráfico: sensibilidade x umidade relativa, conforme pode ser visualizado na Figura 44. Verifica-se uma sensibilidade máxima de 128%, em relação à umidade de 11%. Contudo, ao analisarmos apenas a faixa linear do sensor, o mesmo apresenta uma sensibilidade de 123%. Apesar da pequena variação na sensibilidade da membrana em regiões de baixa umidade relativa, o resultado obtido confirma o grande potencial deste material no sensoriamento de umidade.

Figura 44 – Curva de sensibilidade x umidade relativa

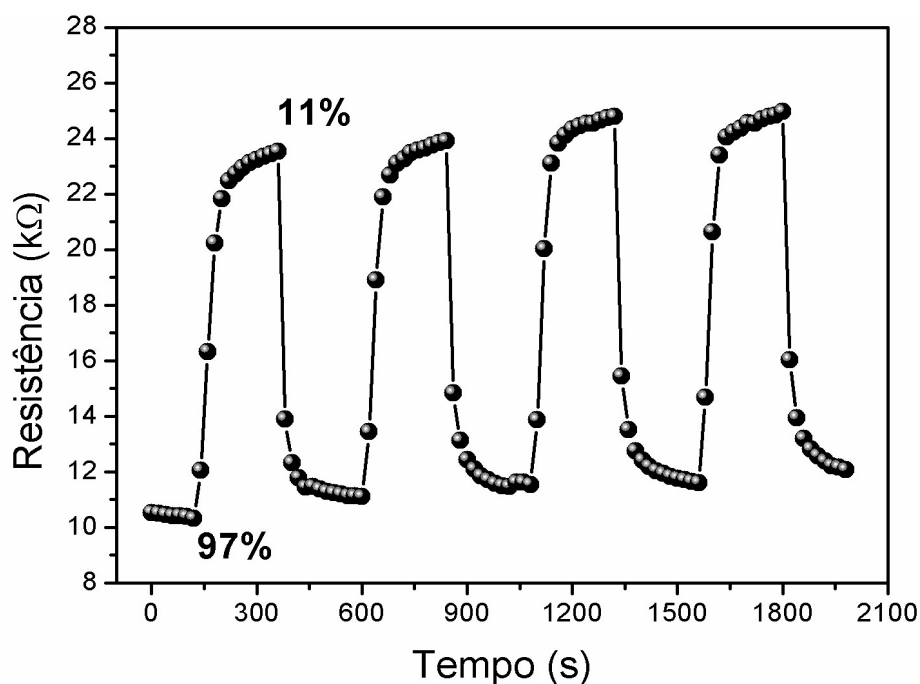


Fonte: O Autor (2020).

Por fim, foi estudada a reversibilidade das membranas. Isto é, a sua capacidade de retornar ao estado inicial após o sistema sofrer uma perturbação. Sendo assim, o PS/PPi foi submetido a ciclos de exposição ao ambiente de 97% umidade relativa seguido do ambiente de 11%, realizando-se medições de curva I-V em períodos de 20 segundos. Desta forma, foi possível monitorar o comportamento elétrico em regime transiente.

Após a obtenção de todas as curvas, elas foram ajustadas linearmente e a resistência elétrica calculada para cada ponto. Com isto, foi obtido o gráfico de resistência x tempo, conforme pode ser visualizado na Figura 45. Através do gráfico se verifica a capacidade do sensor voltar ao estado inicial/final, isto é, sua repetitividade. Além disto, outro parâmetro obtido é o tempo de resposta. Na literatura, este tempo é definido como o tempo necessário para o sensor atingir 90% da resposta (SHELKE; LATE, 2019; LIN; LI; YANG, 2012; MIAO et al., 2018). Logo, dois tempos foram calculados, o tempo de adsorção, do ambiente de 11% para 97%, e o tempo de dessorção, de 97% para 11%. Estes valores foram de $(54,9 \pm 3,5)$ s e $(76,8 \pm 11,1)$ s respectivamente.

Figura 45 – Resposta transiente do PS/PPI quando exposta a ambientes de 97% e 11% de umidade relativa



Fonte: O Autor (2020).

Após a obtenção destes resultados, é importante compará-los com outros trabalhos da literatura a fim de avaliar a competitividade das membranas de PS/PPI no sensoriamento de umidade. Para isto, foram analisados diferentes trabalhos de sensores resistivos que utilizavam como material sensível os polímeros condutores. Desta forma, os dados obtidos podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tabela comparativa de sensores de humidade baseados em polímeros condutores

Material	Faixa de Medição	Sensibilidade	Tempo de Resposta		Ref.
			Adsorção	Dessorção	
PPi/ZnO	11% - 95%	32,4 V/% RH	180 s	60 s	(NAJJAR; NEMATDOUST, 2016)
PANI/Cr ₂ O ₃	20% - 95%	87%	134 s	213 s	(SAJJAN et al., 2014)
PANI/Pr ₂ O ₃	15% - 95%	75%	377 s	453 s	(NAGARAJU et al., 2014)
PEDOT:PVMA	11% - 98%	-98,46%	-	-	(YUAN et al., 2016)
PANI/TaS ₂	11% - 97%	97%	36 s	49 s	(MANJUNATHA et al., 2019)
PPi/WS ₂	11% - 97%	97%	52 s	58 s	(SUNILKUMAR et al., 2019a)
PPi/ZnO	5% - 95%	0,31 /RH	12 s	8 s	(SHUKLA et al., 2018)
PS/PPi	11% - 97%	128%	54,9 s	76,8 s	Esta dissertação

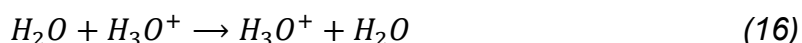
Fonte: O Autor (2020).

Como pode ser observado na Tabela 4, os resultados obtidos para a membrana de PS/PPi demonstram um grande potencial da aplicação da mesma nesta área de sensoriamento. Isto decorre da sua elevada sensibilidade, a qual se destaca frente aos outros trabalhos, e também do seu tempo de resposta ser competitivo. Além disto, outra grande vantagem é a morfologia deste material e a flexibilidade que ela confere ao mesmo. Grande parte dos trabalhos envolvendo polímeros condutores na literatura são realizados com peças sólidas, obtidas a partir da prensagem de compósitos e/ou polímeros em discos circulares, como pode ser observado nos trabalhos de Sunilkumar et al. (2019a) e Manjunatha et al. (2019), por exemplo. Apesar de ambos possuírem elevada sensibilidade, a mesma é inferior à nossa membrana. A inclusão de outro elemento sensível ao material não se mostrou suficiente para superar a sensibilidade das membranas, fato que deve

decorrer da elevada razão área superficial/volume presente na membrana de PS/PPi.

A razão área superficial/volume é um fator fundamental inclusive para diferentes formas de fabricação, como no caso de filmes, representado por Najjar e Nematdoust (2016), e substratos flexíveis preparados pelo processo de fabricação *inkjet*, caso de Yuan et al. (2016). Portanto, apesar das membranas de PS/PPi demonstrarem excelentes resultados e um excelente potencial nesta área de sensoriamento, é possível otimizar estes resultados a partir da incorporação de um outro elemento sensível, formando um compósito na superfície das membranas, como é apresentado nestes outros trabalhos da literatura aqui citados.

Por fim, repetiu-se a análise de sensoriamento para a membrana de PS/PPi sem o posterior tratamento de plasma, a qual possuía um caráter hidrofóbico. Este resultado foi realizado a fim de avaliar a importância das propriedades superficiais (hidrofilicidade vs hidrofobicidade) da membrana para esta aplicação, apesar desta propriedade, a princípio, ter sido considerada fundamental. Isto decorre da interação destes materiais com a umidade, e seu consequente mecanismo de detecção, o qual se dá por troca de prótons (CHETHAN et al., 2019; LIN; CHANG; WU, 2013; SHUKLA et al., 2018). À medida que a umidade relativa aumenta, um maior número de moléculas de água adsorve na superfície dessas membranas. Consequentemente, são formadas várias e várias camadas de água. É devido ao aumento do número destas camadas que a condutividade aumenta (resistência diminui), pois o número de portadores de carga aumenta. Este fenômeno é explicado mecanismo de Grotthuss, o qual corresponde a uma transferência iônica e que pode ser visualizado na Equação 16.



Desta forma, é fundamental que o material possua natureza hidrofílica. Isto permite uma maior adesão de camadas de água na superfície do material, aumentando assim a condução iônica no mesmo. Toda esta teoria foi confirmada a partir do momento em que todo o procedimento experimental foi repetido com as membranas de PS/PPi hidrofóbicas, obtidas após o processo de polimerização. A sensibilidade máxima obtida nesse estudo foi de apenas 21,6%, valor muito inferior

ao 128% obtido pelas membranas hidrofílicas e também inferior em relação aos trabalhos da literatura, o que o inviabilizaria na escolha de um novo material para sensoriar umidade. Sendo assim, confirmamos a importância do controle das propriedades superficiais para o sensoriamento de umidade.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o processo de obtenção e caracterização de membranas de poliestireno a partir do processo de eletrofiação e o seu posterior recobrimento com os polímeros condutores polianilina e polipirrol. Por fim, estas membranas recobertas foram utilizadas no sensoriamento de umidade e de compostos orgânicos voláteis.

A partir das imagens de MEV foi possível verificar a uniformidade das membranas de poliestireno, cujas fibras atendem uma distribuição normal. Além disto, esta mesma técnica de caracterização possibilitou visualizar o resultado do recobrimento destas fibras com polianilina e polipirrol. Este recobrimento ocorreu de forma homogênea e não homogênea, respectivamente.

Apesar das imagens de MEV possibilitar a visualização do polímero, a sua obtenção foi confirmada apenas a partir das técnicas de espectroscopia FTIR e UV-Vis, nas quais foram identificadas bandas características deles. Contudo, além de confirmarem a obtenção do polímero, também confirmaram a obtenção deles no seu estado condutor, resultado este corroborado pela EIE.

A aplicação destas membranas no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis e umidade, através da variação da resistência elétrica das mesmas, se demonstrou muito promissor para a área. Entretanto, é necessário a realização de mais estudos para o sensoriamento de voláteis, a fim de verificar o comportamento do material para determinadas concentrações dos compostos. Já os resultados das membranas de PS/PPi hidrofílicas no sensoriamento de umidade, quando comparados a outros materiais baseados em polímeros condutores, confirmam o grande potencial do nosso material, devido a suas propriedades como: alta sensibilidade; tempos de resposta competitivos; flexibilidade das membranas e boa condutividade.

6 PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos nesta dissertação demonstram um grande potencial do uso de polímeros condutores associados a membranas poliméricas obtidas por eletrofiação na área de sensoriamento, seja ele de voláteis ou de umidade, através do monitoramento das propriedades elétricas. Em relação à área de voláteis, a falta de infraestrutura impossibilitou a realização de uma análise de resposta por concentração de voláteis. Desta forma, devido aos resultados promissores, pode-se abrir uma nova linha de pesquisa após a aquisição de novos equipamentos.

Já em relação ao sensoriamento de umidade, deve-se buscar ampliar a sensibilidade das membranas, a fim de destacar ainda mais este material frente à literatura. Como sugestão, temos a possibilidade de incorporação de outras partículas na superfície da membrana, além do polímero condutor, como por exemplo: óxidos de grafeno e argilominerais.

Por fim, após uma extensa pesquisa na literatura, não foi encontrado nenhum trabalho que estudasse ambos os aspectos simultaneamente. Isto é, a resposta dos materiais após a exposição a voláteis sob diferentes condições de umidade relativa. Sendo assim, este é um trabalho de extrema relevância, pois possibilita levar um produto a aplicações reais.

REFERÊNCIAS

- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. et al. Hierarchical composite polyaniline-(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 13, p. 7231-7240, 2015.
- ALVES, K. G. B. et al. Magnetite/polypyrrole hybrid nanocomposites as a promising magnetic resonance imaging contrast material. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 3170-3176, 2013a.
- ALVES, K. G. B. et al. Preparation of fluorescent polyaniline nanoparticles in aqueous solutions. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1, p. 1339, 2013b.
- ALWIS, L.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Optical fibre-based sensor technology for humidity and moisture measurement: Review of recent progress. **Measurement**, v. 46, n. 10, p. 4052-4074, 2013.
- ANDRE, R. S. et al. Hybrid nanomaterials designed for volatile organic compounds sensors: A review. **Materials & Design**, v. 156, p. 154-166, 2018.
- ARJOMANDI, J. et al. In situ raman and uv-vis spectroscopic studies of polypyrrole and poly(pyrrole-2,6-dimethyl- β -cyclodextrin). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 78, n. 1, p. 1-6, 2011.
- ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. **Chemical Reviews**, v. 103, n. 12, p. 4605-4638, 2003.
- AYAD, M. M.; TORAD, N. L. Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance. **Talanta**, v. 78, n. 4-5, p. 1280-1285, 2009.
- AZIOUNE, A. et al. Hydrophobic protein-polypyrrole interactions: The role of van der waals and lewis acid-base forces as determined by contact angle measurements. **Langmuir**, v. 18, n. 4, p. 1150-1156, 2002.
- AZIZ, S. B. et al. Optical characteristics of polystyrene based solid polymer composites: effect of metallic copper powder. **International Journal of Metals**, v. 2013, 2013.
- BAE, H. S. et al. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 7, p. 158, 2013.
- BAGCHI, S.; ACHLA, R.; MONDAL, S. K. Electrospun polypyrrole-polyethylene oxide coated optical fiber sensor probe for detection of volatile compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 250, p. 52-60, 2017.
- BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2ª ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2018.
- BELFIORE, P. **Estatística Aplicada à Administração, Contabilidade e Economia com Excel e SPSS**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

BERNIER, P.; LEFRANT, S.; BIDAN, G. **Advances in Synthetic Metals: Twenty Years of Progress in Science and Technology**. [S.I.]: Elsevier, 1999.

BIDEAU, B. et al. Mechanical and antibacterial properties of a nanocellulose-polypyrrole multilayer composite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 69, p. 977-984, 2016.

BITTENCOURT, J. et al. Gas sensor for ammonia detection based on poly (vinyl alcohol) and polyaniline electrospun. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 13, p. 47288, 2019.

BLANK, T. A.; EKSPERIANDOVA, L. P.; BELIKOV, K. N. Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 228, p. 416-442, 2016.

BOUBOUR, E.; LENNOX, R. B. Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy. **Langmuir**, v. 16, n. 9, p. 4222-4228, 2000.

BRÉDAS, J. L. et al. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Review B**, v. 30, n. 2, p. 1023, 1984.

BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Account of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

BRINSON, H. F.; BRINSON, L. C. **Polymer Engineering Science and Viscoelasticity**. New York: Springer, 2015.

CARRAHER JUNIOR, C. E. **Seymour/Carraher's Polymer Chemistry**. 6^a ed. [S.I.]: Marcel Dekker, Inc, 2003.

CÍKOVÁ, E. et al. Conducting electrospun polycaprolactone/polypyrrole fibers. **Synthetic Metals**, v. 235, p. 80-88, 2018.

CHEN, G. et al. FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 202, n. 7, p. 1189-1193, 2001.

CHETHAN, B. et al. Polypyrrole based core-shell structured composite based humidity sensor operable at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, p. 126639, 2019.

CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.

CHIANG J. C.; MACDIARMID, A. G. 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. **Synthetic Metals**, v. 13, n. 1-3, p. 193-205, 1986.

COLLINS, G. et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 4, p. 044701, 2012.

COOLEY, J. F. **Apparatus for electrically dispersing fluids**. US Patent 692631, 1902.

DALL'OLIO, A. et al. Electronic paramagnetic resonance and conductivity of a black electrolytic oxypyrrole. **Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances de L Academie Des Sciences Series C**, v. 267, n. 6, p. 433, 1968.

DAS, T. K.; PRUSTY, S. Review on conducting polymers and their applications. **Polymer-plastics technology and engineering**, v. 51, n. 14, p. 1487-1500, 2012.

DAVIS, R. E.; MCGREGOR, G. R.; ENFIELD, K. B. Humidity: A review and primer on atmospheric moisture and human health. **Environmental Research**, v. 144, p. 106-116, 2016.

DENNANY, L. et al. Electronic interactions within composites of polyanilines formed under acidic and alkaline conditions. Conductivity, ESR, Raman, UV-vis and fluorescence studies. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 8, p. 3303-3310, 2011.

DE OLIVEIRA, L. R. et al. The influence of heat treatment on the semi-crystalline structure of polyaniline emeraldine-salt form. **Journal of Molecular Structure**, v. 1128, p. 707-717, 2017.

DE VRIEZE, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 5, p. 1357-1362, 2009.

DIAZ, A. F.; LOGAN, J. A. Electroactive polyaniline films. *Journal of the Chemical Society*, **Chemical Communications**, v. 111, n. 1, p. 111-114, 1980.

DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society*, **Chemical Communications**, n. 14, p. 635-636, 1979.

DING, B. et al. Gas sensors based on electrospun nanofibers. **Sensors**, v. 9, n. 3, p. 1609-1624, 2009.

DING, B. et al. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. **Materials Today**, v. 13, n. 11, p. 16-27, 2010.

DOSHI, J.; RENEKER, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.

EBEWELE, R. O. **Polymer Science and Technology**. [S.I.]: CRC Press, 2000.

EFTEKHARI, A. **Nanostructured Conductive Polymers**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2010.

EGERTON, R. F. **Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM**. [S.I.]: Springer, 2005.

ELLISON, A. H.; ZISMAN, W. A. Wettability studies on nylon, polyethylene terephthalate and polystyrene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 503-506, 1954.

EPA. Disponível em <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>. Acesso em 24/09/2018.

FELIX, J. F. **Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

FORMHALS, A. **Process and apparatus for preparing artificial threads**. US Patent 1975504, 1934.

FORMHALS, A. **Method and apparatus for spinning**. US Patent 2160962, 1939.

FORMHALS, A. **Artificial thread and method of producing same**. US Patent 2187306, 1940.

FORMHALS, A. **Production of artificial fibers from fiber forming liquids**. US Patent 2323025, 1943.

FORMHALS, A. **Method and apparatus for spinning**. US Patent 2349950, 1944.

FRATODDI, I. et al. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 534-548, 2015.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 4^a ed. [S.l.]: Springer, 2017.

GORZA, F. D. S. et al. Electrospun polystyrene-(emeraldine base) mats as high-performance materials for dye removal from aqueous media. **Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 82, p. 300-311, 2018.

GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. CCXLIII. – Aniline black and allied compounds. Part I. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 97, p. 2388-2403, 1910.

GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. CXVII. – Aniline black and allied compounds. Part II. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 101, p. 1117-1123, 1912.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 81, n. 1, p. 89-96, 1977.

GUMAHAD, K. P. et al. Electrical properties and conduction mechanism of in situ HCl-doped emeraldine salt polyaniline films deposited on n-ZnS/p-Si (100). **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 15180-15185, 2018.

GURUVENKET, S. et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. **Applied Surface Science**, v. 236, n. 1-4, p. 278-284, 2004.

HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I. K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 11, n. 8, p. 1165-1188, 2018.

HAMILTON, S.; HEPHER, M. J.; SOMMERVILLE, J. Polypyrrole materials for detection and discrimination of volatile organic compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 424-432, 2005.

HARDY, C. G. et al. Converting an electrical insulator into a dielectric capacitor: end-capping polystyrene with oligoaniline. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 5, p. 799-807, 2013.

HEEGER, A. J. Charge storage in conducting polymers: solitons, polarons, and bipolarons. **Polymer Journal**, v. 17, n. 1, p. 201-208, 1985.

HICKS, S. M.; KILLARD, A. J. Electrochemical impedance characterization of tungsten trioxide-polyaniline nanocomposites for room temperature acetone sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 194, p. 283-289, 2014.

HUANG, R. J. et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. **Nature**, v. 514, n. 7251, p. 218, 2014.

HUANG, Z. M. et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their application in nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

JAFARI, A.; AMINI, A. Lactic acid gas sensor based on polypyrrole thin film. **Materials Letters**, v. 236, p. 175-178, 2019.

JENKIN, M. E.; CLEMITSHAW, K. C. Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 16, p. 2499-2527, 2000.

JOULAZADEH, M.; NAVARCHIAN, A. H. Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology. **Synthetic Metals**, v. 199, p. 37-44, 2015.

KAMAL, M. S.; RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M. Catalytic oxidation of volatile organic compounds (VOCs) – A review. **Atmospheric Environment**, v. 140, p. 117-134, 2016.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 277-324, 1998.

KANG, M. et al. Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 313, p. 411-414, 2008.

KAUFMAN, J. H. et al. Evolution of polaron states into bipolarons in polypyrrole. **Physical Review Letters**, v. 53, n. 10, p. 1005, 1984.

KESSELMEIER, J.; STAUDT, M. Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 33, n. 1, p. 23-88, 1999.

KONWER, S. et al. Expanded graphene-oxide encapsulated polyaniline composites as sensing material for volatile organic compounds. **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 3, p. 37, 2017.

KROLL, J. H.; SEINFELD, J. H. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 16, p. 3593-3624, 2008.

KUSWANDI, B. et al. A novel colorimetric food package label for fish spoilage based on polyaniline film. **Food Control**, v. 25, n. 1, p. 184-189, 2012.

LAOTHAWORNKITKUL, J. et al. Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. **New Phytologist**, v. 183, n. 1, p. 27-51, 2009.

LAW, K. Y.; ZHAO, H. **Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals**. [S.l.]: Springer, 2016.

LEKHA, P. C. et al. Sensing properties of polyoxomolybdate doped polyaniline nanomaterials for oxidizing and reducing volatile organic compounds. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 2, p. 457-467, 2010.

LENG, X. et al. Modified graphene oxide/Nafion composite humidity sensor and its linear response to the relative humidity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 257, p. 372-381, 2018.

LETHEBY, H. XXIX. – On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 161-163, 1862.

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

LI, F. et al. Polypyrrole nanoparticles fabricated via Triton X-100 micelles template approach and their acetone gas sensing property. **Applied Surface Science**, v. 280, p. 212-218, 2013.

LI, T.; ZHOU, C.; JIANG, M. UV absorption spectra of polystyrene. **Polymer Bulletin**, v. 25, n. 2, p. 211-216, 1991.

LIANG, W.; POON, R.; ZHITOMIRSKY, I. Zn-doped FeOOH-polypyrrole electrodes for supercapacitors. **Materials Letters**, v. 255, p. 126542, 2019.

LIMA, S. V. **Investigação de Sistemas e Processos Biológicos pela Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

LIN, J. W. P.; DUDEK, L. P. Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 18, n. 9, p. 2869-2873, 1980.

LIN, Q.; LI, Y.; YANG, M. Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 967-972, 2012.

LIN, W. D.; CHANG, H. M.; WU, R. J. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, p. 326-331, 2013.

LVOVICH, V. F. **Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 65, n. 2-3, p. 103-116, 1994.

MACDIARMID, A. G. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? **Synthetic Metals**, v. 84, n. 1-3, p. 27-34, 1997.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers. **Current Applied Physics**, v. 1, n. 4-5, p. 269-279, 2001.

MACOSSAY, J. et al. Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methyl methacrylate). **Polymers for Advanced Technologies**, v. 18, n. 3, p. 180-183, 2007.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens - UFSC. Disponível em http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em 03/07/2019.

MANJUNATHA, S. et al. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. **Physica B: Condensed Matter**, v. 561, p. 170-178, 2019.

MIAO, J. et al. Polyoxometalate/Polypyrrole films and their humidity sensing performance. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 2, p. 564-571, 2018.

MIASIK, J. J.; HOOPER, A.; TOFIELD, B. C. Conducting polymer gas sensors. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, n. 4, p. 1117-1126, 1986.

MIGUEL, S. P. et al. Electrospun polymeric nanofibres as wound dressings: A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 169, p. 60-71, 2018.

MINISY, I. M. et al. Cationic dyes as morphology-guiding agents for one-dimensional polypyrrole with improved conductivity. **Polymer**, v. 174, p. 11-17, 2019.

MIRZAEI, A.; LEONARDI, S. G.; NERI, G. Detection of hazardous volatile organic compounds (VOCs) by metal oxide nanostructures-based gas sensors: A review. **Ceramics International**, v. 42, n. 14, p. 15119-15141, 2016.

MOLAPO, K. M. et al. Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 12, p. 11859-11875, 2012.

MORENT, R. et al. Comparison between XPS – and FTIR – analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. **Surface and Interface Analysis**, v. 40, n. 3-4, p. 597-600, 2008.

MORTON, W. J. **Method of dispersing fluids**. US Patent 705691, 1902.

NAGARAJU, S. C. et al. Humidity sensing properties of surface modified polyaniline metal oxide composites. **Journal of Engineering**, v. 2014, 2014.

NAGARE, A. B. et al. Chemiresistive ammonia gas sensor based on branched nanofibrous polyaniline thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-10, 2019.

NAJJAR, R.; NEMATDOUST, S. A resistive-type humidity sensor based on polypyrrole and ZnO nanoparticles: hybrid polymers vis-a-vis nanocomposites. **RSC Advances**, v. 6, n. 113, p. 112129-112139, 2016.

NEAMEN, D. A. **Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles**. 4^a ed. [S.I.]: Mc Graw-Hill, 2011.

O'BRIEN, F. E. M. The control of humidity by saturated salt solutions. **Journal of Scientific Instruments**, v. 25, n. 3, p. 73, 1948.

OJALA, et al. Catalysis in VOC abatement. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 16-18, p. 1224, 2011.

OLMOS, D.; MARTIN, E. V.; GONZALEZ-BENITO, J. New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 44, p. 24339-24349, 2014.

PARREL, M. M. P.; GILLADO, A. V.; HERRERA, M. U. Morphology and electrical conductivity of polyaniline coating on acetate film. **Surfaces and Interfaces**, v. 10, p. 74-77, 2018.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. [S.I.]: Cengage Learning, 2010.

PERSANO, L. et al. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 298, n. 5, p. 504-520, 2013.

PIXTON, S. W.; WARBURTON, S. Moisture content/relative humidity equilibrium of some cereal grains at different temperatures. **Journal of Stored Products Research**, v. 6, n. 4, p. 283-293, 1971.

QIU, K. et al. Historical industrial emissions of non-methane volatile organic compounds in China for the period of 1980-2010. **Atmospheric Environment**, v. 86, p. 102-112, 2014.

RAJESH; AHUJA, T.; KUMAR, D. Recent Progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 1, p. 275-286, 2009.

RAMAKRISHNA, S. et al. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2005.

RAS, M. R.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M. Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. **TrAC, Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 347-361, 2009.

REED-HILL, R. E. **Princípios da Metalurgia Física**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

REUNG-U-RAI, A. et al. Synthesis of highly conductive polypyrrole nanoparticles via microemulsion polymerization. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 18, n. 2, p. 27-31, 2008.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40° C. **Analytical Chemistry**, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.

RUNYAN, W. R. **Semiconductor Measurements and Instrumentation**. [S.I.]: McGraw-Hill, 1975.

SAJJAN, K. C. et al. Analysis of DC and AC properties of a humidity sensor based on polyaniline-chromium oxide composites. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 3, p. 1237-1243, 2014.

SANTOS, R. F. et al. Visible luminescence in polyaniline/(gold nanoparticle) composites. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1, p. 1408, 2013.

SCHRODER, D. K. **Semiconductor Material and Device Characterization**. 3ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.

SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMPI, N. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42169-42222, 2016.

SHARKA, S. et al. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 85, n. 1-2, p. 131-136, 2002.

SHELKE, N. T.; LATE, D. J. Hydrothermal growth of MoSe₂ nanoflowers for photo- and humidity sensor applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 295, p. 160-168, 2019.

SHI, H. et al. Preventing smog crises in China globally. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, p. 1261-1271, 2016.

SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578-580, 1977.

SHISHKANOVA, T. V. et al. Ion-selective electrodes: polyaniline modification and anion recognition. **Analytica Chimica Acta**, v. 553, n. 1-2, p. 160-168, 2005.

SHUKLA, S. K. et al. Integrated approach for efficient humidity sensing over zinc oxide and polypyrrole composite. **Materials Science and Engineering: C**, v. 90, p. 325-332, 2018.

SIKARWAR, S.; YADAV, B. C. Opto-electronic humidity sensor: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 233, p. 54-70, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Handbook of Conducting Polymers**. 3ª ed. [S.I.]: CRC Press, 2007

SONNTAG, R. E.; BORGNACKE, C.; VAN WYLEN, G. J. **Fundamentos da Termodinâmica**. [S.I.]: Edgard Blücher, 2003.

STUART, B. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2004.

SUBBIAH, T. et al. Electrospinning of Nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.

SUNILKUMAR, A. et al. A tungsten disulphide-polypyrrole composite-based humidity sensor at room temperature. **Bulletin of Materials Science**, v. 42, n. 6, p. 271, 2019a.

SUNILKUMAR, A. et al. Polypyrrole-Tantalum disulfide composite: An efficient material for fabrication of room temperature operable humidity sensor. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 298, p. 111593, 2019b.

SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline-A novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

TABACIAROVÁ, J. et al. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 392-401, 2015.

TALEBI, A.; LABBAF, S.; KARIMZADEH, F. Polycaprolactone-chitosan-polypyrrole conductive biocomposite nanofibrous scaffolds for biomedical applications. **Polymer Composites**, v. 41, n. 2, p. 645-652, 2020.

TIAN, K. et al. In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 397, p. 12-15, 2012.

TIWARI, D. C.; ATRI, P.; SHARMA, R. Sensitive detection of ammonia by reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 203, p. 228-234, 2015.

TONG, H. W.; WANG, M. Electrospinning of Poly(Hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) Fibrous Scaffolds for Tissue Engineering Applications: Effects of Electrospinning Parameters and Solution Properties. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 50, n. 8, p. 1535-1558, 2011.

TUCKER, N. et al. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 7, n. 2, p. 63-73, 2012.

UNAL, Betul et al. An electrospun nanofiber matrix based on organo-clay for biosensors: PVA/PAMAM-Montmorillonite. **Applied Surface Science**, v. 444, p. 542-551, 2018.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretriz 1999/13/CE, de 11 de Março de 1999**. Relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em certas atividades e instalações. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:31999L0013>. Acesso em 11/06/2019.

UNIÃO EUROPEIA. **Diretriz 2004/42/CE, de 21 de Abril de 2004**. Relativa à limitação das emissões de compostos orgânicos voláteis resultantes da utilização de solventes orgânicos em determinadas tintas e vernizes e em produtos de retoque de veículos e que altera a Diretriz 1999/13/CE. Disponível em <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32004L0042>. Acesso em 11/06/2019.

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, n. 5, p. 443, 1997.

WALTMAN, R. J.; BARGON, J.; DIAZ A. F. Electrochemical studies of some conducting polythiophene films. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 87, n. 8, p. 1459-1463, 1983.

WANG, J.; HUI, N. Electrochemical functionalization of polypyrrole nanowires for the development of ultrasensitive biosensors for detecting microRNA. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 281, p. 478-485, 2019.

WEB OF SCIENCE. Disponível em http://apps-webofknowledge.ez16.periodicos.capes.gov.br/WOS_GeneralSearch_input.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&SID=6EnRfvr4rLU2gknu94Q&preferencesSaved=. Acesso em 24/06/2019.

WEI, Y.; TIAN, J.; YANG, D. A new method for polymerization of pyrrole and derivatives. **Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, v.12, n. 11, p. 617-623, 1991.

YUAN, X. et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1704-1710, 2004.

YUAN, Y. et al. Humidity sensor fabricated by inkjet-printing photosensitive conductive inks PEDOT:PVMA on a paper substrate. **RSC Advances**, v. 6, n. 53, p. 47498-47508, 2016.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. *In*: BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. [S.l.]: Springer, 2013.

ZARRAS, P. et al. Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coating. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 68, n. 3-4, p. 387-394, 2003.

ZHANG, D.; DOUGAL, S. M.; YEGANEH, M. S. Effects of UV irradiation and plasma treatment on a polystyrene surface studied by IR – visible sum frequency generation spectroscopy. **Langmuir**, v. 16, n. 10, p. 4528-4532, 2000.

ZHANG, X. et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102-113, 2017.

ZHOU, Q. et al. Assembling polypyrrole coated sepiolite fiber as efficient particle adsorbent for chromium (VI) removal with the feature of convenient recycling. **Applied Clay Science**, v. 166, p. 307-317, 2018.

ZIABARI, M.; MOTTAGHITALAB, V.; HAGHI, A. K. Application of direct tracking method for measuring electrospun nanofiber diameter. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 53-62, 2009.