



MAYARA DE OLIVEIRA SANTOS

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS COPOLIMÉRICAS
USANDO ÓLEO DE LARANJA COMO SOLVENTE VERDE**

LAVRAS – MG

2022

MAYARA DE OLIVEIRA SANTOS

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS COPOLIMÉRICAS USANDO ÓLEO DE
LARANJA COMO SOLVENTE VERDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Orientador

LAVRAS – MG

2022

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Santos, Mayara de Oliveira.

Obtenção de nanofibras copoliméricas usando óleo de laranja
como solvente verde / Mayara de Oliveira Santos. - 2022.
81 p. : il.

Orientador(a): Juliano Elvis de Oliveira.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de
Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Nanofibras. 2. Solvente Verde. 3. Solution Blow Spinning. I.
Oliveira, Juliano Elvis de. II. Título.

MAYARA DE OLIVEIRA SANTOS

**OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS COPOLIMÉRICAS USANDO ÓLEO DE
LARANJA COMO SOLVENTE VERDE**

**OBTAINMENT OF COPOLYMERIC NANOFIBERS USING ORANGE OIL
AS ECOFRIENDLY SOLVENT**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, área de concentração em Materiais e Meio Ambiente, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de outubro de 2022.

Dra. Camila Silva Franco – UFLA

Dr. Mateus Pimentel Matos – UFLA

Dra. Amélia Severino Ferreira e Santos – UFPB


Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira

Orientador

LAVRAS – MG

2022

*Aos **meus pais** por sempre terem acreditado e incentivado.
Ao meu **namorado** pela paciência e pelo o amor a mim dedicados.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por sempre terem me apoiado, confiado em meus sonhos e me motivarem a correr atrás de cada um deles. Sempre foram, ainda são e para sempre vão ser meus maiores exemplos a seguir.

Ao meu namorado, Geovanne, por ter atravessado mais essa etapa da minha vida ao meu lado sempre agregando, incentivando e trazendo leveza para os momentos mais pesados, por toda compressão ao longo dessa jornada, por sempre confiar em mim, por acreditar que sou capaz e por ser o melhor companheiro de vida que eu poderia ter.

Aos meus amigos que mesmo em período de afastamento se mantiveram presentes, em especial à Luciana Reis por todo o carinho, toda a cumplicidade, todos os conselhos, por sempre me ajudar a me reerguer e a recomeçar quantas vezes forem necessárias.

Aos meus colegas de laboratório pela paciência e confiança na troca de aprendizagens e experiências.

Ao meu orientador, Juliano, por me confiar o tema, por nunca medir esforços para que o projeto fosse conduzido da melhor forma possível, por me dar carta branca para testar minhas curiosidades e aguçar o meu lado de pesquisadora.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

À Universidade Federal de Lavras.

A todos que de alguma maneira contribuíram para realização deste trabalho, seja diretamente ou indiretamente.

Muito obrigada!

RESUMO

A expressão “solvente verde” representa uma alternativa para a indústria visando minimizar o impacto ambiental causado pelo uso dos solventes tradicionalmente utilizados em processos químicos ou industriais. Nesse sentido, o óleo de laranja, formado majoritariamente por limoneno, foi aqui utilizado como solvente do copolímero poli(estireno – etileno/butadieno – estireno) – SEBS. Esse óleo é oriundo de fontes renováveis e se apresenta como um potencial substituto dos perigosos solventes tradicionais, como o tolueno. Neste trabalho, objetivou-se avaliar a produção de nanofibras de SEBS, usando óleo de laranja como solvente, *via* fiação por sopro em solução (SBS). Foram produzidas fibras de SEBS puro e fibras de SEBS/anilina com a anilina presente nas concentrações de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS. As fibras contendo anilina foram revestidas com polianilina (PANI) que foi sintetizada por polimerização química oxidativa *in situ*. Por meio da análise de MEV observou-se que o material resultante consistia em nanofibras com diâmetros de 354nm, 421nm, 428nm, 447nm para as amostras de SEBS Puro e amostras de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS, respectivamente, e que a PANI reveste a manta de nanofibra formando uma camada fina sobre elas. Com base nos resultados de ângulo de contato, verificou-se que as nanofibras SEBS/PANI são hidrofóbicas. Pela análise de FTIR, averiguou-se que a PANI apresenta a estrutura de sal de esmeraldina e pela avaliação da termogravimetria notou-se que a estabilidade térmica das nanofibras foi aumentada pela sua presença. Os resultados mostraram que é possível produzir nanofibras de SEBS *via* SBS, utilizando óleo de laranja como solvente verde. O revestimento de PANI sobre o SEBS tornam as nanofibras condutoras com potencial de aplicação ao meio-ambiente, podendo ser utilizada como material filtrante para remoção de contaminantes presentes em águas residuárias ou para fabricação e aplicação de sensores para detecção de gases tóxicos.

Palavras-chave: Solvente Verde. SEBS. PANI. Nanofibras. *Solution Blow Spinning*.

ABSTRACT

The expression "green solvent" represents an alternative for the industry to minimize the environmental impact caused by the use of solvents traditionally used in chemical or industrial processes. In this sense, orange oil, formed mostly by limonene, was used here as a solvent of the copolymer poly(styrene – ethylene/butadiene - styrene) (SEBS). This oil comes from renewable sources and presents a potential substitute for dangerous traditional solvents, such as toluene. The objective of this work was to evaluate the production of SEBS nanofibers, using orange oil as solvent, via solution blow spinning (SBS). Pure SEBS fibers and SEBS/aniline fibers with aniline present at concentrations of 20, 30 and 40 (wt.%) were produced. The fibers containing aniline were coated with polyaniline (PANI) which was synthesized by oxidative chemical polymerization in situ. Through the SEM analysis it was observed that the resulting material consisted of nanofibers with diameters of 354nm, 421nm, 428nm, 447nm for pure SEBS samples and samples of 20, 30 and 40 (wt.%) aniline/SEBS, respectively, and that PANI coat the nanofiber mat forming a thin layer on them. Based on the contact angle results, it was found that SEBS/PANI nanofibers are hydrophobic. By the FTIR analysis, it was found that PANI presents the structure of emeraldine salt and by the evaluation of thermogravimetry it was noted that the thermal stability of the nanofibers was increased. The results showed that it is possible to produce SEBS nanofibers via SBS, using orange oil as a green solvent. The PANI coating on SEBS turn conductive nanofibers with potential application to the environment and can be used as a filter material for removal of contaminants present in wastewater or for the manufacture and application of sensors for the detection of toxic gases.

Keywords: Green Solvent. SEBS. PANI. Nanofibers. Solution Blow Spinning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais aplicações das nanofibras poliméricas.	17
Figura 2 – Número de artigos científicos publicados por ano com o tema de nanofibras poliméricas condutoras	21
Figura 3 – Agrupamento e conexões de palavras-chave dos artigos com tema de nanofibras poliméricas condutoras.	22
Figura 4 – Métodos de obtenção de nanofibras poliméricas.	23
Figura 5 – Representação esquemática do equipamento de produção de fibras por SBS mostrando (a) os principais componentes do equipamento e (b) a seção longitudinal dos bocais concêntricos de extrusão.....	25
Figura 6 – Representação da estrutura química do copolímero SEBS.	28
Figura 7 – Representação da estrutura física do SEBS.....	29
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da polianilina.	31
Figura 9 – Principais estruturas da polianilina sendo (a) leucoesmeraldina, (b) protoesmeraldina, (c) esmeraldina, (d) nigranilina e (e) pernigranilina.	31
Figura 10 – Representação da estrutura química do limoneno.....	35
Figura 11 – Número de artigos científicos publicados por ano no tema de limoneno como solvente verde.	37
Figura 12 – Agrupamento e conexões de palavras-chave dos artigos com tema de limoneno como solvente verde.....	38
Figura 13 – Fluxograma geral da organização e desenvolvimento do projeto de dissertação.	39
Figura 14 – Microscopia eletrônica das amostras (a) SEBS puro e das amostras contendo anilina nas concentrações de (b) 20%(m/m), (c) 30%(m/m) e (d) 40%(m/m).	45
Figura 15 – Histograma dos dados de diâmetro das nanofibras de (a) SEBS Puro, (b) 20%(m/m) anilina/SEBS, (c) 30%(m/m) anilina/SEBS e (d) 40%(m/m) anilina/SEBS.....	47
Figura 16 – Boxplot dos diâmetros das nanofibras produzidas.	47
Figura 17 – Micrografias eletrônicas para as amostras de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização do monômero.	50

Figura 18 – Espectro de FTIR das nanofibras de SEBS puro, das nanofibras contendo anilina e da anilina pura nas regiões do espectro (a) de 3700 a 2700 cm^{-1} , (b) de 1800 a 1000 cm^{-1} e (c) de 1200 a 400 cm^{-1}	51
Figura 19 – Espectro de FTIR das nanofibras de SEBS e nanofibras de SEBS/PANI nas regiões (a) de 3500 a 2500 cm^{-1} , (b) de 2000 a 1350 cm^{-1} e (c) de 1350 a 700 cm^{-1}	54
Figura 20 – Curvas TG das amostras de SEBS puro, de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e da PANI.....	58
Figura 21 – Curva DTG para as amostras de SEBS puro, de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e da PANI.....	58
Figura 22 – Formato de uma gota de água ao entrar em contato com a superfície da manta de nanofibras das amostras de (a) SEBS Puro, (b) 20% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização, (c) 30% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e (d) 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização.	61
Figura 23 – Boxplot do ângulo de contato para as amostras de nanofibras.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das diferentes técnicas de produção de nanofibras.	24
Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades relevantes do n - Hexano, diclorometano, tolueno e do limoneno.	36
Tabela 3 – Parâmetros do processo de fiação via SBS para obtenção das nanofibras de SEBS puro e das nanofibras de SEBS e anilina.	41
Tabela 4 – Diâmetro das nanofibras.	46
Tabela 5 – Parâmetros do teste de aderência de Shapiro-Wilk.	46
Tabela 6 – Mediana dos diâmetros das nanofibras.	48
Tabela 7 – Razão de áreas das bandas de absorção associadas aos grupos quinoides e benzoides da PANI e das amostras contendo anilina após a polimerização.	56
Tabela 8 – Temperaturas por estágio de perda de massa das amostras com PANI.	60
Tabela 9 – Ângulo de contato medido por 1 segundo de contato com as amostras.	62
Tabela 10 – Parâmetros do teste de Shapiro-Wilk para o ângulo de contato.	62
Tabela 11 – Mediana dos ângulos de contato formado entre a água e a superfície das nanofibras.	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Nanofibras poliméricas	15
3.1.1	Nanofibras condutoras	17
3.2	<i>Solution Blow Spinning</i>	23
3.3	Poli(estireno – b – etileno/butadieno – b – estireno)	28
3.4	Polianilina	30
3.5	Solventes Verdes	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	Material	40
4.2	Métodos	40
4.2.1	Preparo da solução de SEBS	40
4.2.2	Preparo das soluções de SEBS contendo anilina	41
4.2.3	Produção das nanofibras <i>via</i> SBS	41
4.2.4	Polimerização da anilina	42
4.2.5	Caracterização das mantas de nanofibras	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
5.2	Espectro de FTIR	50
5.3	Análise Termogravimétrica	57
5.4	Ângulo de Contato	61
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
7	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Desde o começo do século XXI a nanotecnologia cresce cada vez mais como um campo de pesquisa e desenvolvimento promissor. Isso se deve ao fato de que os nanomateriais inovadores desenvolvidos neste período apresentam propriedades únicas que têm a capacidade de otimizar os resultados e desempenho de suas aplicações (ANDRADY, 2008).

Entre os nanomateriais mais utilizados, as nanofibras poliméricas condutoras se destacam por unirem as propriedades das nanofibras, como elevada área superficial e razão de aspecto, com flexibilidade, leveza e baixo custo dos polímeros, bem como a condutividade elétrica de materiais condutores.

Devido ao interesse crescente voltado para as nanofibras condutoras, tornou-se necessário encontrar alternativas de sínteses para esses materiais em contraponto aos processos originalmente utilizados. Tais processos envolvem múltiplas etapas e exigem aplicação de alto vácuo em um processo síntese demorado (KWEON; LEE; OH, 2018), que dificulta ou até mesmo inviabiliza a produção das nanofibras condutoras.

Uma alternativa de síntese é o método físico de preparo de nanofibras poliméricas conhecido como *solution blow spinning* (SBS). A técnica de fiação SBS apresenta diversas vantagens em relação à outros métodos físicos de obtenção de nanofibras em termos de facilidade do processamento, segurança do processo, baixo custo e alta taxa de produção de nanofibras (DARISTOTLE *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

A aplicação de uma etapa de síntese adicional às nanofibras poliméricas produzidas por SBS permite que as mesmas adquiram condutividade elétrica. O resultado consiste nas desejadas nanofibras poliméricas condutoras com uma vasta gama de aplicações médicas, eletrônicas e, principalmente, ambientais.

No cenário ambiental, as nanofibras condutoras estão inseridas no contexto de sensores para detecção de gases tóxicos no ambiente (ABDALI; HELI; AJJI, 2019; HONG; HUANG; WU, 2022), bem como no contexto de remediação de efluentes, como material filtrante com o intuito de remover contaminantes de águas ambientais (BELAIB *et al.*, 2014; MAHANTA *et al.*, 2008; NAJIM, SALIM, 2017).

Geralmente, em muitas das aplicações ambientais das nanofibras condutoras, o material é solicitado mecanicamente, fazendo-se necessário o uso de substratos para fornecer suporte às nanofibras. No entanto, uma forma de contornar esse problema e simplificar a aplicação do material seria produzir nanofibras capazes de resistir às solicitações mecânicas.

Nesse sentido, a utilização do copolímero poli(estireno – etileno/butadieno – estireno)(SEBS) para produção de nanofibras vem a agregar o produto final, uma vez que este copolímero confere propriedade mecânica e dispensa o uso de materiais extras como substratos.

Em termos de condutividade, a formação de um revestimento adequado às nanofibras visa conferir condutividade elétrica ao material. Para tanto, a polianilina (PANI) se mostra como um ótimo polímero candidato para tal fim pelo baixo custo, estabilidade química e, especificamente, pela condutividade elétrica que apresenta. As propriedades da PANI tem potencial de tornar as nanofibras condutoras aplicáveis de diversas formas ao meio-ambiente.

Dessa forma, nanofibras de SEBS, obtidas *via* SBS, revestidas com PANI consiste em um material nanofibroso polimérico condutor com potencial de aplicação ambiental. Porém, do ponto de vista ambiental, o processo de obtenção de tal material pode ser otimizado ao se adotar uma abordagem de utilização de solventes verdes em substituição aos solventes tóxicos tradicionais utilizados no processo de fiação.

Em outras palavras, na prática, isso significa a obtenção de nanofibras utilizando óleo de laranja como solvente verde em substituição aos solventes tradicionalmente utilizados para o SEBS, que são compostos voláteis tóxicos cuja obtenção causa grande impacto ambiental (AVCI *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020a).

O propósito de utilização do óleo de laranja consiste em explorar o campo de valorização de subprodutos da indústria alimentícia, além de ser biodegradável, de uma fonte renovável e, principalmente, por ser atóxico e apresentar baixo impacto ambiental.

Desta forma, considerando o exposto, a proposta é a de produção de nanofibras poliméricas condutoras constituídas de SEBS, a partir da técnica de SBS, com posterior aplicação de revestimento polimérico condutor de PANI sobre as fibras.

Adotando uma abordagem de utilização de solvente verde no processo de fiação, visando a minimização do impacto ambiental e a agregação de valor ao subproduto da indústria do suco de laranja, espera-se a fabricação de um produto inovador de grande interesse científico e tecnológico devido às possibilidades de aplicações ao meio-ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente projeto de pesquisa tem como objetivo o desenvolvimento de nanofibras copoliméricas condutoras utilizando solvente verde no processo de fiação.

2.2 Objetivos Específicos

- Obtenção de nanofibras de SEBS por meio da técnica de fiação por sopro em solução utilizando óleo de laranja como solvente verde;
- Aplicação de revestimento de PANI sobre as nanofibras de SEBS, conferindo condutividade elétrica;
- Avaliar as características morfológicas das nanofibras utilizando microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar a estabilidade térmica do material por meio de termogravimetria;
- Investigar a composição das nanofibras utilizando espectroscopia na região do infravermelho;
- Caracterizar o produto quanto à sua hidrofobicidade por meio da técnica de ângulo de contato.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Nanofibras poliméricas

A nanotecnologia ganhou um apoio global no início do século, em termos de pesquisa e desenvolvimento, apoiada na promessa de produzir materiais inovadores que otimizariam sua aplicação nas mais diversas áreas. Estes materiais de alto desempenho podem ser projetados como partículas, fibras ou filmes (ANDRADY, 2008).

É importante esclarecer que a obtenção dos chamados nanomateriais pertence ao domínio da nanotecnologia que, por sua vez, consiste no processamento, controle e caracterização de materiais que exibem pelo menos uma de suas dimensões em escala inferior à 100nm (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

Contudo, na prática, tanto em termos de aplicações industriais quanto no que se refere à literatura, a utilização dessa nomenclatura é menos rigorosa, de modo que em algumas áreas do conhecimento os pesquisadores tratam materiais que apresentam dimensões inferiores a 1 μ m como “nanomateriais” (PISIGNANO, 2013).

Dentre os nanomateriais produzidos, as nanofibras despertam um interesse particular pelas propriedades notáveis que apresentam e as diferenciam dos demais materiais, como pequenos diâmetros, elevada razão de aspecto, estrutura porosa e alta relação superfície/volume (CAI; WEI; HUANG, 2012; DADOL *et al.*, 2020; MONSORES *et al.*, 2022).

Devido a essas características, as nanofibras apresentam mudanças significativas em suas propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas quando comparadas à fibras que apresentam dimensões que estão além da escala nanométrica (BERA, 2017).

Os polímeros consistem nos materiais que são mais comumente utilizados na produção de nanofibras pois suas características únicas, como suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e baixo custo que apresentam, fazem com que essa classe de materiais tenha variedade de aplicações, expandindo as possibilidades de uso (BARHOUM; BECHELANY; MAKHLOUF, 2019).

Como resultado da combinação das características das nanofibras e das propriedades dos polímeros, as nanofibras poliméricas vem sendo aplicadas em diversas áreas, como é o caso da aplicação na área médica de cuidados com a saúde, na área de eletrônicos e na área ambiental.

Como exemplos recentes de aplicação em área médica é possível citar os trabalhos desenvolvidos por Jeong e Oh (2022) que produziram máscaras faciais cosméticas de nanofibras de polivinil álcool/óxido de zinco (PVA/ZnO) com ação antiacne; Xu *et al.* (2022) que sintetizaram nanofibras constituídas de policaprolactona (PCL) para liberação controlada de fármacos com resultado promissor para aplicação em processos pós-operatórios de câncer de mama; e He *et al.* (2022) que obtiveram *scaffolds* nanofibrosos de PCL com potencial de utilização como matriz de biomateriais utilizados para regeneração óssea.

Além da aplicação das nanofibras poliméricas na área médica, também se tem materiais nanofibrosos sendo utilizados como sensores. Li *et al.* (2021), por exemplo, fabricaram um sensor piezoelétrico constituído de nanofibras de fluoreto de polivinilideno (PVDF) a ser utilizado para manutenção e segurança de treinos esportivos.

Outra utilização das nanofibras é como material aplicado para intervenção e preservação ambiental, como material filtrante, por exemplo. É possível ver nanofibras sendo utilizadas como filtro para purificação de ar, como os trabalhos realizados por Cui *et al.* (2021) e Liu *et al.* (2021) que utilizaram, respectivamente, polivinil álcool (PVA) e celulose para produzir nanofibras a serem aplicadas como filtros para remoção material particulado do ar.

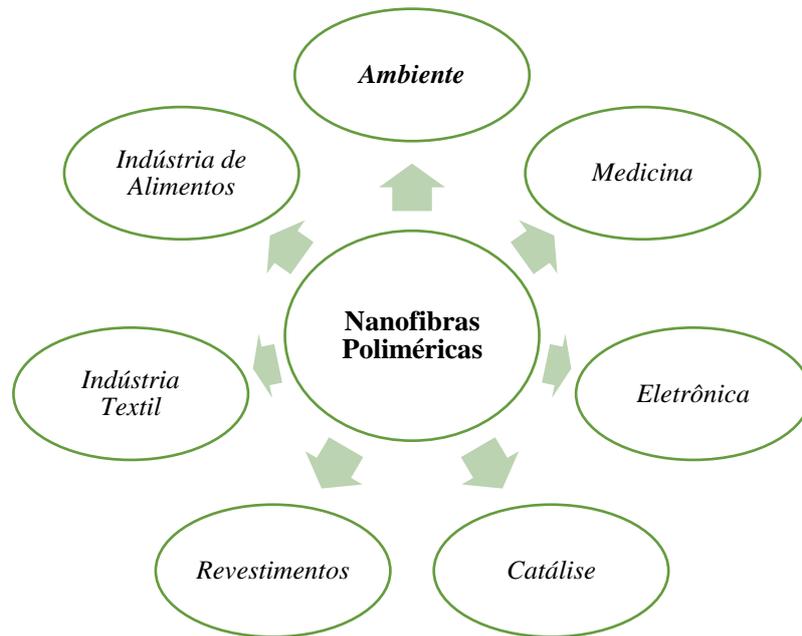
Também vê-se nanofibras utilizadas para purificação de líquidos, conforme explorado por Xia *et al.* (2022) e por Fan *et al.* (2021) ao aplicarem, respectivamente, nanofibras de celulose e polibutileno succinato (PBS) para promover a remoção de metais pesados e corantes da água.

A aplicação de nanofibras poliméricas não se restringe às aplicações citadas mas também abrange áreas da catálise, como reforço de nanocompósitos, na indústria têxtil (BERGSHOEF; VANCOSO, 1999; SCHREUDER-GIBSON *et al.*, 2002; YANG *et al.*, 2011), na produção de revestimentos protetivos, de embalagens alimentícias, na aplicação de armazenamento de energia, de materiais para eletrônica (GAO *et al.*, 2021; MONSORES *et al.*, 2022), etc.

A Figura 1 representa esquematicamente as áreas de aplicações das nanofibras poliméricas.

Inclusive, nas áreas de aplicações que envolvem engenharia de tecidos, blindagem eletromagnética, armazenamento de energia e fabricação de componentes eletrônicos, por exemplo, são frequentemente utilizadas nanofibras condutoras (BLACHOWICZ; EHRMANN, 2020).

Figura 1 – Principais aplicações das nanofibras poliméricas.



Fonte: A autora (2022).

3.1.1 Nanofibras condutoras

Nos últimos anos, as chamadas nanofibras condutoras têm atraído atenção dos pesquisadores e vem sendo crescente o interesse na aplicação de tais nanofibras condutoras nas mais diversas áreas do conhecimento (BLACHOWICZ; EHRMANN, 2020).

Sendo as características como baixo peso e flexibilidade desejáveis nas aplicações de materiais condutores, os materiais poliméricos se tornaram atraentes por atenderem esses requisitos. Acontece que a maioria dos polímeros que são de fácil processamento por vias tradicionais são isolantes elétricos, indo na contramão da característica central requerida das nanofibras condutoras que é a condutividade elétrica (TIWARI; YARIN; MEGARIDIS, 2008).

Como consequência, dispositivos condutores flexíveis, principalmente quando projetados em escala nanométrica, apresentam processos de fabricação em múltiplas etapas em condições de alto vácuo e possuem sua síntese demorada (KWEON; LEE; OH, 2018).

Para contornar esse problema, tem sido utilizado processos obtenção de nanofibras como uma opção viável de preparação de nanofibras poliméricas, inclusive condutoras, com um processo de fabricação mais rápido, se comparado aos demais métodos de obtenção de

nanofibras, com propriedades ajustáveis em termos de área superficial, tipos de materiais e volume de poros (KWEON; LEE; OH, 2018; TIWARI; YARIN; MEGARIDIS, 2008).

São três as técnicas mais comuns de obtenção de nanofibras poliméricas condutoras, sendo elas a técnica de fiação de soluções condutoras, a técnica de tratamento superficial das nanofibras não-condutoras e a técnica de aplicação de revestimentos condutores em nanofibras não-condutoras.

A primeira das três técnicas consiste em incluir um material condutor na solução polimérica utilizada no processo de fiação para obtenção de nanofibras. Nesse método, os materiais que são frequentemente utilizados para conferir condutividade à nanofibras são negro de fumo, nanotubo de carbono e grafeno, e as nanofibras resultantes são aplicadas em diversas áreas.

Mombini *et al.* (2019), utilizando esta técnica, produziram *scaffolds* condutores nanofibrosos constituídos por nanofibras de quitosana/polivinil álcool/nanotubo de carbono com aplicação na área de engenharia de tecidos cardiovasculares. Lee *et al.* (2016) também utilizaram essa técnica para produzir um sensor de pressão condutor e flexível que consiste em nanofibras copoliméricas contendo nanotubo de carbono e grafeno dispersos em sua constituição. Também é possível citar o trabalho de Kuang *et al.* (2018) em que foi produzido um dispositivo flexível de armazenamento de energia feito de nanofibras condutoras de celulose reforçadas com negro de fumo pela mesma técnica em questão.

Outro exemplo de produção de nanofibras condutoras por essa técnica é a inclusão de polímeros condutores na solução polimérica utilizada no processo de fiação. Essa abordagem foi adotada por Garrudo *et al.* (2019) para produzir nanofibras condutoras de policaprolactona – polianilina com aplicação biomédica de cultura de células neurais.

A segunda técnica de produção de nanofibras condutoras consiste na aplicação de um tratamento superficial em nanofibras poliméricas não condutoras com o intuito de modificá-las e transformá-las em nanofibras condutoras. Para tanto, nanotubo de carbono e grafeno são também utilizados nesta técnica como modificadores, atribuindo condutividade às nanofibras originalmente isolantes.

Esse metodologia foi adotada por Wang *et al.* (2019) e por Gao *et al.* (2020) quando, em seus trabalhos, os autores tornaram nanofibras intrinsecamente isolantes constituídas, respectivamente, de poliuretano (PU) e poliuretano/poli(estireno – etileno – butadieno –

estireno) (PU/SEBS) em nanofibras condutoras por meio de um tratamento de suas superfícies com nanotubos de carbono. No trabalho de Gao *et al.* (2020) as nanofibras são usadas como sensores multifuncionais para controle de parâmetros e proteção ambiental, enquanto no trabalho de Wang *et al.* (2019) as nanofibras apresentam potencial de serem utilizadas como pele artificial. Analogamente, Gao *et al.* (2019) também tornaram nanofibras de PU condutoras, desta vez utilizando óxido de silício e grafeno como modificadores superficiais de condutividade.

A terceira técnica de produção de nanofibras condutoras consiste em aplicar um revestimento condutor envolvendo as nanofibras que são originalmente isolantes. Esse revestimento pode ocorrer utilizando materiais condutores como óxidos metálicos, embora sejam amplamente utilizados polímeros intrinsecamente condutores para conferir tal características às nanofibras.

A exemplo da utilização de material metálico para tornar nanofibras isolantes em nanofibras condutoras por meio desta técnica, tem-se o trabalho de Drew *et al.* (2003). Neste trabalho, os autores produziram nanofibras poliméricas de poliacrilonitrila (PAN) revestidas com óxidos metálicos com potencial de aplicação em áreas de catálise, sensoriamento e energias renováveis.

Por outro lado, ao aplicar a técnica de revestimentos condutores sobre nanofibras utilizando polímeros intrinsecamente condutores, tem-se os trabalhos de Zubair *et al.* (2017) e Kweon, Lee e Oh (2018) que utilizaram o polímero condutor poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) para revestir, respectivamente, nanofibras de polivinil álcool (PVA), utilizando eletropolimerização, e polifluoreto de vinilideno-co-hexafluorpropileno (PVDF-HFP), utilizando deposição de vapor.

Outro polímero intrinsecamente condutor que é utilizado como revestimento de nanofibras com intuito de torná-las condutoras é o polipirrol (PPy). Este polímero foi, inclusive, sintetizado por Lee *et al.* (2009) e Nan *et al.* (2019) em seus trabalhos por meio da polimerização *in situ*. Lee *et al.* (2009) revestiram nanofibras de poli(ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) com PPy, obtendo uma manta de nanofibras condutoras a serem aplicadas na área de tecidos neurais. Já Nan *et al.* em 2019 revestiram nanofibras de poliacrilonitrila (PAN) com o PPy e o produto resultante dessa técnica foi aplicado como sensor vestível para monitoramento da saúde humana.

A polianilina (PANI) também apresenta grande importância como polímero condutor que é frequentemente utilizado como revestimento condutor em nanofibras com grande variedade de aplicações. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Tran *et al.* (2015), que produziram nanofibras de carbono revestidas com polianilina com aplicação como eletrodo híbrido na fabricação de supercapacitores e o estudo de Müller *et al.* (2012a) que revestiram nanofibras de celulose com PANI, cujo produto apresenta potencial de aplicação como sensor e dispositivo eletrônico.

A polianilina tem um grande destaque em aplicações que visam controlar e intervir em questões ambientais no intuito de preservá-lo. Liu *et al.* (2014), por exemplo, utilizaram a PANI como revestimento em nanofibras de polivinilpirrolidona/TiO₂/SiO₂ e as utilizaram para promover fotodegradação do corante alaranjado de metila, que é um contaminante tóxico liberado nas águas pela indústria têxtil.

Nanofibras de PANI/PAN com estrutura *core-shell*, em que a PANI atua como revestimento condutor, produzidas por Jian *et al.* (2019), foram aplicadas como adsorventes para remoção de fármacos das águas ambientais. No mesmo sentido de tratamento de água, Lyu *et al.* (2021) utilizaram nanofibras de celulose revestidas com PANI para adsorver poluentes orgânicos de águas residuárias.

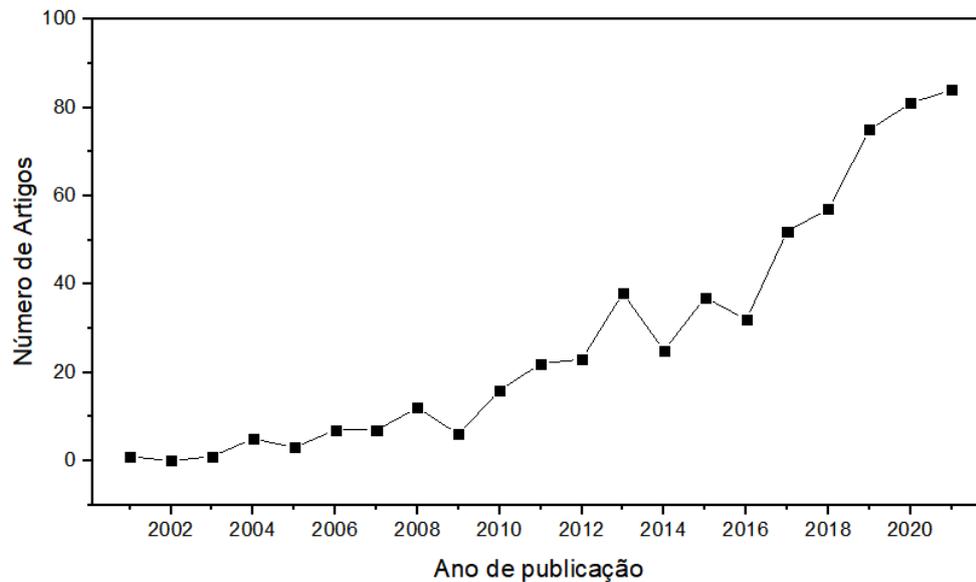
Outra aplicação ambiental de nanofibras revestidas com PANI se encontra quando tais nanofibras são utilizadas como sensores de gases tóxicos. É neste sentido que atuaram os autores Zhang *et al.* (2014) e Anwane e Kondawar (2018) quando utilizaram PANI para revestir nanofibras de poli(metil metacrilado) (PMMA) e Kondawar *et al.* (2019) quando produziram nanofibras de fluoreto de polivinilideno (PVDF) revestidas com PANI para a detecção de gases tóxicos e monitoramento de parâmetros ambientais.

De fato, a importância das nanofibras poliméricas condutoras pode ser percebida pelo aumento no número artigos publicados desde o início do século até 2021. Isso pode ser apurado por meio de uma pesquisa na base de dados *Web of Science*, buscando por artigos científicos que apresentassem em seus tópicos (título, palavras-chave e resumo) as palavras “*nanofiber*”, “*polymer*” e “*conductive*”.

O resultado de tal pesquisa, mostrado na Figura 2, mostra que o primeiro artigo na área de nanofibras poliméricas condutoras data o ano de 2001. Desde então, o interesse no assunto vem crescendo, principalmente a partir de 2017 para os dias atuais, quando o número de publicações por ano aumentou sensivelmente.

Nos últimos 20 anos, considerando a data do primeiro artigo publicado até o ano de 2021, a pesquisa retornou ao todo 584 artigos, dos quais 349 foram publicados nos últimos 5 anos. Esse número representa aproximadamente 60% das publicações concentradas nos últimos anos, evidenciando o aumento do interesse da ciência no tema.

Figura 2 – Número de artigos científicos publicados por ano com o tema de nanofibras poliméricas condutoras



Fonte: A autora (2022).

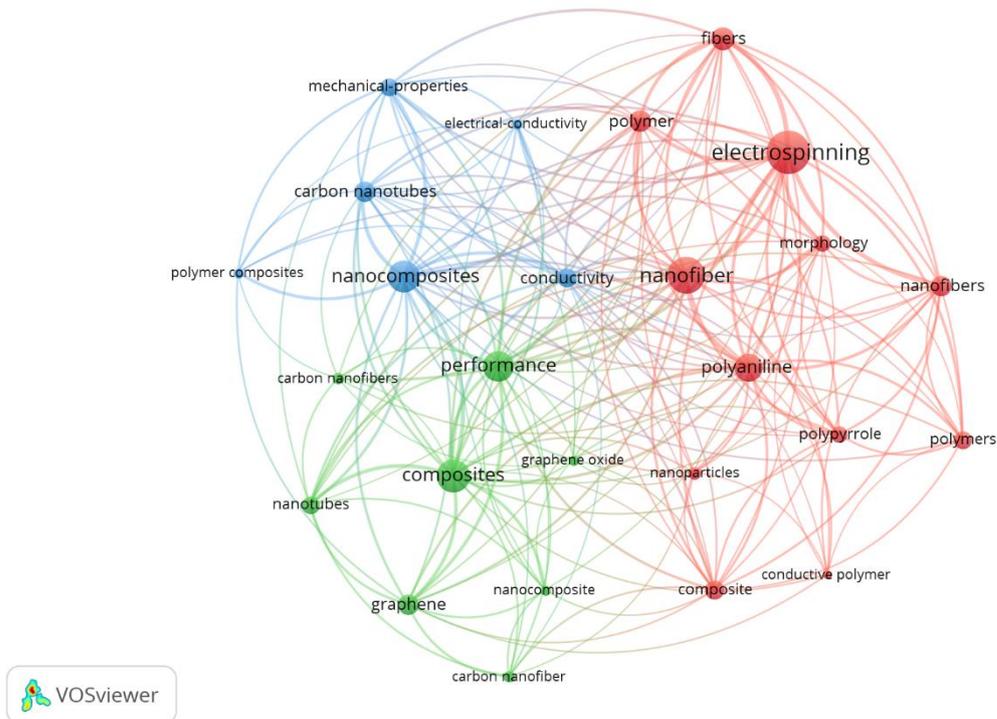
Com base na mesma pesquisa na base de dados *Web of Science*, e utilizando o *software* VOSViewer para realizar a análise, nota-se que as palavras-chave utilizadas nos 584 artigos da pesquisa se agrupam em três conjuntos, identificados na Figura 3 nas cores azul, verde e vermelho.

O primeiro conjunto deles, em azul, seleciona palavras-chave pertinentes a nanocompósitos e suas propriedades. Nesta classe, os artigos têm uma abordagem de produzir nanocompósitos e avaliar suas propriedades mecânicas e elétricas.

O segundo grande grupo, representado pela cor verde, é formado por termos referente à materiais inorgânicos condutores e referente à performance dos materiais. Neste conjunto, os artigos focam na abordagem aqui já discutida de utilização de materiais condutores, como grafeno e nanotubos de carbono para produção de nanocompósitos condutores e avaliação de sua performance em suas aplicações.

O terceiro agrupamento, representado pela cor vermelha, abrange termos relativos à materiais poliméricos, polímeros condutores, compósitos e processo de fabricação de nanofibras. Neste grupo, os artigos abordam temas, também já discutidos aqui, referentes à produção da nanofibra em si, produzidas a partir de materiais poliméricos, e à avaliação de suas propriedades de condutividade e morfológicas, bem como utilização das nanofibras para produção de compósitos. Vale ressaltar o destaque que os polímeros intrinsecamente condutores polipirrol (PPy) e polianilina (PANI) têm nesse contexto, conforme visto na Figura 3.

Figura 3 – Agrupamento e conexões de palavras-chave dos artigos com tema de nanofibras poliméricas condutoras.



Fonte: A autora (2022).

Embora divididos em três grandes grupos, os artigos se conectam e se relacionam entre si, construindo, de modo geral, um grande tema de pesquisa em comum que se trata da produção, caracterização e aplicação das nanofibras poliméricas condutoras.

Ainda na Figura 3, em vermelho, é possível ver que um termo de relevância na temática de nanofibras poliméricas condutoras, a julgar pelo seu tamanho em relação às demais palavras-chave é o termo “*electrospinning*”.

O termo “*electrospinning*”, em português, eletrofiação, é uma tecnologia de fabricação de nanofibras amplamente utilizada, conforme visto na pesquisa feita. No entanto, há diversos tipos de processos de fabricação de nanofibras que têm sido utilizadas e merecem atenção. Entre os processos de produção de nanofibras, além da eletrofiação é possível citar o *centrifugal spinning*, *mel blown spinning* e o *solution blow spinning*.

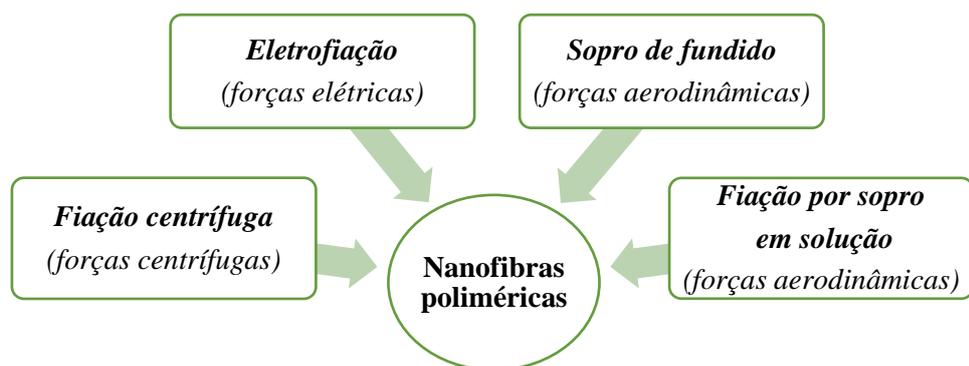
3.2 Solution Blow Spinning

Existem diversos tipos de técnicas de processamento de polímeros que, com abordagens diferentes, resultam na produção de nanofibras poliméricas a serem utilizadas em numerosas áreas de aplicação.

Os métodos de produção de nanofibras, basicamente, consistem na extrusão de um material através de uma fiação, de modo que os métodos se diferenciam entre si pela força motriz que rege o processo de fiação, sendo essas forças, usualmente, forças elétricas, forças centrífugas e forças aerodinâmicas (DARISTOTLE *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2020). Cada uma dessas forças corresponde aos processos de *electrospinning*, de *centrifugal spinning* e *mel blown spinning* e de *solution blow spinning* (abreviado do inglês para SBS), respectivamente.

A Figura 4 condensa os principais tipos de métodos físicos de obtenção de nanofibras, cujos nomes foram traduzidos para português, bem como as forças motrizes que regem esses métodos de fabricação.

Figura 4 – Métodos de obtenção de nanofibras poliméricas.



Fonte: A autora (2022).

Cada um dos métodos físicos de produção de nanofibras apresentam vantagens e desvantagens que devem ser avaliadas a cada caso para auxiliar na tomada de decisão de qual metodologia mais adequada para o estudo desejado. Na Tabela 1 estão condensadas algumas das principais vantagens e desvantagens dos métodos de produção de nanofibras citados.

Tabela 1 – Comparação das diferentes técnicas de produção de nanofibras.

Método	Vantagens	Desvantagens
Eletrofiação	Morfologia uniforme das nanofibras	Necessidade de aplicação de alta tensão
	Diâmetros das nanofibras são controláveis	Preparação de polímeros condutores é dificultada
Fiação centrífuga	Deposição controlável das nanofibras	Mecanismo/equipamento necessitam de aperfeiçoamento
	Não necessita de aplicação de tensão	Diâmetros das nanofibras são maiores
Sopro de fundido	Processo livre da utilização de solventes	Temperatura elevada
	Possibilidade de produzir nanofibras a partir de uma variedade de materiais	Diâmetros das nanofibras são maiores
SBS	Dispensa aplicação de tensão elétrica	Morfologia das nanofibras não é rigorosamente uniforme
	Possibilidade de produzir nanofibras a partir de uma variedade de materiais	Diâmetros das nanofibras sofrem variações.

Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2021).

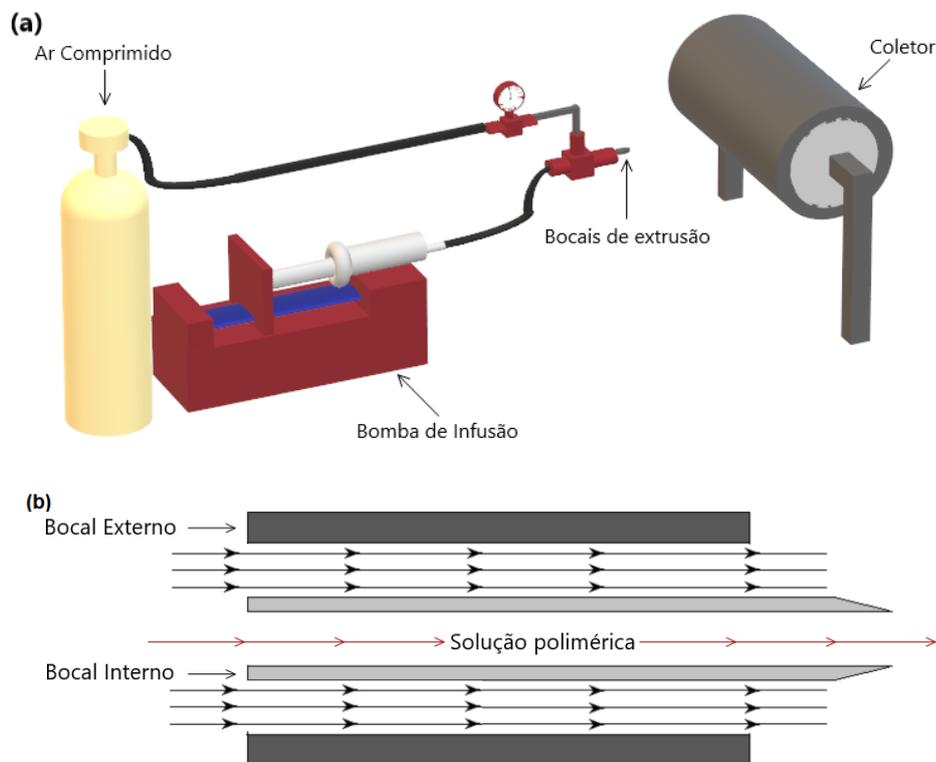
Segundo Gao *et al.* (2021), a técnica de SBS é uma tecnologia resultante da combinação das técnicas de eletrofiação e sopro do fundido. De acordo com os autores, embora seja uma técnica relativamente nova, reportada pela primeira vez em 2009 por Medeiros *et al.* (2009), o SBS tem, gradualmente, se tornado o foco de grande atenção dos pesquisadores.

Quando comparado a outras técnicas de produção de nanofibras, o SBS apresenta diversas vantagens, além das citadas na Tabela 1, tais como o fato de não ter restrição de substrato, podendo as nanofibras serem formadas em qualquer superfície, até mesmo substratos biológicos, ser portátil, apresentar facilidade de fabricação, versatilidade e baixo custo (DARISTOTLE *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2020; GAO *et al.*, 2021; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Outra vantagem desse processo consiste no fato de que a taxa de produção das nanofibras por SBS é cerca de 10 vezes maior do que a obtida por eletrofição (DARISTOTLE *et al.*, 2016; MEDEIROS *et al.*, 2009). Além disso, uma vez que produz fibras na mesma escala das que são produzidas por eletrofição e por ter um processo similar aos métodos que são comumente adotados pelas indústrias, a técnica de SBS apresenta grande potencial de produção em escala industrial (MEDEIROS *et al.*, 2009).

O equipamento de produção de fibras *via* SBS consiste em uma fonte de gás comprimido, uma bomba de infusão que controla a taxa de ejeção da solução contendo o polímero, um coletor que age como substrato para as fibras e um componente de dois bocais concêntricos através do qual a solução polimérica é extrudada (DOS SANTOS *et al.*, 2020), conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5 – Representação esquemática do equipamento de produção de fibras por SBS mostrando (a) os principais componentes do equipamento e (b) a seção longitudinal dos bocais concêntricos de extrusão.



Fonte: A autora (2022).

Esse arranjo funciona de modo que a solução polimérica é empurrada através do bocal interno sob uma taxa de ejeção constante que é controlada pela bomba de infusão. À medida que a solução é ejetada, forma-se uma gota na ponta do bocal interno. Ao acionar o gás comprimido, que pode ser ar, argônio, nitrogênio etc., a gota formada é deformada e esticada pela pressão do gás que flui pelo bocal externo, moldando a gota em formato de cone (DOS SANTOS *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Quando determinada pressão é alcançada, as forças aerodinâmicas superam as forças de coesão da solução e o resultado é um jato da solução que surge a partir da ponta do cone formado na extremidade do bocal interno. Enquanto esse jato é acelerado em direção ao coletor, o solvente da solução evapora, deixando apenas o polímero, que é coletado na forma de fibras pelo sistema coletor (DOS SANTOS *et al.*, 2020; MEDEIROS *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A teoria envolvida na técnica de SBS se baseia no princípio de Bernoulli, que rege todo o fenômeno de formação de micro e nanofibras. O gás comprimido encontra-se em alta pressão e, quando esse gás deixa o bocal externo, emerge para o ambiente, cuja pressão é a atmosférica (GAO *et al.*, 2021; MEDEIROS *et al.*, 2009).

Gao *et al.* (2021) e Medeiros *et al.* (2009) explicam que, de acordo com o princípio de Bernoulli, uma queda de pressão na trajetória de um fluido que se encontra no mesmo nível, ou seja, não há variação da energia potencial, gera um aumento de energia cinética desse mesmo fluido que, por sua vez, resulta no aumento de sua velocidade.

O aumento da velocidade experimentada pelo gás causa uma redução da pressão no centro do fluxo de solução polimérica que deixa o bocal interno, gerando a força motriz que acelera a solução em direção ao coletor (GAO *et al.*, 2021; MEDEIROS *et al.*, 2009).

Além disso, ainda de acordo com Medeiros *et al.* (2009), a alta velocidade do gás causa cisalhamento na gota formada na ponta do bocal interno, sendo responsável pela formação do cone e, posteriormente, pela aceleração do jato em direção ao coletor. Dessa forma, tem-se o processo de produção das nanofibras.

O processo de fabricação de nanofibras *via* SBS é influenciado por diversos parâmetros, tanto parâmetros de processo e características do ambiente em que as fibras estão sendo produzidas, quanto propriedades do polímero e da solução polimérica utilizada.

Desse modo, os fatores que influenciam as propriedades da fibra produzida são a taxa de ejeção da solução polimérica, a pressão do gás comprimido utilizado, a concentração e a viscosidade da solução polimérica (DARISTOTLE *et al.*, 2016; OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Além desses, há outros fatores que interferem nas características das fibras obtidas, tais como a natureza do solvente (GAO *et al.*, 2021), que influencia na taxa de evaporação do mesmo, a geometria do bocal interno, como o diâmetro (DARISTOTLE *et al.*, 2016), a distância de protusão (MEDEIROS *et al.*, 2009) e a distância de trabalho, usualmente, a distância entre o bocal interno e o coletor (GAO *et al.*, 2021; MEDEIROS *et al.*, 2009).

Em termos da influência do ambiente, os parâmetros preponderantes são, de acordo com Gao *et al.* (2021), temperatura, umidade e pressão atmosférica.

De modo geral, todos esses parâmetros influenciam nas características das nanofibras formadas, como morfologia e diâmetro, por exemplo. Porém, essa influência é obtida como resultado da combinação de todos os parâmetros, de modo que nenhuma dessas variáveis deve ser considerada individualmente (DOS SANTOS *et al.*, 2020).

Portanto, essas variáveis são essenciais para controlar tais características e, dessa forma, alterar a razão de aspecto, a rugosidade e a porosidade das nanofibras (AMINI; LAURENCIN; NUKAVARAPU, 2012). Uma vez que essas propriedades tornam as nanofibras potencialmente adequadas para aplicações que exijam elevada área de contato ou porosidade (BARBOZA *et al.*, 2018), o controle dos parâmetros pode ser determinante para sua aplicabilidade.

Dessa forma, as nanofibras e os materiais nanofibrosos em geral têm sido amplamente estudados e suas aplicações estão sendo exploradas devido às suas propriedades físicas, químicas e/ou mecânicas (KIM; KIM, 2011). Entre as aplicações das nanofibras obtidas a partir da técnica de SBS, uma área de grande relevância é sua aplicação em prol do meio-ambiente.

Nesse âmbito, Zhang *et al.* (2020b) produziram nanofibras de poli(ácido lático) (PLA) por meio do SBS a ser utilizado como adsorvente de óleo presente em água e afirmam que tal técnica apresenta grande potencial para lidar com poluições de resíduos de óleo. Também com aplicação voltada para separação de óleo e água, Sow, Ishita e Singhal (2020) utilizaram filtro constituído de nanofibras de poliestireno (PS) reciclado produzidas a partir da técnica de SBS.

Em 2020, Li *et al.* (2020) utilizaram o SBS para fabricar nanofibras de poliamida (PA) que foram utilizadas como material filtrante para remover urânio presente na água do mar.

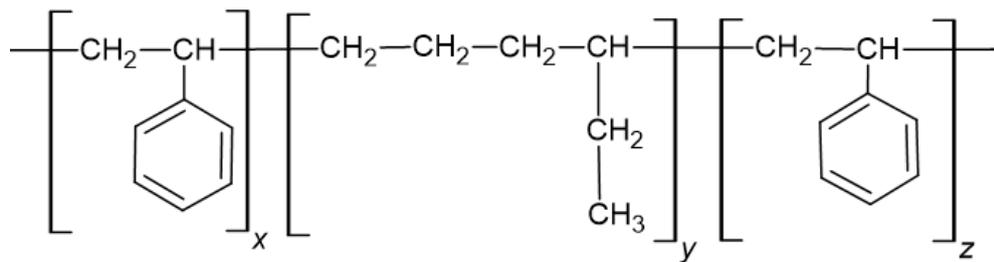
Nanofibras de PA obtidas *via* SBS também foram produzidas por Alvarenga e Correa (2021) para tratar efluentes contaminados por corantes.

Entre os polímeros mais frequentemente utilizados para constituir as nanofibras, além dos já citados PS, PA e PLA, é possível citar a poli(acrilonitrila) (PAN) e o poli(metil metacrilato) (PMMA) (DADOL *et al.*, 2020). Recentemente, Akkulak *et al.* (2018) utilizaram o copolímero tribloco poli(estireno – etileno – butadieno – estireno) para produzir, pela primeira vez, nanofibras.

3.3 Poli(estireno – b – etileno/butadieno – b – estireno)

O poli(estireno – b – etileno/butadieno – b – estireno), cujo nome é abreviado do inglês para SEBS, é um copolímero em bloco derivado do estireno, etileno e butadieno. Uma representação da estrutura química desse polímero é mostrada na Figura 6, a seguir, em que x, y e z correspondem a fração do bloco de estireno, o bloco constituído de etileno e butadieno e outro bloco de estireno, respectivamente.

Figura 6 – Representação da estrutura química do copolímero SEBS.



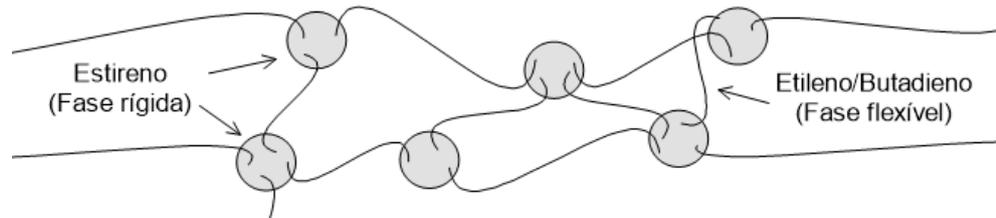
Fonte: A autora (2021).

O SEBS é classificado como um termoplástico elastomérico (TPE). Os TPE correspondem a uma classe de polímeros que apresentam características únicas por combinar a processabilidade de polímeros termoplásticos com as propriedades de um elastômero (LAI; CHEN, 2007; XIA *et al.*, 2006).

Entre os TPE produzidos, o SEBS é o mais amplamente utilizado (LAI; CHEN; CHEN, 2008) sendo conhecido por ser composto de duas fases distintas: a fase rígida e a fase flexível.

A fase rígida corresponde aos blocos de estireno presente nas extremidades, conectados pela fase flexível, que corresponde ao bloco de etileno e butadieno (AVCI *et al.*, 2020; ELSONBATI, 2012; HWANG *et al.*, 2011). Essa estrutura do SEBS é mostrada na Figura 7.

Figura 7 – Representação da estrutura física do SEBS.



Fonte: A autora (2021).

Dessa forma, na faixa de temperatura que vai desde temperaturas menores que a temperatura de transição vítrea da fase flexível até temperaturas próximas à temperatura de escoamento da fase rígida, as características desse TPE como, por exemplo, propriedades elastoméricas e resistência à degradação térmica, são provenientes da fase flexível desse polímero (AKKULAK *et al.*, 2018; AVCI *et al.*, 2020).

Por outro lado, as características de processabilidade e as propriedades mecânicas dos termoplásticos que o SEBS apresenta são provenientes dos blocos de estireno em sua estrutura (AKKULAK *et al.*, 2018; AVCI *et al.*, 2020).

Portanto, considerando a contribuição de ambas as fases presentes no SEBS, é possível afirmar que esse polímero apresenta elevadas estabilidades térmica, química e física, biocompatibilidade, propriedades de resistência à tração e resistência à abrasão, dureza, módulo de flexão e rigidez, sendo esta última propriedade proporcional à fração da fase rígida no polímero (AKKULAK *et al.*, 2018; AVCI *et al.*, 2020; MÜLLER *et al.*, 2012b; POSNER; BORYSIK, 2016).

Devido à essas propriedades, de acordo com Lai e Chen (2007) e Xia *et al.* (2006), as principais aplicações desse polímero incluem sua utilização na indústria de calçados, de revestimentos, produção de peças automotivas, adesivos e itens esportivos. Outros estudos mostram ainda o SEBS sendo usado como matriz em nanocompósitos reforçados com argila (DE LEÓN-ALMAZÁN *et al.*, 2020; HWANG *et al.*, 2011; LAI; CHEN; CHEN, 2008; ZAHRA *et al.*, 2014).

Além das aplicações mais comuns, como as supracitadas, recentemente o SEBS tem sido utilizado para produção de nanofibras. Em 2018, nanofibras de SEBS foram produzidas pela primeira vez (AKKULAK *et al.*, 2018) e, desde então, as nanofibras de SEBS têm sido estudadas e aplicadas em diferentes áreas, seja na aplicação direta dessas nanofibras na medicina, seja na sua utilização como membranas para descontaminação e tratamento de água por meio da filtração (AVCI *et al.*, 2020).

Especificamente para aplicações como material filtrante, tanto o SEBS quanto os copolímeros em geral podem ser vantajosos devido às propriedades que apresentam. Isso porque, de acordo com Huang, Manickam e McCutcheon (2013), materiais filtrantes necessitam de propriedades tais como estabilidades térmica e química, além de resistência mecânica para suportar a pressão do líquido. Como já mencionado, tais propriedades são encontradas no SEBS.

Inclusive, na prática, mantas e membranas de nanofibras requerem a utilização de substratos para fornecer suporte mecânico (QIN; WANG, 2006). Portanto, para contornar tal empecilho, o SEBS apresenta potencial de aplicação pois, segundo Jackson e Hillmyer (2010), copolímeros podem ser utilizados para melhorar propriedade mecânica.

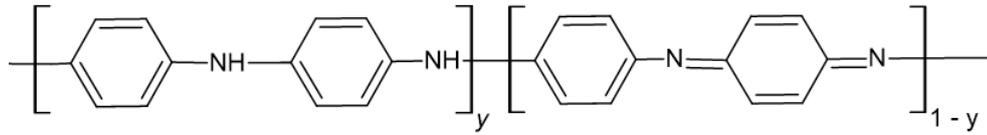
Já na área médica, Liang *et al.* (2020) produziram nanofibras condutoras de SEBS com nanopartículas de prata e prospectam potencial aplicação como sensor vestível para monitoramento da saúde humana e diagnósticos médicos.

Neste contexto de nanofibras condutoras, recentemente, Zhang *et al.* (2020a) aplicaram o copolímero em questão e um polímero condutor na produção de nanofibras e realizaram uma análise das propriedades morfológicas, químicas e térmicas das nanofibras que são constituídas por SEBS e polianilina.

3.4 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero constituído por anéis aromáticos e por grupos quinoides conectados entre si por grupos derivados do nitrogênio. Uma representação gráfica da polianilina é mostrada na Figura 8, em que y representa a fração de unidades reduzidas e $(1-y)$ corresponde à fração das unidades oxidadas do polímero proveniente no monômero de anilina (MACDIARMID *et al.*, 1987; MATTOSO, 1995; MEDEIROS *et al.*, 2012).

Figura 8 – Representação esquemática da estrutura da polianilina.

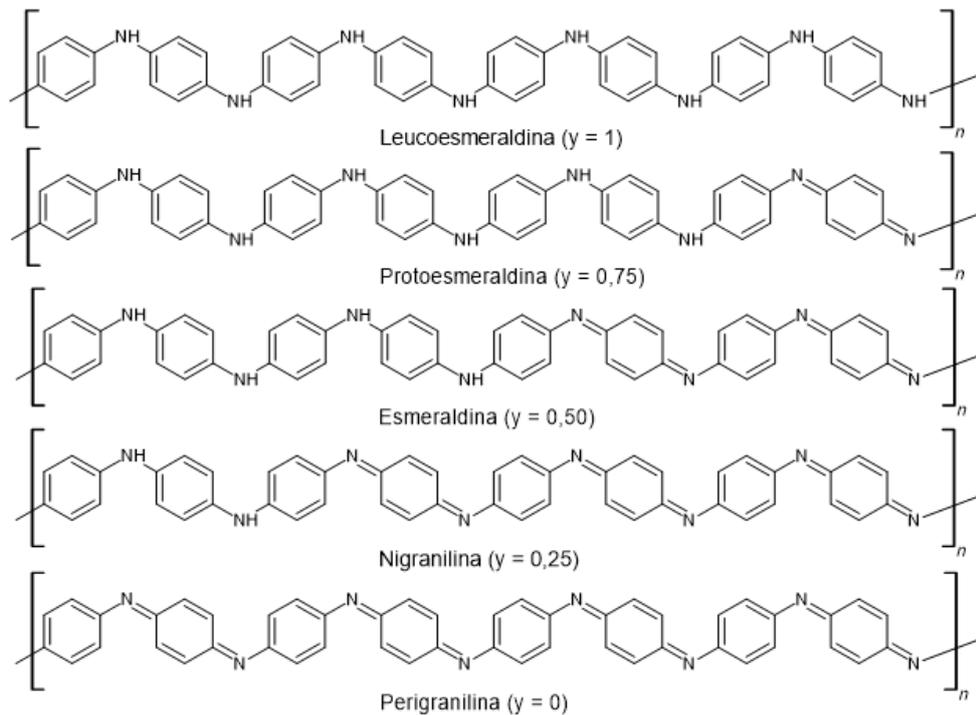


Fonte: A autora (2022).

A fração de unidades reduzidas na PANI pode variar de 1 a 0, ou seja, a PANI pode se apresentar no estado totalmente reduzido até totalmente oxidado (MATTOSO, 1995).

Quando a fração y é igual a 1 tem-se a estrutura conhecida como leucoesmeraldina; já a estrutura protoesmeraldina é obtida quando $y = 0,75$; quando $y = 0,5$ a estrutura obtida é a conhecida por esmeraldina; para $y = 0,25$ a estrutura resultante é a nigranilina; quando $y = 0$ tem-se a estrutura chamada de pernigranilina (KANG; NEOH; TAN, 1998; MACDIARMID *et al.*, 1987; MEDEIROS *et al.*, 2012; SYED; DINESAN, 1991). Essas estruturas são mostradas na Figura 9.

Figura 9 – Principais estruturas da polianilina sendo (a) leucoesmeraldina, (b) protoesmeraldina, (c) esmeraldina, (d) nigranilina e (e) pernigranilina.



Fonte: A autora (2022).

A PANI é classificada como sendo um polímero intrinsecamente condutor (PIC). Entre os PICs, a PANI é um dos mais importantes exemplos dessa classe (MACDIANMID, 2001), sendo um dos mais extensivamente utilizados (MAHANTA *et al.*, 2008).

De modo geral, os PICs apresentam uma cadeia polimérica conjugada, ou seja, apresenta ligações simples e duplas alternadas entre si, sendo estas conhecidas como ligações σ e π e aquelas conhecidas como ligações σ (MENON; MUKHERJEE, 2004).

As ligações σ são ligações consideravelmente fortes e têm elétrons relativamente localizados. Por outro lado, as ligações π são mais fracas de modo que os elétrons são deslocalizados, móveis e facilmente polarizáveis, sendo estas importantes características das quais resultam as propriedades elétricas e ópticas nos PICs (MEDEIROS *et al.*, 2012; MENON; MUKHERJEE, 2004).

A PANI apresenta uma gama de propriedades, como condutividade elétrica, estabilidade química e ambiental, viabilidade econômica, facilidade de obtenção, de dopagem e de processamento, etc. (BHADRA *et al.*, 2009; KANG; NEOH; TAN, 1998; MAHANTA *et al.*, 2008, MATTOSO, 1995).

Devido às essas propriedades, a PANI sempre atraiu a atenção dos pesquisadores pela variedade de possibilidades de aplicação (MATTOSO, 1995), de modo que em menos de uma década a PANI não ficou restrita ao uso em laboratório, alcançando aplicações comerciais (SYED; DINESAN, 1991).

Entre as aplicações dadas para a PANI, destaca-se sua utilização em aplicações de alta tensão, áreas do eletromagnetismo, absorvente de micro-ondas (COTTEVIEILLE *et al.*, 1999), além de ser utilizada em áreas de aplicações em termoelétrica, química, sensores, eletroquímica (BHADRA *et al.*, 2009), baterias plásticas, gravadores magnéticos, geradores harmônicos, etc. (MAHANTA *et al.*, 2008).

Na área da nanotecnologia a PANI ainda apresenta grande relevância no contexto de nanofibras poliméricas, seja constituindo a própria nanofibra (NAJIM; SALIM, 2017) ou utilizada como meio para tornar nanofibras isolantes em nanofibras condutoras, sendo incluída na solução polimérica a ser fiada em processos de fabricação de nanofibras (GARRUDO *et al.*, 2019) ou aplicada como revestimento condutor em nanofibras poliméricas isolantes (MÜLLER *et al.*, 2012).

Tais nanofibras têm aplicação consolidada ao meio-ambiente, sendo utilizadas para fins de tratamento e de controle de parâmetros ambientais. Na área de controle ambiental, diversos sensores são desenvolvidos com base na PANI para detecção de gases tóxicos, como gás de amônia (HONG; HUANG; WU, 2022) e gás carbônico (ABDALI; HELI; AJJI, 2019).

Já na área de tratamento ambiental, diversos trabalhos utilizam esse polímero como adsorvente em meio aquoso para remoção de contaminantes. Por exemplo, adsorventes à base de PANI têm sido utilizados para remoção de corantes catiônicos (AYAD; ZAGHLOL, 2012), corantes aniônicos (MAHANTA *et al.*, 2008), metais pesados (NAJIM; SALIM, 2017) e fármacos como anti-inflamatórios (BAJPAI; BHOWMIK, 2010) e antibióticos (BELAIB *et al.*, 2014; DAVOUD; MANSOURI; CHANDRIKA, 2019; MEDEIROS *et al.*, 2012).

3.5 Solventes Verdes

Os solventes, aplicados em diversos processos em escalas laboratoriais e industriais, estão presentes em grande quantidade para a obtenção do produto final, representando cerca de 80 – 90% da massa dos reagentes em processos químicos (FOX, 2009). Portanto, os solventes representam parte fundamental do impacto financeiro, de segurança, de saúde e, principalmente, do impacto ambiental do processo em que está sendo utilizado (CAPELLO; FISCHER; HUNGERBÜHLER, 2007; GONZÁLEZ-MIQUEL; DÍAZ, 2021).

De modo geral, os solventes mais comumente utilizados se tratam de compostos voláteis que são tóxicos e oriundos de recursos não renováveis, o que representa um grande impacto ambiental (GONZÁLEZ-MIQUEL; DÍAZ, 2021; MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012).

Acontece que o solvente não é responsável direto pela composição do produto final e nem é um componente ativo em uma formulação, fazendo nascer o questionamento quanto a necessidade de utilizar tais solventes tóxicos, se os mesmos não tem impacto na função do produto mas, ainda assim, causam prejuízo ao ambiente por meio de emissões atmosféricas ou descartes inadequados (BYRNE *et al.*, 2016)

Aliado à isso, o alto peso financeiro dos compostos voláteis e com as legislações atuais que tendem a limitar o uso de substâncias tóxicas como um esforço para reduzir os impactos ambientais têm levado as empresas a buscarem alternativas para as tecnologias de extração e

produção dos solventes mais amigáveis ao meio-ambiente (GONZÁLEZ-MIQUEL; DÍAZ, 2021; MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012).

Como consequência dessa necessidade e dessa busca por solventes alternativos ecologicamente corretos, a seleção estratégica e eficiente de tais solventes como substituintes dos tradicionalmente utilizados tem sido motivo de intensa pesquisa (DE GONZALO; ALCÁNTARA; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, 2019). Uma seleção estratégica leva em consideração o desempenho do solvente no processo em que está sendo utilizado em concordância com critérios econômicos, aspectos de segurança, de saúde e aspectos ambientais (GONZÁLEZ-MIQUEL; DÍAZ, 2021).

Nesse contexto, aparece o conceito de “solvente verde” como o intuito de minimizar o impacto ambiental causado pelo uso desses solventes na síntese e produção dos produtos (CAPELLO; FISCHER; HUNGERBÜHLER, 2007). Os chamados solventes verdes são solventes que apresentam baixa toxicidade, preferencialmente recicláveis e que não contaminam o produto final (FOX, 2009).

De acordo com Capello, Fischer e Hungerbühler (2007), existem quatro principais abordagens na utilização dos chamados solventes verdes que apresentam melhorias ambientais, sendo elas:

- I. Substituição de solventes tóxicos por alguma alternativa de solvente que apresente menores impactos ambientais, na saúde e de segurança;
- II. Uso de solventes produzidos a partir de fontes renováveis, evitando uso de recursos fósseis e minimizando emissões de gases tóxicos;
- III. Substituição de solventes prejudiciais ao ambiente por fluidos supercríticos, que são menos tóxicos;
- IV. Utilização de líquidos iônicos que apresentam baixa pressão de vapor e, portanto, apresentam menor emissão para o ar.

Dentre essas, as duas primeiras se destacam no cenário ambiental uma vez que, de acordo com Winterton (2021) a grande maioria das substâncias classificadas como “verdes” são substâncias já conhecidas, reaproveitáveis e oriundas de fontes renováveis, por exemplo, da biorrefinaria.

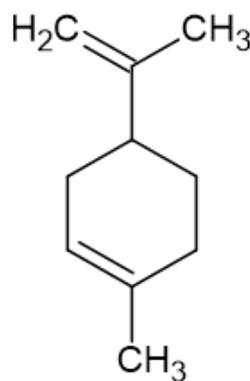
Para Fox (2009), muitas dessas substâncias verdes provenientes da biorrefinaria podem ser utilizadas como substitutas de solventes tóxicos atualmente utilizados sem necessidade de

modificar equipamentos e/ou procedimentos e podem ser obtidas a partir de resíduos de materiais, produtos florestais e da biomassa aquática.

Como exemplos de substâncias classificadas como verdes, é possível citar álcoois e polialcoois obtidos a partir da biorrefinaria, etileno glicol, etil lactato e, entre outros, os óleos essenciais como é o caso do limoneno (FOX, 2009; WINTERTON, 2021).

O limoneno, cuja estrutura está representada na Figura 10 abaixo, é um hidrocarboneto encontrado como o principal constituinte de óleos essenciais obtidos de cascas de frutas cítricas (MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012). Inclusive, a indústria do suco de laranja representa uma grande fonte de limoneno e se constitui como um grande campo para valorização de subprodutos do processo de fabricação (FOX, 2009; MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012).

Figura 10 – Representação da estrutura química do limoneno.



Fonte: A autora (2022).

No contexto de solventes verdes, o limoneno se apresenta como potencial substituto para solventes tradicionais que são tóxicos, como o metiletilcetona, acetona e o xileno, bem como o tolueno e diversos solventes clorados, por exemplo, o diclorometano (FOX, 2009; MOHAMMAD; INAMUDDIN, 2012).

Em todos esses casos, os solventes citados apresentam toxicidade e elevado impacto ambiental. Em contraste a eles, o limoneno não apresenta toxicidade e apresenta baixo impacto ambiental, conforme pode ser visto na Tabela 2, em que são apresentadas algumas propriedades do limoneno e dos solventes potencialmente substituíveis.

Tabela 2 – Comparação de algumas propriedades relevantes do n - Hexano, diclorometano, tolueno e do limoneno.

Propriedades	n-Hexano	Diclorometano	Tolueno	Limoneno
Formula empírica	C ₆ H ₁₄	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₁₀ H ₁₆
Massa molecular	86,16	84,93	92,14	136,23
Ponto de Ebulição (°C)	68,7	40,0	110,6	175,5
Densidade (g/mL)	0,66	1,32	0,86	0,84
Toxicidade	Sim	Sim	Sim	Não
Impacto Ambiental	Elevado	Elevado	Elevado	Baixo
Viscosidade (cP)	-	0,42	0,59	0,9

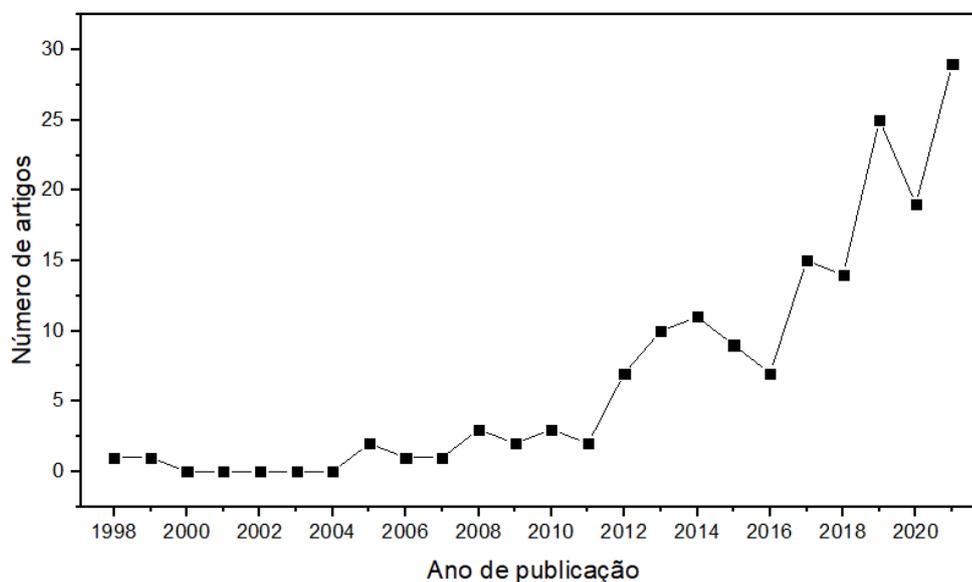
Fonte: Mohammad e Inamuddin (2012).

As principais vantagens na utilização de limoneno como substituinte dos solventes citados consiste em vantagens de segurança, ausência de efeitos de longo prazo para a saúde em humanos, além de ser não carcinogênico e não mutagênico (FOX, 2009).

Outra vantagem é em relação ao próprio processamento uma vez que o limoneno não é cáustico, é relativamente inerte e apresenta preço competitivo, por se tratar da valorização de subproduto a ser usado como solvente verde. Evidencia-se, principalmente, as questões ambientais em termos de impacto ambiental, o fato de ser de origem biológica, ser facilmente biodegradável e ser de fonte renovável. (FOX, 2009).

O conhecimento de tais vantagens fez surgir um crescente interesse no tema que tange o uso do limoneno como solvente verde. O interesse refletiu nas pesquisas e pode ser quantificado pelo número de artigos científicos publicados na área. A constatação deste fato pode ser feita por meio de uma pesquisa na base de dados da *Web of Science*, buscando por artigos científicos que contivessem em seus tópicos (título, palavras-chave e resumo) as palavras “*green solvent*” e “*limonene*”, cujo resultado é mostrado na Figura 11 a seguir.

Figura 11 – Número de artigos científicos publicados por ano no tema de limoneno como solvente verde.



Fonte: A autora (2022).

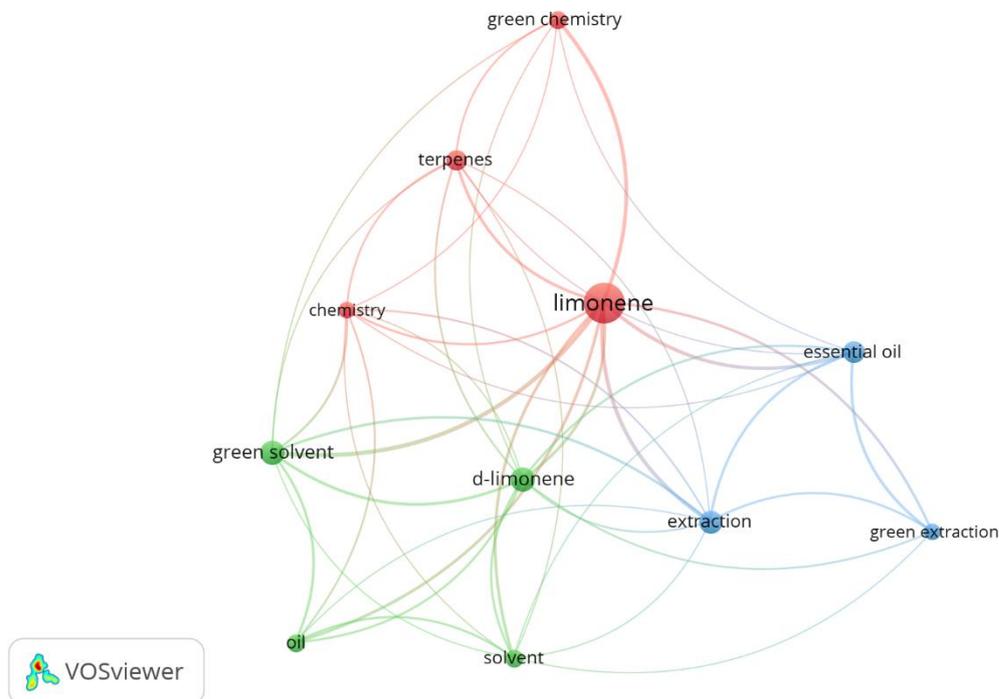
Considerando a data de publicação do primeiro artigo no tema até o ano de 2021, foram 162 artigos científicos publicados ao todo, dos quais 146 foram publicados apenas na última década. Ou seja, os anos de 2012 – 2021 apresentam um crescente interesse no tema de utilização do limoneno como solvente verde, com 90% das publicações acontecendo neste período.

A mesma pesquisa realizada para análise de publicações foi aplicada ao *software* VOSViewer, que identificou que as palavras-chave utilizadas nos artigos se dividem em três grupos, destacados na Figura 12, nas cores vermelho, azul e verde.

O primeiro conjunto, representado pela cor vermelha, abrange termos referentes à área da química e suas substâncias. Nesse agrupamento, os artigos são publicados em categorias da química aplicada à temática de química verde, contexto dentro do qual o termo “solvente verde” está inserido.

O segundo agrupamento, em azul na Figura 12, traz palavras-chave relacionadas à extração de óleos essenciais. Assim sendo, os artigos dessa categoria são focados em processos de obtenção de óleo essencial, composto majoritariamente por limoneno, a partir de processos de extração verde.

Figura 12 – Agrupamento e conexões de palavras-chave dos artigos com tema de limoneno como solvente verde.



Fonte: A autora (2022).

Por fim, o grupo terceiro, na cor verde na Figura 12, traz termos que fazem referência à isomeria do limoneno, seu aspecto viscoso e aplicações. Dessa forma, os artigos publicados são relativos à utilização de óleos composto, principalmente, pelo limoneno na forma dextrógira (D-Limoneno), como solvente verde.

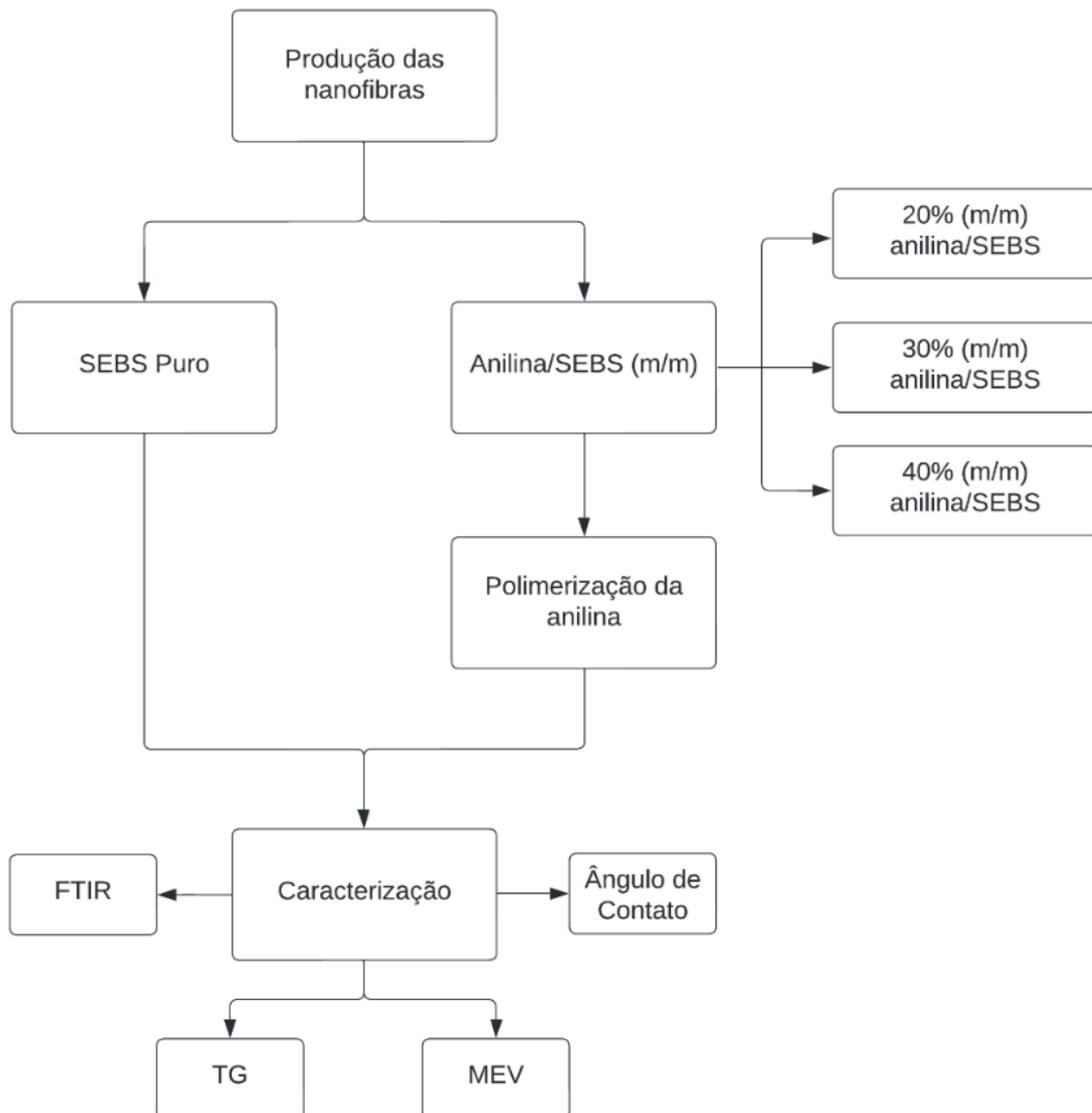
Este terceiro grupo explora o enantiômero D - Limoneno como um ótimo solvente verde candidato a ser utilizado como substituto de solventes tóxicos por atender às crescentes demandas ambientais, de toxicidade e de segurança do século XXI (PÉREZ-MOSQUEDA *et al.*, 2015).

O óleo essencial extraído a partir da casca de laranja, o chamado óleo de laranja, é composto majoritariamente pelo D-Limoneno e tem sido utilizado como solvente verde em soluções poliméricas para obtenção de nanofibras, substituindo parcial ou totalmente os solventes tóxicos tradicionais, apresentando resultados satisfatórios (MIRANDA *et al.*, 2019; SHIN; CHASE, 2005; ZULFI *et al.*, 2018).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia consiste na produção e caracterização de nanofibras de SEBS e nanofibras de SEBS com incorporação de anilina para sua posterior polimerização, utilizando óleo de laranja como solvente verde no processo de fiação. As técnicas de caracterização consistem em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato. A Figura 13, a seguir, traz o fluxograma seguido durante o desenvolvimento do projeto.

Figura 13 – Fluxograma geral da organização e desenvolvimento do projeto de dissertação.



4.1 Material

Para obtenção das nanofibras de SEBS utilizando solvente verde, o material necessário consiste em óleo de laranja ($C_{10}H_{16}$, $MM = 136,25 \text{ g mol}^{-1}$, Citrusuco), que atuará como solvente da solução polimérica, e o copolímero SEBS. Para a produção das nanofibras de SEBS/PANI será utilizado a anilina (P.A. ACS, $C_6H_5NH_2$, $MM = 93,13 \text{ g mol}^{-1}$, Êxodo Científica, CAS:[62-53-3]), que é o monômero da PANI, persulfato de amônio (P.A. ACS, $(NH_4)_2S_2O_8$, $MM = 228,20 \text{ g mol}^{-1}$, Êxodo Científica, CAS:[7727-54-0]), sendo este utilizado como iniciador da reação de polimerização, e ácido clorídrico (P.A. ACS, HCl, $MM = 36,46 \text{ g mol}^{-1}$, Synth, CAS:[7647-01-0]), utilizado como dopante da PANI.

O aparato utilizado no processo de fiação em que consiste o SBS conta com uma fonte de ar comprimido (motocompressor da marca Chiaperini, modelo MC 12 BPV), uma bomba de injeção (marca Syringe Pump, modelo NE-300) equipada com uma seringa de vidro de 10mL (marca Arti Glass, modelo Luer Lock) e um coletor circular sobre o qual a manta foi formada. À seringa foi acoplada uma agulha cilíndrica.

O coletor utilizado como substrato de formação das nanofibras e a bomba de injeção, com a seringa e a agulha devidamente acopladas, ficam posicionados dentro de uma caixa cujas faces são feitas de madeira, com exceção da parte frontal, que é de vidro. O ambiente interno da caixa, em que consiste o ambiente de fiação, tem a temperatura e a umidade controladas em valores de 40°C e 20%, respectivamente, com o auxílio de sílica e de uma lâmpada infravermelha de secagem (marca Brasfort®, 250W, E27).

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo da solução de SEBS

Em um béquer de vidro foram adicionados 10mL do óleo de laranja e 30% (m/v) de SEBS. O béquer foi vedado com filme aderente de vedação de vidrarias e os reagentes foram mantidos sob agitação em temperatura ambiente por 12 horas até a completa solubilização do polímero no solvente.

4.2.2 Preparo das soluções de SEBS contendo anilina

Além da obtenção das nanofibras de SEBS, o processo de obtenção das nanofibras seguiu de modo a incluir o monômero da PANI à solução polimérica. Dessa forma, o preparo das soluções se deu de maneira semelhante ao descrito no item 4.2.1, se diferenciando apenas no fato de que a anilina foi adicionada à solução polimérica em três concentrações diferentes: 20%, 30% e 40% (m/m) de anilina em relação à massa de SEBS.

4.2.3 Produção das nanofibras *via* SBS

Após o preparo, tanto das soluções de SEBS puro quanto das soluções de SEBS contendo anilina, tais soluções foram submetidas ao processo de fiação por SBS para obtenção das nanofibras. A metodologia adotada foi baseada no trabalho de Miranda *et al.* (2019). A Tabela 3, a seguir, condensa os parâmetros de processo utilizados para a obtenção das nanofibras.

Tabela 3 – Parâmetros do processo de fiação *via* SBS para obtenção das nanofibras de SEBS puro e das nanofibras de SEBS e anilina.

Concentração da solução polimérica	30% em massa
Pressão do ar comprimido	60kPa
Taxa de ejeção da solução polimérica	8mL/h
Distância de trabalho	50cm
Distância de protusão	2mm
Temperatura de trabalho	40°C
Umidade relativa do ar	20%

Fonte: A autora (2022).

4.2.4 Polimerização da anilina

Para realizar a polimerização da anilina para obter PANI, a metodologia foi adaptada do trabalho realizado por Wang *et al.* (2013) em que a obtenção da PANI se deu pela técnica de polimerização de oxidação química *in situ*.

Assim sendo, 1,0g de anilina e 1,0g de persulfato de amônio foram dissolvidos em 32mL e 8mL de uma solução de HCl com concentração 1M, respectivamente. À solução de HCl contendo anilina foi adicionada a manta de nanofibra obtida previamente. Após esse procedimento, adicionou-se a solução de HCl contendo o persulfato de amônio ao sistema para iniciar o processo de polimerização. O conjunto foi mantido sob agitação por 2 horas e, após esse tempo, a manta de nanofibras de SEBS com PANI foi filtrada, lavada com água deionizada, no intuito de remover monômeros de anilina e resíduos de persulfato de amônio que não reagiram, e seca em estufa por 24h a 30°C.

4.2.5 Caracterização das mantas de nanofibras

4.2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varreura (MEV)

Para análise da morfologia das amostras foram obtidas micrografias por meio do microscópio eletrônico de varredura (FEG – SEM, modelo EVO[®] 40XVP) em que o preparo de amostra exigiu que as nanofibras fossem fixadas nos *stubs* com auxílio de fita de carbono. Após esse procedimento, as amostras foram recobertas com ouro e as micrografias foram obtidas a partir de regiões aleatórias dos *stubs* a partir das quais foram medidos os diâmetros médios de 100 fibras com o uso do *software* ImageJ.

4.2.5.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As mantas de nanofibras produzidas foram analisadas por FTIR utilizando o modo de refletância total atenuada (ATR). Para aplicação da técnica, amostras de 10mg foram caracterizadas com 32 varreduras em faixa espectral que variou de 4000-400cm⁻¹ com resolução

de 2cm^{-1} . Os dados desta caracterização foram obtidos a partir de um espectrofotômetro (Bruker Vertex 50A) e foram tratados com auxílio do software Origin 8.5 para plotar os espectros resultantes.

4.2.5.3 Análise Termogravimétrica

As amostras obtidas foram submetidas à caracterização térmica de termogravimetria (TG) utilizando um aparelho termogravimétrico (marca TA Instruments, modelo Q500). As condições de análise adotadas consistiam em uma temperatura inicial de 25°C até a temperatura final de 800°C sob uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio em amostras de aproximadamente 10mg de material.

4.2.5.4 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato das amostras foram feitas por meio do goniômetro CAM 101 (KSV Instruments, equipado com câmera acoplada do modelo KGV – 5000) no intuito de analisar suas hidrofobicidades. Para tanto, as amostras de SEBS puro e as amostras contendo anilina que foi polimerizada foram prensadas e sobre elas foi depositada uma gota de água de $2\mu\text{L}$. O ângulo formado no contato entre a água e a superfície das amostras foi mensurado 1 segundo após a aplicação.

4.2.5.5 Análise Estatística dos dados

As análises estatísticas das medições dos diâmetros das amostras bem como dos dados obtidos do ângulo de contato foram feitas com a utilização do software R Studio® integrado para a linguagem de programação R, por meio da qual foi realizada a estatística descritiva dos dados. A partir dos dados, foram plotados os gráficos de histograma e *boxplot* de amostra.

Também foram realizados o teste de aderência de Shapiro-Wilk ao nível de 95% de confiança, testando se os dados apresentam distribuição normal, e o teste de Levene para avaliar a homogeneidade dos dados. Averiguou-se também a presença de *outliers* nos dados coletados. Com

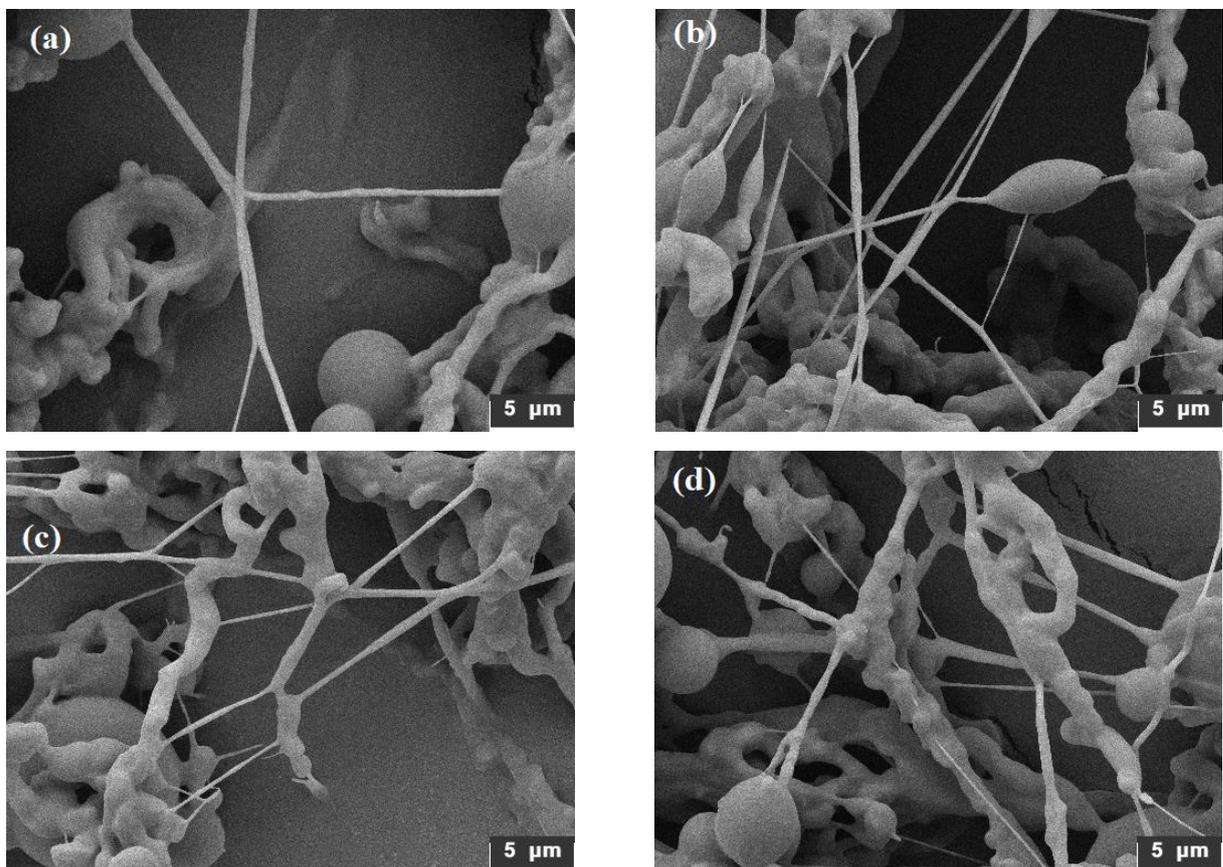
tais informações, aplicou-se o teste de hipótese não-paramétrico de Kruskal-Wallis ao nível de 95% de confiança para avaliar se os grupos independentes têm parâmetros estatísticos iguais entre si. Além do teste de Kruskal-Wallis, também foi feita a análise estatística realizando teste entre os grupos independentes com o intuito de identificar as diferenças significativas entre esses grupos tomados dois a dois. Para tanto, foi definido o teste de Dunn ao nível de 95% de confiança.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 14 traz as micrografias das amostras de SEBS puro e das amostras contendo anilina.

Figura 14 – Microscopia eletrônica das amostras (a) SEBS puro e das amostras contendo anilina nas concentrações de (b) 20% (m/m), (c) 30% (m/m) e (d) 40% (m/m).



Fonte: A autora (2022).

A partir das micrografias obtidas em diferentes regiões das amostras, o diâmetro médio e a mediana dos diâmetros foram obtidos, cujos valores são mostrados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 – Diâmetro das nanofibras.

Amostra	Diâmetro médio (nm)	Mediana do diâmetro (nm)
SEBS puro	362 ± 144	354 ± 151
20% (m/m) anilina/SEBS	427 ± 140	421 ± 126
30% (m/m) anilina/SEBS	430 ± 164	428 ± 193
40% (m/m) anilina/SEBS	431 ± 177	447 ± 200

Fonte: A autora (2022).

Sobre as medidas de diâmetros das nanofibras, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, cujos parâmetros estão mostrados na Tabela 5, abaixo. Pela Tabela 5, e conforme expressado graficamente pelos histogramas das amostras dados na Figura 15 vê-se que apenas as amostras de SEBS Puro apresentam dados com distribuição normal, enquanto as demais amostras têm distribuição diferente da normal.

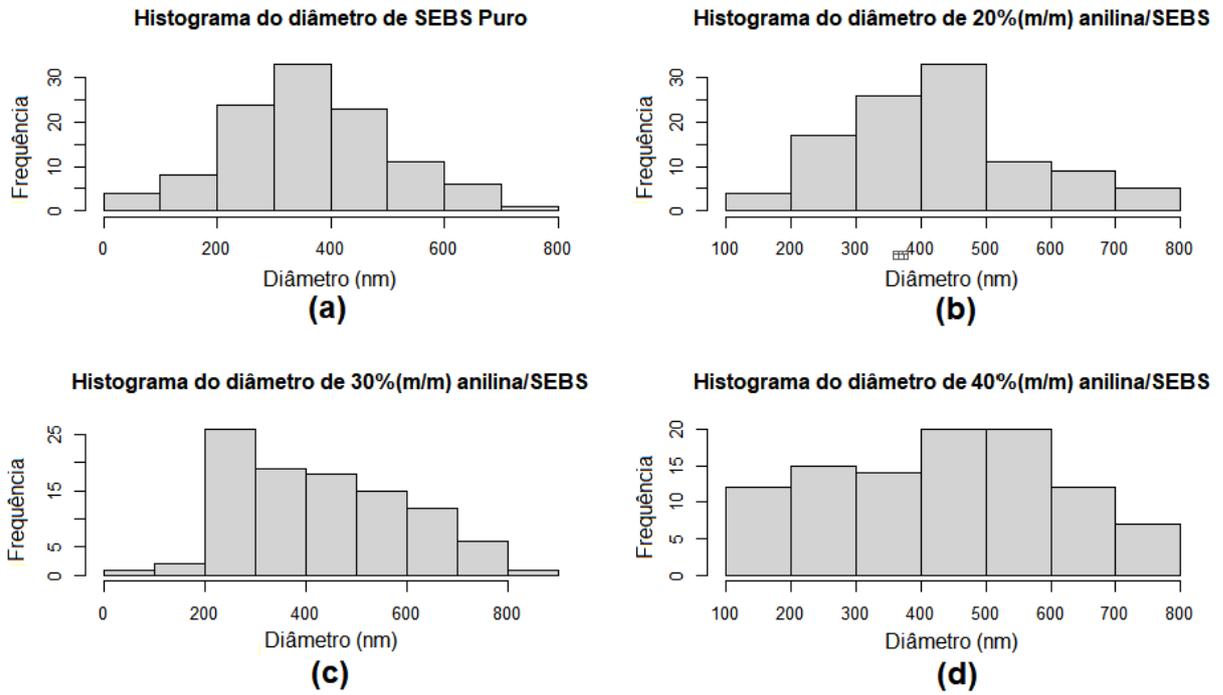
Tabela 5 – Parâmetros do teste de aderência de Shapiro-Wilk.

Amostra	Valor de W	Valor de p
SEBS puro	0,9915	0,7325
20% (m/m) anilina/SEBS	0,9705	0,0192
30% (m/m) anilina/SEBS	0,9668	0,0126
40% (m/m) anilina/SEBS	0,9715	0,0289

Fonte: A autora (2022).

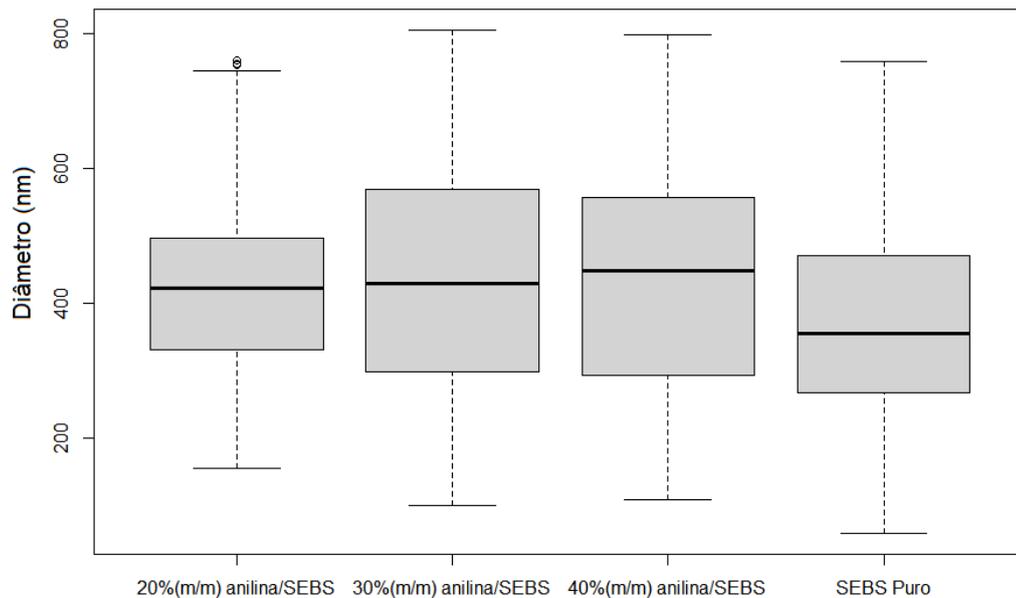
Além do teste de Shapiro-Wilk, foi realizado o teste de Levene para avaliar a homogeneidade dos dados cujo resultado mostrou que os dados são heterogêneos ($F_{(3)} = 3,9278$; $p = 0,0087$). Por fim, o *bloxplot* da Figura 16 mostra que os diâmetros das fibras da amostra de contendo 20% (m/m) anilina/SEBS apresentam *outliers*.

Figura 15 – Histograma dos dados de diâmetro das nanofibras de (a) SEBS Puro, (b) 20%(m/m) anilina/SEBS, (c) 30%(m/m) anilina/SEBS e (d) 40%(m/m) anilina/SEBS.



Fonte: A autora (2022).

Figura 16 – *Boxplot* dos diâmetros das nanofibras produzidas.



Fonte: A autora (2022).

Com essas constatações, nota-se que os pressupostos para análise estatísticas dos dados por teste paramétricos não foram atendidos. Portanto, a análise estatística foi conduzida por meio de teste não-paramétrico, como é o caso do teste de Kruskal-Wallis, cuja hipótese nula assume que os dados têm medianas iguais entre os grupos independentes avaliados.

O teste de Kruskal-Wallis mostrou que há diferença significativa entre os diâmetros das amostras analisadas ($\chi^2_{(3)} = 12,7190, p = 0,0053$). Porém, o teste de Kruskal-Wallis não informa entre quais amostras existe a diferença estatística nos diâmetros.

Portanto, para identificar entre quais grupos essa diferença estatística na mediana existe, foi feito o teste estatístico entre os grupos, tomando-os dois a dois. Para tanto, foi realizado o Teste de Dunn, ao nível de 5% de significância pelo método de Bonferroni, por meio do qual foram obtidos os resultados expostos na Tabela 6.

De acordo com a análise mostrada na Tabela 6, a adição de anilina na solução (20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS) afetou o diâmetro médio das fibras produzidas, aumentando-o quando comparado ao diâmetro das fibras produzidas sem essa substância (SEBS Puro). No entanto, nota-se que as amostras 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS não apresentam diferenças significativas quando comparadas entre si, indicando que a faixa de anilina utilizada na formulação (20%-40% m/m) não influencia em seus diâmetros.

Tabela 6 – Mediana dos diâmetros das nanofibras.

Amostra	Mediana do diâmetro (nm)
SEBS puro	354 ± 151^a
20% (m/m) anilina/SEBS	421 ± 126^b
30% (m/m) anilina/SEBS	428 ± 193^b
40% (m/m) anilina/SEBS	447 ± 200^b

Fonte: A autora (2022).

Para as fibras de SEBS Puro, a tendência central do diâmetro foi de 354 ± 151 nm. Comparando esse resultado com a literatura (AKKULAK *et al.*, 2018; AVCI *et al.*, 2020), vê-se que por meio da técnica de SBS, mesmo com o uso de óleo de laranja como solvente substituto dos empregados nesses trabalhos, é possível obter nanofibras com diâmetros da mesma ordem de grandeza daquelas produzidas pela técnica de eletrofiação.

Porém, como pode ser visto na micrografia da Figura 14, as amostras apresentam os chamados *beads* e é possível observar fibras entrelaçadas e/ou ramificadas, além de aglomerados irregulares em regiões não fibrosas.

Em relação aos *beads* encontrados, um fator que pode ter interferido na sua formação é a viscosidade da solução polimérica utilizada. No trabalho de Akkulak *et al.* (2018), que produziram nanofibras de SEBS, a formação de *beads* foi observada para as soluções poliméricas com as menores concentrações testadas. À medida que a concentração da solução aumentou, e consequentemente a viscosidade, a quantidade de *beads* diminuiu e foi obtido uma estrutura fibrosa.

A formação de aglomerados irregulares de regiões não fibrosas pode ser resultante da natureza do solvente uma vez que este apresenta uma baixa taxa de evaporação. Dessa forma, as fibras formadas ainda estão úmidas ao atingirem o coletor, resultando na morfologia observada (GARG; BOWLIN, 2011). Esse mesmo comportamento também foi observado no trabalho de Miranda *et al.* (2019) nas nanofibras produzidas com óleo de laranja.

Em relação ao entrelaçamento, ramificações e, ainda, aglomerações de fibras, é possível que sejam resultantes da baixa evaporação do solvente, previamente discutida, associada à divisão do jato de solução polimérica em segmentos de jatos menores, conforme mostrado por Koombhongse, Liu e Reneker (2001).

Tais pesquisadores observaram que os segmentos de jato se entrelaçam e dão voltas em formato de dupla hélice. Segundo eles, à medida que as fibras formadas por jatos segmentados são coletadas, elas entram em contato uma com as outras, sendo, possivelmente, o que ocorreu na morfologia observada nas fibras aqui produzidas.

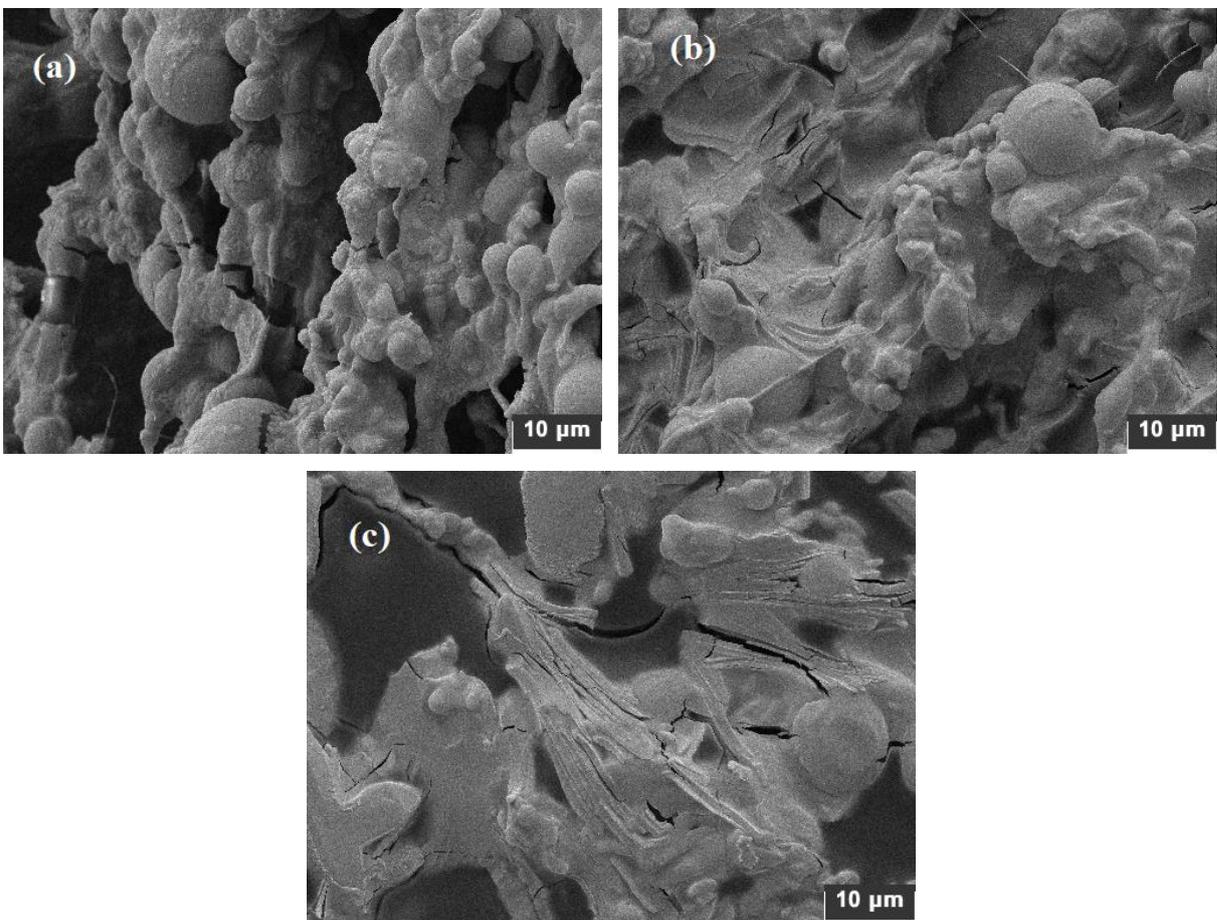
Para as amostras 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização, mostradas na Figura 17, não foi possível medir o diâmetro das fibras uma vez que o processo de polimerização ao qual as nanofibras foram submetidas, conforme descrito no item 4.2.4, resultou em um revestimento da manta, formando um filme sobre as nanofibras. O revestimento de nanofibras com polímero condutor já foi relatado na literatura (OLIVEIRA *et al.*, 2012) resultando em um filme sobre a manta, semelhante ao observados nas amostras em discussão.

A partir da Figura 17, nota-se que à medida que a concentração de anilina na amostra aumentou, a PANI formou uma camada, aparentemente, mais espessa. No entanto, mesmo para a amostra com maior concentração da anilina, é possível notar a rugosidade na superfície

causada pelas nanofibras de SEBS sob o filme de PANI. Essa observação é um indicativo que revestimento formado é consideravelmente fino.

Ademais, uma observação que pode ser feita, especialmente na Figura 17(a), é que a camada de PANI formada apresenta rachaduras e, em determinados pontos, não recobre totalmente as fibras, deixando o SEBS exposto.

Figura 17 – Micrografias eletrônicas para as amostras de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização do monômero.

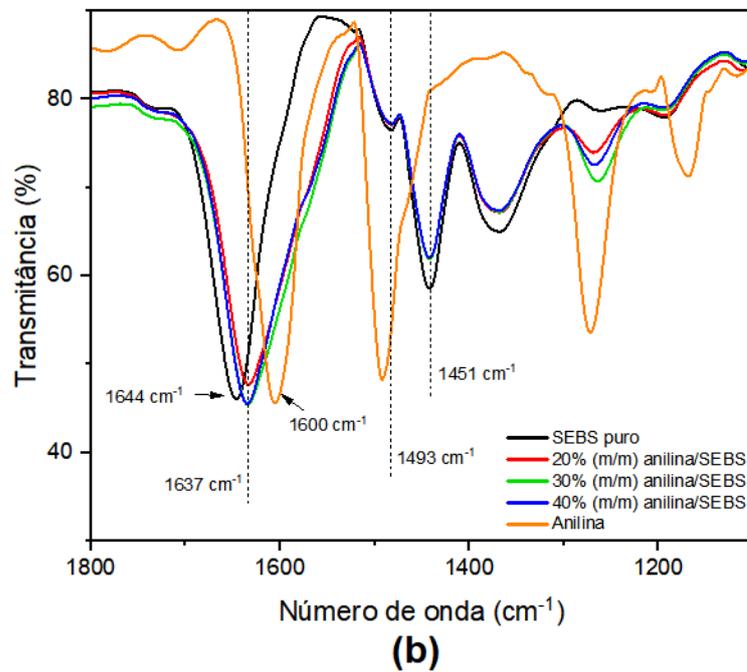
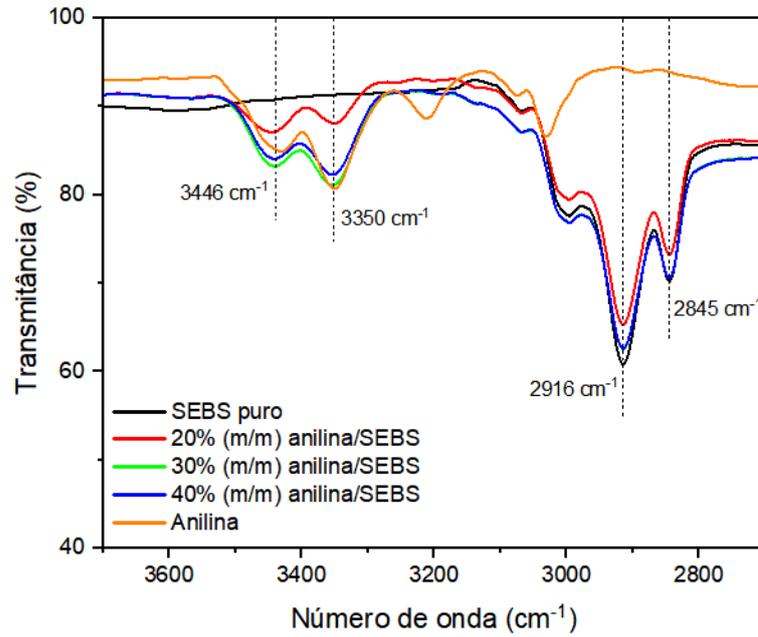


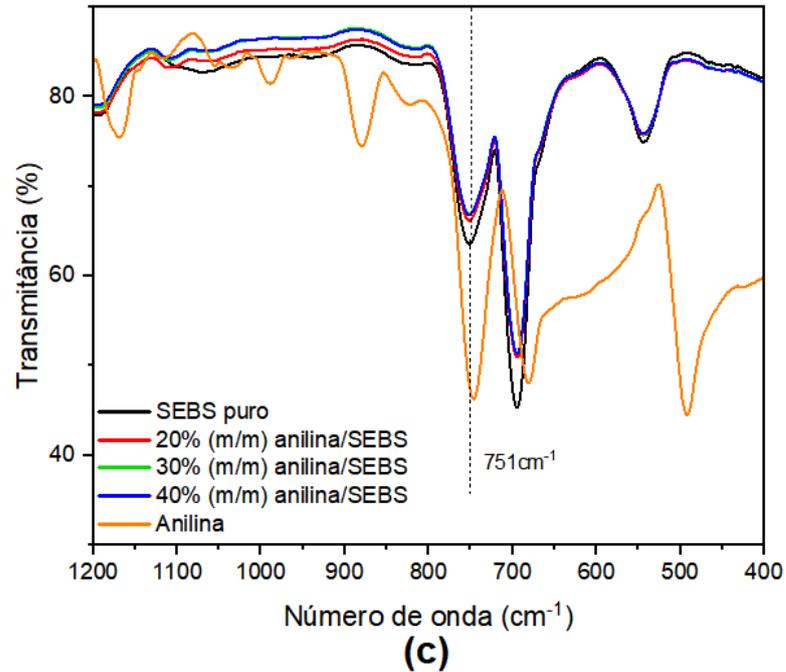
Fonte: A autora (2022).

5.2 Espectro de FTIR

Os espectros de FTIR das nanofibras de SEBS puro, nanofibras de SEBS contendo anilina nas concentrações 20%, 30% e 40% m/m, bem como o espectro da anilina são mostrados da Figura 18, a seguir.

Figura 18 – Espectro de FTIR das nanofibras de SEBS puro, das nanofibras contendo anilina e da anilina pura nas regiões do espectro (a) de 3700 a 2700 cm^{-1} , (b) de 1800 a 1000 cm^{-1} e (c) de 1200 a 400 cm^{-1} .





Fonte: A autora (2022).

A anilina, composta por uma amina ligada a um anel benzênico, de acordo com Williamson e Masters (2011), apresenta uma banda dupla fraca entre 3500cm^{-1} e 3300cm^{-1} e uma banda forte de absorção entre 1640cm^{-1} e 1560cm^{-1} . Essas bandas estão indicadas no espectro mostrado na Figura 18 em que a dupla banda fraca é dada nos números de ondas de 3350cm^{-1} e 3446cm^{-1} referente ao estiramento de N – H da amina primária. Já para a banda forte de absorção da anilina entre 1640cm^{-1} e 1560cm^{-1} é obtida no número de onda de 1600cm^{-1} devido à flexão de N – H (MANAF *et al.*, 2017; MUSA *et al.*, 2020).

Além disso, a banda em torno de 1272cm^{-1} aparece como uma vibração de estiramento da ligação C – N. A banda fraca em 3211cm^{-1} é característica de espectros obtidos a partir da anilina bem como a banda encontrada em torno de 747cm^{-1} (MANAF *et al.*, 2017).

Para o espectro do SEBS, as bandas observadas em 2916cm^{-1} e 2845cm^{-1} evidenciam as bandas de absorção associadas à estiramentos de ligações C – H de grupos alifáticos (GANGULY; BHOWMICK, 2008; MÜLLER *et al.*, 2012b; POLAT; ŞEN, 2017). A banda em 1373cm^{-1} corresponde a vibração das ligações C – H de grupos C – H₂ (DONG *et al.*, 2019; POLAT; ŞEN, 2017). As vibrações associadas às bandas citadas correspondem ao bloco de etileno – butadieno no SEBS.

Além dessas, as bandas encontrados em 756cm^{-1} e 697cm^{-1} são atribuídas à flexão das ligações C – H fora do plano (MÜLLER *et al.*, 2012b). As bandas obtidas em 1493cm^{-1} e 1451cm^{-1} são características do estiramento de ligações C=C do anel aromático (DONG *et al.*, 2019; MÜLLER *et al.*, 2012b). Tais bandas são referentes aos blocos de estireno na cadeia polimérica do SEBS.

Por fim, ainda referente ao espectro do SEBS, observa-se uma banda de absorção no número de onda 1644cm^{-1} . Essa banda é atribuída à D-limoneno, que é o principal componente do óleo de laranja (SCHULZ *et al.*, 2002), que foi o solvente utilizado para produção das nanofibras, e corresponde ao estiramento de ligações C=C em anéis aromáticos e grupos vinílicos (GONSALVES *et al.*, 2009; LIMA *et al.*, 2021; SCHULZ *et al.*, 2002).

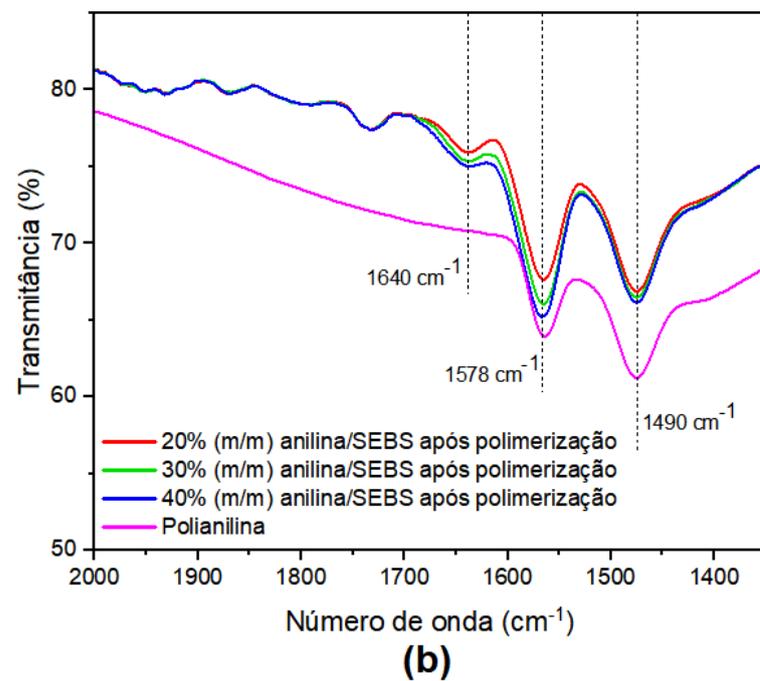
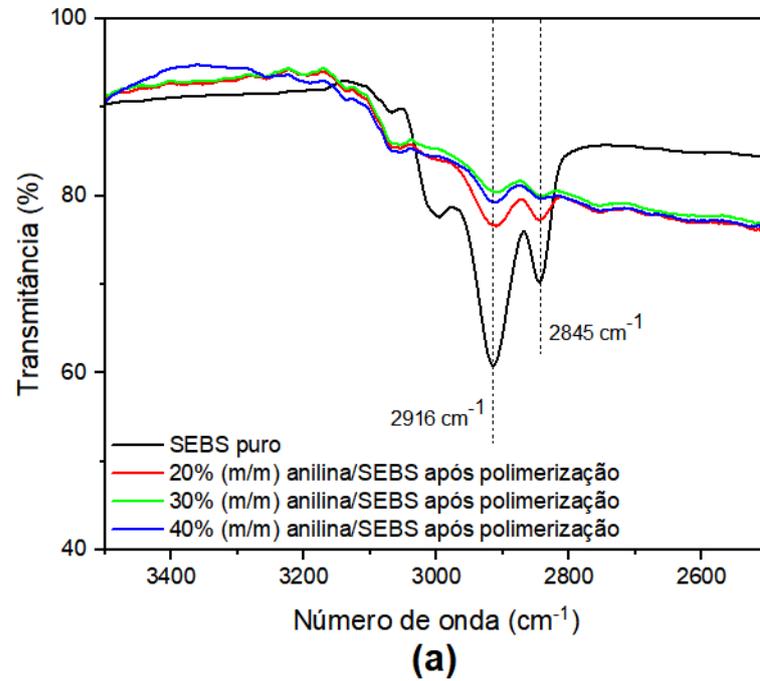
A presença dessa banda é indicativa da presença de óleo de laranja residual na manta de nanofibras que não foi evaporado no processo de SBS. Em um trabalho semelhante realizado por Miranda *et al.* (2019) em que o óleo de laranja foi utilizado como solvente para produção de nanofibras de poliestireno (PS) também foi observada a presença de óleo de laranja residual nas fibras de PS produzidas.

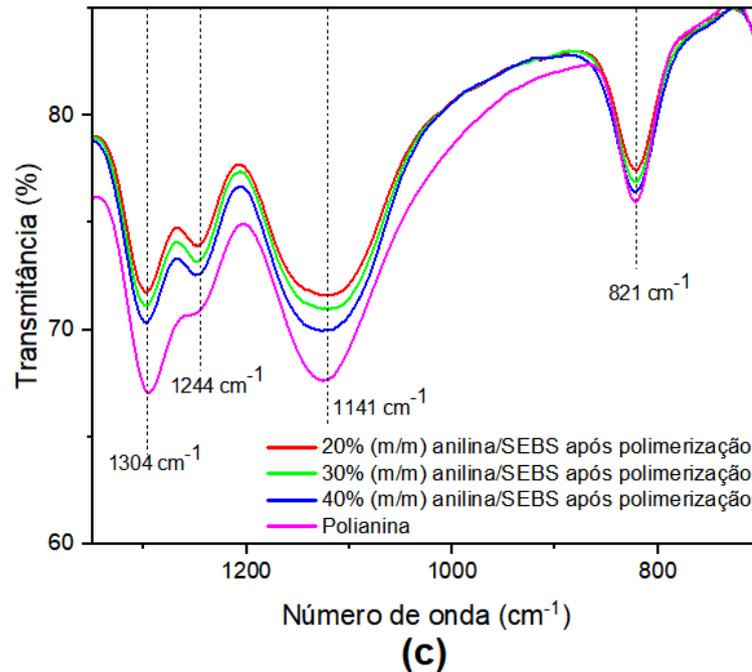
Para as amostras de nanofibras de SEBS contendo anilina, é possível observar tanto bandas características do copolímero, localizados em 2916cm^{-1} e 2845cm^{-1} e em 1493cm^{-1} e 1451cm^{-1} , como bandas atribuídas ao monômero da PANI, tidos em 3350cm^{-1} e 3446cm^{-1} . Nessas amostras, é possível observar uma banda larga localizada em 1637cm^{-1} que pode estar associada à sobreposição da banda resultante à flexão de N – H (1600cm^{-1}) com a banda atribuída ao D-limoneno residual nas nanofibras (1644cm^{-1}) e uma banda em 751cm^{-1} possivelmente referente à sobreposição de uma banda do espectro da anilina (747cm^{-1}) com uma banda do espectro do SEBS (756cm^{-1}).

Em suma, nota-se que os espectros das nanofibras de SEBS contendo anilina são semelhantes ao espectro das amostras de SEBS puro, se diferenciando deste nas bandas observadas que são coincidentes com o espectro da anilina e em uma banda deslocada em relação a esses espectros referente à sobreposição de uma banda do espectro do SEBS puro com uma banda do espectro da anilina. Portanto, a partir dessas análises é possível notar que a anilina ficou dispersa na manta de nanofibra após o processo de fiação.

Para as demais amostras, sendo elas as nanofibras contendo anilina que foram polimerizadas, bem como a própria PANI e a amostra de SEBS puro, os espectros de FTIR são mostrados da Figura 19, a seguir.

Figura 19 – Espectro de FTIR das nanofibras de SEBS e nanofibras de SEBS/PANI nas regiões (a) de 3500 a 2500 cm^{-1} , (b) de 2000 a 1350 cm^{-1} e (c) de 1350 a 700 cm^{-1} .





Fonte: A autora (2022).

Conforme evidenciado pelo espectro exibido na Figura 19, observa-se bandas de absorção localizadas em 1578cm^{-1} e em 1490cm^{-1} que são bandas características em espectros de PANI e são atribuídas à deformações de estiramento das ligações C=C em grupos quinoides (Q) e benzoides (B), respectivamente (DU; CAI; SHEN, 2013; PORRAMEZAN; EISAZADEH, 2011; TRCHOVÁ *et al.*, 2004).

As demais bandas características da PANI obtidos próximos a 1304cm^{-1} e 1244cm^{-1} são referentes à deformações de estiramento em ligações C – N presentes em anéis benzoides (DU; CAI; SHEN, 2013; RAHAYU *et al.*, 2019; TRCHOVÁ *et al.*, 2004).

Por fim, as bandas vistas em 1141cm^{-1} e 821cm^{-1} indicam, respectivamente, uma vibração aromática de flexão no plano da ligação C – H, geralmente associada a estrutura dopada (DU; CAI; SHEN, 2013), e vibração fora do plano da ligação C – H (DU; CAI; SHEN, 2013; TRCHOVÁ *et al.*, 2004).

Para os espectros das amostras de nanofibras após polimerização da anilina, é possível notar bandas características, majoritariamente do polímero PANI nas bandas identificadas em 1578cm^{-1} , 1490cm^{-1} , 1304cm^{-1} , 1244cm^{-1} , 1141cm^{-1} e 821cm^{-1} .

Para essas amostras, calculou-se a razão de área das bandas em 1578cm^{-1} e 1490cm^{-1} com o intuito de estimar o grau de oxidação da PANI formada. Na Tabela 7 são mostrados os valores da razão Q/B para cada uma das amostras e inclui o valor dessa razão para a PANI, para fins de comparação.

Tabela 7 – Razão de áreas das bandas de absorção associadas aos grupos quinoídes e benzóides da PANI e das amostras contendo anilina após a polimerização.

Amostra	Q/B
20% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	0,99
30% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	0,99
40% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	1,02
Polianilina	1,00

Fonte: A autora (2022).

A razão de área dessas duas bandas, as bandas em 1578cm^{-1} e 1490cm^{-1} , é proporcional à razão das estruturas oxidadas (quinoíde) e reduzidas (benzóides) e, a partir disso, é possível estimar o grau de oxidação da PANI (BHADRA *et al.*, 2008; BHADRA; SINGHA; KHASTGIR, 2007).

De acordo com Bhadra *et al.* (2008), à medida que a razão Q/B se aproxima da unidade, ou seja, as frações oxidadas e reduzidas se tornam iguais, a estrutura da PANI no estado de oxidação corresponde à esmeraldina.

A partir dos dados da Tabela 7, nota-se que em todas as amostras a PANI apresenta uma estrutura predominantemente de esmeraldina, uma vez que a razão de área das bandas é igual ou próxima à unidade para cada espectro obtido

A estrutura da PANI correspondente à esmeraldina pode se apresentar de duas formas distintas: na forma básica da esmeraldina apresentando cor azul e comportamento isolante, conhecida como base de esmeraldina, e na sua forma protonada com coloração verde e com comportamento condutor, conhecida como sal de esmeraldina (MEDEIROS *et al.*, 2012). A obtenção das formas base de esmeraldina e sal de esmeraldina se dá em um processo reversível de desprotonação e protonação por meio de solução básica e ácidos protônicos, respectivamente (MATTOSO, 1995).

A PANI sintetizada, em todas as amostras, se apresenta na forma de sal de esmeraldina evidenciada pela cor verde do produto. Ou seja, estão no estado protonado, apresentam condutividade elétrica e têm metade de sua estrutura oxidada enquanto a outra metade está reduzida, aproximadamente.

De acordo com Mattoso (1995), a condutividade da PANI atinge seu máximo justamente na forma de sal de esmeraldina aqui obtida. Logo, as amostras cuja a anilina foi polimerizada apresentam condutividade elétrica e constituem-se em nanofibras condutoras.

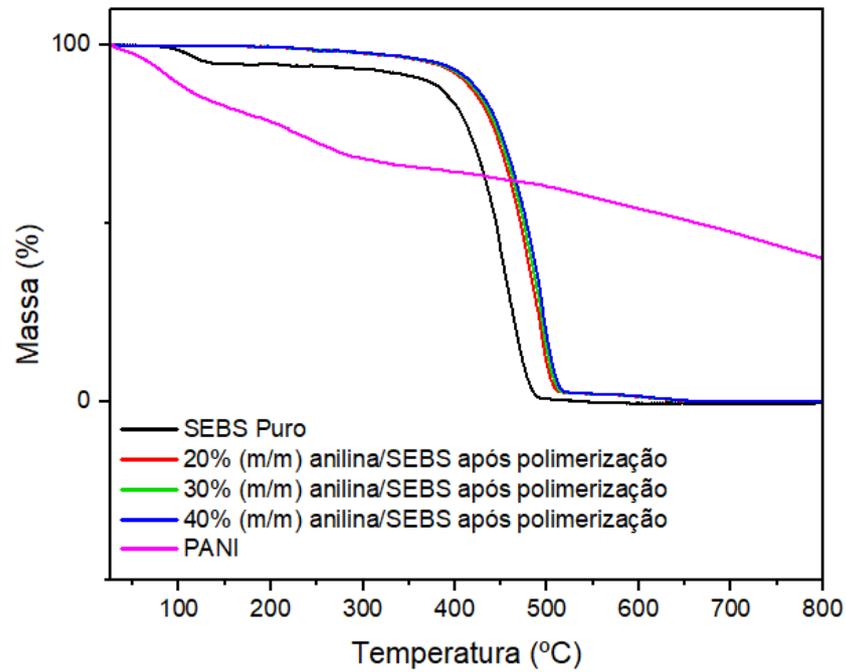
Embora os espectros dessas amostras sejam semelhantes ao da PANI, é possível notar bandas fracas nos comprimentos de onda próximos a 2916cm^{-1} e 2845cm^{-1} , associados ao bloco de etileno – butadieno do SEBS; uma banda fraca em torno de 1640cm^{-1} possivelmente referente ao D-limoneno. Em outras palavras, o espectro das nanofibras contendo anilina após a polimerização consiste de bandas encontradas no espectro da PANI com exceção à três bandas observadas que foram encontradas no espectro do SEBS puro.

O espectro das amostras após a polimerização da anilina pode indicar que as nanofibras foram cobertas por uma camada de PANI que apresenta estrutura esmeraldina. Porém, a presença de bandas característica do SEBS no espectro de tais nanofibras sugerem que a camada de PANI formada na superfície é consideravelmente delgada, permitindo que fossem detectados grupos da amostra de SEBS puro. Essa discussão corrobora com o observado na micrografia dessas amostras, no tópico 5.1, em que foi sugerido que o filme formado era razoavelmente fino mesmo para a amostra com maior concentração de anilina presente.

5.3 Análise Termogravimétrica

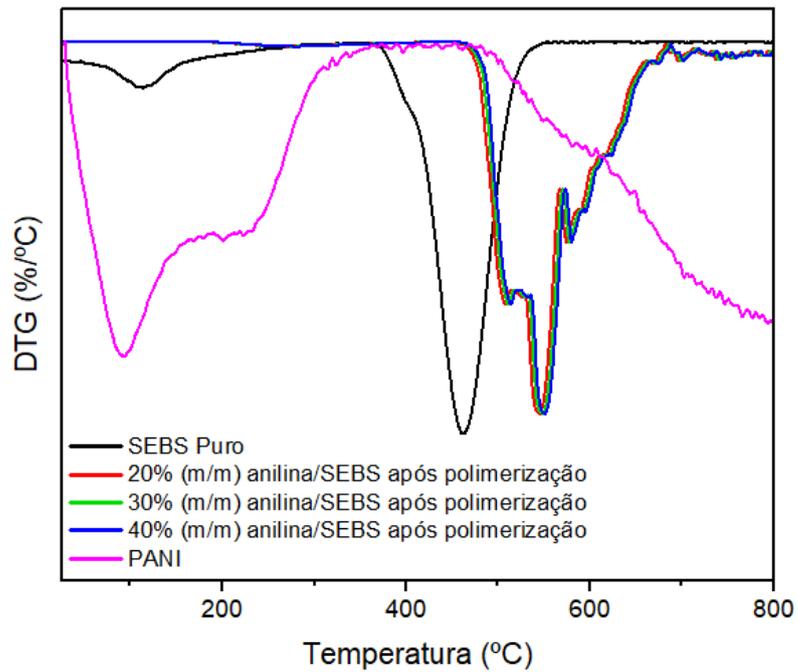
As curvas de termogravimetria (TG) das amostras de SEBS puro, de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e da PANI são mostradas na Figura 20, a seguir, seguida da curva de termogravimetria derivada (DTG) para as mesmas amostras mostrada na Figura 21.

Figura 20 – Curvas TG das amostras de SEBS puro, de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e da PANI.



Fonte: A autora (2022).

Figura 21 – Curva DTG para as amostras de SEBS puro, de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e da PANI.



Fonte: A autora (2022).

A curva TG mostrada na Figura 20 para a PANI sugere um processo de perda de massa ocorrendo em três etapas, o que é confirmado pela DTG para o mesmo material. A DTG evidencia que os estágios de perda de massa consistem em um processo rápido ocorrendo em 93°C, um processo lento acontecendo em 201°C e um último processo, também lento, que se inicia em 478°C.

A curva TG da PANI é semelhante às curvas desse material já repostadas na literatura (KULKARNI; CAMPBELL; MATHEW, 1989; WEI; HSUEH, 1989; ZENG; KO, 1998; ZHANG *et al.*, 2020a), cujos estágios são detalhados a seguir.

O primeiro estágio de perda de massa mostrado na PANI é correspondente à perda de umidade presente na amostra e representa 8% do peso total da mesma. A perda de massa observada no segundo estágio em torno de 200°C corresponde à 11% da massa original e está associada à liberação do dopante utilizado, o HCl. O terceiro estágio de perda de massa iniciado em aproximadamente 480°C é atribuído à degradação da cadeia polimérica da PANI com resíduo final de 40% em massa a 800°C.

Já para o copolímero, sabe-se que as curvas TG de amostras de SEBS geralmente apresentam um perfil de degradação ocorrendo em uma única etapa (CHRIAA *et al.*, 2021; MÜLLER *et al.*, 2012b). No entanto, a TG da amostra de SEBS puro mostra um processo de perda de massa ocorrendo em duas etapas, conforme evidenciado pela TG, mostrada na Figura 20, e confirmado pela DTG na Figura 21.

A partir da TG dessa amostra, vê-se uma primeira etapa de perda de massa rápida de 6% ocorrendo em torno de 115°C e uma etapa rápida de perda do restante da massa que acontece em 462°C.

O primeiro estágio pode estar associado à evaporação do solvente residual presente na manta de nanofibras. Isso porque a evaporação do óleo de laranja é observada em temperaturas próximas de 115°C (MARTINS *et al.*, 2011) e a perda de 6% da massa correspondendo ao óleo de laranja é razoável quando comparado com o trabalho supracitado de Miranda *et al.* (2019), em que foi utilizado óleo de laranja para produzir nanofibras de PS. Esse resultado é coerente com o observado no espectro de FTIR e reafirma a presença de solvente retido nas mantas de nanofibras.

Para as amostras 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização, as curvas TG sugerem que a perda de massa ocorre em uma única etapa. No entanto, a DTG nos mostra

que esse processo é dividido em três etapas. As etapas de perda de massa ocorrem de forma parcialmente sobrepostas em temperaturas em torno de 500-515°C, 540-550°C e a última ocorrendo isoladamente em torno de 570-580°C.

Nota-se, portanto, que as amostras 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização não apresentam diferenças em suas estabilidades térmicas quando comparadas entre si, indicando que a faixa de anilina utilizada na formulação (20%-40% m/m) não influencia na estabilidade térmica do material resultante. Na Tabela 8 são apresentadas as temperaturas de perda de massa de cada um dos estágios para tais amostras.

Nos eventos térmicos observados nas amostras contendo anilina após a polimerização, o primeiro estágio de perda de massa (500°C – 515°C) está, provavelmente, associado à degradação da PANI, que apresenta degradação nessa faixa de temperatura, conforme já discutido. Já os segundo e terceiro estágios estão relacionados à evaporação do óleo de laranja e degradação térmica do SEBS, respectivamente.

Tabela 8 – Temperaturas por estágio de perda de massa das amostras com PANI.

Amostra	1º estágio	2º estágio	3º estágio
20% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	508°C	543°C	573°C
30% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	512°C	547°C	576°C
40% (m/m) anilina/SEBS após polimerização	514°C	550°C	579°C

Fonte: A autora (2022).

Para o segundo estágio (540°C – 550°C), embora na amostra de SEBS puro a evaporação do óleo tenha acontecido em temperaturas relativamente baixas (~ 115°C), nas amostras em que a anilina foi polimerizada, a PANI formada na superfície encapsulou a manta de nanofibra contendo óleo de laranja residual. Desse modo, a PANI agindo como material de parede/revestimento, conseguiu proteger o óleo da evaporação mesmo em temperaturas elevadas.

Esse comportamento de retenção de óleos encapsulados foi estudado por Velmurugan *et al.* (2017) em um trabalho que o material de parede desempenha papel análogo ao da PANI neste trabalho, obtendo o mesmo comportamento em relação ao óleo.

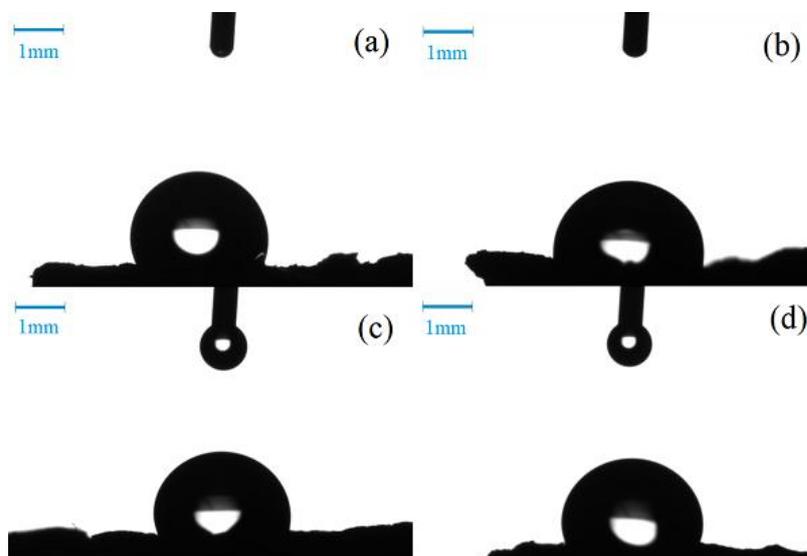
O mesmo pode ter ocorrido para o terceiro estágio (570°C – 580°C) atribuído à degradação do SEBS. O SEBS, cuja degradação atingiu seu ápice em torno de 460°C pode ter sido protegido de tal evento por estar envolto por uma camada de PANI, uma vez que a PANI se mostrou ligeiramente mais estável termicamente, com sua degradação se iniciando em torno de 480°C enquanto o SEBS, na mesma temperatura já havia se degradado significativamente.

Tomando as curvas TG da amostra de SEBS Puro com as amostras 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização é possível notar que as amostras contendo PANI apresentam temperatura de perda de massa maior se comparadas à amostra contendo apenas SEBS. Dessa forma, nota-se que a presença da PANI pode retardar a decomposição térmica do SEBS e, com isso, tende a aumentar a estabilidade térmica das mantas de nanofibras fabricadas (ZHANG *et al.*, 2020a).

5.4 Ângulo de Contato

A Figura 22 mostra o comportamento da gota de água ao entrar em contato com a superfície das amostras.

Figura 22 – Formato de uma gota de água ao entrar em contato com a superfície da manta de nanofibras das amostras de (a) SEBS Puro, (b) 20% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização, (c) 30% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização e (d) 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização.



Fonte: A autora (2022).

Analogamente ao que foi feito para os dados de diâmetro das nanofibras, a partir das medidas de ângulo de contato da água com a superfície das nanofibras tomadas no primeiro segundo de contato entre o fluido e a amostras, o ângulo médio e a mediana dos ângulos registrados foram obtidos, cujos valores são mostrados na Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 – Ângulo de contato medido por 1 segundo de contato com as amostras.

Amostra	Ângulo Médio (°)	Mediana do Ângulo (°)
SEBS Puro	115 ± 4	114 ± 4
20% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	108 ± 6	109 ± 3
30% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	107 ± 4	108 ± 2
40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	107 ± 2	108 ± 2

Fonte: A autora (2022).

Para tomada de decisão sobre qual abordagem estatística utilizar, sobre as medidas de ângulo de contato entre a água e as nanofibras foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk. O valor de W e o p-valor dos dados são mostrados na Tabela 10, abaixo. Os valores contidos da tabela mostram que os ângulos de contato registrados para todas as amostras não apresentam distribuição normal.

Tabela 10 – Parâmetros do teste de Shapiro-Wilk para o ângulo de contato.

Amostra	Valor de W	Valor de p
SEBS puro	0,8331	$2,96 \times 10^{-5}$
20% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	0,9198	$6,71 \times 10^{-3}$
30% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	0,8791	$4,98 \times 10^{-4}$
40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	0,8686	$5,27 \times 10^{-4}$

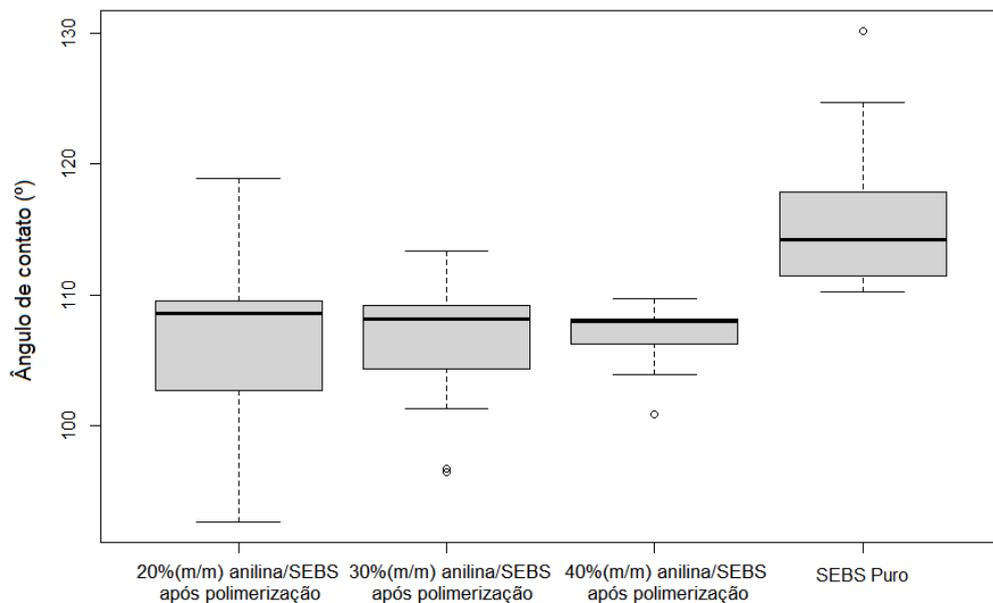
Fonte: A autora (2022).

Após a realização do teste de Shapiro-Wilk, foi utilizado o teste de Levene para avaliar as homogeneidade dos dados obtidos. O resultado mostrou que os dados são heterogêneos

($F_{(3)} = 9,82$; $p = 5,75 \times 10^{-6}$). Por fim, o *boxplot* da Figura 23 mostra que os ângulos de contato da água com a superfície das fibras da amostra de SEBS Puro e das amostras de 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS apresentam *outliers*.

Com base na avaliação feita dos dados, fica evidente que os pressupostos para análise estatísticas por testes paramétricos não são atendidos. Desse modo, as análises estatísticas dos dados de cada amostra também foram feita com base em testes não-paramétricos, utilizando o teste de Kruskal-Wallis para avaliar se os grupos independentes dos dados apresentam valores de medianas estatisticamente iguais

Figura 23 – *Boxplot* do ângulo de contato para as amostras de nanofibras.



Fonte: A autora (2022).

Tal teste mostrou que existe, ao menos, uma diferença estatisticamente significativa entre os ângulos de contato para as diferentes amostras ($\chi^2_{(3)} = 79,09$, $p < 2,20 \times 10^{-16}$). Com isso, foi aplicado o teste de Dunn, pelo método de Bonferroni, nos grupos tomados dois a dois para identificar entre quais amostras essa diferença existe. Os resultados desse teste é mostrado na Tabela 11.

Pela análise explicitada na Tabela 11, tem-se que a polimerização da anilina presente na nanofibra diminuiu o ângulo de contato do material com a água quando comparado com a amostra de SEBS puro. No entanto, a polimerização da anilina presente nas três condições

produzidas (20%, 30% e 40%(m/m) anilina/SEBS) não interfere estatisticamente no ângulo de contato formado com as suas superfícies, se comparadas umas às outras.

Tabela 11 – Mediana dos ângulos de contato formado entre a água e a superfície das nanofibras.

Amostra	Mediana do diâmetro (nm)
SEBS puro	114,19 ± 4,39 ^a
20% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	108,58 ± 2,93 ^b
30% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	108,16 ± 2,17 ^b
40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização	107,93 ± 1,50 ^b

Fonte: A autora (2022).

Portanto, retomando a Figura 22 e os dados da Tabela 11, vê-se que as amostras são consideradas hidrofóbicas, uma vez que todos os ângulos de contato foram maiores que 90°.

Especificamente para a amostra de SEBS Puro, o resultado indicando que o material é hidrofóbico mostra um comportamento típico, tendo em vista sua composição SEBS que é um polímero com caráter hidrofóbico (LIN *et al.*, 2000). Inclusive, a literatura mostra que micro- e nanofibras de SEBS também apresentam caráter hidrofóbico com ângulos de contato próximos ao medido para a amostra de SEBS Puro aqui discutida (KURUSU; DEMARQUETTE, 2015; ZHANG *et al.*, 2020a).

Para as amostras de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS que tem polianilina na superfície do material, era esperado que apresentasse um ângulo de contato menor que 90°C, visto que a PANI é um polímero que apresenta um comportamento hidrofílico (CHEN *et al.*, 2021; DHAWALE *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2015).

Contudo, o que se tem, a partir da Tabela 11 é que, embora as amostras contendo PANI apresentem ângulo de contato menor que o da amostra de SEBS puro, indicando maior afinidade com a água, tais amostras ainda apresentam caráter hidrofóbico.

No entanto, Ding *et al.* (2006) estudaram a hidrofobicidade de esferas de PANI. Os autores observaram que o ângulo de contato variava de valores característicos de um comportamento hidrofílico para um comportamento hidrofóbico.

A hidrofobia observada por Ding *et al.* (2006) foi associada à morfologia da PANI que, na coexistência de esferas em escala micro- e nanométricas, resultou em uma área rugosa o suficiente para prender o ar entre as irregularidades da face, minimizando a superfície de contato entre a água e o polímero, obtendo um material hidrofóbico.

Esse fato é explicado pelo modelo de Cassie-Baxter que, em suma, informa que superfícies rugosas levam o material a um estado hidrofóbico. Esse comportamento mostra que em materiais nanométricos, a hidrofobicidade é potencializada (BAJI; ABTAHI; RAMAKRISHNA, 2014).

Essa é, possivelmente, a causa por trás dos valores encontrados para os ângulos de contato mostrados na Tabela 11 para as amostras de 20%, 30% e 40% (m/m) anilina/SEBS após a polimerização. Embora a presença da PANI tenha contribuído para a redução do ângulo de contato, a rugosidade da superfície dessas amostras, mostrada nas micrografias discutidas no tópico 5.1, foi suficiente para que o material apresentasse a hidrofobicidade encontrada.

Por fim, além dessa explicação, é possível que as amostras não tenham sido completamente recobertas pela PANI, deixando exposto o SEBS (hidrofóbico). A hipótese de existência de regiões na amostra em que a PANI não está na superfície é corroborada pela discussão feita no item 5.1.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De modo geral, foi possível sintetizar nanofibras copoliméricas por meio da técnica de fiação por sopro em solução utilizando óleo de laranja como solvente verde no processo de fiação. Além disso, a aplicação de revestimento de PANI sobre as nanofibras de SEBS foi realizada com sucesso. Dessa forma, foi possível obter nanofibras de SEBS/PANI adotando uma abordagem ambientalmente favorável por meio da utilização de solvente verde.

As características morfológicas avaliadas por MEV evidenciam que as concentrações de anilina utilizadas não têm diferença significativas entre si em termos de diâmetros das nanofibras. No entanto, nota-se que a concentração da anilina interfere na espessura do revestimento, e conseqüentemente afeta sua rugosidade.

Para a avaliação feita pelo FTIR, tem-se que a anilina fica retida nas nanofibras de SEBS formadas e, aliada às observações do MEV, vê-se que tal anilina contribui no processo de polimerização para obtenção da PANI como revestimento. O revestimento formado apresenta comportamento condutor, conforme desejado, consolidando a obtenção de nanofibras copoliméricas condutoras.

A análise de termogravimetria permite observar que o revestimento de PANI aumenta a estabilidade térmica do material, sem diferença comportamental na faixa de anilina utilizada. Por outro lado, a técnica de ângulo de contato indica que a PANI na superfície não consegue mudar o caráter hidrofóbico do produto obtido.

Portanto, depois das observações feitas pelas quatro técnicas de caracterização é possível dizer que as concentrações de anilina testadas não se diferenciam entre si em termos de estabilidade térmica e hidrofobicidade. Porém, nessa faixa de concentração é possível notar diferença na espessura do filme condutor formado sobre as nanofibras, afetando a rugosidade do material sintetizado, embora mesmo para a concentração mais alta (40% (m/m) anilina/SEBS) ainda seja observada elevada rugosidade.

Superfícies rugosas são requeridas em diversas aplicações em que o aumento da área superficial possa representar uma melhora no desempenho do material. Esse é o caso de materiais utilizados em processos de filtração e descontaminação de águas residuárias uma vez que a área superficial do meio filtrante é, geralmente, proporcional à capacidade de reter contaminantes em sua superfície.

A condutividade alcançada em todas as amostras de SEBS/PANI é desejada para aplicações de materiais como sensores que, uma vez que têm um campo elétrico aplicado em si, permitem que a condução elétrica aconteça, a partir da qual é possível detectar a presença de contaminantes, por exemplo, a presença de gases tóxicos para controle de parâmetros ambientais.

A condutividade também pode ser explorada em materiais filtrantes para potencializar a remoção de contaminantes com carga superficial líquida diferente de zero e/ou contaminantes que apresentem momento dipolo.

Como visto, as propriedades requeridas para tais aplicações são alcançadas em todas as amostras. dessa forma, uma vez que não se nota diferença significativa na faixa de anilina testada, recomenda-se a utilização da formulação contendo 20% de anilina/SEBS visando minimizar o custo do processo sem prejuízo nas propriedades obtidas.

Também é possível sugerir para os próximos trabalhos sobre o mesmo tema que seja testada uma concentração maior para a solução de SEBS a fim de evitar a formação de *beads*. Pode ser utilizada, por exemplo, uma concentração maior ou igual a 40% (m/v) de SEBS/óleo de laranja.

Por fim, ainda como sugestões de melhorias para pesquisas futuras, pode-se apontar a aplicação das nanofibras condutoras de SEBS/PANI e caracterização de seu desempenho na área escolhida. Sugere-se a aplicação do material na área de sensores e na área de filtração para tratamento de águas residuárias.

7 CONCLUSÃO

A fabricação de nanofibras de SEBS utilizando o método físico de fiação *solution blow spinning* foi realizada pela primeira vez e apresentou resultados satisfatórios e com dimensões compatíveis com a literatura.

Além disso, a produção de nanofibras de SEBS utilizando óleo de laranja como solvente verde se mostrou viável e constitui uma abordagem válida no que tange a utilização de solventes verdes provenientes de fontes renováveis, valorização de subprodutos da indústria de suco de laranja e substituição de solventes tóxicos por solventes menos tóxicos e mais ambientalmente favoráveis.

A polimerização na anilina presente nas amostras de nanofibras se mostrou eficaz na formação de um revestimento de polianilina na superfície das nanofibras de SEBS, tornando as nanofibras, originalmente isolantes, em nanofibras condutoras. O produto condutor gerado após a consolidação do revestimento apresenta hidrofobicidade e maior estabilidade térmica em relação as nanofibras de SEBS puro.

Com isso, as possibilidades de potenciais aplicações das nanofibras produzidas se estendem ao meio-ambiente, por exemplo, desde a produção de sensores de gases tóxicos, mesmo em elevadas temperaturas, até a remediação de águas contaminadas por metais pesado e contaminantes emergentes.

REFERÊNCIAS

ABDALI, H.; HELI, B.; AJJI, A. Stable and sensitive amino-functionalized graphene/polyaniline nanofiber composites for room-temperature carbon dioxide sensing. **RSC Advances**, v. 9, n. 70, p. 41240–41247, 2019.

AKKULAK, E. *et al.* Production and analysis of functional SEBS nanofibers by electrospinning. **Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi**, v. 26, n. 2, p. 40–46, 2018.

ALVARENGA, A. D.; CORREA, D. S. Composite nanofibers membranes produced by solution blow spinning modified with CO₂-activated sugarcane bagasse fly ash for efficient removal of water pollutants. **Journal of Cleaner Production**, v. 285, p. 125376–125387, 2021.

AMINI, A. R.; LAURENCIN, C. T.; NUKAVARAPU, S. P. Bone tissue engineering: Recent advances and challenges. **Critical Reviews in Biomedical Engineering**, v. 40, n. 5, p. 363–408, 2012.

ANDRADY, A. L. **Science and Technology of Polymer Nanofibers**. 1. ed. New Jersey: Wiley, 2008.

ANWANE, R.; KONDAWAR, S. Electrospun poly(methyl methacrylate)/polyaniline blend nanofibres with enhanced toxic gas sensing at room temperature. **Journal of Physical Science**, v. 29, n. 1, p. 101–119, 2018.

AVCI, H. *et al.* Flexible poly(styrene-ethylene-butadiene-styrene) hybrid nanofibers for bioengineering and water filtration applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 26, p. 1–13, 2020.

AYAD, M.; ZAGHLOL, S. Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior. **Chemical Engineering Journal**, v. 12, p. 460–465, 2012.

BAJI, A.; ABTAHI, M.; RAMAKRISHNA, S. Bio-inspired electrospun micro/nanofibers with special wettability. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 7, p. 4781–4798, 2014.

BAJPAI, S. K.; BHOWMIK, M. Adsorption of diclofenac sodium from aqueous solution using polyaniline as a potential sorbent. I. kinetic studies. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 3615–3622, 2010.

BARBOZA, K. R. A. *et al.* Alinhamento de nanofibras produzidas por eletrofiação: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, n. 3, p. 151–158, 2018.

BARHOUM, A.; BECHELANY, M.; MAKHLOUF, A. **Handbook of Nanofibers**. 1. ed. Gewerbestrasse: Springer International Publishing, 2019.

BELAIB, F. *et al.* Experimental study of oxytetracycline retention by adsorption onto polyaniline coated peanut shells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 3, p. 1511–1515, 2014.

BERA, B. Preparation of polymer nanofiber and its application. **Asian Journal of Physical and Chemical Sciences**, v. 2, n. 4, p. 1–4, 2017.

BERGSHOEF, M. M.; VANCSO, G. J. Transparent nanocomposites with ultrathin, electrospun nylon-4,6 fiber reinforcement. **Advanced Materials**, v. 11, n. 16, p. 1362–1365, 1999.

BHADRA, S. *et al.* Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108, p. 57–64, 2008.

BHADRA, S. *et al.* Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009.

BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 5, p. 1900–1904, 2007.

BLACHOWICZ, T.; EHRMANN, A. Conductive electrospun nanofiber mats. **Materials**, v. 13, n. 1, 2020.

BYRNE, F. P. *et al.* Tools and techniques for solvent selection: green solvent selection guides. **Sustainable Chemical Processes**, v. 4, n. 7, p. 1–24, 2016.

CAI, Y.; WEI, Q.; HUANG, F. Processing of composite functional nanofibers. In: WEI, Q. **Functional nanofibers and their applications**. Cambridge, Woodhead Publishing, 2012.

CAPELLO, C.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 927–934, 2007.

CHEN, H. *et al.* Highly hydrophobic polyaniline nanoparticles for anti-corrosion epoxy coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 420, p. 130540–130549, 2021.

CHRIAA, I. *et al.* The performances of expanded graphite on the phase change materials composites for thermal energy storage. **Polymer**, v. 212, p. 123128–123239, 2021.

COTTEVIEILLE, D. *et al.* Industrial applications of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 703–704, 1999.

CUI, J. *et al.* High performance, environmentally friendly and sustainable nanofiber membrane filter for removal of particulate matter 1.0. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 597, p. 48–55, 2021.

DADOL, G. C. *et al.* Solution blow spinning (SBS) and SBS-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. **Materials Today Communications**, v. 25, p. 101656–101696, 2020.

DARISTOTLE, J. L. *et al.* A review of the fundamental principles and applications of solution blow spinning. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016.

DAVOUD, B.; MANSOURI, A. H.; CHANDRIKA, K. Adsorption characteristics of etronidazole from industrial wastewater onto polyaniline nanocomposite. **International Journal of Life science and Pharma Research**, v. 9, n. 4, p. 49–58, 2019.

DE GONZALO, G.; ALCÁNTARA, A. R.; DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P. Cyclopentyl Methyl Ether (CPME): A Versatile Eco-Friendly Solvent for Applications in Biotechnology and Biorefineries. **ChemSusChem**, v. 12, n. 10, p. 2083–2097, 2019.

DE LEÓN-ALMAZÁN, C. M. *et al.* Semiconducting elastomers based on polyaniline/clay nanocomposites and SEBS obtained by an alternative processing technique. **Synthetic Metals**, v. 268, 2020.

DHAWALE, D. S. *et al.* Hydrophilic polyaniline nanofibrous architecture using electrosynthesis method for supercapacitor application. **Current Applied Physics**, v. 10, n. 3, p. 904–909, 2010.

DING, H. *et al.* Hydrophobicity of polyaniline microspheres deposited on a glass substrate. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 27, n. 13, p. 1029–1034, 2006.

DONG, W. *et al.* Acetylated SEBS enhanced DC insulation performances of polyethylene. **Polymers**, v. 11, n. 6, 2019.

DOS SANTOS, D. M. *et al.* Advances in Functional Polymer Nanofibers: From Spinning Fabrication Techniques to Recent Biomedical Applications. **ACS applied materials & interfaces**, v. 12, n. 41, p. 45673–45701, 2020.

DREW, C. *et al.* Metal oxide-coated polymer nanofibers. **Nano Letters**, v. 3, n. 2, p. 143–147, 2003.

DU, Y.; CAI, K.; SHEN, S. Z. Facile preparation and characterization of graphene nanosheet/polyaniline nanofiber thermoelectric composites. **Functional Materials Letters**, v. 6, n. 5, p. 1–6, 2013.

EL-SONBATI, A. Z. Thermoplastic elastomers. 1. ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.

FAN, M. *et al.* Adsorbability of modified PBS nanofiber membrane to heavy metal ions and dyes. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 9, p. 3029–3039, 2021.

FOX, D. M. **Alternative Solvents for Green Chemistry**. Cambridge: RSC Publishing, 2009.

GANGULY, A.; BHOWMICK, A. K. Sulfonated styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene/montmorillonite clay nanocomposites: Synthesis, morphology, and properties. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 1, p. 36–44, 2008.

GAO, J. *et al.* Electrically conductive and fluorine free superhydrophobic strain sensors based on SiO₂/graphene-decorated electrospun nanofibers for human motion monitoring. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 298–306, 2019.

GAO, J. *et al.* Flexible, superhydrophobic, and electrically conductive polymer nanofiber composite for multifunctional sensing applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122778–122789, 2020.

GAO, Y. *et al.* Recent progress and challenges in solution blow spinning. **Materials Horizons**, v. 8, n. 2, p. 426–446, 2021.

GARG, K.; BOWLIN, G. L. Electrospinning jets and nanofibrous structures. **Biomicrofluidics**, v. 5, n. 1, 2011.

GARRUDO, F. F. F. *et al.* Polyaniline-polycaprolactone blended nanofibers for neural cell culture. **European Polymer Journal**, v. 117, p. 28–37, 2019.

GONSALVES, J. K. M. C. *et al.* Microencapsulação de óleo essencial de *Citrus sinensis* (L) *Osbeck* pelo método da coacervação simples. **Scientia Plena**, v. 5; n 11, p. 1–8, 2009.

GONZÁLEZ-MIQUEL, M.; DÍAZ, I. Green solvent screening using modeling and simulation. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 29, p. 100469–100476, 2021.

HE, Y. *et al.* Staggered nanofiber scaffolds via electric-field-controlled assembly for bone tissue regeneration. **ACS Applied Nano Materials**, 2022.

HONG, S. Z.; HUANG, Q. Y.; WU, T. M. Facile synthesis of polyaniline/carbon-coated hollow indium oxide nanofiber composite with highly sensitive ammonia gas sensor at the room temperature. **Sensors**, v. 22, n. 4, 2022.

HUANG, L.; MANICKAM, S. S.; MCCUTCHEON, J. R. Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water filtration using solvent vapor. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 213–220, 2013.

HUANG, X. *et al.* Novel chlorine resistant low-fouling ultrafiltration membrane based on a hydrophilic polyaniline derivative. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 16, p. 8725–8733, 2015.

HWANG, H. Y.; KIM, S. J.; OH, D. Y.; NAM, S. Y. Proton conduction and methanol transport through sulfonated poly(styrene-*b*-ethylene/butylene-*b*-styrene)/clay nanocomposite. **Macromolecular Research**, v. 19, n. 1, p. 84–89, 2011.

JACKSON, E. A.; HILLMYER, M. A. Nanoporous membranes derived from block copolymers: From drug delivery to water filtration. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3548–3553, 2010.

JEONG, S.; OH, S. G. Antiacne effects of PVA/ZnO composite nanofibers crosslinked by citric acid for facial sheet masks. **International Journal of Polymer Science**, 2022.

JIAN, N. *et al.* Novel nanofibers mat as an efficient, fast and reusable adsorbent for solid phase extraction of non-steroidal anti-inflammatory drugs in environmental water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 363, p. 81–89, 2019.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline : a polymer with many intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 277–324, 1998.

KIM, B. S.; KIM, I. S. Recent nanofiber technologies. **Polymer Reviews**, v. 51, n. 3, p. 235–238, 2011.

KONDAWAR, S. *et al.* Facile process for ammonia sensing using electrospun polyvinylidene fluoride/polyaniline (PVDF/PANI) nanofibers chemiresister. **Advanced Materials**, v. 224, p. 3–15, 2019.

KOOMBHONGSE, S.; LIU, W.; RENEKER, D. H. Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 1, p. 2598–2606, 2001.

KUANG, Y. *et al.* Conductive cellulose nanofiber enabled thick electrode for compact and flexible energy storage devices. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 33, p. 1–8, 2018.

KULKARNI, V. G.; CAMPBELL, L. D.; MATHEW, W. R. Thermal stability of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 30, p. 321–325, 1989.

KURUSU, R. S.; DEMARQUETTE, N. R. Blending and morphology control to turn hydrophobic SEBS electrospun mats superhydrophilic. **Langmuir**, v. 31, n. 19, p. 5495–5503, 2015.

KWEON, O. Y.; LEE, S. J.; OH, J. H. Wearable high-performance pressure sensors based on three-dimensional electrospun conductive nanofibers. **NPG Asia Materials**, v. 10, n. 6, p. 540–551, 2018.

LAI, S. M.; CHEN, C. M. Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part III. Effectiveness of compatibilizers. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2254–2264, 2007.

LAI, S. M.; CHEN, W. C.; CHEN, C. M. Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 11, p. 3535–3547, 2008.

LEE, J. Y. *et al.* Polypyrrole-coated electrospun PLGA nanofibers for neural tissue applications. **Biomaterials**, v. 30, n. 26, p. 4325–4335, 2009.

LEE, S. *et al.* A transparent bending-insensitive pressure sensor. **Nature Nanotechnology**, v. 11, 2016.

LI, G. Y. *et al.* Hierarchical PVDF-HFP/ZnO composite nanofiber-based highly sensitive piezoelectric sensor for wireless workout monitoring. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, 2021.

LI, Z. *et al.* Self-sterilizing diblock polycation-enhanced polyamidoxime shape-stable blow-spun nanofibers for high-performance uranium capture from seawater. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, 2020.

LIANG, F. C. *et al.* An intrinsically stretchable and ultrasensitive nanofiber-based resistive pressure sensor for wearable electronics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 8, n. 16, p. 5361–5369, 2020.

LIMA, J. C. DA C. *et al.* Estudo e influência dos óleos essenciais de cravo, canela e laranja na preparação de filmes de poli (ácido láctico): desenvolvimento de embalagens ativas. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, 2021.

LIN, J. J. *et al.* Synthesis, characterization, and interfacial behaviors of poly(oxyethylene)-grafted SEBS copolymers. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 1, p. 65–71, 2000.

LIU, T. *et al.* Super-hydrophobic cellulose nanofiber air filter with highly efficient filtration and humidity resistance. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 13, n. 20, p. 24032–24041, 2021.

LIU, Z. *et al.* Flexible polyaniline-coated TiO₂/SiO₂ nanofiber membranes with enhanced visible-light photocatalytic degradation performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 424, p. 49–55, 2014.

LYU, W. *et al.* Fabrication of 3D compressible polyaniline/cellulose nanofiber aerogel for highly efficient removal of organic pollutants and its environmental-friendly regeneration by peroxydisulfate process. **Chemical Engineering Journal**, v. 414, 2021.

MACDIARMID, A. G. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 40, p. 2581–2590, 2001.

MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 18, p. 285–290, 1987.

MAHANTA, D. *et al.* Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 33, p. 10153–10157, 2008.

MANAF, A. *et al.* Synthesis and microwave characterization of conductive polyaniline prepared by continuous polymerization process. **Innovation in Polymer Science and Technology**, v. 223, n. 1, 2017.

MARTINS, P. *et al.* Thermal characterization of orange, lemongrass, and basil essential oils. **Chemical Engineering Transactions**, v. 24, p. 463–468, 2011.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1995.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, p. 2322–2330, 2009.

MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.

MENON, R.; MUKHERJEE, A. K. Polyaniline Fractal Nanocomposites. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 715–729, 2004.

MIRANDA, K. W. E. *et al.* Polystyrene bioactive nanofibers using orange oil as an ecofriendly solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 15, p. 1–8, 2019.

MOHAMMAD, A.; INAMUDDIN. **Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry**, p. 1–427, 2012.

MOMBINI, S. *et al.* Chitosan-PVA-CNT nanofibers as electrically conductive scaffolds for cardiovascular tissue engineering. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 140, p. 278–287, 2019.

MONSORES, K. G. *et al.* Production of nanofibers from solution blow spinning (SBS). **Journal of Materials Research and Technology**, v. 16, p. 1824–1831, 2022.

MÜLLER, D. *et al.* Electrically conducting nanocomposites: Preparation and properties of polyaniline (PAni)-coated bacterial cellulose nanofibers (BC). **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1645–1654, 2012a.

MÜLLER, F. *et al.* New sulfonated polystyrene and styrene-ethylene/butylene-styrene block copolymers for applications in electro dialysis. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 38, p. 11767–11779, 2012b.

MUSA, H. *et al.* Effect of aniline as corrosion inhibitor on the corrosion of aluminium in hydrochloric acid solution. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 24, n. 2, p. 99–106, 2020.

NAJIM, T. S.; SALIM, A. J. Polyaniline nanofibers and nanocomposites: Preparation, characterization, and application for Cr(VI) and phosphate ions removal from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3459–S3467, 2017.

NAN, N. *et al.* A stretchable, highly sensitive, and multimodal mechanical fabric sensor based on electrospun conductive nanofiber yarn for wearable electronics. **Advanced Materials Technologies**, v. 4, n. 3, p. 1–11, 2019.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Nano and submicrometric fibers of poly(d,l-lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, p. 3396–3405, 2011.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Modification of electrospun nylon nanofibers using layer-by-layer films for application in flow injection electronic tongue: Detection of paraoxon pesticide in corn crop. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 171–172, p. 249–255, 2012.

OLIVEIRA, J. E. *et al.* Structural and morphological characterization of micro and nanofibers produced by electrospinning and solution blow spinning: A comparative study. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2013, 2013.

PÉREZ-MOSQUEDA, L. M. *et al.* Formulation and optimization by experimental design of eco-friendly emulsions based on d-limonene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 128, p. 127–131, 2015.

PISIGNANO, D. **Polymer Nanofibers: Building Blocks for Nanotechnology**. 8. ed. Cambridge: RSC Nanoscience & Nanotechnology, 2013.

POLAT, K.; ŞEN, M. Preparation and characterization of a thermoplastic proton-exchange system based on SEBS and polypropylene blends. **Express Polymer Letters**, v. 11, n. 3, p. 209–218, 2017.

PORRAMEZAN, M.; EISAZADEH, H. Fabrication and characterization of polyaniline nanocomposite modified with Ag₂O nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 7, p. 1980–1986, 2011.

POSNER, J.; BORYSIK, M. (12) **Patent Application Publication (10) Pub. No.: US 2016/0002416 A1**, 2016.

QIN, X. H.; WANG, S. Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1285–1290, 2006.

RAHAYU, I. *et al.* The effect of hydrochloric acid-doped polyaniline to enhance the conductivity. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 509, n. 1, 2019.

RAMAKRISHNA, S. *et al.* **An introduction to electrospinning and nanofibers**. Hackensack: World Scientific, 2005.

SCHREUDER-GIBSON, H. *et al.* Protective textile materials based on electrospun nanofibers. **Journal of Advanced Materials**, v. 34, n. 3, p. 44–55, 2002.

SCHULZ, H. *et al.* Quantitative analysis of various citrus oils by ATR/FT-IR and NIR-FT Raman spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 1, p. 117–124, 2002.

SHIN, C.; CHASE, G. G. Nanofibers from recycle waste expanded polystyrene using natural solvent. **Polymer Bulletin**, v. 55, n. 3, p. 209–215, 2005.

SOW, P. K.; ISHITA; SINGHAL, R. Sustainable approach to recycle waste polystyrene to high-value submicron fibers using solution blow spinning and application towards oil-water separation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 2, 2020.

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

TIWARI, M. K.; YARIN, A. L.; MEGARIDIS, C. M. Electrospun fibrous nanocomposites as permeable , flexible strain sensors. **Journal of Applied Physics**. v. 103, 2008.

TRAN, C. *et al.* Polyaniline-coated freestanding porous carbon nanofibers as efficient hybrid electrodes for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 373–379, 2015.

TRCHOVÁ, M. *et al.* FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179–185, 2004.

VELMURUGAN, P. *et al.* Encapsulation of orange and lavender essential oils in chitosan nanospherical particles and its application in leather for aroma enrichment. **Surfaces and Interfaces**, v. 9, p. 124–132, 2017.

WANG, J. *et al.* Polyacrylonitrile/polyaniline core/shell nanofiber mat for removal of hexavalent chromium from aqueous solution: Mechanism and applications. **RSC Advances**, v. 3, n. 23, p. 8978–8987, 2013.

WANG, L. *et al.* Highly stretchable, anti-corrosive and wearable strain sensors based on the PDMS/CNTs decorated elastomer nanofiber composite. **Chemical Engineering Journal**, v. 362, p. 89–98, 2019.

WEI, Y.; HSUEH, K. F. Thermal analysis of chemically synthesized polyaniline and effects of thermal aging on conductivity. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, n. 13, p. 4351–4363, 1989.

WILLIAMSON, K. L.; MASTERS, K. M. **Macroscale and Microscale Organic Experiments**. 6. ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2011.

WINTERTON, N. The green solvent: a critical perspective. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 23, n. 9, p. 2499–2522, 2021.

XIA, L. *et al.* Centrifugal spinning of lignin amine/cellulose acetate nanofiber for heavy metal ion adsorption. **Fibers and Polymers**, v. 23, n. 1, p. 77–85, 2022.

XIA, W. *et al.* Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. s524–s528, 2006.

XU, L. *et al.* Dual drug release mechanisms through mesoporous silica nanoparticle/electrospun nanofiber for enhanced anticancer efficiency of curcumin. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 110, n. 2, p. 316–330, 2022.

YANG, J. *et al.* Biotemplated preparation of CdS nanoparticles/bacterial cellulose hybrid nanofibers for photocatalysis application. **Journal of Hazardous Materials**, v. 189, n. 1–2, p. 377–383, 2011.

ZAHRA, M. *et al.* Conductive nanocomposite materials derived from SEBS-g-PPy and surface modified clay. **Composites Science and Technology**, v. 100, p. 44–52, 2014.

ZENG, X. R.; KO, T. M. Structures and properties of chemically reduced polyanilines. **Polymer**, v. 39, n. 5, p. 1187–1195, 1998.

ZHANG, H. DI *et al.* High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers. **Sensors and Actuators, A: Physical**, v. 219, p. 123–127, 2014.

ZHANG, R. *et al.* Corrosion resistance of stretchable electrospun SEBS/PANI micro-nano fiber membrane. **European Polymer Journal**, v. 123, p. 109394, 2020a.

ZHANG, T. *et al.* Solution blow spinning of polylactic acid to prepare fibrous oil adsorbents through morphology optimization with response surface methodology. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 3, p. 812–825, 2020b.

ZUBAIR, N. A. *et al.* Production of Conductive PEDOT-Coated PVA-GO Composite Nanofibers. **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n. 1, 2017.

ZULFI, A. *et al.* Air filtration media from electrospun waste high-impact polystyrene fiber membrane. **Materials Research Express**, v. 5, n. 3, 2018.