



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

Ariadne Helena Pequeno de Oliveira

**NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/SEMICONDUCTOR
E POLÍMERO/NANOTUBO DE CARBONO: APLICAÇÕES EM
SENSORES DE UMIDADE E FOTOCATALISADORES**

JUAZEIRO - BA

2012



**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS – CPGCM - UNIVASF**

Ariadne Helena Pequeno de Oliveira

**NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO/SEMICONDUCTOR
E POLÍMERO/NANOTUBO DE CARBONO: APLICAÇÕES EM
SENSORES DE UMIDADE E FOTOCATALISADORES**

Dissertação apresentada ao Colegiado de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, como parte dos Requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

JUAZEIRO – BA

2012

O48n Oliveira, Ariadne Helena Pequeno de.
Nanocompósitos polímero / semicondutor e polímero / nanotubo
de carbono: aplicações em sensores de umidade e fotocatalisadores
/ Ariadne Helena Pequeno de Oliveira. -- Juazeiro, 2012.
xiii 120f: 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade
Federal do Vale do São Francisco, Campus Juzeiro-BA, 2012.

Orientador (a): Prof.Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

1. Polímeros . 2. Nanocompósitos. 3. Semicondutores I. Título. II.
Oliveira, Helinando Pequeno de. III. Universidade Federal do Vale do
São Francisco.

CDD 620.192

PGCM

PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)3614-1932, www.univasf.edu.br/~cpgcm

COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Ariadne Helena Pequeno de Oliveira

Título da dissertação

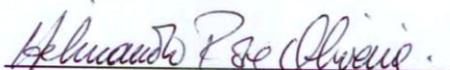
Nanocompósitos polímero/semicondutor e polímero/nanotubo de carbono: Aplicações em sensores de umidade e fotocatalisadores.

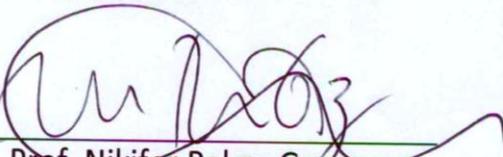
A banca examinadora, composta pelos professores Helinando P. de Oliveira (Presidente e Orientador), Nikifor Rakov Gomez, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Márcio L. F. do Nascimento, da Universidade Federal da Bahia, consideram o candidato:

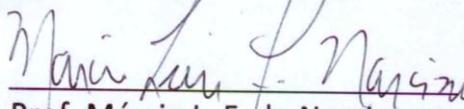
Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao
décimo sexto dia do mês de março de 2012.


Prof. Helinando P. de Oliveira


Prof. Nikifor Rakov Gomez


Prof. Márcio L. F. do Nascimento

Dedico este trabalho aos meus pais: Fernando Alves de Oliveira e Maria Helena Pequeno de Oliveira, que sempre representarão para mim todo o amor mais sublime e eterno.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela benção da vida e por todos os milagres que nos proporciona todos os dias.

Ao meu pai Fernando Alves de Oliveira que sempre me protege, guiando para o caminho certo, de forma verdadeira, forte e competente, como ele sempre será.

À minha mãe Maria Helena à qual devo tudo que possa conseguir em toda a vida, por todo o amor que me proporciona, e por toda a dignidade, coragem, força e dedicação que nos fez seguir a trilha correta do trabalho e da superação.

A toda minha família.

Ao meu sobrinho Fernando Alves, por todo o amor puro e sincero.

Palavras não são suficientes para agradecer ao meu orientador e irmão Helinando, pelo seu companheirismo, amizade, amor, por acreditar na minha capacidade e por seu exemplo que me possibilita a visualização de um horizonte sem limites, onde todas as conquistas são feitas de suor e determinação.

Agradeço também aos professores Nikifor Rakov, Telio Leite, Marcio Pazetti, Wagner Passos, Alan Dantas, Militão, Isnaldo e aos professores Jaques e Clara da Universidade de Havana – Cuba.

A todos os colegas da pós-graduação em ciência dos materiais: Elisângela, Jacinto, Ginetton, Mônica, Aroldo, Denise Miranda, Dona Zezé, Sandro Vagner, Isaac, Carlos Bessa, Pigmeu, Ronielson Baldoino, Ericleiton e em especial à Evando, ser de exemplar criatividade.

Aos colegas do curso Jaderson, Georgenes, Amanda, Geciane, Francisco, Jorge, Ricardo.

Aos meus amigos Carlos Eduardo, Fernanda, Fábria, Marisandra, Quelle Gomes, Márcia e Fabiana, pelo carinho e as palavras de apoio.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram de alguma forma ou torceram pela concretização deste sonho.

“Onde quer que Deus o tenha colocado, essa é a sua vocação.
Não é o que fazemos, mas o amor com que o fazemos que conta.”

(Madre Tereza de Calcutá)

RESUMO

O presente trabalho trata da síntese de sistemas, em sua maioria nanocompósitos, formados por polímeros e semicondutor através de diversas técnicas, assim como a suas caracterizações e aplicações em dispositivos. Os nanocompósitos apresentam características particulares, possibilitando novas aplicações por suas qualidades superiores, tendo em vista que apresentam propriedades mais avançadas com relação às apresentadas por cada componente em separado. Dessa forma, foi realizada a síntese de diferentes tipos de nanocompósito assim como sua análise morfológica, elétrica, térmica bem como sua aplicação em dispositivos do tipo sensor de umidade e agente fotocatalisador de corantes – estes em particular podem atuar como aliados na proteção e regeneração do meio ambiente. Para possibilitar essa caracterização e análise foram utilizadas diversas técnicas como: espectroscopia de impedância elétrica, absorção de luz na região do ultravioleta e visível, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, análise térmica por calorimetria de varredura diferencial, assim como análise morfológica dos sistemas sintetizados a partir de microscopia eletrônica de varredura e transmissão. Assim, foi possível, utilizando diferentes técnicas de síntese e análise, realizar a caracterização e otimização das propriedades de novos materiais, com resultados relevantes. Como podem ser citados os nanocompósitos formados por polímero e semicondutor, que podem ser utilizados na fotocatalise homogênea de corantes orgânicos, altamente prejudiciais ao meio ambiente. Além disso, foi possível desenvolver também materiais que apresentam elevada capacidade de armazenamento de energia, os nanotubos formados por carbono e polipirrol, e os microfios formados por dióxido de titânio e poli(alcool vinílico), que apresentam proteção aos raios solares. Dessa forma, os materiais desenvolvidos são de grande importância na busca por um meio ambiente mais saudável e menos degradado pela ação humana.

ABSTRACT

In this work we have synthesized nanocomposites of conducting polymer and semiconductor with subsequent characterization and application in devices. Nanocomposites present particular characteristics that introduce superior quality, since it is observed a series of advantages when compared with neat materials. In this way, it was realized the synthesis of nanocomposites of different systems, and the product was analyzed from morphological, thermal and electrical techniques and applied as humidity sensor and dye photocatalytic agent, applied as an environmental friendly system. Different techniques such as electrical impedance spectroscopy, ultraviolet and visible spectroscopy, Fourier transformed infrared spectroscopy, thermal analysis based on differential scanning calorimeter, and morphological analysis using transmission electronic microscopy and a scanning electronic microscopy were used in the characterization of new synthesized materials. Then, it was possible, by the use of different synthesis and analysis to realize the characterization and optimization of materials. Potential application can be reported to these nanocomposites (polymer/semiconductor), which can be used in the homogeneous photocatalytic processes of organic dyes (hazardous materials). Furthermore, it was possible to develop new storage devices, such as mixed carbon nanotubes/polypyrrole and electrospun fibers of titanium dioxide/ poly(vinyl alcohol), with enhanced protection against UVA/UVB solar radiation. Based on these aspects, we can verify that new materials developed in this work can be considered as potential candidates applied in the environmental remediation and in the human skin protection.

PREFÁCIO

Ao mesmo tempo em que a evolução trouxe melhorias para a humanidade, esses desenvolvimentos têm trazido diversas preocupações acerca de como assegurar um futuro onde os bens naturais necessários à vida não sejam degradados tão intensamente. Nesse cenário, a ciência dos materiais surge como uma importante ferramenta na busca por formas de utilizar inteligentemente os recursos existentes, através da síntese de diferentes materiais.

Diante desta realidade, este trabalho teve por objetivo realizar a síntese e a caracterização de sistemas mistos que apresentam características de importante aplicabilidade em dispositivos como sensor de umidade, agente fotocatalítico, membranas teciduais artificiais e também materiais com característica elétrica aprimorada. A apresentação da teoria pertinente ao tema abordado e os resultados foram distribuídos da seguinte maneira:

No Capítulo 1 foram descritos os materiais utilizados. Com relação ao polipirrol, foram apresentados primeiramente os principais tipos de síntese, assim como diferentes formas nas quais esse polímero pode ser obtido. Em seguida são apresentadas as características dos nanocompósitos formados com o semicondutor dióxido de titânio e o material de propriedades melhoradas obtido a partir da junção do polipirrol com os nanotubos de carbono, assim como as possíveis aplicações desses materiais como fotocatalisador e sensor de umidade.

O Capítulo 2 descreve as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos sistemas sintetizados tais como as microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, a espectroscopia de impedância elétrica, a espectroscopia na região do ultravioleta visível UV-Vis, a análise térmica pelo calorímetro de varredura diferencial (DSC), a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), assim como a apresentação da técnica de eletrofiiação utilizada neste trabalho para a obtenção de fibras teciduais.

No Capítulo 3 é apresentado o conjunto de resultados referentes aos três trabalhos desenvolvidos nesta dissertação. Primeiramente são mostrados os resultados a respeito da síntese de nanocompósitos formados por polipirrol e dióxido de titânio, assim como a análise da otimização desses nanomateriais em aplicações como sensor de umidade e agente fotocatalisador. Em seguida, são apresentados os resultados referentes à síntese de nanomateriais formados pela interação entre polipirrol e nanotubos de carbono de parede múltipla, envolvendo tanto a preparação das amostras como a sua caracterização a partir de diferentes técnicas. Por último, é apresentado um material formado pela interação de um

polímero e um semicondutor a partir de uma técnica chamada eletrofiação, ocorrendo a formação de fios de dimensão nano e micrométrica, e é feita então a análise desses fios a partir de diferentes técnicas possibilitando a caracterização de uma estrutura que apresenta propriedades de grande interesse inclusive na biologia e em medicina regenerativa.

Sumário

Lista de Figuras	xii
Capítulo 1	14
Polímeros	14
1.1. Polímeros Condutores.....	14
1.2. Processo de condução em polímeros condutores	15
1.3. Polipirrol.....	17
1.3.1. Síntese química.....	18
1.3.2. Síntese eletroquímica.....	19
1.3.3. Síntese fotoquímica	19
1.4. Nanotubos de polipirrol	20
1.4.1. Processo de formação de estruturas nanotubulares	20
1.4.2. Suporte Macio (<i>Soft Template</i>).....	21
1.4.3. Suporte Duro (<i>Hard Template</i>)	24
1.4.4. Utilização dos nanotubos de polipirrol.....	25
1.5. Nanocompósitos	27
1.5.1. Nanocompósito polipirrol/dióxido de titânio	28
1.5.2. Nanocompósito polipirrol / nanotubo de carbono	32
1.6. Aplicações de nanocompósitos poliméricos.....	35
1.6.2. Fotocatálise	35
1.6.2.1. A fotodegradação da rodamina B	37
1.6.3. Sensor de Umidade.....	39
1.7. O álcool polivinílico	40
Capítulo 2	42
Técnicas Experimentais	42
2.1. Introdução.....	42
2.2. Microscopia Eletrônica.....	42
2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
2.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	45
2.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)	47
2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta visível UV-Vis.....	51
2.5. Calorímetro de varredura diferencial (DSC)	54
2.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	57
2.7. Obtenção de fibras pela técnica de eletrofiação	60
2.7.1. A técnica de eletrofiação	60
Capítulo 3	63
Resultados	63
3.1. Nanocompósito PPy/TiO ₂	63
3.1.1. Introdução.....	63
3.1.2. Preparação das amostras	66
3.1.3. Resultados e discussão.....	72
3.1.3.1. Caracterização dos nanocompósitos	72
3.1.3.2. Aplicações	76
3.1.4. Conclusões.....	80
3.2. Nanoestrutura polipirrol / nanotubos de carbono multiparedes	81
3.2.1. Introdução.....	81

3.2.2. Preparação de amostras	83
3.2.3. Resultados e Discussão.....	85
3.2.4. Conclusões.....	93
3.3. Nanofibras de álcool polivinílico / dióxido de titânio produzidas por eletrofição	94
3.3.1. Introdução	94
3.3.2. Preparação de amostras	96
3.3.3. Resultados e Discussão.....	98
3.3.4. Conclusões.....	105
4. Conclusões e perspectivas	106
5. Referências	108
Produção Científica Decorrente da Dissertação	118

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de condutividade elétrica de polímeros condutores [2].....	16
Figura 2 - Monômero de pirrol.....	17
Figura 3 - Cadeia de polipirrol [14].....	17
Figura 4 - Síntese química do polipirrol.....	18
Figura 5 - Ilustração dos suportes utilizados na síntese de nanoestruturas poliméricas [7].....	21
Figura 6 - Esquema ilustrativo de um surfactante (a) e microemulsão direta e reversa (b).....	22
Figura 7 - Esquema da síntese de nanotubos de polipirrol com surfactante (CTAB).....	25
Figura 8 - Estrutura do dióxido de titânio na forma anatase.....	28
Figura 9 - Estrutura de bandas eletrônicas nos sólidos.....	30
Figura 10 - Comportamento da condução nos semicondutores.....	30
Figura 11 - Processo de transferência eletrônica do LUMO do PPy para a banda de condução do TiO ₂ e a recombinação dos pares de elétrons no HOMO do PPy.....	31
Figura 12 - Figura ilustrativa de NTCPS(a), NTCPM(b) e NTCPD(c).....	32
Figura 13 - Foto do Grand River (EUA) contaminado por Rodamina-WT (Fonte: Michigan State University).....	35
Figura 14 - Estrutura da Rodamina B.....	37
Figura 15 - Processo fotocatalítico (a) Irradiação de luz U.V. (b) Irradiação na região do visível.....	39
Figura 16 - Estrutura do PVA.....	40
Figura 17 - Microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 1000.....	44
Figura 18 - Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.....	44
Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Transmissão e diagrama esquemático de seus componentes (CETENE-UFPE).....	46
Figura 20 - Analisador de impedância Solartron 1260.....	48
Figura 21 - Diagrama de Nyquist com o fasor impedância.....	49
Figura 22 - Espectros de impedância para diferentes circuitos.....	50
Figura 23 - Espectrofotômetro FEMTO 800XI.....	51
Figura 24 - Espectro eletromagnético.....	52
Figura 25 - Esquema de Funcionamento UV-Vís.....	53
Figura 26 - Calorímetro de varredura diferencial.....	54
Figure 27 - Esquema do forno para as amostras no DSC.....	55
Figura 28 - Esquema de um DSC.....	56
Figura 29 - Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu.....	57
Figura 30 - Uma representação do espectro eletromagnético.....	58
Figure 31 - Esquema dos modos vibracionais (molécula de CO ₂).....	59
Figura 32 - Técnica de eletrofiação.....	61
Figura 33 - Montagem experimental para eletrodeposição.....	61
Figura 34 - Processo de transferência do elétron LUMO do PPy para a banda de condução do TiO ₂ e recombinação do par de elétrons no HOMO do PPy.....	65
Figura 35 - Síntese PPy com AOT.....	67
Figura 36 - Camara de ultravioleta.....	68
Figura 37 - Material antes e após a polimerização.....	68
Figura 38 - Processo de resfriamento das amostras sob agitação.....	69

Figura 39 - Processo de polimerização do pirrol	69
Figura 40 - Processo de filtração	70
Figura 41 – Montagem utilizada na síntese eletroquímica	71
Figura 42 - Nanotubos depositados no eletrodo metálico	71
Figura 43 - Fotodegradação da Rodamina B	72
Figura 44 - EDX de amostra de TiO ₂ obtido a partir da amostra visualizada no MEV	73
Figura 45 - Microscopias das amostras sintetizadas: S1, S1T, S2, S2T, S3, S3T, S4, S4T	74
Figura 46 - FTIR dos filmes de polipirrol na ausência de TiO ₂	75
Figura 47 - FTIR dos filmes de polipirrol na ausência de TiO ₂ e do TiO ₂ puro na parte superior	75
Figura 48 - Absorbância da rodamina B a 544nm sob iluminação e na presença de diferentes compósitos (S1T a S4T)	77
Figura 49 - Parte real da impedância das amostras S1T a S4T por unidade de espessura (Z'/l) como uma função da umidade relativa (50% and 100%). O quadro inserido no canto direito apresenta a variação relativa da impedância antes e após a exposição.	79
Figure 50 - Esquema representativo da síntese de nanotubos mistos [<i>Fullerenes, in press</i>] ...	85
Figura 51 - MEV das amostras de NTPPy (lado esquerdo) e NTC/ Ppy + NTPPy (lado direito)	86
Figure 52 - MET do compósito casca/âmago de NTC/PPy e NTPPy	86
Figura 53 - Espectro de FTIR de NTPPy ocios, NTC e compósito de NTC/PPy e NTPPy.....	87
Figura 54 - Parte real da impedância (a 1kHz) da dispersão de compósito em solução aquosa contendo compósito de NTC/PPy e NTPPy com variação da quantidade de NTC.	89
Figure 55 - Espectro da parte real da impedância da dispersão do compósito de NTC/PPy (1mg) e NTPPy em solução aquosa.....	90
Figure 56 - Curvas de DSC dos compósitos de NTC/PPy e NTPPy preparados com diferentes concentrações de NTC.....	91
Figure 57 - Esquema de deposição de fibras sobre a superfície de eletrodos paralelos a partir da técnica de eletrofiação.	97
Figura 58 - MEV de fibras de PVA depositadas pela técnica de eletrofiação.....	99
Figura 59 - MEV de compósito de PVA/ TiO ₂ depositado pela técnica de eletrofiação.....	99
Figure 60 - Curvas de DSC das fibras puras de PVA (curva a) e compósito de PVA e TiO ₂ (curva b).....	100
Figure 61 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO ₂ como função da concentração de TiO ₂	101
Figure 62 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO ₂ como função da concentração de TiO ₂ . Frequência até 100 Hz.	102
Figure 63 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO ₂ como função da concentração de TiO ₂ . Frequência acima de 5000 Hz.	102
Figure 64 - FTIR das fibras de PVA (curva a), TiO ₂ (curva b) e PVA/ TiO ₂ (curva c).....	103
Figura 65 - Espectro de absorbância das fibras de PVA e PVA/ TiO ₂	103
Figura 66 - Cinética de fotodegradação da rodamina B como função da quantidade de fibras dispersas em solução aquosa	104

Capítulo 1

Polímeros

1.1. Polímeros Condutores

Os polímeros condutores podem ser definidos como metais orgânicos em solução, representando grande interesse tanto para ciência fundamental quanto na aplicação em dispositivos. Além disso, ainda oferecem elevado nível de condutividade elétrica, compatibilidade dos metais e a processabilidade mecânica dos plásticos [1].

Em 1908 foi produzido o primeiro polímero sintético pelo belga Leo Backeland, que conduziu os materiais poliméricos a tornarem-se conhecidos mundialmente [2]. Devido a propriedades como resistência ao calor e isolamento elétrico, foram rapidamente utilizados pela indústria eletroeletrônica. Os primeiros polímeros condutores desenvolvidos foram obtidos a partir da incorporação de cargas condutoras como fibras metálicas, porém esse material não apresentava tratabilidade por ser infusível e insolúvel.

Para resolver esse problema, na década de 1970, devido a um equívoco laboratorial surgiram os polímeros condutores intrínsecos [3-4]. Em 1976, em Tóquio, no laboratório do químico Hideki Shirakawa um aluno adicionou na síntese do poliacetileno, acidentalmente, uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a necessária, gerando um filme prateado com muito brilho.

Um ano depois, o mesmo professor trabalhando em cooperação com o químico Alan G. MacDiarmid e o físico Alan J. Heeger na Universidade da Pensilvânia (EUA), ao analisarem a película brilhante obtida viram que a exposição a uma atmosfera de haletos tinha produzido a oxidação parcial do filme, realizando então a dopagem do poliacetileno, foi obtida um polímero com cor brilhante cuja condutividade elétrica era 12 vezes maior do que a do material não dopado [2].

Por essa descoberta os três pesquisadores ganharam o Prêmio Nobel de Química de 2000, pelo desenvolvimento e descoberta dos polímeros condutores. Dessa forma, foi possível que os plásticos apresentassem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de metais e

semicondutores, além das propriedades já utilizadas como processabilidade, estabilidade ambiental, figurando como materiais promissores na utilização em dispositivos eletrônicos emissores de luz (OLED's), sensores químicos e separadores de membrana [5].

1.2. Processo de condução em polímeros condutores

O fenômeno da dopagem é o que distingue os polímeros condutores dos demais polímeros. Para MacDiarmid *apud* [6], dopantes seriam: "... uma substância onde uma quantidade relativamente pequena da mesma altera drasticamente as propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e/ou estrutural do polímero, acompanhadas por um grande aumento na condutividade elétrica".

Os principais métodos para dopar um polímero condutor são [6]:

- Dopagem redox: quando são removidos ou adicionados os elétrons a partir da oxidação ou redução do polímero. São formados defeitos do tipo p e do tipo n responsáveis pela condutividade no material. Poliacetileno, polipirrol, politiofeno são dopados por esse método.

- Dopagem ácida / básica: a polianilina e o polifluoreno são exemplos de polímeros dopáveis dessa forma. Nesse caso prótons são adicionados ao grupos imina da matéria, ocasionando um rearranjo estrutural do material. Junto ao próton é adicionado um contra-íon que balanceia eletricamente o polímero.

A presença de duplas ligações conjugadas alternadas com ligações simples é comum a todos os polímeros condutores, sendo que através dessas ocorre a mobilidade dos portadores de carga. Porém para que essa condução ocorra é necessária a existência de portadores de cargas livres, capazes de se movimentar com a presença de campo elétrico.

Dessa forma, a condução elétrica ocorre quando defeitos são introduzidos na estrutura do material causando desbalanceamento nas cargas ao longo da cadeia principal do polímero. Dessa forma, as duplas ligações podem se mover para um lado e para o outro na cadeia polimérica, sendo esses saltos eletrônicos muito rápidos [6].

As conjugações presentes permitem com que haja a fácil remoção ou adição de elétrons à cadeia polimérica, formando cátions e ânions poliméricos, apresentados na

Fig. 1. O deslocamento dos elétrons distorce a cadeia polimérica devido à repulsão entre as cargas do sistema, formando uma região de polarização.

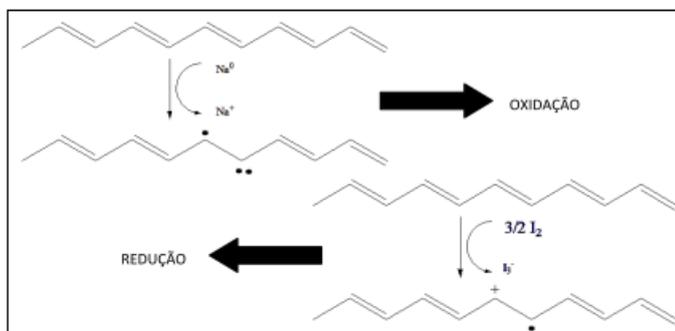


Figura 1 - Representação esquemática do mecanismo de condutividade elétrica de polímeros condutores [2]

Polímeros condutores são adequados para sensores devido ao fato de que na presença de determinadas substâncias químicas são obtidas alterações físicas e estruturais, devido a variações ocorridas nos estados de oxidação. Eles também são altamente aplicáveis na produção de transistores, memórias, músculos artificiais, supercapacitores e baterias iônicas com sais de lítio [7].

O primeiro efeito ocorrido é a mudança na mobilidade dos portadores de carga (com resistência elétrica aumentada ou diminuída), fazendo com que possa ser medido o sinal da resposta analiticamente [8].

Entre os polímeros condutores de maior importância encontra-se o polipirrol, devido a características como preparação, estabilidade química e térmica, boas propriedades de oxidação, alta condutividade, e boas propriedades elétricas e óticas. Do enorme leque de utilizações desse polímero podem ser citados o uso como capacitor eletrolítico, material de eletrodo em supercapacitores, sensor químico e biológico, utilização na remoção de metais pesados, entre outros [9,10].

1.3. Polipirrol

O polipirrol é formado através da polimerização dos monômeros de pirrol (Fig.2)

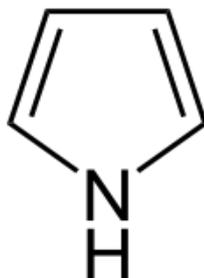


Figura 2 - Monômero de pirrol

O pirrol é um composto heterogêneo, de caráter aromático. É um líquido incolor que escurece e se decompõe quando exposto ao ar, apresenta peso molecular 67,09 g/mol, ponto de fusão 23° C, ponto de ebulição 131°C e densidade específica 0,967 g / cm³ [11].

A formação do polipirrol se dá a partir da combinação de monômeros de pirrol na presença de contra-íons e reações de oxidação [12]. Primeiramente são oxidados os monômeros, e então ocorre o acoplamento entre os radicais e a desprotonação dos mesmos, sendo repetido esse processo em cada anel de acordo com sua introdução na cadeia polimérica até que a mesma tenha carga suficiente para que o contra-íon seja incorporado [13]. Uma cadeia idealizada de polipirrol pode ser vista na Fig. 3.

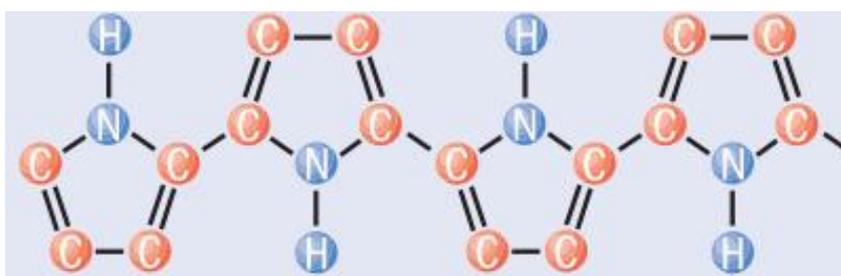


Figura 3 - Cadeia de polipirrol [14]

A polimerização pode ser realizada quimicamente, eletroquimicamente [10,11], ou fotoquimicamente. Em 1968 foi descoberta a polimerização eletroquímica e em 1973 a polimerização química [8].

As condições de preparação de um polímero influenciam fortemente a organização molecular do material, o que vem a determinar suas características físicas, químicas e mecânicas.

1.3.1. Síntese química

A polimerização química oxidativa é realizada a partir da ação de um agente oxidante sobre os monômeros do polímero. É muito utilizada por ser de baixo custo e possibilitar produção em larga escala, assim como maior processabilidade dos polímeros não sendo necessário utilizar eletrodos para formar as cadeias poliméricas. Para tanto, deve ser escolhido um solvente comum ao oxidante e aos monômeros [11, 14].

Um dos agentes oxidantes mais utilizados nessa síntese é o cloreto férrico (FeCl_3), em um processo de duração aproximada de oito horas [11], quando forma-se um precipitado negro em solução, que após filtragem e secagem promove a formação de um pó preto, o polipirrol. Um mecanismo para a síntese química deste polímero pode ser mostrado na Fig. 4.

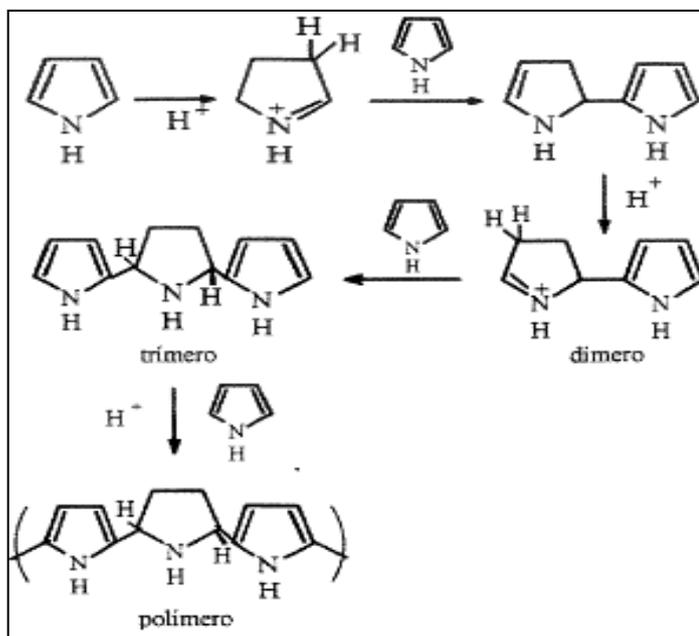


Figura 4 - Síntese química do polipirrol
[11]

1.3.2. Síntese eletroquímica

O polipirrol apresenta-se como o polímero mais facilmente polimerizado por síntese eletroquímica.

Na polimerização eletroquímica é utilizada uma célula eletroquímica com dois eletrodos, sendo conduzida por tensão constante ou por corrente constante, ocorrendo a oxidação e consequente polimerização em um dos eletrodos [11].

A polimerização eletroquímica depende do potencial aplicado à amostra, pois se este for baixo a oxidação dos monômeros do polímero ocorrem sem deposição no anodo até atingir o comprimento crítico da cadeia. Porém, se o potencial aplicado for alto ocorre uma sobre-oxidação do polímero, formando um material mais poroso e menos condutor.

A polimerização eletroquímica é simples, relativamente barata e método mais convincente de preparação de um filme polimérico na superfície de um metal [15]. O polipirrol geralmente apresenta maior condutividade que outros polímeros, é facilmente sintetizado eletroquimicamente, quando comparado com outros polímeros e possibilita também a polimerização *in situ* para a produção de biosensores, devendo contudo ser respeitada as limitações da forma e área superficial do eletrodo [14].

1.3.3. Síntese fotoquímica

Na síntese fotoquímica é aplicada radiação ultravioleta em solução de monômero de pirrol contendo um fotoiniciador como, por exemplo, o sal de ferro-areno ou nitrato de prata [16]. Neste caso ocorre a redução do ferro enquanto o monômero de pirrol é oxidado. Esse tipo de polimerização tem demonstrado ser promissora e vantajosa, pois em comparação com as outras é mais rápida, barata e gera menos resíduos no ambiente [17].

Muitos trabalhos recentes foram realizados, sendo obtida fotopolimerização do pirrol na presença de luz solar por 24 horas e sem a presença fotoiniciador, usando solução de cloreto áurico em água, com a deposição de filmes de polipirrol em diferentes substratos. A síntese fotoquímica também pode ser realizada na presença de complexo organo-metálico capazes de promover a formação de agentes oxidantes quando expostos à radiação ultravioleta (UV) [11].

A principal vantagem encontrada na fotopolimetização encontra-se na fácil síntese e na fácil e homogênea incorporação de outras espécies moleculares dentro da estrutura polimérica [16].

O polipirrol também pode ser polimerizado formando um material que apresenta forma bem diferenciada, os nanotubos. Esses materiais possuem propriedades e aplicabilidades interessantes, como poderemos ver na próxima seção.

1.4. Nanotubos de polipirrol

1.4.1. Processo de formação de estruturas nanotubulares

Atualmente há um crescente interesse na fabricação de materiais com dimensões nanométricas, como filmes finos, tubos, fios e partículas que podem exibir diferentes propriedades físico-químicas. Polímeros condutores unidimensionais têm recebido, em particular, atenção acadêmica e tecnológica por causa de sua potencial aplicação como uma espécie de fio molecular [5].

Comparados com os polímeros condutores convencionais, os sistemas nanoestruturados apresentam melhor desempenho em armazenagem de energia, devido a propriedades provenientes do seu tamanho em nanoescala, e da sua alta condutividade elétrica, larga área superficial, pequeno caminho percorrido para o transporte de íons e alta atividade eletroquímica [7].

Nanoestruturas unidimensionais de polímeros condutores como polianilina, polipirrol, politiofeno e seus derivados têm sido sintetizados por utilização de suportes (suporte macio e suporte duro), síntese eletroquímica, polimerização por semente, polimerização interfacial e síntese por eletrodeposição. Porém, a produção em larga escala de polímeros condutores nanoestruturados com tamanho e morfologia controladas é ainda um desafio que estimula os cientistas [5].

Nessa busca por uma otimização na fabricação de polímeros nanoestruturados, o uso de suportes aparece como um método que apresenta facilidade, flexibilidade, eficiência e controle na síntese.

O uso de suportes macios resulta em uma nanoestrutura que é montada por si mesma, sem ter a presença de molde rígido, na sua formação. No caso da utilização de suportes duros as nanoestruturas são formadas por interação física e química [7].

O esquema da Fig. 5 ilustra as formas de suportes para a síntese de nanoestruturas de polímero condutor.

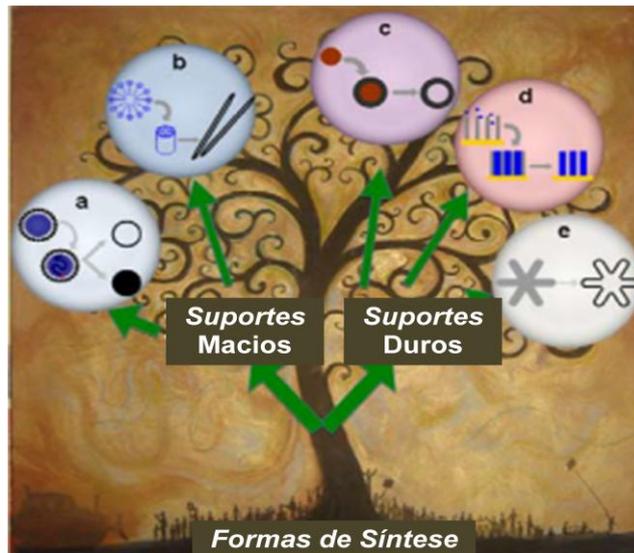


Figura 5 - Ilustração dos suportes utilizados na síntese de nanoestruturas poliméricas [7]

Na ilustração da Fig. 5 vemos diferentes tipos de suportes como:

- a) microemulsão e síntese por micelização reversa.
- b) síntese sem a utilização de suportes, onde monômeros e oligômeros formam micelas estruturais por eles mesmos.
- c) moldagem física em nanoestruturas existentes de partículas.
- d) replicação estrutural por nanocanais.
- e) método do suporte reativo, no qual são clonadas nanoestruturas pela reação química entre o suporte e os monômeros.

1.4.2. Suporte Macio (*Soft Template*)

A síntese por suportes macios emprega micelas formadas a partir de surfactantes que servem como um confinamento para a polimerização dos polímeros em pequenas dimensões

[7]. Os surfactantes são agentes de ação superficial, ou seja, compostos que alteram a tensão superficial dos líquidos. Apresenta-se como moléculas anfifílicas, substância que exibem dupla afinidade, uma dualidade polar-apolar [18].

Essas moléculas são formadas por agrupamentos do tipo cabeça-cauda, com uma parte polar e uma apolar, com cabeça hidrofílica, que possui alta afinidade por água, e cauda hidrofóbica, que possui alta afinidade por óleo, como pode ser visto na Fig. 6(a) [18, 19]. Esses surfactantes ao se agruparem podem formar micelas do tipo direta ou reversa, formando microemulsões, uma espécie de mistura de dois líquidos imiscíveis, com cada um sendo um disperso em uma fase contínua do outro, como mostra a Fig. 6 (b) [19].

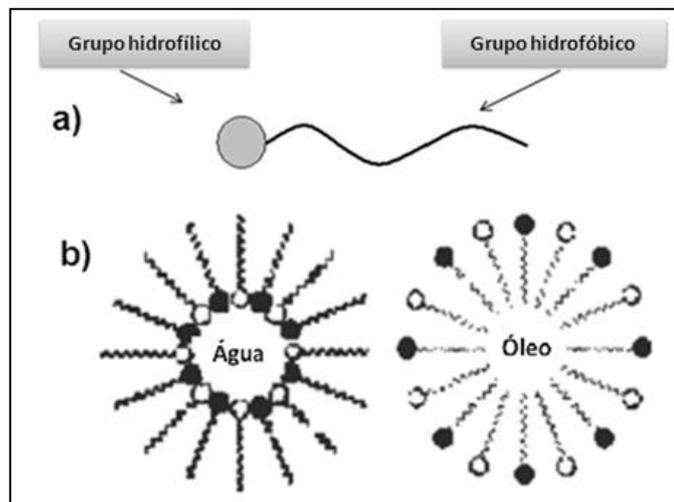


Figura 6 - Esquema ilustrativo de um surfactante (a) e microemulsão direta e reversa (b)
Adaptado de [20]

Os surfactantes podem ser aniônicos, não iônicos, catiônicos ou zwitteriônicos. As classificações mais aceitáveis cientificamente para distinguir esses tipos de surfactantes dizem respeito a sua dissociação em água e a natureza do grupo hidrofílico.

Os surfactantes aniônicos são dissociáveis em água, em um ânion e um cátion. Este tipo apresenta-se como o surfactante de uso mais comum, com excelentes propriedades de limpeza, sendo utilizado em detergentes, agentes de limpeza e dispersantes. A superfície ativa possui carga negativa [18, 19].

Com relação aos surfactantes não iônicos, esses não se ionizam na presença de água, por apresentarem um grupo hidrofílico não dissociável, como álcool, fenol, etc e não exibem carga na superfície ativa.

Já os surfactantes catiônicos dissociam-se em água em um cátion anfifílico e um ânion, geralmente são compostos nitrogenados muitas vezes provenientes de ácidos graxos naturais e possuem carga positiva na superfície ativa.

Os surfactantes zwitteriônicos ou anfotéricos são aqueles que apresentam dissociação aniônica e catiônica, representados por alguns produtos sintéticos e substâncias naturais como aminoácidos. É o único tipo de surfactante que contém grupos funcionais positivos e negativos [18, 19].

Um parâmetro importante na caracterização dos surfactantes é a concentração micelar crítica (CMC), que é a concentração crítica do surfactante em solução para que sejam formadas as micelas. Quando é excedida a CMC na solução ocorre uma rápida mudança nas propriedades físico-químicas da solução com surfactante, como podemos citar a tensão superficial, turbidez, viscosidade, condutividade elétrica, entre outros [19].

Tipicamente as sínteses em suportes macios incluem polimerização por microemulsão direta ou por microemulsão reversa [20]. Esse método tem a vantagem de baixo custo e largo campo de aplicação, onde pode ser produzida grande quantidade de material.

A utilização de microemulsões óleo em água (micelas diretas) permite a produção de polímeros condutores com bom controle de tamanho das nanopartículas. A estrutura e concentração dos monômeros são fatores críticos no controle dos parâmetros morfológicos do produto da síntese.

Enquanto isso, a polimerização com utilização de microemulsões de micelas reversas (água em óleo) gera nanoestruturas de polímeros condutores como nanopartículas dispersas e nanotubos com morfologia controlada pela interação entre íons e o agente surfactante. Sendo essa morfologia totalmente dependente tanto dessa concentração de surfactante quanto da quantidade de agente oxidante utilizado na polimerização [20].

1.4.3. Suporte Duro (*Hard Template*)

A síntese por suporte duro inclui uma espécie de molde física para o crescimento do polímero condutor. Esse tipo de moldagem utiliza partículas coloidais e algumas estruturas que apresentam nanocanais como, por exemplo, óxido de alumina anódico (AAO). Na síntese de micro e nano partículas utilizando moldes, o material buscado é precipitado ou polimerizado na superfície do suporte, que resulta em uma estrutura do tipo casca-núcleo. Depois de remover o suporte, os nanotubos ou nanocapsulas podem ser obtidos [7].

O uso mais comum de suportes duros incluem nanopartículas inorgânicas dispersas e microesferas poliméricas. Esse tipo de síntese apresenta muitas vantagens como disponibilidade em larga quantidade, ampla dispersão de tamanhos e simplicidade de síntese.

Um suporte com um nanocanal pode ser usado para produzir nanotubos ou nanofios com efeito de deposição. Esse é um método clássico que permite alto controle. Nessa abordagem os polímeros condutores nanoestruturados podem ser formados por preenchimento dos suportes, oferecendo assim, mais uma rota flexível e eficiente para sintetizar nanoestruturas tubulares bem definidas de polímeros condutores [7].

No caso dos nanotubos de polipirrol, podem ser facilmente sintetizados a partir de uma reação de monômeros de pirrol na superfície de um suporte macio auto degradável de cloreto férrico (FeCl_3) e alaranjado de metila (AM). Quando é introduzido um agente dopante, como por exemplo nitrato de ouro, durante a síntese dos nanotubos, podem ser formados estruturas nanotubulares com características sensoriais, com sensibilidade à voláteis [21].

O cloreto férrico e o alaranjado de metila formam uma espécie de cilindro sobre a qual irá ocorrer a deposição do monômero de pirrol e a formação dos nanotubos de polipirrol através de uma reação oxidativa. Após o término da reação é realizada a lavagem do material obtido com solvente apropriado água e etanol e então só obtidos os nanotubos de polipirrol [21].

Neste tipo de síntese, através do uso de suportes macios, a formação dos nanotubos pode ser aprimorada pela presença do surfactante, como por exemplo o CTAB (brometo de cetil trimetil amônio), que é catiônico. O surfactante CTAB, por sua vez agrega-se em forma de micela sobre o suporte AM- FeCl_3 tornando os nanotubos mais finos e homogêneos melhorando assim o aspecto morfológico dos mesmos, como pode ser observado esquematicamente na Fig. 7.

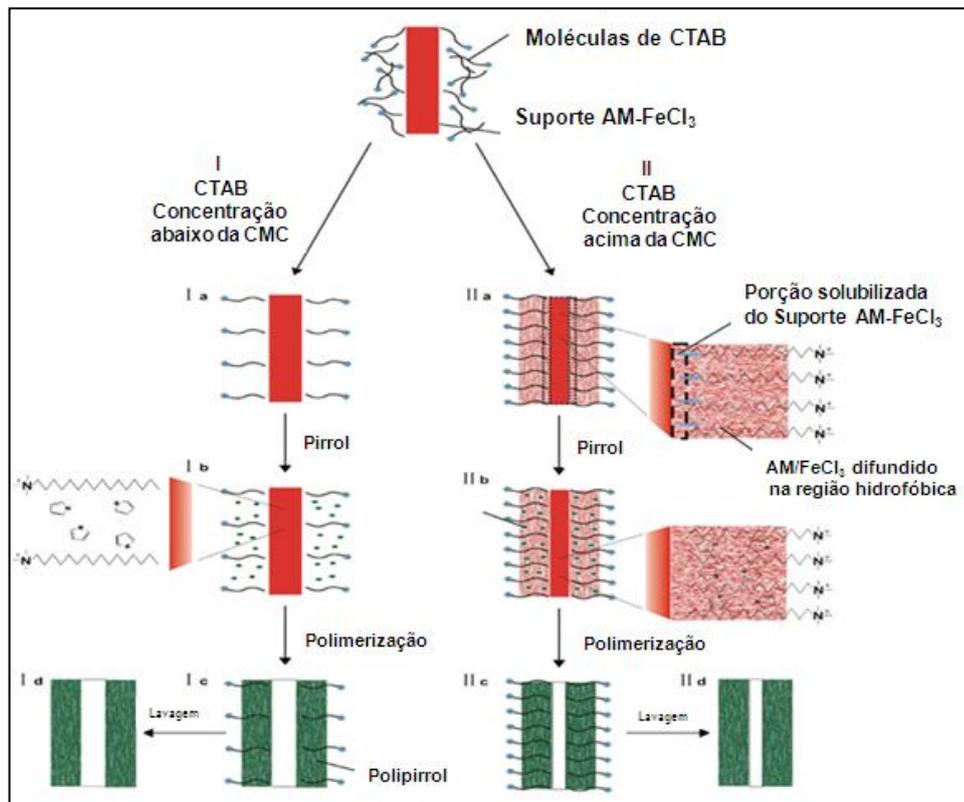


Figura 7 - Esquema da síntese de nanotubos de polipirrol com surfactante (CTAB)
Adaptado de [21]

1.4.4. Utilização dos nanotubos de polipirrol

As propriedades de transporte elétrico dos nanotubos são muito importantes para aplicações elétricas e eletrônicas. São muitos os parâmetros que influenciam o transporte elétrico nos nanotubos como podem ser citados: o diâmetro do fio, as condições da superfície, a estrutura cristalina, composição química, orientação cristalográfica ao longo do fio, entre outros [22].

Assim, podemos ter nanotubos similares que apresentem diferentes mecanismos de transporte elétrico, dependendo do comprimento e do diâmetro do fio. Dessa forma, a condutância dos nanotubos depende da estrutura cristalina, sendo influenciada pelas condições da superfície das nanoestruturas tubulares e do diâmetro das mesmas [22].

Buscando uma melhor caracterização dos nanotubos de polipirrol, estudos recentes têm analisado a interferência de diferentes dopantes na condutividade elétrica do material, sendo esses dopantes o ácido clorídrico, cloreto férrico, ácido sulfônico p-tolueno, ácido poliestireno sulfônico, usando um método simples de polimerização oxidativa interfacial. Com essa análise observou-se que a ação desses dopantes de diferentes polaridades, solubilidade e tamanho iônico mostraram influências significantes nas propriedades óticas e elétricas dos nanotubos de polipirrol [23].

Outro estudo realizado por Yun-Ze et al. [24] buscou a caracterização elétrica de nanotubo de polipirrol separado individualmente em uma variação de temperatura de 300K a 2K, analisando curvas de corrente-tensão (I-V), onde foi percebido um comportamento anômalo resultante de um salto nos estados de densidade perto do nível de Fermi e /ou o efeito do tamanho em escala nanométrica do fio no aumento interação elétron-elétron.

Também tem sido desejada a síntese de um nanotubo que tenha crescimento direcional de forma cristalina. Usando uma técnica denominada *directed eletrochemical nanowire assembly (DENA)* onde os nanotubos são sintetizados em microeletrodos, sem o uso de nenhum mecanismo como suporte para o crescimento [25].

Outra forma de síntese consiste na formação a partir de membranas nanoporosas, gerando material que pode funcionar como dispositivo atuante em ambientes aquosos formando nanomáquinas, ou como nanorobôs operados por estímulo elétrico, com grande campo de aplicação em ciências biomédicas [26].

Outra característica importante dos nanotubos poliméricos [7], inclusive os nanotubos de polipirrol, encontra-se no fato de que devido à sua dimensão eles têm alta condutividade elétrica e pequeno comprimento para o transporte de íons, dessa forma podendo atuar como armazenadores de energia e transistores.

Com relação ao uso de nanotubos de polipirrol atuando como sensores eletroquímicos e biosensores, tem-se estudos bem evoluídos, e espera-se um crescimento e evolução ainda maior dos dispositivos já existentes. Uma vez que os nanotubos e nanofios apresentam boas propriedades multifuncionais, mecânicas, eletrônicas e térmicas, resultando em um amplo limite de detecção e sensibilidade [22].

Outra forma de aperfeiçoamento das propriedades dos nanotubos poliméricos consiste na síntese utilizando outros materiais, formando nanocompósitos, como veremos adiante.

1.5. Nanocompósitos

A nanotecnologia pode ser considerada uma das áreas mais promissoras com relação ao desenvolvimento tecnológico [27], uma vez que materiais nessa escala apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas de alto desempenho, como elevada condutividade elétrica, maior resistência ao calor, propriedades mecânicas e ópticas superiores a materiais convencionais [28, 29].

Os nanocompósitos poliméricos podem ser definidos como materiais formados a partir da dispersão de nanopartículas com ao menos uma dimensão nanométrica na matriz polimérica [29].

A produção desses nanomateriais utilizando polímeros condutores como polipirrol, polianilina e politiofeno, tem gerado muito interesse [28] devido a propriedades particulares, como elevada condutividade, estabilidade ambiental, processabilidade e fácil preparação. Quando sintetizados juntamente com outros materiais formando um nanocompósito eles possuem características e funcionalidades que não estão presentes nos mesmos quando sozinhos.

Um exemplo desse melhoramento pode ser exemplificado nos nanocompósitos polímeros / materiais inorgânicos, que apresentam maior fotoestabilidade e aprimoramento da transferência de elétrons, o que permite diversas aplicações importantes.

Dessa forma, buscando caracterizar e aplicar nanocompósitos poliméricos que se destacam pelo alto melhoramento nas propriedades quando comparados com os seus constituintes separados serão utilizados neste trabalho os nanocompósitos formados por polipirrol/dióxido de titânio e polipirrol/nanotubo de carbono, que apresentam amplo leque de uso e serão melhor caracterizados nas próximas seções.

1.5.1. Nanocompósito polipirrol/dióxido de titânio

O dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) (Fig. 8) tem sido amplamente utilizado em sua forma macroscópica desde que começou a ser comercialmente produzido no início do século XX. Entre os principais usos podemos citar pigmentações, fibras e cerâmicas. Por ser um material inerte também costuma ser utilizado em cosméticos, remédios, além de eletrocerâmicas por causa de sua alta constante dielétrica [30, 31].

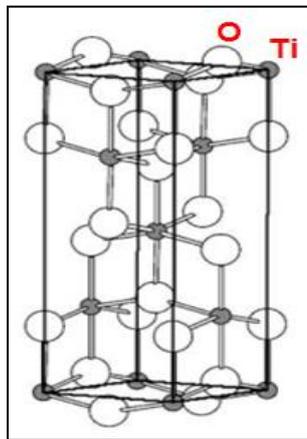


Figura 8 - Estrutura do dióxido de titânio na forma anatase.
[32]

Quando o TiO_2 passa a ser aplicado sob a forma de nanopartícula surgem novas propriedades, uma vez que nesta forma ele não se apresenta inerte, possuindo, no entanto a propriedade de ser um atenuante da luz ultravioleta, sendo usado também como catalisador. Como aproveitamento dessa primeira propriedade, o dióxido de titânio pode ser utilizado em protetores solares, enquanto produtos autolimpantes para limpeza doméstica utilizam a propriedade de catalisador desse material [31].

Dessa forma, este semicondutor atua convenientemente como fotocatalisador aplicado na descontaminação ambiental. Podendo degradar desde moléculas orgânicas, bactérias, fungos e até células cancerígenas, transformando-os em água, dióxido de carbono ou moléculas inorgânicas que se apresentam menos prejudiciais [33].

Essa descontaminação é obtida através de reações de degradação envolvendo espécies oxidantes como a radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Quanto menor o tamanho da partícula de TiO_2 mais essa fotoeficiência é aumentada. Isso acontece por causa do aumento da área superficial

da partícula e da relação superfície/volume, pelo fato de que quanto maior a área superficial, mais a superfície da partícula irá interagir com o meio e agirá na presença de luz e na absorção de água [34]. Esses processos ocorrem devido a características particulares dos semicondutores, como veremos a seguir.

Para que ocorra a condução elétrica em um material é necessário que existam elétrons livres que se movam no sólido pela ação de um campo elétrico externo. Quanto mais elétrons livres o material tiver melhor é a condução, como é o caso dos metais. No caso dos isolantes este fato não ocorre e os semicondutores possuem as características de condutor e de isolante, podendo a sua condutividade ser controlada [35].

A condução é realizada através de bandas de energia, sendo a banda de energia mais alta ocupada e chamada de banda de condução. Nos isolantes esta banda encontra-se sem elétrons, estando a banda de valência completamente cheia de elétrons, não podendo, portanto, haver a condução. Os semicondutores também têm uma banda de condução quase vazia, e uma banda de valência cheia de elétrons, porém o salto necessário para que os elétrons passem para a banda de condução é menor que nos isolantes, e dessa forma se faz necessário que os elétrons tenham energia suficiente para saltar para a banda superior e realizar o processo de condução [35].

A distância entre essas duas bandas é chamada de *bandgap*, termo que se refere à diferença de energia entre a parte superior da banda de valência e a parte inferior da banda de condução, para onde os elétrons excitados da banda de valência saltam. Como pode ser visto esquematicamente na Fig. 9 [36].

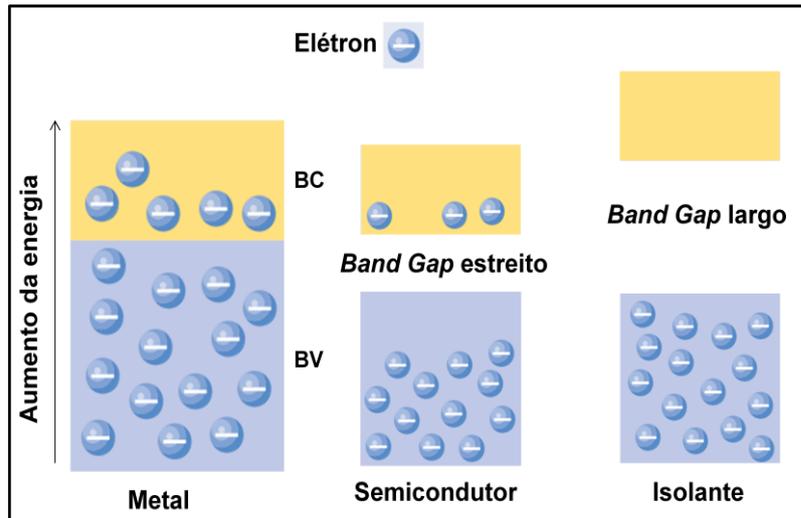


Figura 9 - Estrutura de bandas eletrônicas nos sólidos

Como o TiO_2 é um semicondutor, é possível que haja a condução de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Fig. 10), formando-se um buraco na banda de valência, com a conseqüente formação de radicais que irão realizar a degradação das substâncias no processo fotocatalítico.

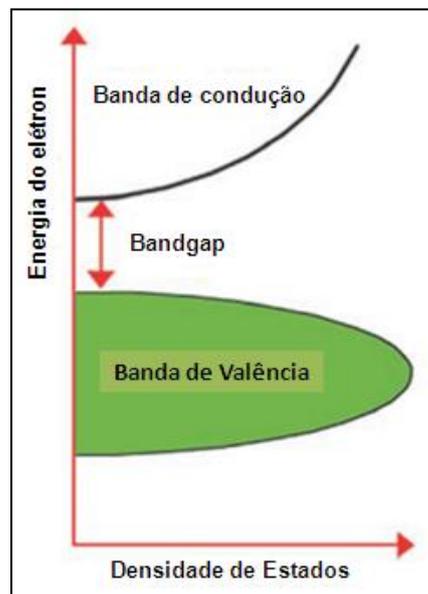


Figura 10 - Comportamento da condução nos semicondutores.

Existem três formas de estruturas de TiO_2 : anatase, rutilo e brookite. Essas três formas apresentam diferentes *bandgaps* sendo de 3,2 eV para a anatase, 3,02 eV para a rutilo e 2,96 eV para o brookite [33].

Entre as fases citadas, a menos utilizada é a brookite, enquanto que a anatase e a rutilo são muito citadas em estudos de fotocatalise. A forma anatase é a que possui melhores propriedades para aplicação em atividades fotocatalíticas [34].

Com base no fato de que nanocompósitos formados por polímeros/materiais orgânicos apresentam propriedades enriquecidas, foi analisada, neste trabalho, a atividade fotocatalítica apresentada por compósitos polipirrol/dióxido de titânio obtidos por diferentes rotas de síntese. Tendo em vista que cada sistema sintetizado apresenta níveis diferentes de recobrimento e de agregação do semicondutor na matriz polimérica, buscou-se identificar de que forma a rota de síntese, assim como o nível de agregação de interação resultante interferem na atividade de fotocatalise do corante orgânico rodamina B.

O semicondutor TiO_2 possui *band gap* de 3,2 eV, o que faz com que tenha uma boa ação fotocatalítica na região do ultravioleta mas não apresente uma boa ação na região do visível [33]. Este problema pode ser contornado com a introdução de cadeias de polímero condutor ao semicondutor. Neste caso a transferência de elétrons ocorre do polipirrol para o TiO_2 , com a consequente redução do *band gap* a ser superado pelo elétron.

O uso do polipirrol nesse processo é justificado pela alta condutividade e estabilidade, permitindo o melhoramento da transferência eletrônica. Como pode ser visto na Fig. 11, os elétrons do HOMO (*High Occupated Molecular Orbital*) do polipirrol são excitados pela fonte de iluminação e transferidos para o LUMO (*Last Unocupated Molecular Orbital*), e então para a banda de condução do dióxido de titânio. Dessa maneira, forma-se um vazio na banda de valência do dióxido de titânio. Os buracos formados na banda de valência reagem com o H_2O gerando radicais $\bullet\text{OH}$ que provocam a degradação do corante.

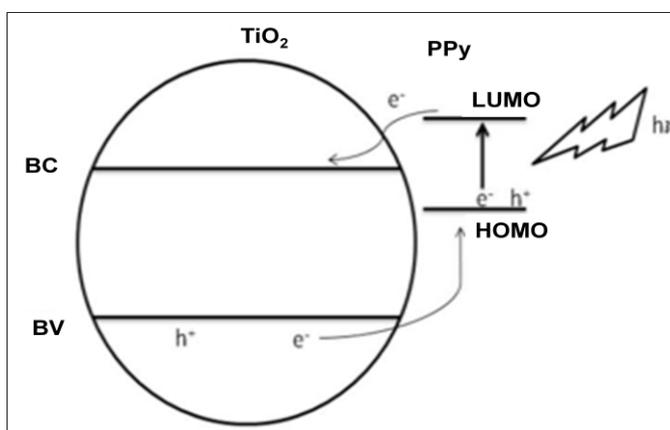


Figura 11 - Processo de transferência eletrônica do LUMO do PPy para a banda de condução do TiO_2 e a recombinação dos pares de elétrons no HOMO do PPy

Dessa forma, sabendo que a incorporação do TiO_2 dentro da matriz polimérica otimiza a sua ação fotocatalítica, foi investigada a ação fotocatalítica em quatro sistemas sintetizados de forma diferentes. Outra utilização desse nanocompósito realizada neste trabalho diz respeito a seu uso como sensor de umidade, aproveitando a característica de alto transporte elétrico por parte do TiO_2 .

1.5.2. Nanocompósito polipirrol / nanotubo de carbono

Nanotubos de Carbono

Foi descoberto, em 1991, por Iijima *et al.* [37] novas estruturas tubulares formadas por carbono, constituídas por algumas camadas de grafite e denominadas como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM). Dois anos depois foi descoberto também por Iijima *et al.* os o nanotubo de carbono de parede simples (NTCPS), apresentando apenas uma parede [38], e os nanotubos de carbono de parede dupla (NTCPD) descobertos em 1999 [39].

Os nanotubos de carbono apresentam diâmetro de poucos nanômetros e comprimento na ordem de micrometros [40]. A figura ilustrativa dessas formas de apresentação dos nanotubos de carbono pode ser vista na Fig. 12.

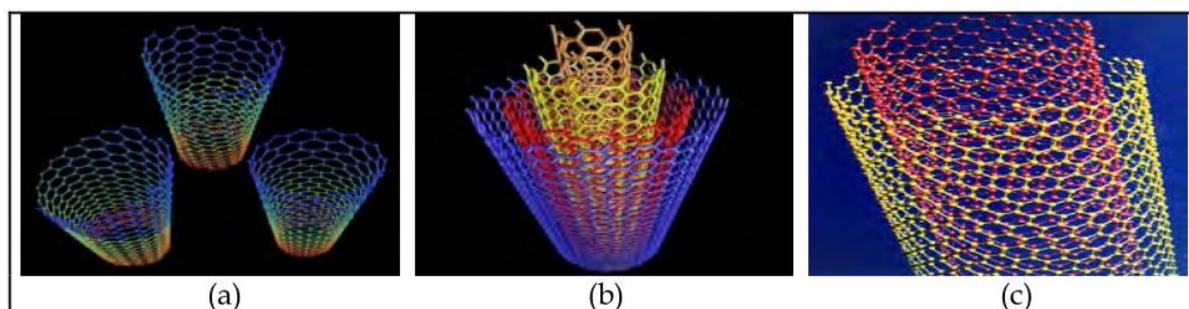


Figura 12 - Figura ilustrativa de NTCPS(a), NTCPM(b) e NTCPD(c) [39]

Dessa forma, essas estruturas moleculares cilíndricas com arranjos hexagonais de átomos de carbono revolucionaram muitas áreas da nanotecnologia. Por apresentarem essas formas não usuais, possuem propriedades físicas, químicas, eletrônicas e mecânicas diferenciadas e podem ser utilizadas de diversas formas inovadoras [40, 41].

Pela sua característica unidimensional, devido a estrutura diferenciada do grafite, e alta razão entre o comprimento e o diâmetro, os nanotubos de carbono têm resistência elétrica extremamente baixa; e por esta razão eles podem também transportar alta densidade de corrente, podendo ser utilizados como um atirador de elétrons, uma espécie de tubo de raios catódicos em miniatura [38].

Outra característica importante decorre de que as ligações carbono-carbono fornecem uma alta rigidez a esse material, que em suas duas formas, apresenta uma das mais altas condutividades térmicas conhecidas, possuindo também alta condutividade elétrica e absorvem bastante radiação eletromagnética [38]. Além disso, também apresentam propriedade anti estática, podendo ser usado para proteger dispositivos eletrônicos como nanoeletrodos, e em superfícies superhidrofóbicas [42, 43].

Os nanotubos de carbono apresentam uma grande aplicabilidade, também, em uma área de muito interesse atual, que é a de proteção ambiental, proporcionando avanços tanto na área de prevenção da devastação do meio ambiente, quanto no que tange à regeneração do que já apresenta-se poluído pela ação do homem [40].

De acordo com esse objetivo podem ser destacados o uso dessas nanoestruturas no tratamento de águas, uma vez que possuem alta superfície ativa, capacidade de absorção, e por apresentar também algumas propriedades antimicrobianas. Pode ser utilizado também como sensor no controle de poluição do ar, na detecção e controle de gases tóxicos que tenham sido liberados no meio ambiente, apresentando alta sensibilidade. Podendo atuar também em energia renovável como um dispositivo foto voltaico, gerando energia a partir da luz solar, e em supercapacitores [40].

A utilização dos nanotubos de carbono aplicado como eletrodo em supercapacitor eletroquímico surge como uma boa alternativa em substituição das baterias tradicionais, e capacitores tradicionais por possuir um tamanho muito menor, longo tempo de vida, e ser menos prejudicial ao meio ambiente [39, 40, 44]. O nanotubo de carbono aprimora esse tipo de dispositivo pelo fato de possuir elevada área superficial, excelente condutividade elétrica e alto transporte de carga, elevando assim a capacidade de armazenar maior densidade de energia.

Os supercapacitores tem um grande potencial como fonte de elevada energia e força. Pelo fato de possibilitar alto estoque de energia e picos de força podem ser utilmente aplicados em equipamentos médicos, dispositivos militares, equipamento eletrônicos e

também na tecnologia referente a transportes podendo fornecer picos de energia que podem ser utilizados nas acelerações do veículo e em subidas [39].

Os supercapacitores de dupla camada consistem essencialmente em um dispositivo formado essencialmente por três componentes, os eletrodos, um eletrólito e um separador. Os dois eletrodos são imersos em uma solução como eletrólito separados por uma membrana semipermeável que permite a difusão de íons. Quando um potencial elétrico é aplicado nos eletrodos surge uma diferença de potencial na interface entre o eletrodo e o eletrólito [45].

O eletrodo representa uma parte fundamental no estoque e liberação de carga; entre os materiais mais utilizados como eletrodo pode-se destacar óxidos metais de transição, alguns polímeros eletroativos, carbonos ativados de alta área superficial, que são os mais utilizados, apesar de apresentar ainda uma densidade de força e de energia limitadas.

Esse aspecto pode ser melhorado com o uso de nanotubos de carbono como eletrodos, por possuir propriedades importantes para esse uso, como a alta condutividade, alta área superficial e alta acessibilidade para o eletrólito. Esse tipo de dispositivo de alto desempenho esta sendo primeiramente aplicado em equipamentos militares e aeroespaciais [45].

Esta utilização de nanotubos de carbono formando nacompósitos é realizada desde a sua descoberta, buscando aproveitar essas propriedades particulares dos nanotubos, podendo ser usados como condutor de preenchimento em polímeros, como controlador térmico em compósitos, e também em matrizes poliméricas por aumentar em grande quantidade a área superficial [38].

Assim, surgem novas propriedades quando combina-se nanotubos de carbono com polímeros eletroativos como polipirrol e polianilina [39], capazes de armazenar e liberar cargas durante o processo de redução, formando assim um material com condutividade e transporte elétrico aprimorado e elevada capacidade de armazenamento de carga, sendo aplicado em supercapacitores de alto desempenho [46].

E é com esse foco de aplicação que desenvolvemos neste trabalho nanocompósitos polipirrol / nanotubo de carbono, sendo realizada a síntese e caracterização dos mesmos como pode ser visto mais adiante.

1.6. Aplicações de nanocompósitos poliméricos

As pesquisas em diversas áreas envolvendo nanocompósitos poliméricos têm crescido rapidamente, sendo proposto o seu uso em vários dispositivos, dos quais se destacam sensores químicos, fotocatalisadores, janelas inteligentes, baterias, redutores de permeabilidade, entre outros [29].

Na próxima seção detalharemos a utilização de nanocompósitos em fotocatalises, uso em sensores e também a síntese de nanomateriais em forma tecidual utilizando a técnica de eletrofição.

1.6.2. Fotocatálise

Um dos maiores problemas da sociedade moderna consiste na preservação e sustentabilidade ambiental. A contaminação por efluentes industriais (Fig. 13), principalmente por moléculas orgânicas, representa um grande desafio a ser enfrentado, devido a grande quantidade de problemas que podem surgir devido a um gerenciamento inadequado desses resíduos [34].



Figura 13 - Foto do Grand River (EUA) contaminado por Rodamina-WT (Fonte: Michigan State University)

Um exemplo de técnica aplicável na descontaminação de efluentes por esses contaminantes orgânicos consiste na chamada transferência de fase, técnica que consiste na

modificação do poluente da fase líquida para outra fase utilizando diversas formas de capturar e concentrar o poluente, promovendo a incineração e o tratamento biológico. Todavia, essas técnicas ainda mantêm produtos residuais não desejáveis ou requerem longo tempo de processamento [47, 48].

Para tanto, se faz necessária a utilização de métodos que proporcionem a destruição completa do poluente gerando um baixo nível de contaminantes [47]. Esta solução encontra-se na degradação fotocatalítica, um método que promove a degradação da molécula e apresenta um baixo custo operacional. A reação química fotoativada é caracterizada pela geração de radicais livres e a consequente degradação do material [48].

Como exemplo, temos os processos oxidativos avançados (POA); a utilização desses processos iniciou-se no final do século XIX quando foi primeiramente utilizado ozônio agindo como desinfectante, bem como na oxidação de cianetos; algum tempo depois esse mesmo material começou a ser usado em combinação com a radiação ultravioleta buscando a oxidação completa dos mesmos cianetos [34].

Durante a reação são formadas espécies transitórias como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e O_2^- que possuem forte poder oxidante e são altamente reativos, interagindo com diversos compostos orgânicos, proporcionam a degradação e conversão em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos [34, 47].

Os processos de formação desses radicais podem ser classificados como fotocatalise homogênea ou heterogênea [34]; o que diferencia é o fato de que na primeira não há a presença de um catalisador na forma sólida enquanto na fotocatalise heterogênea há a presença de um catalisador que proporciona aumento na velocidade da reação [47].

No caso da geração desses radicais hidroxilas, esses podem ser obtidos de diversas formas, tanto por utilização de oxidantes fortes como H_2O_2 e O_3 , quanto por ação de feixe de elétrons, ultra-som, através da aplicação de corrente elétrica e por ação de ondas eletromagnéticas. Dessa forma, uma vez gerados esses radicais oxidantes, eles podem ser utilizados juntamente com a luz UV ou não, no processo fotocatalítico homogêneo [34].

No caso da fotocatalise heterogênea existe a presença de semi-condutores na função de catalisadores, aumentando a velocidade da reação, nas chamadas reações catalíticas, onde a reação ocorre mais rapidamente e sem alteração química [34]. Entre os semicondutores o TiO_2 destaca-se como o mais utilizado por apresentar fotoatividade elevada, podendo ser ativado por luz solar ou artificial [47].

Este tipo de fotocatalise realizado na presença do TiO_2 é muito utilizado na degradação de moléculas fluorescentes e altamente tóxicas como a rodamina B, processo que será mais detalhado na próxima seção.

1.6.2.1. A fotodegradação da rodamina B

A rodamina B (RhB) (Fig. 14) é uma molécula orgânica, pertencente ao grupo dos xantenos, que apresenta alto nível de toxicidade, sendo não biodegradável e muito utilizada em processos industriais como corante [48].

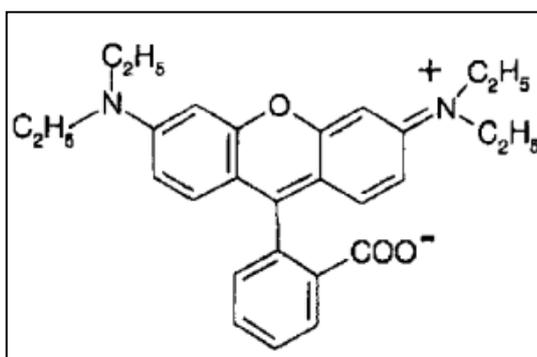


Figura 14 - Estrutura da Rodamina B
[49]

Este corante apresenta grande aplicabilidade, principalmente na indústria têxtil, porém quando liberado no meio ambiente pode provocar muitos problemas relacionados à contaminação ambiental. A contaminação de águas por corantes orgânicos, conforme mostrado na Fig. 13, é um grave problema pelo fato destas moléculas não serem eliminadas nos processos convencionais de tratamento de efluentes [48].

Um material catalisador que desempenha papel muito importante na fotodegradação da RhB é o dióxido de titânio. Desde 1929, o TiO_2 foi descoberto como um ótimo degradante de coloração de pinturas. A partir de então sua utilização foi evoluindo até que por volta da década de 70 este semicondutor passou a ser utilizado como parte importante de uma tecnologia de oxidação avançada aplicada inclusive como um descontaminante ambiental, por exemplo, na fotodegradação de moléculas orgânicas como a RhB [50].

O processo de oxidação da RhB induzido pelo TiO_2 pode acontecer sob diferentes condições de iluminação, tanto na região do ultravioleta (UV), quanto na região do visível.

Sob a ação da luz ultravioleta a rodamina B (RhB) é degradada por uma reação fotossensível, a partir da absorção de fótons pelo TiO_2 (com energia superior a 3,2eV). Quando este semicondutor é iluminado por uma luz de comprimento de onda maior que o seu *bandgap* (separação entre as bandas de valência e de condução), o elétron passa da banda de valência para a banda de condução e há formação de uma lacuna na banda de valência (h^+). Esta lacuna, por ter carga positiva, reage com moléculas de água na superfície do semicondutor gerando radicais $\bullet\text{OH}$, que reagem oxidando o corante orgânico provocando consequentemente a degradação do mesmo, como mostrado na Fig. 15 [48, 50].

No caso da iluminação por luz visível, o processo acontece de forma sutilmente diferenciada. A sensibilização da molécula da RhB proporciona uma fotoreação ocasionada pelo catalisador, o TiO_2 (50).

Dessa forma, a molécula de RhB absorve fótons que não tinham energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , mas que podem promover elétrons nesta molécula orgânica indo do orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) para o orbital molecular desocupado mais baixo (LUMO).

Desta forma, esse elétron segue diretamente do LUMO da rodamina B para a banda de condução do TiO_2 . Esse caminho percorrido pelo elétron permite a formação de radicais moleculares de RhB^+ na superfície do TiO_2 [50].

A transferência do elétron da banda de condução para absorver oxigênio na superfície do TiO_2 produz radicais O_2^- , como pode ser visto na Fig. 15 b. Esses dois radicais produzidos na reação provocam a degradação da molécula orgânica de RhB.

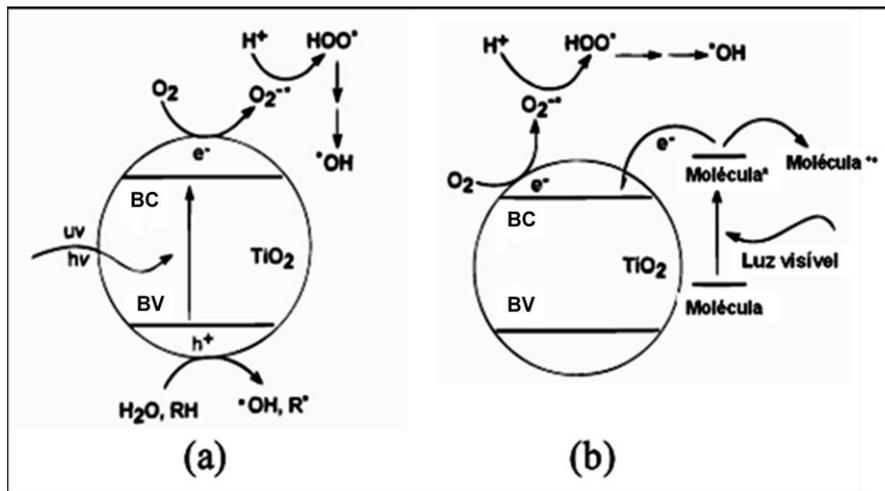


Figura 15 - Processo fotocatalítico (a) Irradiação de luz U.V. (b) Irradiação na região do visível.

1.6.3. Sensor de Umidade

A ampla necessidade de monitoramento e proteção ambiental gera uma grande necessidade de pesquisas contínuas relacionadas ao desenvolvimento de novos sensores, como podemos citar os sensores de umidade [16, 51, 52].

Sendo a umidade um fator importante e presentes em todos os ambientes, é de grande interesse monitorá-la não só para o conforto humano, mas também em campos como indústria de papéis e eletrônica, assim como na medicina, em equipamentos respiratórios, por exemplo, na produção agrícola, meteorologia e aeronáutica [53, 54].

Como se sabe a função principal de um sensor encontra-se em fornecer informações sobre o ambiente físico, químico e biológico [55].

Fazendo uso dessas técnicas como impedância [56] para que seja obtido um sensor de alto desempenho é preciso que ele apresente algumas características como resposta linear, alta sensibilidade, estabilidade química e física, tempo rápido de reposta, e por ultimo um baixo custo [16, 57].

Cerâmicas, óxidos semicondutores como oxido de zinco, oxido de alumínio e dióxido de titânio tem sido muito estudado recentemente, por serem aplicáveis economicamente em diversos tipos de sensores, como de gases e umidade. A eficiência dessas propriedades sensoriais depende muito da microestrutura do material [51].

Assim como os semicondutores e cerâmicas, os polímeros condutores como polipirrol, polianilina e politiofeno também apresentam importantes propriedades sensoriais, devido a

propriedade intrínsecas e extrínsecas. Esses materiais apresentam mudança na resistividade quando expostos a diferentes níveis de umidade e por serem de baixo custo, flexíveis e de fácil processabilidade, não precisam ser processados a altas temperaturas como as cerâmicas [16, 51, 52].

Os sensores de umidade que utilizam polímeros podem ser de dois tipos: resistivo ou capacitivo. O resistivo é composto por polímeros eletrólitos, cuja resistência facilmente cai ao absorver moléculas de água, por que o polímero eletrólito ioniza e produz íons condutivos, que podem migrar dentro do material com o aumento da umidade [57]. Enquanto isso, o capacitivo é feito utilizando-se polímeros hidrofóbicos, sendo baseado nas mudanças da constante dielétrica [16].

Um dos problemas encontrados por esses sensores poliméricos deve-se ao fato de apresentarem certa instabilidade. Uma das formas de converter esse problema encontra-se na utilização de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico com a presença de semicondutor inorgânico e do polímero orgânico. Dessa forma eles passam a apresentar estruturas menores e maior estabilidade em ar. Foi o esse tipo de nanocompósito utilizado neste trabalho como sensor de umidade, composto por polipirrol e o semicondutor dióxido de titânio [51].

1.7. O álcool polivinílico

O álcool polivinílico (PVA) foi primeiramente preparado em 1924 por Hermann e Haehnel através da hidrólise do polivinil acetato em etanol na presença de hidróxido de potássio [58]. Este polímero apresenta uma grande funcionalidade e sua aplicação depende do grau de hidrólise e de polimerização. A estrutura do PVA parcialmente hidrolisado pode ser vista na Fig. 16, onde o radical R= H ou COCH₃.

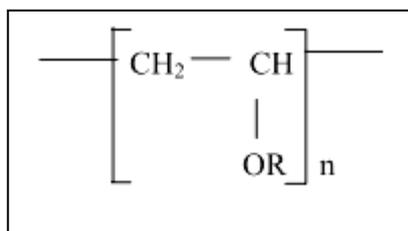


Figura 16 - Estrutura do PVA

A aplicação desse polímero como biomaterial vem despertando grande interesse por possuir características como solubilidade em água, biodegradabilidade, permeabilidade a gás, não possui potencial tóxico, apresentando também a característica de formar hidrogéis [59]. Quando em solução aquosa ao ocorrer a evaporação, há a formação de um filme transparente com alta resistência à tração.

O PVA possui grande área de aplicação na indústria de alimentos por possuir elevada biocompatibilidade e ser eficiente em casos onde é necessária uma barreira entre o alimento e o meio ambiente, buscando a conservação da qualidade do produto, assim como o seu sabor e textura [58]. É também utilizado na medicina, na liberação controlada de drogas, e na purificação de água, com seu uso em membranas e materiais absorventes, o que ajuda na obtenção de uma maior sustentabilidade ao meio ambiente. [60].

Muitas são as pesquisas que utilizam PVA visando à síntese de novos materiais e melhoramento do mesmo, como por exemplo a adição de NaCl como descrito por Thomann, *et al.* [60] para a cristalinidade do hidrogel. Como uma de suas aplicações na modificação e síntese de novos materiais temos o seu uso na técnica de fabricação de nanofios, a eletrospinning, que será utilizada ao longo deste trabalho. O PVA é importante para a fabricação de nanofios pelo fato de proporcionar a viscosidade requerida para a formação de fios por essa técnica.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1. Introdução

As técnicas experimentais envolvidas neste trabalho foram a espectroscopia de impedância elétrica (EIS), espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis), a microscopia eletrônica - incluindo microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise de condutividade a partir do potencial zeta, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise térmica a partir do calorímetro de varredura diferencial (DSC). Equipamentos esses que foram disponibilizados pelo Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos (LEIMO), situado na UNIVASF em Juazeiro-BA e Centro de Tecnologias do Nordeste (CETENE) em Recife-PE.

2.2. Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica surgiu pelo desejo de visualizar materiais orgânicos muito pequenos, como os constituintes das células, o que requer um aumento maior que 10.000X, enquanto os microscópios ópticos permitiam um aumento bem limitado de 500X a 1000X, devido ao comprimento de onda da luz incidente [61, 62].

O primeiro microscópio eletrônico foi desenvolvido em 1931 na Alemanha por Max Knoll e Ernst Ruska [62], sendo um microscópio eletrônico de transmissão que se assemelhava completamente com o já conhecido microscópio óptico na época, diferenciando-se apenas pelo tipo de luz utilizada. Enquanto que o primeiro microscópio de varredura foi desenvolvido em 1942 sendo comercializado somente em 1965 [62].

O comprimento de onda da luz utilizada no microscópio óptico é da ordem de centenas de nanômetros enquanto que o comprimento de onda dos elétrons, acelerados em um feixe, chega a escala de picômetros.

Assim, pelo fato dos microscópios eletrônicos utilizarem uma emissão de elétrons de alta energia eles permitem a verificação de objetos em escala de micrometros e nanometros, contribuindo substancialmente nos campos de medicina, biologia, ciência dos materiais, entre muitos outros.

De uma forma geral o funcionamento de um microscópio eletrônico é realizado a partir de um feixe de elétrons em um compartimento de alto vácuo. Esse feixe fino de elétrons é focado usando uma abertura de metal e lentes magnéticas e é acelerado através da amostra. A amostra é irradiada e dessa forma o feixe é alterado e as modificações são detectadas e transformadas em uma imagem [61, 62].

A seguir veremos as principais características que diferenciam os dois tipos de microscópio eletrônico: microscópio eletrônico de varredura e o microscópio eletrônico de transmissão.

2.2.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico da varredura (MEV) é um equipamento que possui a capacidade de fornecer rapidamente informações a cerca da morfologia e também de componentes químicos presentes na amostra. Funciona basicamente a partir de uma alta tensão que acelera um feixe de elétrons com alto poder de resolução. Esse feixe investiga ponto a ponto a superfície da amostra, gerando um sinal que é detectado e transmitido do detector para uma tela catódica que possui uma varredura completamente sincronizada ao feixe de luz que incidiu na amostra [61, 62]. Na Fig. 17 podemos ver um dos mais compactos microscópios de varredura existentes, o microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 100 usado em nossos experimentos, juntamente com o EDX (espectroscopia de dispersão de energia por raio-X).



Figura 17 - Microscópio eletrônico de varredura Hitachi TM 1000

Os principais sistemas presentes no MEV consistem em: sistema de vácuo, necessário para evitar a dispersão ou colisão dos elétrons com outras moléculas (geralmente gerado por um conjunto de bombas), sistema de geração do feixe de elétrons, posicionado no topo da coluna do microscópio, sistema de manipulação do feixe de elétrons (consistindo de lentes eletromagnéticas que controlam a direção, o tamanho e a posição do feixe de elétrons) [61, 63], como mostra a Fig. 18.

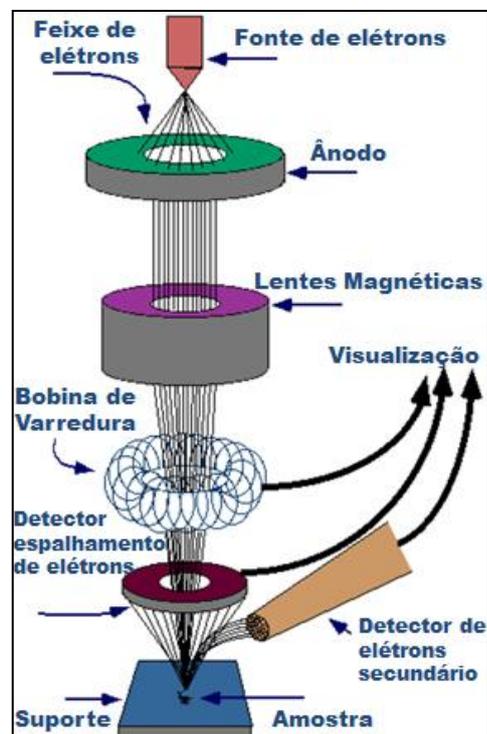


Figura 18 – Esquema de um microscópio eletrônico de varredura [63]

A utilização do MEV permite também a determinação de elementos químicos presentes na amostra através de porcentagens, técnica conhecida como EDX (espectroscopia de dispersão de energia por raio-X). Esta técnica consiste na análise quantitativa em que concentrações dos elementos presentes na amostra são comparadas com a intensidade de raio-X desta com um padrão apropriado, obtido na maioria das vezes a partir de elementos puros, [61].

A preparação da amostra a ser visualizada no MEV consiste em, primeiramente, manipulá-la o mínimo possível, principalmente se a amostra for metálica ela não precisa praticamente de nenhuma preparação para ser visualizada, sendo necessário apenas depositar uma pequena quantidade da mesma no suporte. Porém, outros materiais, como plásticos, cerâmica, minerais, precisam receber recobrimento com camada metálica, e por ser utilizada na presença de vácuo a amostra também precisa estar seca [63].

Enquanto no microscópio eletrônico de varredura o elétron realiza uma espécie de varredura na amostra, no microscópio eletrônico de transmissão o mesmo interage e passa através da amostra; além disso, esse outro tipo de microscópio eletrônico apresenta algumas diferenças tanto no funcionamento quanto na preparação da amostra como veremos na próxima seção.

2.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão (MET) possui uma grande vantagem sobre o SEM pelo fato de possibilitar a visualização da amostra em uma magnitude muito maior, podendo ser visualizados detalhes importantes para a caracterização morfológica do material, e também suas estruturas atômicas, obtendo-se composição e informação cristalográfica, como por exemplo padrões de difração [62].

Por outro lado, esta técnica apresenta-se relativamente cara, e faz-se necessária perícia por parte de quem manipula, já que a fase de preparação apresenta particularidades que precisam ser seguidas [62, 64].

No microscópio eletrônico de transmissão (MET) também é necessária a presença de vácuo, pois sem este os elétrons podem colidir com outras moléculas sendo espalhados ou

absorvidos. Nesse processo, os elétrons emitidos a partir de uma fonte de alta tensão são manipulados através de um sistema de lentes magnéticas, sendo o poder focal dessas lentes é controlado pelas mudanças na corrente através da bobina das lentes [62, 65].

O feixe de elétrons é confinado e por duas lentes condensadoras, passando pela abertura e incide na amostra, então os elétrons são espalhados e um feixe é transmitido passando pelas lentes objetivas, com a lente objetiva promovendo a visualização da imagem e as aberturas posteriores a ela que moldam o espalhamento dos elétrons formando a imagem.

Em seguida, o feixe segue para as lentes intermediárias que controlam a ampliação da imagem e seguem para a lente de projeção. A imagem formada pode ser vista em uma tela fluorescente e em um monitor. Esses principais componentes do microscópio eletrônico de transmissão podem ser vistos na Fig. 19.

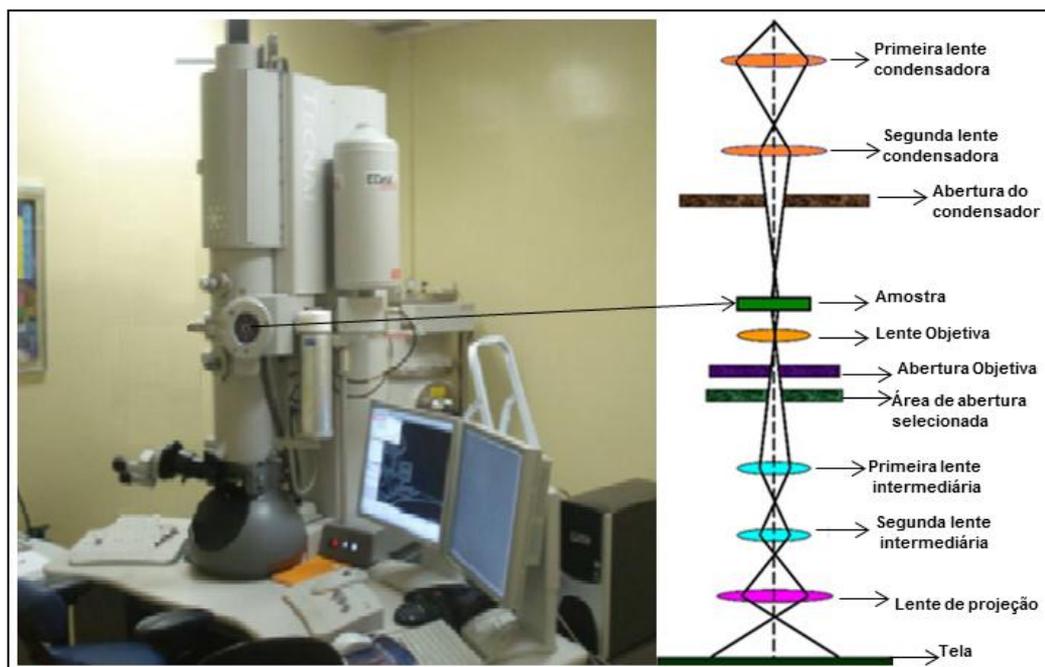


Figura 19 - Microscópio Eletrônico de Transmissão e diagrama esquemático de seus componentes (CETENE-UFPE)

A preparação de amostras no TEM é mais elaborada e envolve um maior número de processos que no uso do SEM, sendo esse um passo fundamental para garantir a obtenção de bons resultados. Devido à forte interação entre os elétrons e o material, e por o sistema estar sob vácuo as amostras precisam estar dispostas em uma quantidade muito pequena

(depositadas sobre um disco menor que 3mm de diâmetro) [65], permitindo a transmissão de elétrons. Dessa forma, o processo de preparação deve ser feito de forma precisa [62, 64, 65].

Existem diversas formas de preparar a amostra a ser utilizada no MET; na área de biologia por exemplo, é necessário realizar um tratamento químico prévio na amostra, para que ele não contenha nem umidade nem tecidos [65].

De uma forma geral, para polímeros sólidos, as amostras são diluídas em água e colocadas em uma pequena quantidade sobre um coletor, composto por uma matriz de cobre de diâmetro aproximadamente de 3 mm que recebeu previamente uma espécie de pintura com um filme de carbono de 0,1 μ m de espessura. Esse coletor é desumidificado por período suficiente para que ele fique sem apresentar umidade e possa ser realizada a medida.

Dessa forma a microscopia eletrônica de transmissão apresenta-se como uma técnica imprescindível na análise estrutura interna das amostras, abaixo do nível atômico, além disso, encontra-se em plena evolução devido a novas tecnologias que permitem a redução de erros e a correção das interferências que possam ocorrer na formação da imagem, oferecendo um poder de resolução nas imagens cada vez maior [64].

2.3. Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS)

A espectroscopia de impedância elétrica é uma técnica que promove a caracterização elétrica de diversos sistemas [66], possibilitando o entendimento de mudanças conformacionais como resultado de uma perturbação aplicada, realizando assim a caracterização das propriedades elétricas dos materiais. Esses materiais podem estar em estado líquido ou sólido, sendo possível caracterizar uma ampla faixa de materiais como semicondutores, materiais iônicos, blendas, e também dielétricos, além de materiais isolantes [67].

Por apresentar essa ampla aplicabilidade, a técnica de espectroscopia de impedância não é utilizada apenas em laboratórios científicos, mas também em pesquisas para indústria automotiva, representando uma técnica de importância significativa no controle de qualidade industrial, podendo ser utilizado em diversos campos como estudos de corrosão, tecnologia de fabricação de materiais, células solares, baterias, compósitos, cerâmicas, biomateriais, desenvolvimento de componentes eletrônicos, entre outros [68].

Na Fig. 20 pode ser visualizado o analisador de impedância Solartron 1260 e do lado direito a interface dielétrica 1296 (Solartron Instruments, Inglaterra).



Figura 20 - Analisador de impedância Solartron 1260

A impedância elétrica é geralmente medida pela aplicação de uma perturbação no sistema a ser analisado. A técnica mais simples consiste em obtê-la diretamente no domínio da frequência a partir da aplicação de um sinal de tensão senoidal na interface com os eletrodos, resultando em uma corrente elétrica a partir da qual podem ser medidas a defasagem e amplitude (parte real e imaginária) relativamente à tensão. Assim, a impedância é obtida deste sinal a partir de transformada de Fourier. Essas medidas são feitas pelo equipamento automaticamente em uma faixa de frequência que varia entre 10 μ Hz a 32MHz. [67-69].

Esse espectro de frequência permite com que possamos obter parâmetros do material como constante dielétrica, mobilidade de cargas, condutividade, e parâmetros pertinentes à interface entre o material e o eletrodo, como coeficiente de difusão, capacitância da região interfacial, entre outros [69].

Para entendermos como funciona a medida da impedância mais detalhadamente, temos que é aplicado um sinal $v(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$, a uma dada frequência $\nu = \omega/2\pi$, o que resulta em uma corrente $i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$ que é medida. Sendo θ a diferença entre a tensão e a corrente, que no caso é zero quando acontece um comportamento resistivo puro [68].

A resposta obtida a partir dos elementos resistivos e capacitivos é dada por equações diferenciais e representam a corrente e tensão em função do tempo. Esse sistema pode ser matematicamente simplificado a partir da utilização de transformada de Fourier, utilizando

dessa vez, quantidades complexas. Através de transformada de Fourier e possível representar a relação tensão e corrente no domínio da frequência em uma forma similar à lei de Ohm para uma corrente D.C., dessa forma a impedância do circuito elétrico $Z(\omega)$ fica representada por uma capacitância complexa igual a $1/(j.\omega.C)$ e indutância igual a $j.\omega.L$ [68].

Dessa forma a impedância em uma amostra qualquer pode ser calculada utilizando as mesmas regras como o equivalente para um circuito de múltiplos resistores, possibilitando a simplificação dos cálculos.

A impedância pode ser representada em diagramas de vetores e representações complexas, a partir do número complexo $Z(\omega) = Z' + jZ''$ como uma quantidade vetorial que pode ser esboçada em um plano em coordenadas retangulares ou polares como podemos visualizar no gráfico da Fig. 21.

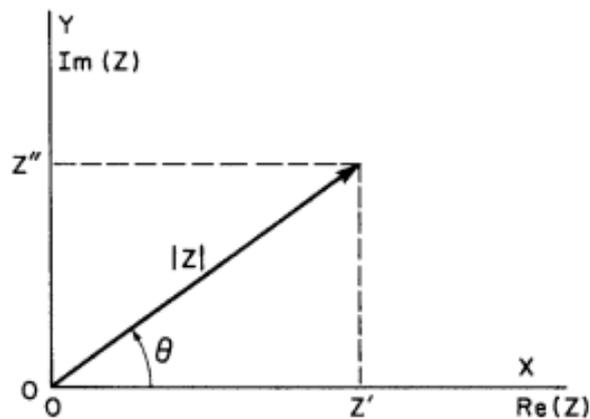


Figura 21 – Diagrama de Nyquist com o fasor impedância.

Onde a parte real de Z é representado por $\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta)$ e a parte imaginária é $\text{Im}(Z) = |Z| \sin(\theta)$.

Os dados experimentais $Z_e(\omega)$ de impedância obtidos a partir da amostra estudada no analisador de impedância podem ser comparados com o valor teórico da impedância $Z_t(\omega)$ obtido através do uso de um modelo matemático exato baseado em uma teoria física ou com uma relação empírica com um circuito equivalente, com impedância representada por $Z_{eq}(\omega)$ [68, 70]. Isto é possível, pois quando é aplicado o estímulo elétrico na amostra a ser analisada inicia-se uma grande quantidade de processos microscópicos, levando a uma resposta elétrica geral.

O circuito equivalente é composto por capacitores e resistores ideais; este último representa uma espécie de caminho condutivo, enquanto o capacitor pode ser associado a regiões de polarização de cargas espaciais [67].

Assim, temos comportamentos característicos para diferentes circuitos como pode ser observado na Fig. 22.

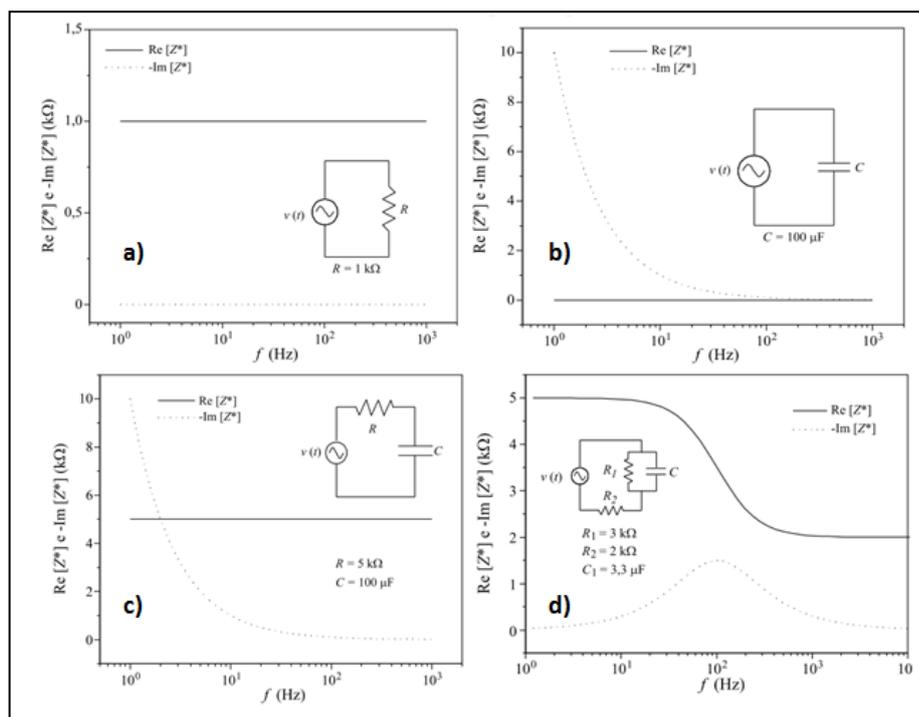


Figura 22 - Espectros de impedância para diferentes circuitos.
Adaptado de [69]

Dessa forma é utilizado um circuito equivalente adequado para cada tipo de sistema analisado pela técnica da impedância e através de mudanças nas condições experimentais, é possível estimar parâmetros microscópicos como mobilidade de cargas, concentrações, e taxa de transferência eletrônica nas reações [68].

O analisador de impedância SI 1260 utilizado em nossos experimentos foi operado a uma faixa de frequência de (10^0 - 10^6) Hz em dados a uma escala de dez pontos por década igualmente espaçados.

2.4. Espectroscopia na região do ultravioleta visível UV-Vis

O termo espectroscopia é usado para designar as técnicas analíticas que se baseiam na interação entre a radiação eletromagnética e o material de análise para obter informações físicas e químicas da amostra a partir de levantamento sobre propriedades de absorção, transmissão ou reflexão apresentadas pelo material [71]. Uma dessas técnicas que apresenta grande importância em análise laboratorial é a espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), devido a sua versatilidade, simplicidade, rapidez, acurácia e grande número de aplicações envolvidas [72]. Os espectros UV-Vis são geralmente obtidos a partir de um espectrofotômetro como o apresentado na Fig. 23, o 800XI da marca FEMTO.



Figura 23 - Espectrofotômetro FEMTO 800XI

Quando a molécula emite ou absorve um fóton a sua energia pode aumentar ou diminuir e ocorre a mudança de um ou mais números quânticos. Há vários tipos de espectros moleculares que podem ser analisados ao provocar a incidência de radiação eletromagnética sobre uma amostra, como por exemplo, o espectro vibracional-rotacional no infravermelho próximo, a ressonância magnética nuclear, o espectro Raman que responde a mudanças nos estados rotacionais e vibracionais e o espectro eletrônico, que ocorre na região do visível e do ultravioleta, pertencentes ao espectro eletromagnético (Fig. 24).

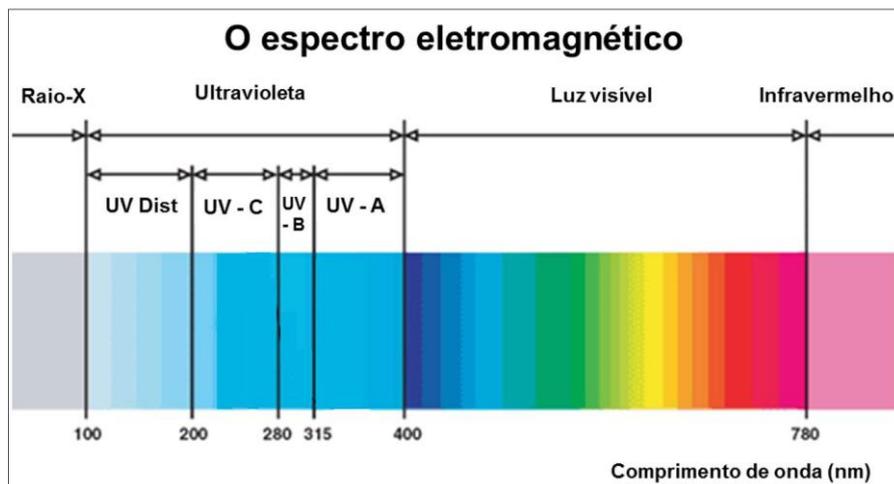


Figura 24 - Espectro eletromagnético.

A região do visível e do ultravioleta desse espectro pode ser analisada pela espectroscopia de UV-Vis, onde mudanças no nível de energia eletrônica são acompanhadas por variações nos níveis de energia rotacional e vibracional das moléculas que compõem a amostra.

Esse tipo de técnica experimental utiliza para seu funcionamento o princípio de que quando uma radiação é aplicada a uma amostra, havendo uma vibração nas moléculas da amostra analisada através de transições eletrônicas no material, o que pode ser detectado pela medida da sua absorção.

Ao interagir com um dado material a radiação pode ser refletida, absorvida ou transmitida, sendo a parte absorvida frequentemente convertida em calor ou outro tipo de energia. A refletância, absorbância e transmitância são respectivamente as capacidades que os materiais têm de refletir, absorver ou transmitir energia radiante [73].

Dessa forma, cada molécula interage com a luz de uma forma particular apresentando uma assinatura espectral diferente, uma vez que o comprimento de onda e a quantidade de luz absorvidos depende da estrutura molecular e da concentração dos compostos usados [74], sendo obtido um espectro característico a partir do gráfico da absorbância versus o comprimento de onda da luz que incidiu na amostra.

As partes que compõem o espectrofotômetro de UV-Vis geralmente são uma fonte de luz, geralmente de deutério e tungstênio, um policromador que seleciona a luz com o comprimento de onda necessário, e um detector representado por fotodiodos. A amostra é colocada dentro de um pequeno tubo retangular chamado cubeta [74], a luz passa por ela,

chega ao detector, é transformada em um sinal elétrico e é exibida como um espectro de absorbância, como podemos verificar na Fig. 25.

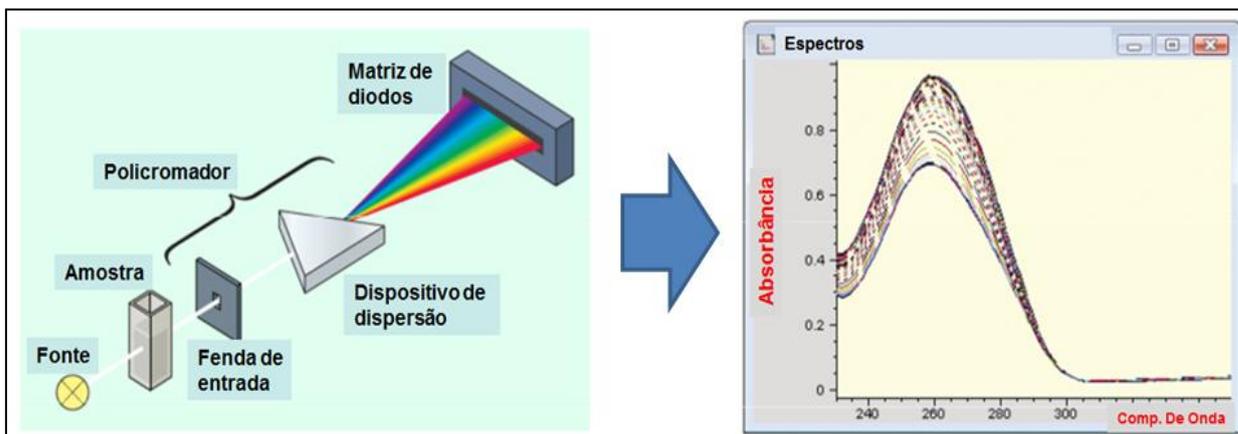


Figura 25 – Esquema de Funcionamento UV-Vís.
Adaptado de [74]

A espectrofotometria é utilizada tanto para investigações qualitativas quanto quantitativas, com o comprimento de onda máximo da absorção fornecendo informações com relação à estrutura da molécula ou íon, e extensão completa da absorção referindo-se à quantidade de espécies absorvidas na radiação luminosa.

A absorção de energias quantizadas na região do UV-vis pelas moléculas do material promove transição eletrônica nas mesmas. Dentro desse contexto a Lei de Lambert-Beer fornece uma relação quantitativa entre a absorção e o número de espécies moleculares afetadas.

Dessa forma esta técnica fundamenta-se na lei de Lambert-Beer, que apresenta-se como a base matemática utilizada em medidas de absorção de radiação. Sendo I_o a intensidade da luz incidente e I intensidade da luz transmitida pela amostra, a absorbância é dada por:

$$A = -\log(T) = -\log_{10}(I/I_o) = \epsilon \cdot c \cdot b$$

Onde T é a transmitância, “ ϵ ” a absorção molar [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] ou coeficiente de absorção, grandeza característica da espécie analisada, “ c ” a concentração molar do composto analisado [mol^{-1}] e “ b ” o caminho óptico da luz [cm] percorrido na amostra [71, 75].

De posse dos dados espectrais é possível, entre outros, identificar propriedades eletrônicas dos materiais como diferença de energia entre os orbitais moleculares do material, HOMO e LUMO, por exemplo, através do máximo de absorção $\lambda_{\text{máx}}$ [71].

Assim, são muitos os procedimentos em que esta técnica é aplicada, que vão desde análise após derivação química, técnicas de cromatografia, análise de eficiência em processos fotocatalíticos, assim como determinação de parâmetros físico-químicos e medições de velocidades de reação.

2.5. Calorímetro de varredura diferencial (DSC)

O calorímetro de varredura diferencial (Fig. 26) é um equipamento de análise térmica que fornece informações qualitativas e quantitativas acerca de mudanças químicas e físicas de um material presente em uma atmosfera controlada, através de medições na temperatura e fluxo de calor em função do tempo.



Figura 26 - Calorímetro de varredura diferencial

Os primeiros experimentos de calorimetria foram realizados no século XVIII por Lavoisier e Laplace, através de análises com relação à produção de calor por tempo [76].

Com a evolução das técnicas hoje é possível, ao utilizar o calorímetro de varredura diferencial (DSC), medir essa temperatura da amostra e do ambiente e ainda medir o calor da amostra relativamente à outra de referência aquecendo a amostra em um nível de temperatura que cresce linearmente. Assim é possível controlar muitos parâmetros, obtendo informações precisas com relação ao fluxo de calor e medir as propriedades térmicas sem envolver mudanças na massa da amostra.

A análise térmica tem como base a detecção de mudanças na quantidade de calor (entalpia) ou a variação do calor específico como uma função da variação na temperatura. Nesse processo quando é cedido calor a um material a entalpia aumenta assim como a temperatura, de acordo com o calor específico do material. Esse calor específico varia vagarosamente com o aumento de temperatura (mantido em 10^0C por minuto), porém há um aumento descontínuo quando há uma mudança de estado físico [77].

Assim, a partir da energia térmica fornecida, essa técnica tem o propósito de caracterizar o material com relação à fusão, decomposição de seus componentes, cristalização e transição vítrea, permitindo assim, a avaliação rápida de reações químicas e possibilitando a caracterização térmica com relação ao ponto de fusão, pureza, calor específico, coeficiente de expansão, tempo de cristalização, taxa de cura, cinética de reação, entre outros [78].

A maioria dos instrumentos utilizados para análise térmica possui um local de colocação da amostra, sensores de detecção para coletar propriedades com relação à amostra e a temperatura, um recinto onde são controlados os parâmetros do experimento e por fim, um computador para controlar e processar os dados [76].

O porta-amostras (Fig. 27) consiste em um ambiente por onde circula gás inerte, por exemplo, nitrogênio, que contém um suporte para a amostra de referência e outros para a amostra a ser analisada. Ambos são feitos de platina para permitir operação em altas temperaturas, conectados a um caminho de baixa resistência a calor; sensores de temperatura; termopares; o forno que protege as amostras e os sensores de mudanças de temperatura, e controladores de temperatura.

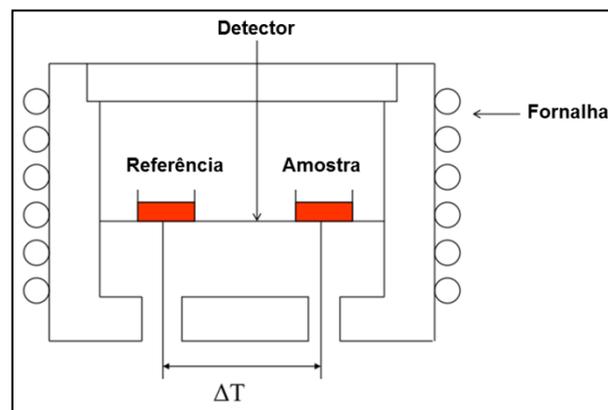


Figure 27 – Esquema do forno para as amostras no DSC

A amostra deve ser devidamente fechada dentro de uma espécie de panela produzida a partir de materiais inertes ou que receberam prévio tratamento como alumínio, platina, níquel, aço inoxidável, entre outros. Essas panelas são muito pequenas, com capacidade para aproximadamente 0,1 mL. Assim, as panelas, uma contendo o material e outra vazia (que serve como referência) são colocadas em seu devido local por onde circula gás inerte que serve para remover produtos de sublimação, decomposição e controlar os componentes da atmosfera onde é realizada a medida, fazendo com que ela seja estável [76].

O fluxo de calor que circula entre as panelas causa uma diferença de temperatura (ΔT) que é medida a partir de uma diferença de tensão (ΔU) na junção entre a amostra e a referência, proporcionando a verificação do fluxo de calor que está sendo liberado pela amostra como podemos observar no esquema da Fig. 28.

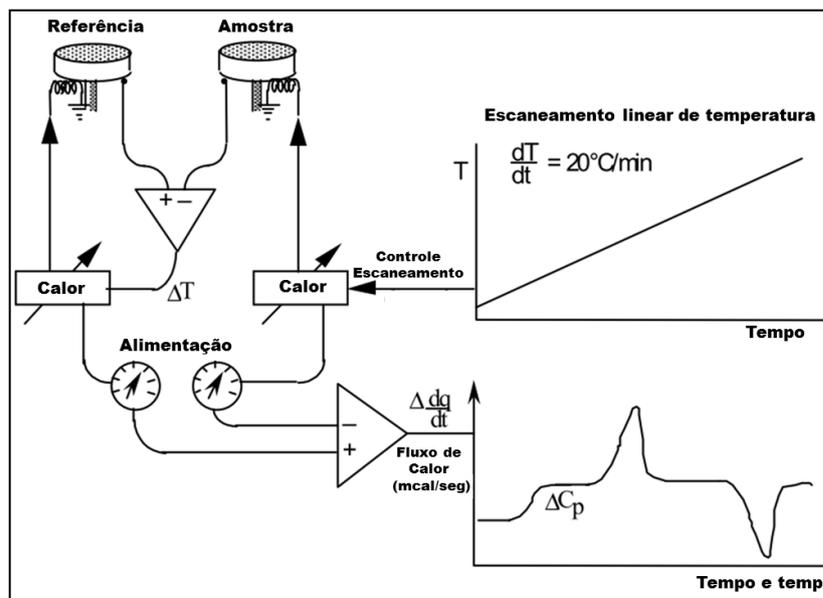


Figura 28 - Esquema de um DSC

Dessa forma, temos que o princípio de medição utilizado pelo DSC consiste em comparar a taxa de fluxo de calor da amostra analisada com a referência, os mesmos sendo aquecidos ou resfriados na mesma taxa, possibilitando, a determinação de propriedades térmicas fundamentais da amostra [78].

2.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é um método não destrutivo, sendo uma das técnicas de espectroscopia mais comuns, é utilizada geralmente para identificar compostos orgânicos bem como alguns compostos inorgânicos. A técnica é baseada na medida de absorção de diferentes frequências no infravermelho a partir de um feixe de infravermelho que incide na amostra [79].

Os instrumentos dispersivos utilizados antes do surgimento do FTIR possuíam um processo de varredura muito lento, analisando cada frequência do infravermelho por vez, já o FTIR realiza esse processo de forma simultânea [80].

Isto é possível pelo fato deste equipamento conter um dispositivo chamado interferômetro, que é capaz de gerar um sinal contendo todos os tipos de frequências do infravermelho, dessa forma o processo de varredura torna-se muito mais rápido. Assim este equipamento (Fig. 29) é formado basicamente por uma fonte de radiação, um interferômetro, o local de colocação da amostra e o detector [79].



Figura 29 - Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier Shimadzu

A radiação no infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético entre a região do visível, em altas frequências, e a região de micro-ondas seguindo para as baixas frequências [78, 79]., como pode ser visto na Fig. 30.

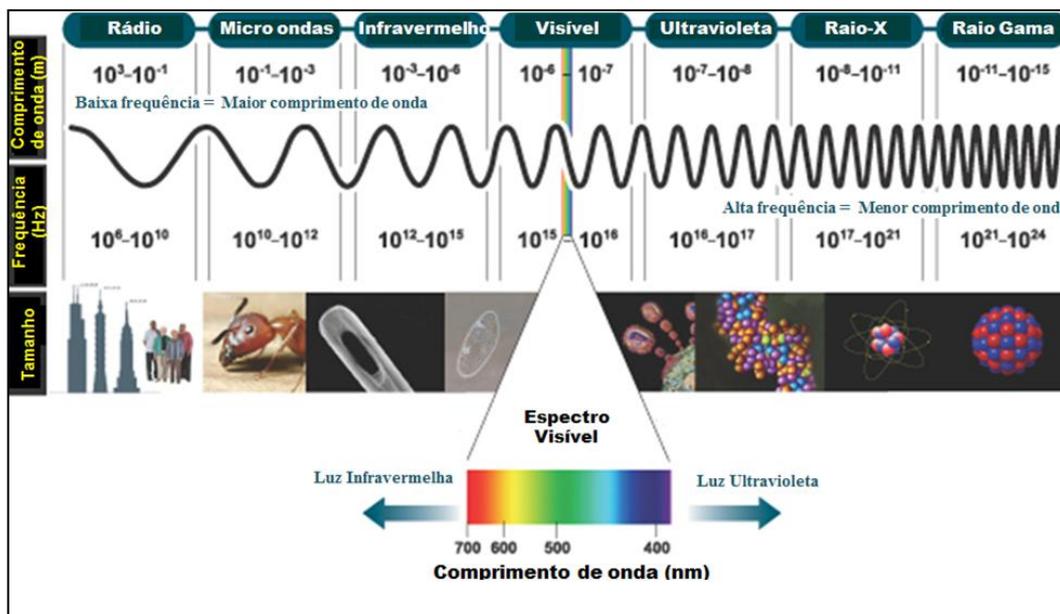


Figura 30 - Uma representação do espectro eletromagnético

Uma vez que diferentes grupos funcionais absorvem diferentes frequências de infravermelho, o FTIR possibilita a determinação dos grupos químicos funcionais e componentes do material. Permite também a determinação da conformação molecular e a identificação da orientação molecular, para polímeros e soluções. Assim como, a identificação de componentes do material, estudo cinético da reação e a detecção de moléculas de impureza ou aditivos que estejam presentes no material. Possibilitando saber a qualidade e consistência da amostra e a quantidade de componentes na mistura [79, 80].

Para a preparação da amostra geralmente é utilizado um material de base, uma amostra de referência, que seja transparente no espectro a ser analisado. Além disso, a molécula precisa ser ativa na região do infravermelho, precisando apresentar um mínimo de vibração como acontece com os cristais de KBr. A identificação dos componentes geralmente é realizada comparando o espectro obtido com um de referência. Amostras sólidas, líquidas ou gasosas podem ser analisadas no FTIR, existindo vários acessórios disponíveis para isso [79].

Uma vez que a amostra é colocada no seu compartimento dentro do FTIR, um feixe de energia na região do infravermelho incide sobre ela e um detector mede a quantidade de energia em cada frequência que tenha passado pela amostra, sendo que uma parte da radiação no infravermelho é absorvida e outra parte atravessa a mesma [80].

Esta medida resulta em um espectro de transmissão e absorção molecular que configura uma espécie de impressão digital do material analisado, este sinal resultante é chamado de interferograma, e gera um espectro em forma de gráfico de intensidade X

frequência, de forma que duas estruturas moleculares diferentes nunca terão o mesmo espectro. Este espectro não é gerado diretamente do interferograma, sendo necessário que se obtenha uma decodificação das frequências individuais. Isto é obtido utilizando uma técnica matemática chamada transformada de Fourier [80].

Os picos e magnitudes presentes no gráfico caracterizam os grupos químicos da amostra, as formas de vibração, e assim podem ser determinados os elementos que constam na mesma. Quando estão em uma temperatura acima do zero absoluto, todos os átomos de uma molécula vibram continuamente um com relação ao outro. Quando é aplicada uma radiação no infravermelho sobre uma amostra e a molécula absorve a radiação isso significa que a frequência da vibração da molécula é igual à frequência da radiação aplicada (79).

De acordo com os graus de liberdade de cada molécula, ocorrem vibrações fundamentais que produzem uma mudança no momento de dipolo, resultando em uma atividade no infravermelho. Os principais tipos de vibração moleculares são alongamento e flexão. Estes dois tipos de movimento são gerados devido à absorção da radiação do infravermelho, sendo que os movimentos de vibração geralmente vêm acompanhados dos de rotação. Assim, essas ações combinadas geram as bandas de absorção que são vistas no espectro do FTIR. [79, 81]. Os principais movimentos de vibração para uma molécula de CO_2 , por exemplo, podem ser vistos na Fig. 31.

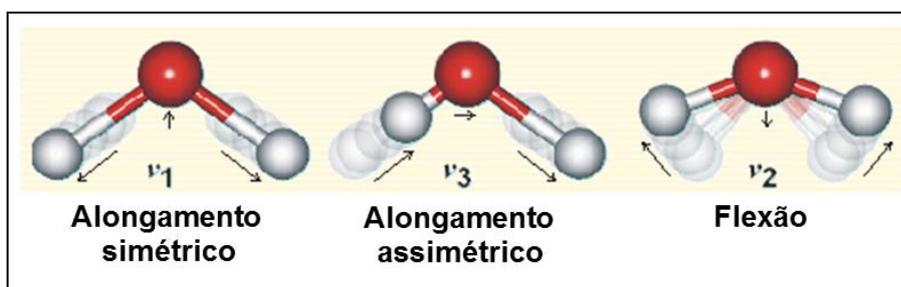


Figure 31 – Esquema dos modos vibracionais (molécula de CO_2)

Os movimentos de flexão podem ainda ser o mesmo plano com movimento em forma de tesoura ou em movimentos para o mesmo lado, em planos diferentes apresentando torção.

2.7. Obtenção de fibras pela técnica de eletrofição

O uso da técnica de eletrofição permite obter, de modo eficiente, fibras com diâmetro na escala de nanômetros. Ela consiste em um método que envolve um processo eletrostático através da aplicação de uma alta tensão e baixa corrente, que torna possível a formação de fibras sólidas a partir de uma solução polimérica viscosa através de forças eletrostáticas e de arraste [82].

A primeira observação registrada da influência de fenômenos eletrostáticos e magnéticos em fluidos provocando a formação de gotas (feita por William Gilbert data de 1500 [83] e representa um conceito fundamental para a criação da técnica de eletrofição.

Em 1934 foi depositada a primeira patente sobre a técnica de eletrofição para a produção de microfibras por Anton Formhals [84, 82], e desde então esta se tornou uma área de bastante interesse, podendo ser aplicada a uma grande quantidade de polímeros. Na próxima seção teremos um entendimento mais detalhado de como funciona a eletrofição.

2.7.1. A técnica de eletrofição

A técnica de eletrofição é realizada através da utilização de campos de alta tensão que variam entre 5 kV a 50 kV e uma baixa corrente de 0,5 a 1 μ A objetivando a produção de fibras. Este processo envolve a aceleração de um jato do material fluido e o seu estiramento através da ação de um campo elétrico o que produz fibras com diâmetro entre 40 a 2000 nm [85, 86].

Primeiramente, o material fluido pode ser reservado em uma seringa acoplada em uma agulha vazada. É aplicada uma diferença de potencial na agulha, e a solução é mantida na ponta desta agulha pela tensão superficial formando uma gota. Porém, quando a tensão elétrica aumenta e o campo elétrico é intenso o suficiente para vencer a tensão superficial da gota esta fica altamente eletrificada, a superfície da gota alonga-se em forma cônica e realiza uma trajetória em espiral formando um cone, chamado Cone de Taylor, até alcançar o anteparo [83, 85- 87], como pode ser visto na Fig. 32.

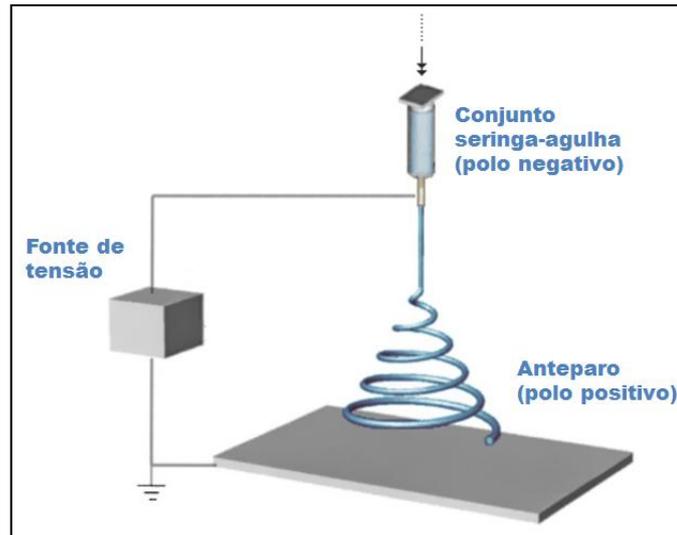


Figura 32 - Técnica de eletrofiiação.

Esse jato liberado transporta desde a agulha até o anteparo, contendo o material a ser depositado, cadeias portadoras de cargas, completando assim um circuito elétrico que faz com que o fluxo de saída de material da agulha seja mantido. A superfície que recebe os fios provenientes da seringa, pela ação do campo elétrico encontra-se aterrada. Quando o jato é lançado o líquido evapora-se e o polímero solidifica-se formando assim os fios, gerando uma espécie de membrana nanofibrilica, uma espécie de tecido [83, 87]. Neste trabalho foi utilizada uma montagem como mostrado na Fig. 33.

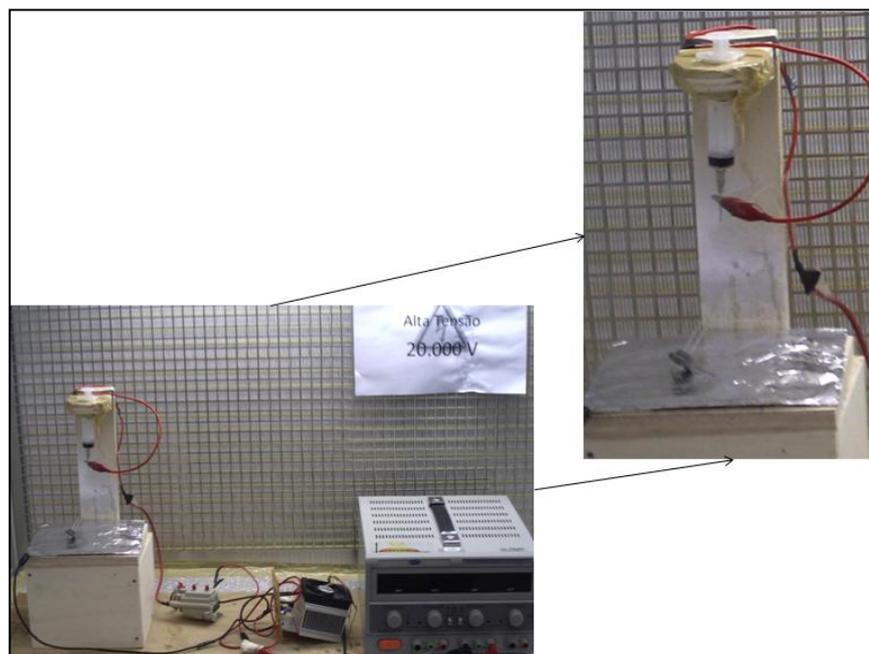


Figura 33 - Montagem experimental para eletrodeposição

Esse processo de eletrofiação pode ser afetado por diversas variáveis como concentração e viscosidade da solução polimérica (parâmetro de fundamental importância), tensão elétrica aplicada, presença de sais na solução, distância entre a extremidade da agulha e o coletor dos fios, diâmetro da agulha, presença de outros materiais como agentes antibacterianos, semicondutores, entre outros, gerando uma ampla rede de utilizações a partir dos fios sintetizados [84, 87].

Dessa forma, variando as condições de produção das fibras e o conteúdo da solução polimérica é possível obter materiais, dependendo da aplicabilidade para a qual se deseja com diferentes propriedades como resistência, peso, porosidade, funcionalidade da superfície, tornando possível assim gerar uma grande variedade de tipos de fibras poliméricas.

A alta aplicabilidade das fibras sintetizadas é também devido ao fato de possuírem diâmetro de dimensão reduzida da ordem de nanômetros, elevada área superficial, poros de tamanho pequeno, entre outros [82], podendo ser aplicadas em filtros na indústria de separação, nanocompósitos de diversas aplicabilidades, revestimento e proteção de pele humana, tratamentos cosméticos membranas multifuncionais, sistemas de liberação de fármacos, máquinas nano-eletrônicas entre outros [83, 87].

Capítulo 3

Resultados

3.1. Nanocompósito PPy/TiO₂

3.1.1. Introdução

Enquanto os semicondutores apresentam características de grande área específica e baixa densidade, os polímeros condutores apresentam propriedades magnéticas, ópticas e elétricas com elevada aplicabilidade [88]. Ao unir esses dois materiais forma-se um compósito com estrutura característica de potenciais candidatos para aplicações como sensores de voláteis, de umidade e fotocatalisadores, uma vez que surge a possibilidade do polímero promover uma modificação na superfície do semicondutor.

Entre os polímeros condutores como a polianilina e o politiofeno, o polipirrol destaca-se por apresentar boa estabilidade ambiental (a formação de radicais reativos a partir da degradação é menos provável), fácil síntese, baixa histerese, sendo que essas propriedades podem ser melhoradas ao mudar as espécies dopantes durante a síntese do polímero [16, 52, 89]. Dessa forma o polipirrol apresenta-se como potencial candidato para aplicação em nocompósitos com semicondutores como o dióxido de titânio.

Quando comparadas as propriedades do polipirrol e dióxido de titânio puros com os dois formando um nanocompósito é induzido um aumento nas propriedades de fotoestabilidade e transferência eletrônica [90, 91], o que ocorre como uma consequência da separação de cargas do óxido semicondutor e o elevado nível de condutividade do polipirrol [92].

Essas propriedades, evidenciadas pela junção dos dois materiais torna possível aplicações em análise sensorial e em atividade fotocatalítica. Trabalhos feitos por Tai et al. [93, 94] relatam que o nanocompósito PPy/TiO₂ apresenta seletividade na detecção de amônia

com uma resposta mais rápida induzida pelo TiO_2 . O processo de síntese realizado é de importância fundamental para o resultado obtido, uma vez que é realizada a fotopolimerização do polipirrol na superfície do TiO_2 , que age como um fotoiniciador na reação que é induzida por irradiação ultravioleta [16].

Já a aplicação desse nanocompósito enquanto sensor de umidade é possível devido à presença de TiO_2 tanto recoberto por polipirrol quanto isolado, fazendo com que as moléculas de água se dissociem pela alta densidade de carga local e elevada superfície ativa eletricamente [95, 52].

Já o processo fotocatalítico é induzido pela absorção dos fótons que possuem energia maior do que o *band-gap* do semicondutor, fazendo com que elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução e a consequente geração dos pares elétron-buraco proporcionem a fotodegradação do corante presente em solução [30].

A fotodegradação do corante orgânico ocorre devido a interação dos portadores de carga com compostos químicos que são absorvidos na superfície do TiO_2 , ocorrendo assim a ação de radicais fortes como hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) [30].

É importante salientar que a fotodegradação utilizando apenas o semicondutor TiO_2 é determinada pelo *band gap* do semicondutor (a energia necessária para que o elétron passe da banda de condução para a banda de valência) que é de 3,2eV, o que limita a ação do semicondutor como fotocatalisador apenas na região do ultravioleta e consequentemente a eficiência da luz solar nesse processo é bem baixa, com apenas 4-6% do total da radiação emitida. Outro fator que diminui esse tipo de fotocatalise é a taxa de recombinação que existe nos pares elétron-buraco [96].

Uma forma de diminuir essa limitação encontra-se na utilização de cadeias de polipirrol juntamente com o semicondutor para a degradação dos corantes orgânicos. Devido à estabilidade gerada pela estrutura conjugada do polipirrol e a elevada condutividade, este polímero promove a otimização da transferência de elétrons durante a fotoexcitação [96]. Como resultado, o *band gap* do nanocompósito torna-se menor do que o do TiO_2 puro, como esquematizado na Fig. 34.

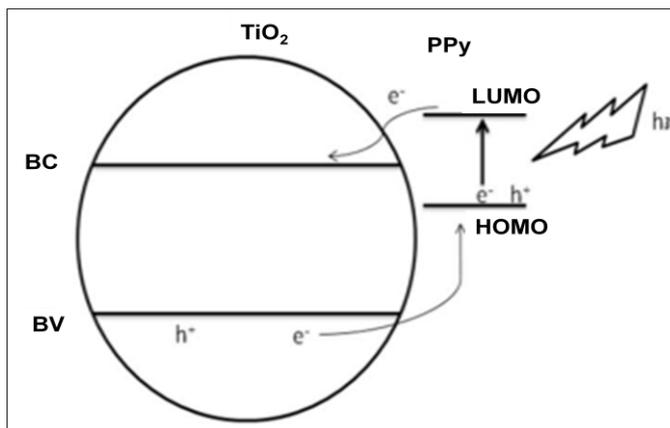
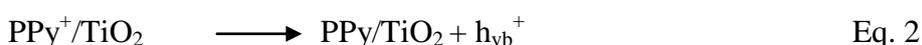
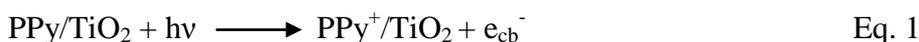


Figura 34 - Processo de transferência do elétron LUMO do PPy para a banda de condução do TiO₂ e recombinação do par de elétrons no HOMO do PPy.

Neste processo, a geração dos pares elétron-buraco é facilitada pela ação do polipirrol, uma vez que os elétrons do HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) do polipirrol são excitados pela iluminação na região do visível e na região do ultravioleta até o LUMO (ultimo orbital molecular desocupado) e então transferido para a banda de condução do TiO₂.

Como consequência dessa transferência, os elétrons da banda de valência do TiO₂ migram para o HOMO do polipirrol e recombinaem com os buracos formados, o que provoca um aumento no número de buracos formados na banda de valência do semiconductor.

Nesse processo formam-se elétrons pela interação com a luz e buracos na banda de valência. Esses últimos reagem com H₂O gerando radicais hidroxila (\bullet OH), enquanto os elétrons reagem com O₂ gerando os radicais \bullet O₂⁻ como descrito nas reações abaixo.



Dessa forma, verificamos que a incorporação de partículas de TiO₂ na matriz do polímero condutor aumenta as propriedades fotocatalíticas deste semiconductor, melhorando a eficiência de degradação dos corantes orgânicos como alaranjado de metila e azul de metileno [92].

Podemos perceber então que há um balanço delicado entre o processo de polimerização e a eficiência da incorporação do TiO₂ na matriz, representando parâmetros importantes quando da aplicação como sensor de umidade quanto em processos

fotocatalíticos. Quanto mais as partículas de TiO_2 estão recobertas por polipirrol melhor será sua ação fotocatalítica; em caso contrario acontece a potencialização para uso como sensor de umidade, que é otimizado quando o TiO_2 apresenta-se interagindo minimamente com o polímero.

Assim, neste trabalho foi analisado a influência de diferentes rotas de síntese nas propriedades dos nanocompósitos (com atenção especial para a quantidade de TiO_2 que encontra-se recoberta pelas cadeias de polipirrol) a partir do uso de espectroscopia de impedância, FTIR, microscopia eletrônica de varredura, EDX e absorvância na região do UV-Vis, analisando as resposta das amostras aplicadas como fotocatalisador e sensor de umidade.

3.1.2. Preparação das amostras

As rotas de síntese representam parâmetro fundamental para aplicação do material, uma vez que a interação entre o dióxido de titânio e o polipirrol interfere nas propriedades sensoriais e fotocatalíticas do sistema sintetizado. Dessa forma foram sintetizados os compósitos PPy/ TiO_2 por quatro tipos de rotas diferentes.

Nessas sínteses os materiais utilizados foram o surfactante di-(2-etilhexil) sulfosucinato de sódio, hexano, dióxido de titânio (TiO_2), nitrato de prata (AgNO_3), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) e ácido clorídrico (HCl), que foram obtidos juntamente à Aldrich, EUA. Alaranjado de metila, rodamina B e nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) foram obtidos da Vetec, Brasil, e persulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)(APS) obtido da Cinética, Brasil. Esses reagentes foram usados como recebidos sem posterior purificação enquanto o polipirrol (Aldrich) foi destilado antes do uso.

PPy +AOT (Amostras S1 e SIT)

As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento utilizado por Jang e Yoon [97]. Nessa forma de síntese o nanocompósito de polipirrol foi obtido a partir de uma dispersão de 2,25g (20,3mM) de AOT em 10 mL de hexano à temperatura ambiente na ausência (amostra S1) ou na presença de dióxido de titânio 0,0025g (amostra SIT). Dessa etapa 0,25 mL de FeCl_3 (9M) em solução aquosa foi introduzido em solução de AOT em hexano.

Depois desse passo, 0,12 mL de monômeros de polipirrol foi adicionado dentro da solução. A polimerização completa pode ser visualizada depois de 3h e a eliminação do surfactante AOT ocorreu a partir de uma sucessiva inserção de etanol e a subsequente separação do solvente da solução que contém produtos da polimerização. (Fig. 35).



Figura 35 - Síntese PPy com AOT

Então a amostra sólida é obtida depois da completa evaporação do solvente sob condições de vácuo.

PPy + AgNO_3 (Amostra S2 e S2T)

A síntese desse tipo de nanocompósito foi realizada de acordo com Su e Huang em [16]. Para tanto, foi introduzido nitrato de prata (0,0314g) em 10mL de etanol na ausência (amostra S2) ou na presença de dióxido de titânio 0,0025g (amostra S2T) e a mistura foi previamente sonicada até a completa dissolução do AgNO_3 . A partir desse passo, os monômeros de polipirrol (0,128mL) foram introduzidos em solução e a mesma foi sonicada

até a completa dispersão dos componentes. Então a solução foi dispersa em uma placa de petri e foi iluminada com luz ultravioleta ($\lambda = 365\text{nm}$) durante 30 minutos numa camara ultravioleta (Fig. 36).

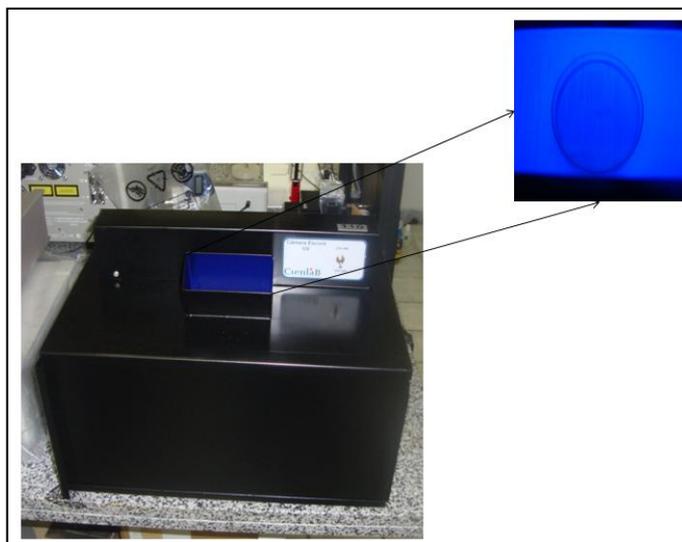


Figura 36 – Camara de ultravioleta

Após ocorrida a polimerização do polipirrol foi realizada a completa evaporação do solvente, resultado na deposição do material na placa de petri (Fig. 37).

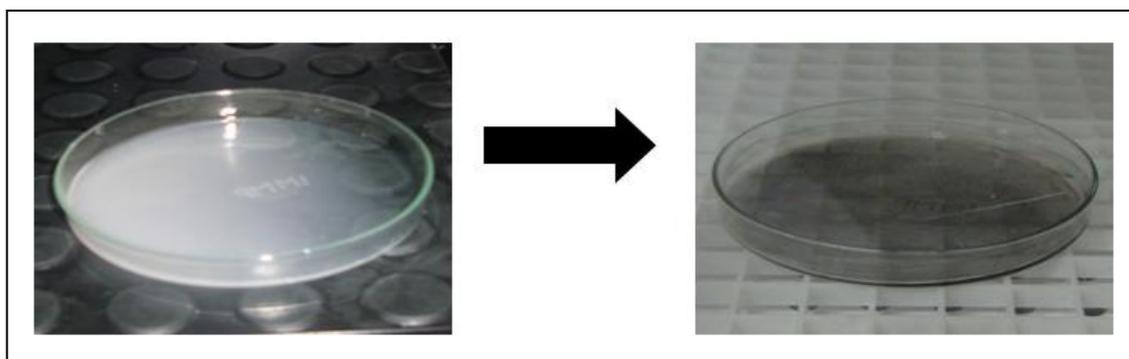


Figura 37 – Material antes e após a polimerização

PPy + APS (Amostra S3 e S3T)

O processo utilizado nessa síntese foi similar ao descrito em [98], onde 0,126mL de monômeros de pirrol foram introduzidos em 15 mL de solução aquosa de HCl (1M) a 0°C na ausência (amostra S3) ou na presença de dióxido de titânio 0,0025g (amostra S3T) contendo 0,546g de CTAB (0,1M). Então a solução foi vigorosamente agitada durante 10 minutos e misturados com outra solução contendo 0,1026g de APS em solução aquosa de 15 mL de HCl (1M) (a 0°C). O processo de resfriamento foi atingido através de um banho em gelo como pode ser visto na Fig. 38.



Figura 38 - Processo de resfriamento das amostras sob agitação

Então a solução foi mantida sob intensa agitação por 3h a 0°C, sendo rapidamente verificada a polimerização do pirrol, como podemos observar na Fig. 39 pela obtenção de uma cor escura.



Figura 39 - Processo de polimerização do pirrol

Como resultado foi verificado um composto de cor preta que foi filtrado sob vácuo e lavado com água e metanol em abundância (Fig. 40).



Figura 40 - Processo de filtração

Nanotubos eletroquímicos de PPy (Amostra S4 e S4T)

A síntese de nanotubos eletroquímicos de polipirrol foi realizada de acordo com procedimento descrito por [99] através de polimerização eletroquímica. Para tanto se tem a inserção de 0,105mL de pirrol e 0,0091g de FeNO_3 (0,75mM) dissolvidos sob agitação em 30 mL de alaranjado de metila a 5mM em solução aquosa, na ausência (amostra S4) ou na presença de dióxido de titânio 0,0025g (amostra S4T). Como podemos ver na montagem experimental apresentada na Fig. 41. Uma densidade de corrente constante de $0,25\text{Ma}/\text{cm}^2$ foram aplicadas entres os eletrodos formados por duas placas de aço inoxidável paralelas.



Figura 41 – Montagem utilizada na síntese eletroquímica

Após alguns minutos de aplicação da corrente iniciou-se rapidamente a deposição do filme polimérico na superfície positiva do eletrodo metálico, como pode ser visto na Fig. 42.

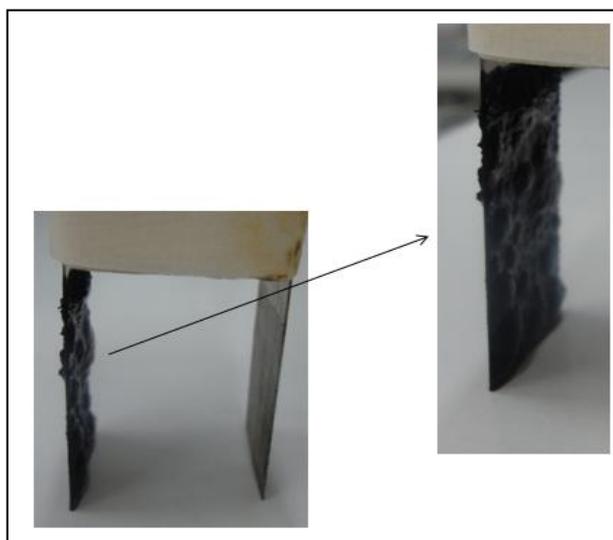


Figura 42 - Nanotubos depositados no eletrodo metálico

Em seguida, o filme foi lavado com água e etanol e seco sob vácuo, obtendo-se assim os nanotubos de polipirrol sintetizados de forma eletroquímica.

3.1.3. Resultados e discussão

3.1.3.1. Caracterização dos nanocompósitos

As amostras sintetizadas por quatro diferentes rotas, conforme descrito anteriormente foram caracterizadas a partir do uso de FTIR, microscopia eletrônica de varredura, potencial zeta, espectroscopia no UV-Vis, além da técnica de espectroscopia de impedância.

Para realizar o estudo de fotodegradação foi utilizada uma molécula de prova (rodamina B) dispersa em 20 mL de água a 10^{-5} M na presença de 10 mg de cada nanocompósito. A iluminação com luz branca foi realizada a partir de uma lâmpada halógena de 60W a uma distância de 30cm da amostra (Fig. 43), visando prevenir o acontecimento de efeitos térmicos na fotodegradação da molécula.



Figura 43 - Fotodegradação da Rodamina B

Com relação aos experimentos realizados com a finalidade de aplicar o nanocompósito como sensor de umidade, as medidas foram feitas em duas condições extremas: a primeira foi obtida com o uso de um desumidificador (Thermomatic) contido em uma caixa de $0,1\text{m}^3$ estabelecendo uma umidade relativa de 50%. Por outro lado, o uso de um umidificador (Home) que estabeleceu uma umidade relativa de 100% no ambiente. As amostras foram colocadas neste ambiente e após 10 minutos de estabilização foram realizadas as medidas de impedância para analisar a resposta à umidade do ambiente para cada sistema.

A análise de impedância foi realizada usando pastilhas do nanocompósito com espessura que variava entre 147 μm para 245 μm preparadas com a utilização de uma prensa (Shimadzu) através da aplicação de força de 80 KN. Os resultados de impedância foram normalizados por espessura (ohm/ μm) e a umidade relativa foi medida usando um higrômetro da marca Thermo Hygro.

As amostras obtidas nas sínteses foram caracterizadas morfologicamente e detalhes seguem descritos. Em todas as amostras com a inserção do dióxido de titânio foi observada a presença de regiões brilhantes, sendo comprovada a presença do elemento pela espectroscopia de dispersão de energia por raio-X (EDX) conforme apresentado na Fig. 44.

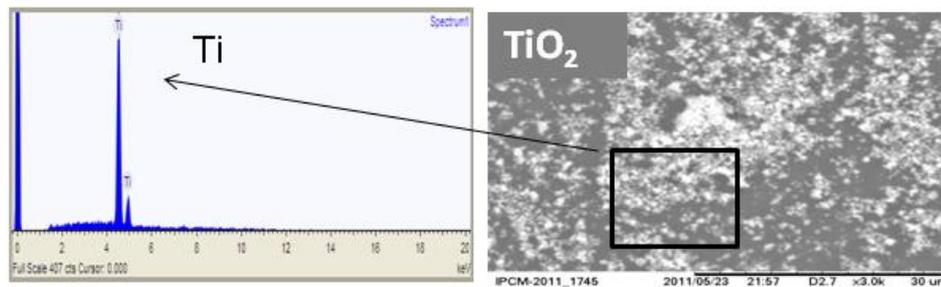


Figura 44 - EDX de amostra de TiO_2 obtido a partir da amostra visualizada no MEV

A partir da observação das microscopias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (Fig. 45), foi possível verificar a interação presente entre os dois componentes do nanocompósito.

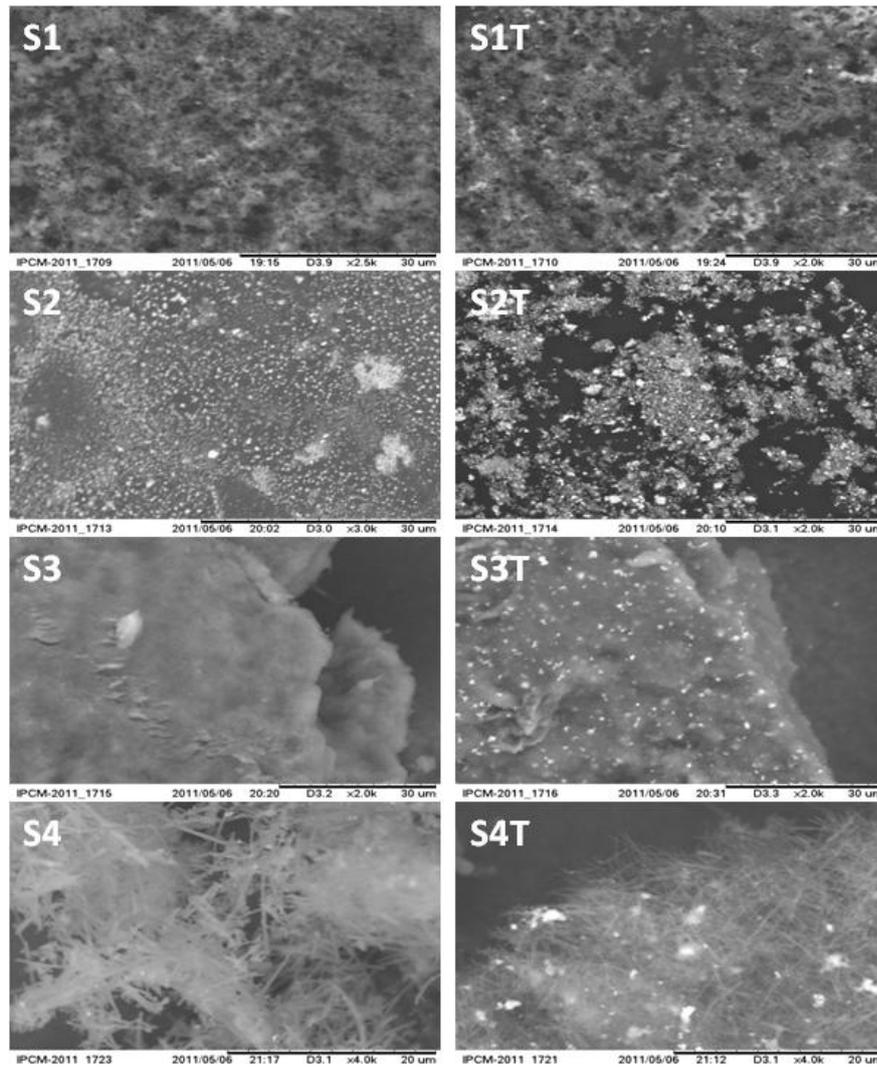
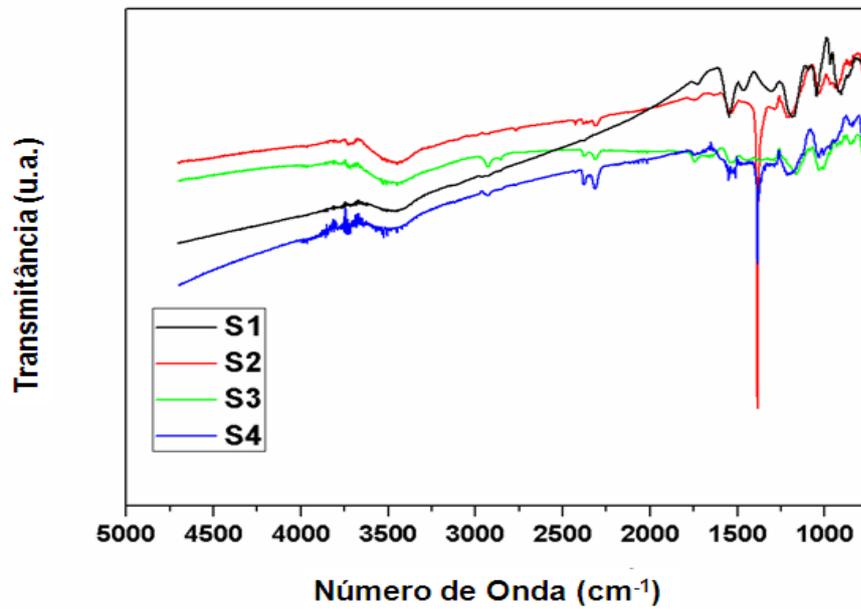
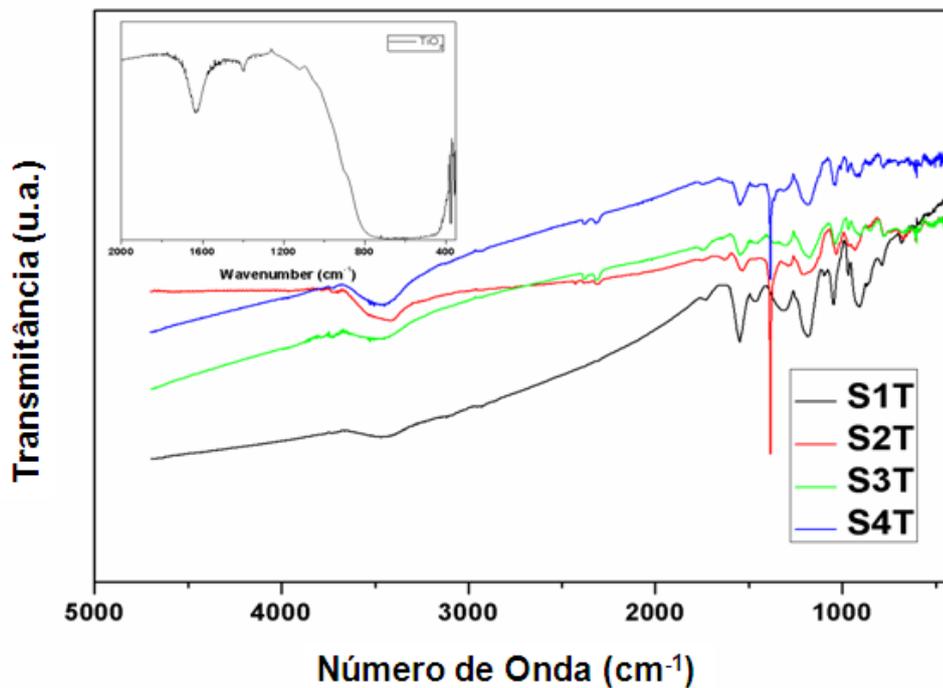


Figura 45 - Microscopias das amostras sintetizadas: S1, S1T, S2, S2T, S3, S3T, S4, S4T

Dessa forma temos que as diferentes sínteses forneceram nanocompósitos com morfologia bem diferenciada, como por exemplo, temos na amostra S4 sintetizada eletroquimicamente, uma forte agregação do dióxido de titânio assim como na amostra S2, em uma menor proporção, enquanto que na amostra S3 foi possível perceber uma distribuição mais homogênea do semiconductor.

A partir da análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi possível caracterizar as diferentes nanoestruturas obtidas, como pode ser visualizado na Fig. 46 e Fig. 47, onde a imagem indexada corresponde ao espectro do TiO_2 puro.

Figura 46 - FTIR dos filmes de polipirrol na ausência de TiO₂Figura 47 - FTIR dos filmes de polipirrol na ausência de TiO₂ e do TiO₂ puro na parte superior

A assinatura do polipirrol pôde ser verificada a partir dos picos que podem ser visualizados na Tab. 1, juntamente com suas bandas características de cada tipo de ligação química [16, 96, 100-103].

Picos	Bandas correspondentes
1050 cm^{-1}	N-H
1185 cm^{-1}	Estado dopado das cadeias condutoras
1300 cm^{-1}	Alongamento das ligações C-N
1383 cm^{-1}	Estado dopado do NO_3^-
1477 cm^{-1}	Alongamento das ligações C=N
1551 cm^{-1}	Alongamento das ligações C=C
3442 cm^{-1}	Alongamento das ligações N-H

Tabela 1 - Picos e bandas características apresentadas no FTIR [16, 96, 100-103]

Como uma consequência do efeito de dopagem do NO_3^- é verificado um pico estreito em 1383 cm^{-1} justamente nas amostras S2T e S4T que utilizam nitratos em sua síntese - nitrato férrico e nitrato de prata.

Os espectros de infravermelho foram utilizados também para verificar o nível de interação entre o dióxido de titânio e o polipirrol nas amostras analisadas. Dessa forma pode ser verificado no espectro do dióxido de titânio, inserido na parte superior da Figura 47 a presença de um pico largo em uma faixa de 400 cm^{-1} a 800 cm^{-1} que caracteriza a presença do semiconductor na amostra analisada. É interessante notar que no espectro dos nanocompósitos sintetizados não há esse pico característico do TiO_2 o que é mais uma evidência de que as partículas de semiconductor encontram-se razoavelmente encobertas pela matriz polimérica [88, 104].

3.1.3.2. Aplicações

Com essas análises previamente realizadas foi possível visualizar a interação existente entre o polímero e o semiconductor. Como esses dois componentes juntos possuem grande potencial de ação em dispositivos, foram realizados experimentos visando caracterizar a ação fotocatalítica desses nanocompósitos assim como sua aplicação em sensor de umidade.

Atividade fotocatalítica

Sabemos que o dióxido de titânio age como catalisador nos processos oxidativos avançados e também que o polipirrol atua como um nanocomposito com o TiO_2 otimizando o processo de fotodegradação devido ao fato de diminuir o band gap do material.

Dessa forma realizamos experimentos fotocatalíticos utilizando os quatro sistemas sintetizados, comparando a eficiência dos mesmos com o objetivo de avaliar como a interação entre o polipirrol e o TiO_2 influenciam no processo de fotocatalise heterogênea.

Assim, os experimentos foram realizados a partir da inserção de uma determinada quantidade do nanocomposito (0,01g) colocado em solução do corante rodamina B a uma concentração de 10^{-5}M . Em seguida foi medida a absorbância do sistema submetido à ação de luz branca em um intervalo de dois em dois minutos.

Dessa forma, ao observar o gráfico contendo o pico característico da rodamina B, que ocorre em um comprimento de onda de 544 nm, em função do tempo e à temperatura ambiente (Fig. 48), é possível verificar a cinética da fotodegradação do corante proporcionada pela ação dos diferentes sistemas sintetizados S1T a S4T.

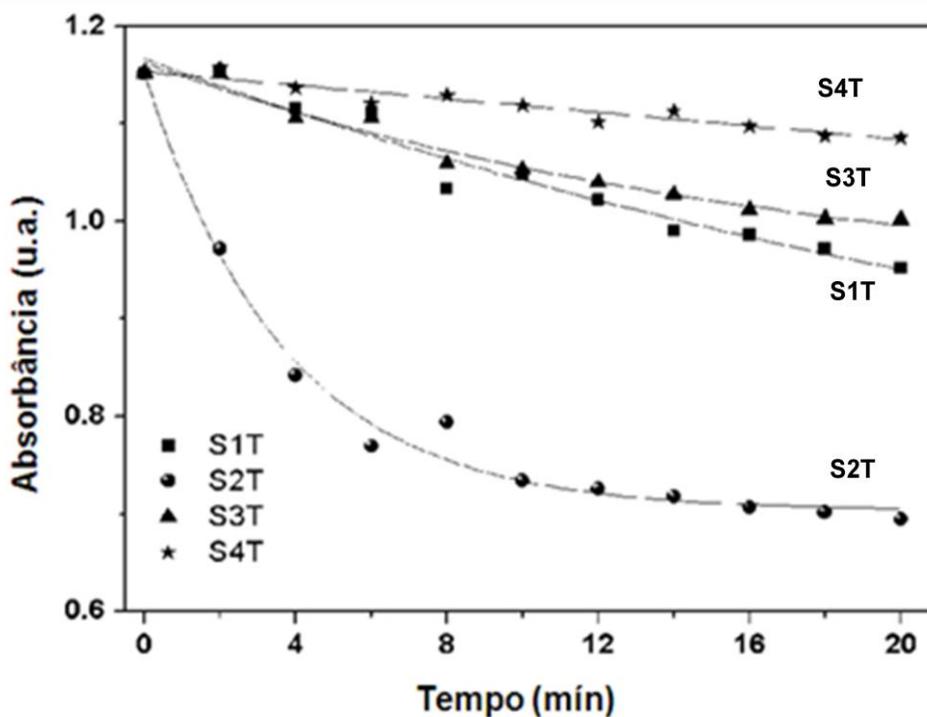


Figura 48 - Absorbância da rodamina B a 544nm sob iluminação e na presença de diferentes compósitos (S1T a S4T)

De acordo com o gráfico da Fig. 48 podemos verificar que as amostras apresentam eficiência fotocatalítica na seguinte ordem S2T>S1T>S3T>S4T. Podendo ser notada uma grande diferença entre a ação da amostra S2T e as demais.

Pode ser observado também que a amostra S4T apresenta a menor atividade fotocatalítica de todas, o que pode ser explicado pela maior agregação das partículas de dióxido de titânio no nanocompósito, o que faz com que sua superfície ativa seja diminuída.

Assim, temos dois parâmetros fundamentais nessa análise, o nível de agregação do polipirrol com o dióxido de titânio no nanocompósito e nível de agregação do semicondutor. Quanto mais as partículas de TiO_2 estiverem inseridas na matriz polimérica melhor a eficiência como agente fotocatalítico pela fato do polipirrol facilitar a oxidação proporcionada pelo TiO_2 e a conseqüente formação dos radicais hidroxila que provocam a degradação da molécula de rodamina B . Enquanto isso, quando as partículas de TiO_2 estão muito agregadas como na amostra S4T, não há área superficial desejável para a interação do semicondutor com o corante além do semicondutor apresentar um menor nível de contato com o polipirrol.

Sensor de Umidade

Para analisar a absorção de água foram realizadas medidas de resposta elétrica das amostras como uma função da umidade relativa do ar, na qual elas estavam dispostas, e da frequência do campo elétrico, através de um analisador de impedância elétrica, com a umidade relativa do ar variando entre 50% e 100%.

Como podemos ver na Fig. 49, todas as amostras apresentam diminuição da impedância em todas as faixas de frequências com a elevação da umidade relativa do ar.

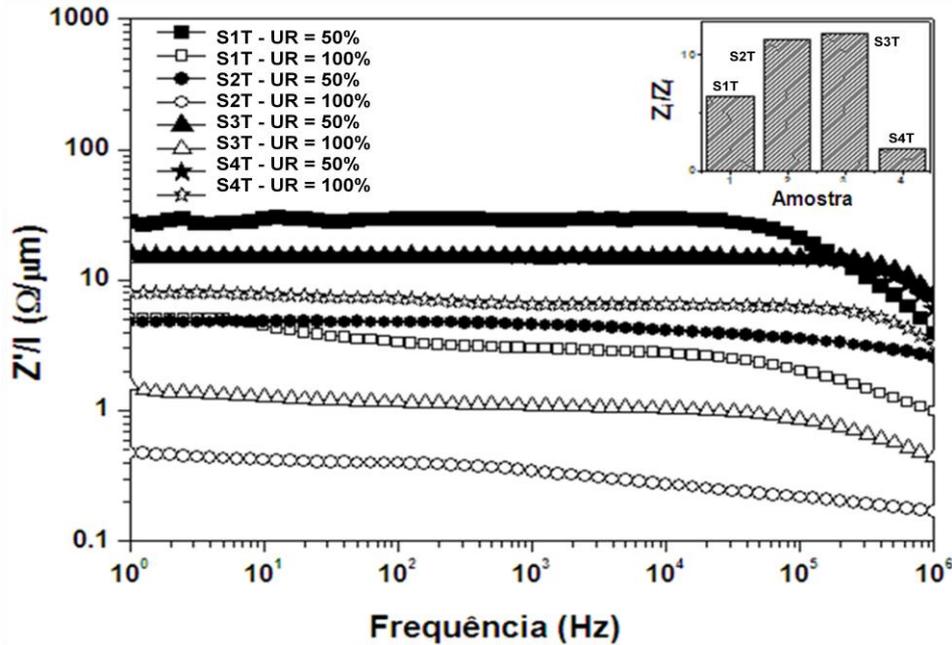


Figura 49 - Parte real da impedância das amostras S1T a S4T por unidade de espessura (Z'/l) como uma função da umidade relativa (50% and 100%). O quadro inserido no canto direito apresenta a variação relativa da impedância antes e após a exposição.

Se verificarmos a variação de impedância com a aplicação de uma tensão de 100mV a partir região de baixas frequências (100Hz onde as cargas livres, os íons, respondem), pode ser percebida uma resposta de acordo com a seguinte ordem $S3T > S2T > S1T > S4T$, como podemos ver no gráfico presente no canto superior direito que indica a razão Z_i/Z_f , onde Z_i é a impedância medida a 1 kHz e umidade relativa de 50% e Z_f é a impedância medida a 1kHz e umidade relativa de 100%.

Primeiramente, pode ser notado que o pior desempenho com sensor de umidade em relação aos demais sistemas é apresentado pela amostra S4T, o que pode ser entendido como uma consequência da quantidade de agregação de semicondutor na amostra, como foi percebido durante a análise morfológica dos sistemas.

Analisando a amostra que apresentou maior variação na impedância e assim, melhor ação como sensor de umidade (S3T), percebemos que este resultado é uma consequência do nível de interação do polímero com o semicondutor. O pouco recobrimento do TiO_2 induzido por uma fraca interação com o polipirrol otimiza seu uso como sensor de umidade enquanto que quando mais recoberto pela matriz polimérica o semicondutor se encontrar melhor será sua ação como fotocatalisador.

3.1.4. Conclusões

Através das análises realizadas percebeu-se que as diferentes rotas de síntese representam papel fundamental nas características do nanocompósito obtido, assim como na ação do mesmo como agente fotocatalítico ou enquanto sensor de umidade.

Primeiramente, foi possível verificar que amostra S4T apresenta o pior desempenho em ambas as aplicações, tanto na fotodegradação quanto no sensor de umidade, o que pode ser justificado por esse sistema possuir forte agregação nas partículas de semicondutor.

Enquanto isso o sistema que apresenta o melhor recobrimento do semicondutor pela matriz polimérica, o S2T, sintetizado a partir de fotopolimerização, apresenta a melhor ação como fotocatalisador e o que melhor age como sensor de umidade é o S3T que apresenta menor interação com o polímero.

Assim, através das diferentes técnicas de caracterização utilizadas foi possível perceber que o nível de interação entre o PPy e o TiO_2 assim como a agregação das partículas desse semicondutor são parâmetros fundamentais para otimizar o uso do nanocompósito como agente fotocatalisador ou mesmo sensor de umidade, indicando que o processo de síntese afeta principalmente a interação entre o polímero e o semicondutor proporcionando diferentes níveis de recobrimento deste e um consequente controle no processo fotoinduzido e na dissociação de água.

3.2. Nanoestrutura polipirrol / nanotubos de carbono multiparedes

3.2.1. Introdução

A síntese e caracterização de estruturas híbridas compostas por nanotubos ocos de polipirrol e compósitos formados por nanotubos de carbono recobertos por uma camada de polipirrol em uma estrutura do tipo casca-núcleo representaram importantes modelos experimentais abordados nesta dissertação.

A concentração relativa de nanotubos de carbono representa um parâmetro fundamental nestes sistemas, uma vez que afeta características como o nível de condutividade do meio, o diâmetro dos nanotubos sintetizados e a rugosidade dos mesmos.

No caso da polimerização de nanotubos de polipirrol na presença de nanotubos de carbono, a interação de dois tipos de suporte para a polimerização (os suportes macios de alaranjado de metila e os nanotubos de carbono) promove uma competição em que o pirrol possui dois possíveis suportes para a formação: recobrimo as estruturas de alaranjado de metila ou em torno das estruturas nanotubulares de carbono.

Como resultado dessa competição de formação são obtidas estruturas com superfície que são mais lisas que as obtidas na ausência de nanotubos de carbono. Essa característica afeta tanto a morfologia como as propriedades elétricas e térmicas dos materiais sintetizados.

As mudanças proporcionadas por essa síntese são de extrema importância, tendo em vista que entre as diversas utilizações dos polímeros condutores como por exemplo sensores e células fotovoltaicas e pode-se obter a função de armazenamento de carga que representa um parâmetro crítico no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos mais eficientes. Como exemplo, temos o uso de polímeros condutores na síntese de novos capacitores eletroquímicos de dupla camada elétrica, que representa uma importante solução para aplicações em que é preciso grande armazenamento de energia [105, 106].

O controle dos parâmetros na síntese polimérica é importante na realização de modificações no nível de dopagem e espessura do filme obtido possibilitando o aumento na capacidade de armazenamento de carga. Aumentando o nível de dopagem no filme polimérico é possível aumentar essa capacidade de armazenamento e fazer com que o filme fique mais espesso, porém o desempenho dos polímeros condutores é muito influenciado pela cinética do processo de dopagem dos íons no filme, o que representa um impedimento no

desenvolvimento de estruturas poliméricas com rápido poder de armazenamento de energia [107].

O uso de nanotubos de carbono (NTC) recobertos com polipirrol representa uma estratégia para diminuir esse problema, uma vez que torna possível unir características do nanotubo de carbono (baixa densidade de massa e alta área superficial) [108] com características do polipirrol (elevada condutividade elétrica, baixa toxicidade e estabilidade ambiental), tendo grande aplicabilidade como supercapacitores e baterias secundárias. [99, 109-116].

Além disso, tem sido demonstrado que os compósitos de NTC com polipirrol apresentam capacidade de armazenamento de carga muitas vezes maior que a obtida por cada componente sozinho [106, 112]. Em estudo recente, Chen et al. [117] afirma que comparando eletrodos compostos por nanotubos de carbono recobertos com polipirrol e eletrodos de ouro ou apenas recobertos por polipirrol, o primeiro apresenta uma aumento na capacidade de armazenamento de carga da ordem de 660 vezes, uma redução no nível de impedância na ordem de cinco vezes, e um aumento de três vezes na estabilidade.

Alternativamente aos processos utilizados na síntese do compósito CNT/PPy pode ser realizada uma síntese baseada na forma apresentada por Yang et al. [118], onde são formados nanotubos ocos de polipirrol a partir de um suporte macio formado pela interação entre alaranjado de metila e cloreto férrico, agente oxidante da polimerização. Esses suportes são auto-degradáveis resultando na formação de uma estrutura polimérica oca.

A introdução de alaranjado de metila como um suporte macio é baseada na sua característica agregacional em forma de dímeros e oligômeros como estudado por de Oliveira e de Melo [119, 120], permitindo o uso de suportes macios ao invés de suportes duros, o que representa uma grande vantagem pois estes exigem tratamento posterior para sua eliminação.

Outra forma de sintetizar nanotubos ocos de polipirrol consiste em uma reação eletroquímica. É baseada na eletrólise de água e H^+ no anodo promovendo a floculação dos alaranjado de metila ao redor do eletrodo. Esse processo foi descrito por X. Yang et al. [99] e o limite do tempo de deposição obtido foi estabelecido em 10 minutos; a partir de então a rugosidade das amostras passavam a aumentar, pelo fato dos nanotubos criarem estruturas granulares em sua superfície.

As estruturas obtidas por ambos os sistemas relatados anteriormente (nanotubos de carbono recobertos com polipirrol e nanotubos de polipirrol ocos) podem ser consideradas

candidatos importantes para o desenvolvimento de dispositivos com elevada capacitância de dupla camada elétrica em solução (bom eletrodo).

Dessa forma, foi realizada a forma de síntese eletroquímica modificada, que resulta na competição entre a polimerização sobre os nanotubos de carbono e a formação de nanotubos ocos de polipirrol, permitindo assim a montagem de cadeias poliméricas tanto na superfície dos suportes de alaranjado de metila quanto na superfície dos nanotubos de carbono.

Nesta direção, verificou-se a importância da concentração de nanotubos de carbono na síntese, minimizando a impedância da dispersão coloidal preparada. A interação das diferentes estruturas nanotubulares foi verificada a partir de espectros de FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), dados de EDX, espectroscopia de impedância elétrica e análise das propriedades térmicas.

3.2.2. Preparação de amostras

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas a partir do uso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, pirrol, nitrato férrico e alaranjado de metila, adquiridos juntamente à Aldrich (USA). Um procedimento de síntese eletroquímica para a preparação tanto de nanotubos de carbono com polipirrol (NTC/PPy) como nanotubos ocos de polipirrol foi realizado como descrito a seguir.

O recobrimento dos nanotubos de carbono por polipirrol foi observado por microscopia eletrônica de transmissão, realizada a partir da deposição das amostras na superfície de uma matriz de cobre recoberta de carbono. Logo após secagem a amostra foi submetida a uma tensão de aceleração de 200kV no microscópio Tecnai G₂ Spirit microscope (FEI *Company*) equipado com uma câmera CCD. Os compósitos também foram analisados no microscópio eletrônico de varredura e EDX Hitachi TM1000, do Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais (IPCM) na UNIVASF.

As medidas de impedância foram realizadas a uma temperatura de 25° C utilizando o analisador de impedância SI 1260 conectado a uma interface dielétrica SI 1296 e um porta-amostras líquido 12962 (Solartron) em uma variação de frequência de 1Hz a 1MHz com excitação de 100 mV e sem campo DC externo.

A análise térmica das amostras foi realizada no calorímetro de escaneamento diferencial Shimadzu DSC60, onde o recipiente contendo a amostra estava submetido a fluxo

de N₂ a 50 mL/min, o peso das amostras de aproximadamente 1,5 mg em um cadinho de alumínio e a temperatura analisada entre 30°C e 250°C a uma taxa de aquecimento de 10° C/min. A análise de espectroscopia no infravermelho foi realizada utilizando o FTIR (IR Prestige-21 Shimadzu) utilizando KBr como material de base.

A síntese eletroquímica das amostras analisadas foi realizada de acordo com o procedimento experimental utilizado por X. Yang et al. [99] com a modificação da inclusão de nanotubos de carbono na síntese, visando justamente induzir a competição entre os nanotubos de polipirrol ocos e os nanotubos de carbono recobertos com polipirrol.

Para que a esta reação ocorra é necessária a utilização de uma célula eletroquímica composta por placas paralelas de aço inoxidável mergulhadas no interior de um béquer, que representam um anodo (-) e um catodo (+). Ao ser aplicada entre esses eletrodos uma densidade de corrente constante de 2,5 mA/cm² é verificado um campo elétrico bem definido.

O procedimento utilizado ocorreu de acordo com o esquema representado na Fig. 50, sendo:

- ✚ Passo 1: Foi realizada a dispersão do nanotubo de carbono (0 a 2 mg) em 30 mL de água;
- ✚ Passo 2: Então ocorreu a inserção de 5 mM de alaranjado de metila e 0,75 mM de nitrato férrico;
- ✚ Passo 3: Foi introduzido 0,105 mL de pirrol na solução que é agitada vigorosamente.
- ✚ Passo 4: Foram adicionadas ao béquer duas placas paralelas sendo aplicada a seguir uma densidade de corrente constante; dessa forma o campo elétrico gerado induziu uma migração de suportes (tanto o alaranjado de metila quanto os nanotubos de carbono) para o anodo e aconteceu a progressiva polimerização do pirrol na superfície dos nanotubos e em aproximadamente duas horas obteve-se a deposição dos compósitos na superfície do ânodo.
- ✚ Passo 5: Por último a amostra foi lavada várias vezes com uma solução de água e acetona e seca sob vácuo.

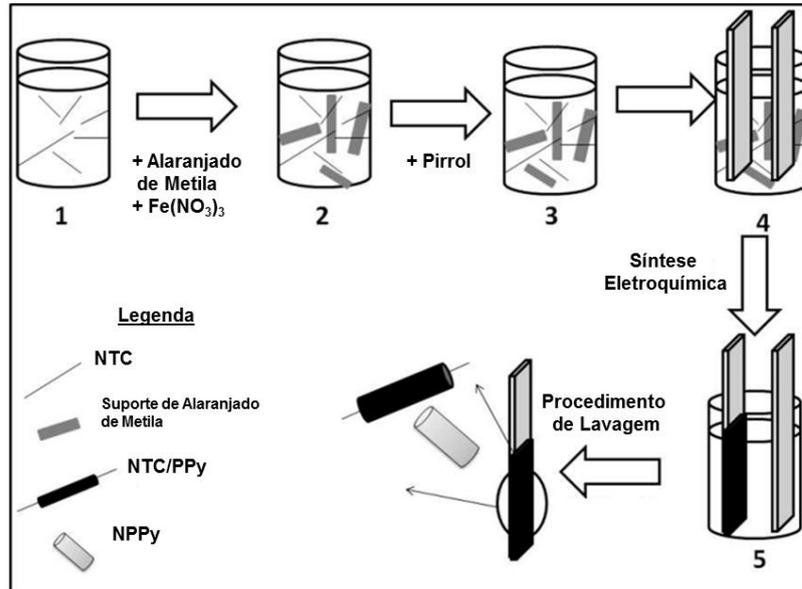


Figure 50 - Esquema representativo da síntese de nanotubos mistos [Fullerenes, *in press*]

3.2.3. Resultados e Discussão

Morfologia

Na caracterização morfológica das amostras sintetizadas foram realizados dois tipos de microscopia: a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As imagens obtidas por microscópio eletrônico de varredura mostraram que estruturas tubulares foram obtidas tanto na presença quanto na ausência de nanotubos de carbono em solução, como poder ser visto na Fig.51.

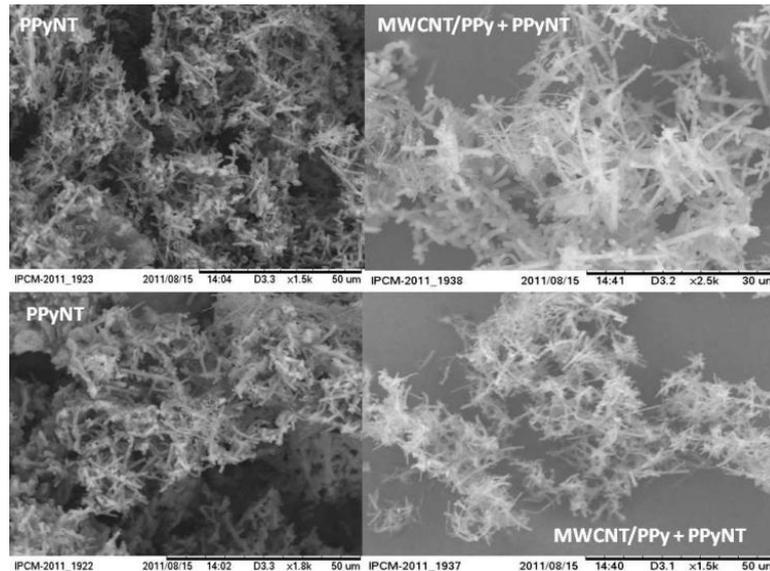


Figura 51 - MEV das amostras de NTPPy (lado esquerdo) e NTC/ Ppy + NTPPy (lado direito)

Do lado esquerdo da imagem podem ser visualizados os nanotubos de polipirrol obtidos por polimerização em suportes de alaranjado de metila, enquanto do lado direito temos nanotubos obtidos na segunda forma de síntese utilizando nanotubos de carbono, onde o polímero foi formado tanto na superfície do nanotubo de carbono quanto sobre os suportes macios de alaranjado de metila.

Ao realizar uma ampliação a partir da amostra sintetizada (Fig. 52) no microscópio eletrônico de transmissão foi possível visualizar maiores detalhes acerca da estrutura do tipo casca-núcleo do nanocompósito formado por polipirrol e nanotubo de carbono.

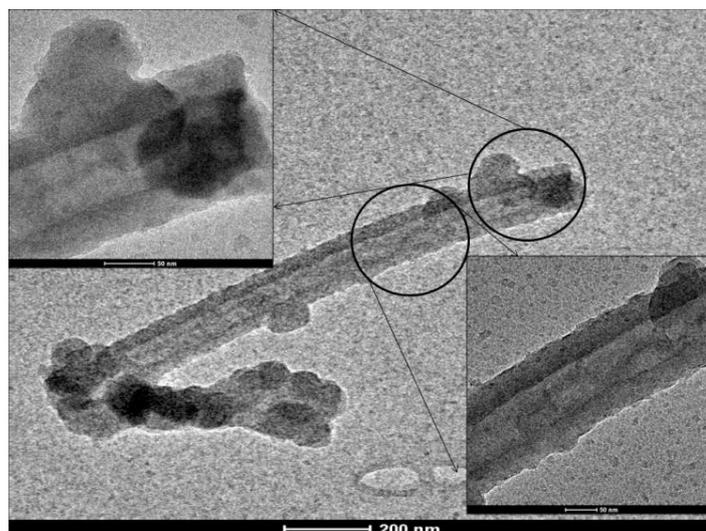


Figure 52 - MET do compósito casca/âmago de NTC/PPy e NTPPy

É possível verificar no detalhe da Fig. 52 que a nanoestrutura maior é formada por um recobrimento fino de polipirrol em torno do nanotubo de carbono. É interessante perceber que na mesma imagem pode ser observado um nanotubo de polipirrol formado pela polimerização com alaranjado de metila bem próximo ao nanotubo de carbono com polipirrol, comprovando assim que este material sintetizado possui os dois tipos de estruturas.

Desta forma, esse material possui dois tipos de nanotubos e a competição existente durante a formação dessas duas estruturas (sobre eletrodos metálicos na síntese eletroquímica) faz com que seja obtido um material com menor rugosidade mesmo utilizando um tempo maior de deposição. Com isso foi possível realizar a síntese de uma maior quantidade de material aumentando a produção dessa estrutura polimérica, que possui ampla aplicabilidade por possuir elevada área superficial bem como condutividade.

Análise de espectroscopia no infravermelho

A forte interação existente entre as duas formas de nanotubos sintetizadas foram evidenciadas a partir de análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Na Fig. 53 podemos ver os espectros de infravermelho dos diferentes sistemas: nanotubo de carbono puro (NTC), nanotubos de polipirrol ocios (NTPPy), e o composto formado por nanotubo de polipirrol e polipirrol com nanotubos de carbono (NTC/PPy + NTPPy).

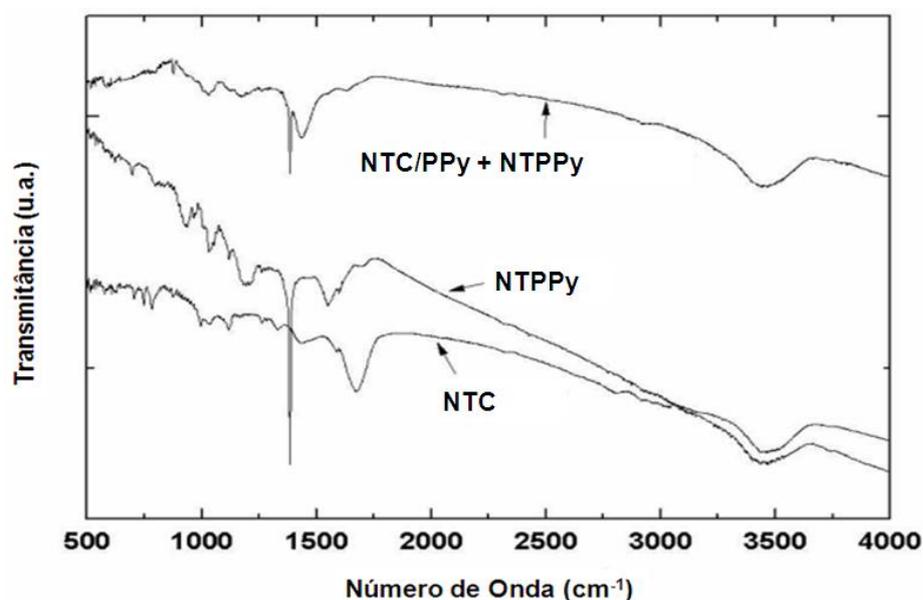


Figura 53 - Espectro de FTIR de NTPPy ocios, NTC e composto de NTC/PPy e NTPPy.

Os picos relevantes que caracterizam a conformação do material analisado podem ser vistos na Tab. 2; a dopagem induzida pelo nitrato pode ser vista a partir de um pico estreito e intenso em 1383 cm^{-1} para amostras que contém polipirrol em sua composição.

Pico (cm^{-1})	Amostra	Assinatura da banda
1383	NTC/PPy + NTPPy	Nível de dopagem do NO_3^-
797	NTPPy	Deformação no anel
1037	NTPPy	C-H em flexão plana
1030	NTC/PPy + NTPPy	
1198	NTPPy	Vibração do anel
1173	NTC/PPy + NTPPy	
1551	NTPPy	Alongamento C=C / C-C

Tabela 2 - Picos característicos e assinaturas das bandas das amostras de NTPPy e NTC/PPy + NTPPy

Adicionalmente, pode ser notado que os picos referentes à vibração no anel do polipirrol em 797 cm^{-1} e 1198 cm^{-1} estão levemente deslocados e reduzidos, o que evidencia a forte interação entre o nanotubo de carbono e o polipirrol, que afeta a conformação do filme polimérico que é depositado na superfície do nanotubo.

Esta forte interação entre os dois componentes do nanocompósito afeta também as características elétricas das amostras como é descrito a seguir.

Caracterização elétrica

Através de análise de impedância foi possível determinar que o processo de recobrimento dos nanotubos de carbono por polipirrol produziu um melhoramento das propriedades elétricas do material, proporcionando assim uma otimização no nível de condutividade. A inserção dos nanotubos de carbono na solução contendo pirrol tornou possível um aumento nos caminhos de condução de corrente, que pode ser notado na diminuição da impedância, medida em baixa frequência, na região de cargas livres.

Entre as amostras analisadas, a máxima condutividade foi verificada para as amostras contendo 1mg de NTC/30mL de solução aquosa. A partir de 1mg de NTC em solução foi

possível verificar uma aumento no impedimento da circulação de corrente, como pode ser visto na Fig. 54.

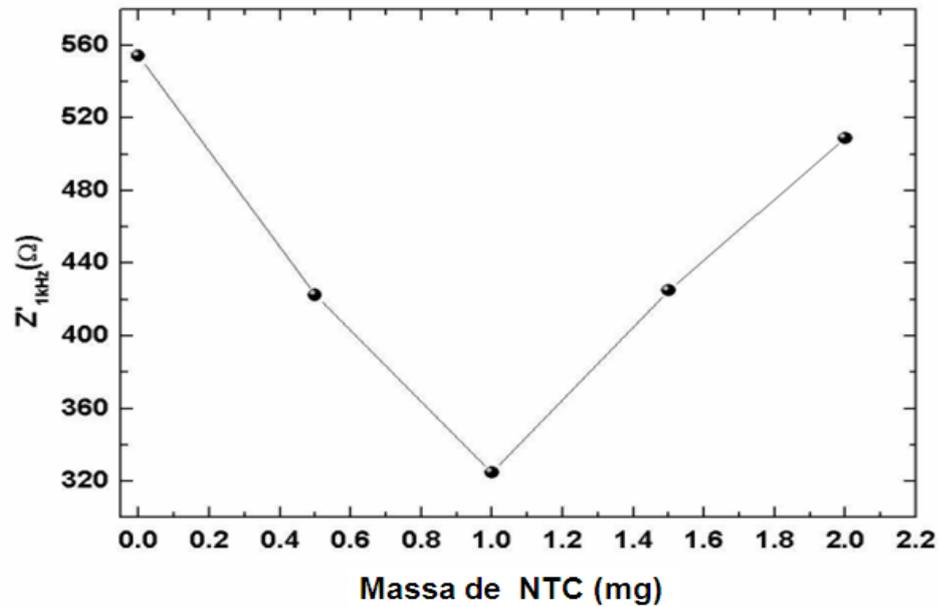


Figura 54 - Parte real da impedância (a 1kHz) da dispersão de compósito em solução aquosa contendo compósito de NTC/PPy e NTPPy com variação da quantidade de NTC.

Uma vez conhecida a quantidade otimizada de nanotubo de carbono em solução (1 mg) foram realizadas medidas de impedância visando comparar os níveis apresentados por três sistemas: nanotubos ocios de polipirrol puro, nanotubos de polipirrol com nanotubos de carbono recobertos por polipirrol e nanotubos de carbono puro, como pode ser visto na Fig. 55.

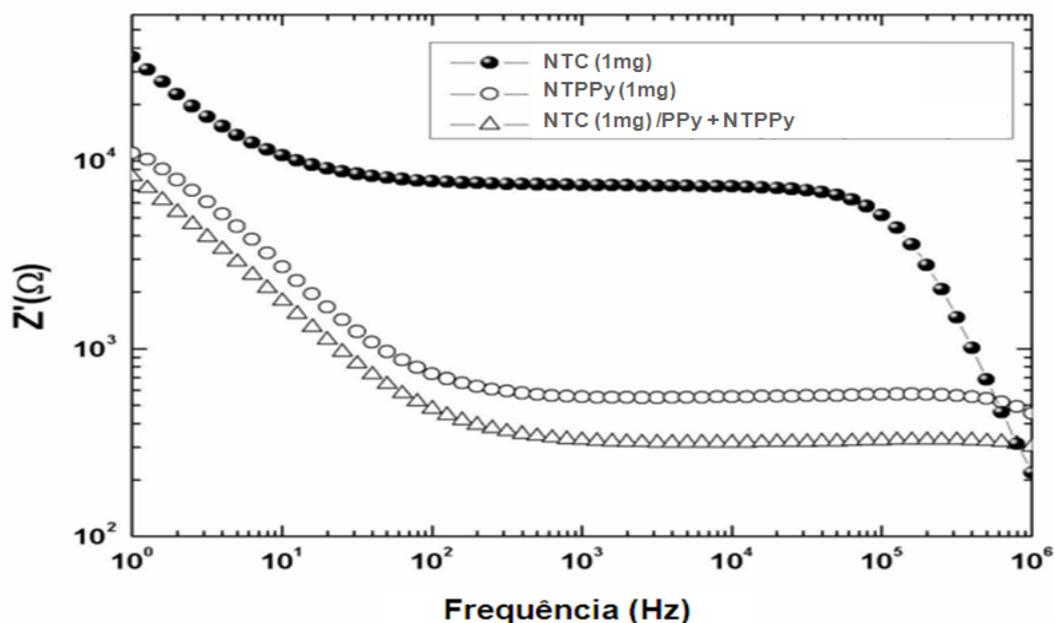


Figure 55 - Espectro da parte real da impedância da dispersão do composto de NTC/PPy (1mg) e NTPPy em solução aquosa

Pode ser observado no espectro de impedância (a baixas frequências) a influência da polarização do eletrodo ($f < 100$ Hz) e uma região ampla nas frequências intermediárias ($1 \text{ kHz} < f < 100 \text{ kHz}$) associada com as respostas das cargas livres. Enquanto isso, na região de altas frequências ($f > 100 \text{ kHz}$) há uma grande queda no valor de Z' , o que é uma assinatura típica de cargas ligadas.

Observando os valores da impedância na faixa da região das cargas livres (frequência intermediária) percebe-se que esse nível atinge o valor máximo para a dispersão contendo nanotubos de carbono e um valor mínimo para a resposta elétrica do sistema PPy/NTC e NTPPy, sendo bem abaixo do nível de impedância apresentado para a amostra de nanotubos de polipirrol.

Esse resultado demonstra que diferentemente do que seria esperado (uma resposta que correspondesse ao valor médio das respostas do NTC e NTPPy) obteve-se um nível de impedância mínimo apresentado pelo sistema misto NTPPy e PPy/NTC, o que evidencia uma forte interação sinérgica entre NTC/PPy e os nanotubos ociosos de polipirrol que proporciona essa diminuição no nível global de impedância.

Essa redução significativa na impedância do composto misto quando comparada com a impedância apresentada por cada componente ($Z_{\text{NTC/PPy} + \text{PPyNT}} < Z_{\text{NTC}}$ e $Z_{\text{NTC/PPy} + \text{PPyNT}} <$

Z_{PPYNT}) indica que o material sintetizado possui propriedades elétricas superiores às obtidas a partir da interação entre o NTC e o polipirrol.

Assim, podemos perceber que essa forte interação entre os componentes do compósito consegue afetar a propriedade elétrica do material, o que pode ser notado a partir da análise térmica dessas estruturas, como pode ser vista na próxima seção.

Caracterização térmica

A partir de análise térmica com um calorímetro de varredura diferencial (DSC), utilizando atmosfera inerte com o gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ e amostras de 1mg em cadinho de alumínio, foi possível determinar características importantes para o entendimento da interação presente no material sintetizado.

A partir da análise do pico endotérmico apresentado pela amostra analisada é possível verificar mudanças que ocorrem nas cadeias poliméricas, como descrito por Ashraf et al. (121). O termograma de uma amostra de polipirrol puro é caracterizado por um pico endotérmico de $84,5^\circ \text{C}$ que é atribuído às mudanças conformacionais nas cadeias de polipirrol. A análise térmica realizada neste trabalho pode ser visualizada no gráfico abaixo (Fig.56).

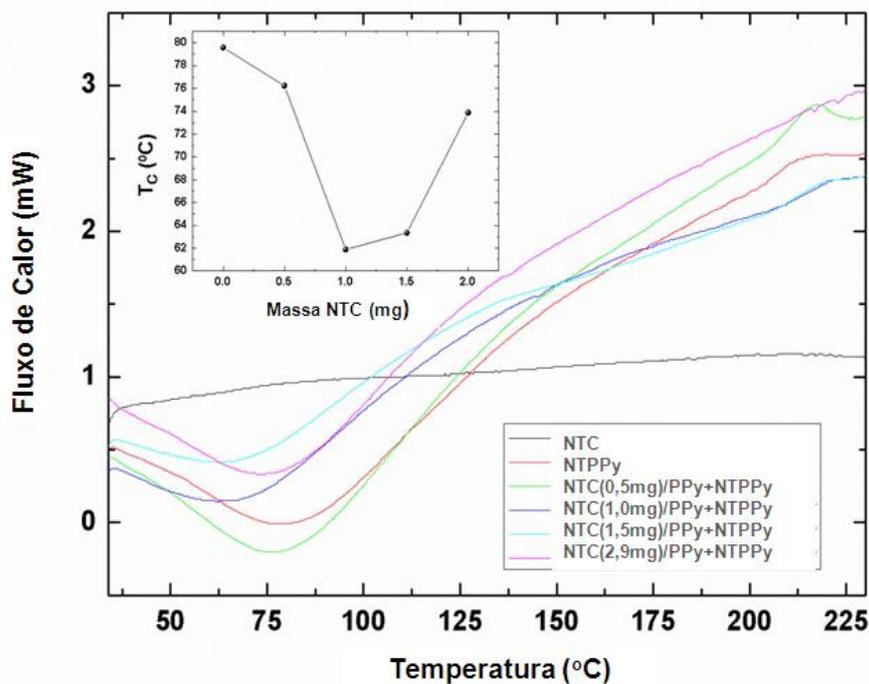


Figure 56 - Curvas de DSC dos compostos de NTC/PPy e NTPPy preparados com diferentes concentrações de NTC

A partir do gráfico pode ser visualizada a existência de um pico endotérmico largo em uma faixa de temperatura de 60°C a 80°C e o pico referente às mudanças conformacionais nas cadeias de polipirrol foi verificado para os nanotubos ocos de polipirrol em 79,6°C.

A introdução progressiva de NTC durante a síntese do nanocompósito induz a redução na temperatura crítica (T_c) alcançando um mínimo quando 1 mg de nanotubo de carbono é introduzido ao composto. O aumento na concentração de carbono presente no meio (acima de 1 mg) induz uma elevação na temperatura crítica, retornando progressivamente para o valor obtido na ausência de nanotubos de carbono (NTPPy). O comportamento da temperatura crítica como uma função da quantidade de NTC é mostrado no detalhe na Fig. 56.

Este resultado indica um aumento na interação das cadeias de polipirrol com os nanotubos de carbono até o limite em que as nanoestruturas presentes na amostra (nanotubos ocos de polipirrol e nanotubos de carbono recobertos com polipirrol) retornam a se separar durante a síntese, o que pode ser percebido pela elevação da temperatura crítica próxima ao nível exibido pelo nanotubo de polipirrol puro.

Um aspecto interessante a ser observado é que esse mínimo bem definido no termograma da amostra contendo 1 mg de NTC tem um perfil equivalente aquele obtido nos dados de espectroscopia de impedância elétrica.

Essa correlação entre as duas técnicas de análise utilizadas introduz a evidência no que diz respeito à maximização da interação de nanotubos de carbono com as cadeias de polipirrol, que é alcançada com uma concentração específica de 1 mg de NTC. É nessa concentração que temos o nível mínimo de impedância e a temperatura de degradação é deslocada ao máximo da apresentada pelos nanotubos de polipirrol puros, em uma indicação de que o material é afetado pela interação existente entre o polipirrol e nanotubos de carbono como já detectado pelos espectros de infravermelho.

Assim, nota-se que a forte interação entre as estruturas torna esses materiais possuidores de características elevadas, uma vez que a polimerização mútua nos dois diferentes tipos de suporte faz com que seja sintetizado um material com baixo nível de agregação, elevada condutividade e ainda permite a polimerização em maior quantidade pelo fato da polimerização poder ocorrer em um tempo médio de duas horas, diferentemente do que é obtido na síntese de nanotubos ocos puros de polipirrol onde há formação de grânulos em uma escala de dez minutos.

3.2.4. Conclusões

A síntese simultânea de estruturas casca-núcleo de NTC/PPy e nanotubos de polipirrol é diretamente dependente de um balanço delicado envolvendo a quantidade de nanotubos de carbono dispersos em solução, agindo como um suporte para a estrutura assim como o alaranjado de metila.

A interação existente no processo de polimerização que envolve conjuntamente o recobrimento de nanotubos de carbono por uma camada do polímero e a formação de nanotubos ocos de polipirrol em uma única síntese otimiza o nível de condutividade dos compósitos e reduz a temperatura crítica que caracteriza o processo conformacional das cadeias condutoras quando comparado com a formação de nanotubos de polipirrol na ausência do nanotubo de carbono. O espectro de infravermelho corrobora esse aspecto considerando o deslocamento no pico que caracteriza diferentes conformações da cadeia.

Com base nesses resultados podemos concluir que essa competição (entre a síntese dos nanotubos na superfície do suporte de alaranjado de metila ou na superfície dos nanotubos de carbono) representa um procedimento novo e interessante que proporciona características diferenciadas às estruturas sintetizadas, sendo possível produzir estruturas que apresentam incremento na condutividade, com menor quantidade de grãos e conseqüentemente menor rugosidade nos nanotubos, possibilitando assim, maior aplicabilidade como material ativo em dispositivos como supercapacitores.

3.3. Nanofibras de álcool polivinílico / dióxido de titânio produzidas por eletrofiação

3.3.1. Introdução

Materiais que apresentam grande absorvência na região do ultravioleta e transparência na região do visível são de importante usabilidade. Um desses tipos de materiais pode ser obtido a partir da incorporação de dióxido de titânio (TiO_2) em fibras de polivinil álcool (PVA). Porém para que essa estrutura seja obtida é necessário uma técnica que possibilite a síntese desse tipo de material.

Uma técnica que se apresenta favorável para esses propostos é a eletrofiação, um método simples e de baixo custo que promove a fabricação de uma grande quantidade de fibras ultrafinas. Utilizando esta propriedade muitas são as aplicações dadas aos materiais obtidos por essa técnica, como podem ser destacados: detectores de voláteis [122], novos biomateriais, materiais utilizados em medicina regenerativa, substituição de pele e em liberação controlada de fármacos [123, 124, 125].

Para que seja possível utilizar o material sintetizado nesses tipos de aplicações é preciso que a utilização de um material viscoso como um hidrogel [126], que pode ser natural ou sintético e que tenha também biocompatibilidade. Como exemplo, temos os hidrogéis PVA e quitosana. O primeiro destaca-se por ser um polímero hidrofílico semicristalino que apresenta elevada biocompatibilidade e biodegradabilidade, sendo de grande interesse para aplicações médicas. Além disso, o PVA na presença de outros componentes eleva as propriedades físico-químicas do material.

Assim, muitos são os trabalhos descrevem o uso de PVA para a preparação de nanofibras com quitosana [126], nanotubos de carbono multiparedes/quitosana [127], gelatina [124], poliuretano [128], celulose e fibras naturais [129] (aplicadas na área de materiais verdes) acetato de polivinila [125] e polihidroxibutirato [130], e também elementos como o cobre(II) [131].

Entre esses materiais usados na formação de nanocompósitos, a incorporação de nanopartículas de semicondutores nas nanofibras poliméricas introduz as vantagens de elevada área superficial com as propriedades intrínsecas do semicondutor além do fato de que o compósito PVA / TiO_2 faz com que sejam diminuídos os processos agregacionais do

semicondutor [132]. Em especial, os grupos hidroxila promovem inibição no processo de agregação do TiO_2 , produzindo boa dispersão de partículas na fibra produzida [133].

Quando aplicado como fotocatalisador, em processos oxidativos avançados (POA), a imobilização representa um importante passo para posterior separação do fotocatalisador do meio aquoso. Com esse fim, sistemas porosos de níquel/PVA têm sido descritos na literatura [134].

Em adição às aplicações anteriores descritas [135], um uso bastante comum para as nanopartículas de semicondutores (óxido de zinco/dióxido de titânio) é o de bloqueadores de radiação ultra-violeta, com potencial de aplicação em cosméticos usados como protetor solar, dados os efeitos nocivos da radiação ultravioleta sobre a pele humana. É sabido que a radiação solar compreende desde a região de raio-X até ondas de rádio. A radiação ultravioleta compreende basicamente três regiões: UVA, UVB, UVC.

A radiação UVC é praticamente absorvida pela camada de ozônio da estratosfera [136] enquanto que a radiação restante é distribuída como 1-5% de UVB e 95-99% de UVA. A radiação UVB, apesar de percentualmente baixa, é totalmente absorvida pelas camadas superiores da epiderme, promovendo riscos elevados para envelhecimento e câncer de pele.

O dióxido de titânio tem sido correntemente aplicado como protetor solar físico atuando na proteção da pele contra radiação UVB enquanto a radiação UVA é predominantemente absorvida pelo óxido de zinco [137].

Por outro lado, nanopartículas de titânio apresentam elevada reatividade gerando radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{O}_2^-$ que danificam potencialmente o DNA da pele [138]. Para contornar esse efeito colateral, compósitos eletrodepositados de PVA/ TiO_2 minimizam a interação do semicondutor com a pele e otimizam a absorção de luz na região do UV, o que é associado com boa transparência na região do visível. Com o objetivo de otimizar a concentração do dióxido de titânio distribuído nas fibras de PVA, nós analisamos neste trabalho a interação entre os componentes do compósito a partir da medida das propriedades elétricas, térmicas e estruturais das fibras mistas sintetizadas. A absorbância de luz é usada tanto na medida da eficiência da fibra como bloqueador de radiação solar (em especial na região do ultra-violeta) quanto na quantificação do processo de catálise induzido pelas nanofibras imersas em solução aquosa de rodamina B.

3.3.2. Preparação de amostras

Materiais

Os materiais utilizados neste trabalho foram dióxido de titânio e álcool polivinílico (hidrolisado) com pureza superior a 99%, adquiridos junto à Aldrich (EUA) e rodamina B que foi adquirida junto à VETEC (Brasil). O tamanho médio das partículas de TiO₂ é de 25nm com pureza de 99,7% e área superficial específica de 45-55 m²/g.

Procedimento Experimental

A síntese dos nanofios foi realizada a partir da utilização da técnica da eletrofição, que é baseada na aplicação de uma alta tensão entre a ponta de uma agulha e um alvo que se encontra aterrado.

A agulha é conectada a uma espécie de seringa que contém material polimérico a ser eletrofiado. Para que as fibras sejam formadas de forma eficiente é preciso que o hidrogel utilizado, no nosso caso, o PVA tenha uma concentração “ótima” que foi obtida a partir de experimentos anteriores como 80mg/mL em solução aquosa.

Esta seringa é mantida à pressão constante liberando um fluxo contínuo de solução da ordem de 166µL/min na ausência do campo elétrico. A aplicação de potencial na ponta da agulha faz com que as nanofibras comecem a se formar e depositem-se sobre o alvo que se encontra aterrado. O esquema da montagem experimental para deposição da fibra é mostrado na Fig. 57.

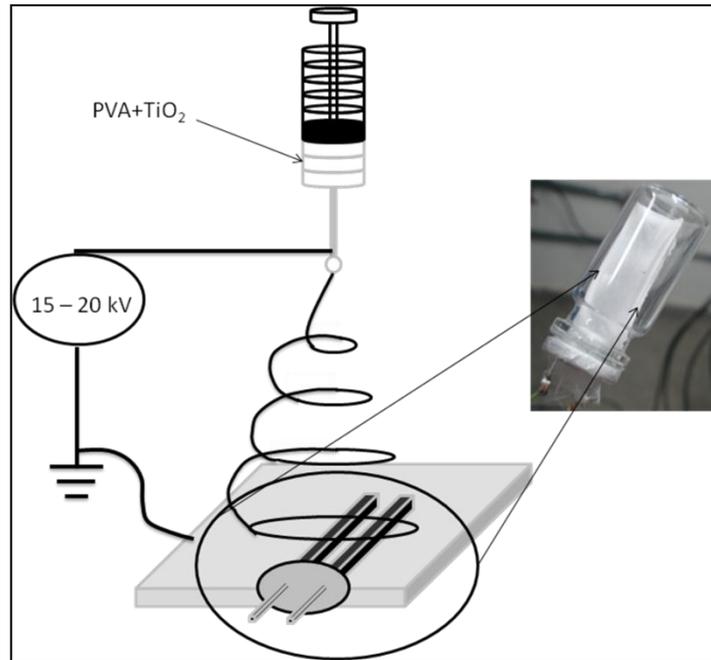


Figure 57 - Esquema de deposição de fibras sobre a superfície de eletrodos paralelos a partir da técnica de eletrofiação.

Para que os fios sejam depositados de forma que seja possível medir sua resposta elétrica posteriormente foram colocados na região aterrada dois eletrodos paralelos (agulhas metálicas), distantes em aproximadamente 10 mm, atuando como um porta amostras. A distância entre a agulha e esse alvo é de aproximadamente 8 cm e é aplicada uma diferença de potencial da ordem de 15 kV.

Dessa forma, sob as condições previstas e com o material em sua concentração adequada, ao ser aplicada a diferença de potencial, os microtubos são progressivamente depositados entre as agulhas. Essa área é progressivamente preenchida com uma rede de fios, estabelecendo contato elétrico entre os eletrodos e subsequente circulação de corrente a partir de excitação com um campo elétrico externo. Com um tempo de deposição de aproximadamente 11 minutos, é possível coletar material suficiente para as caracterizações físico-químicas a serem realizadas.

Foram realizadas caracterizações de impedância, espectro de UV-Vis, além de análise morfológica em microscópio eletrônico de varredura e medidas de espectroscopia no infravermelho.

Para realizar as análises de impedância foi utilizado o analisador de impedância Solartron 1260 conectado a uma interface dielétrica (Solartron 1260) na faixa de frequência de 1Hz a 1MHz (usando 10 pontos por década) com uma excitação AC de 1 V e nenhuma

polarização externa.

A caracterização dos filmes foi realizada a 25 °C e o porta-amostras foi configurado como um conjunto de duas agulhas metálicas mantidas a uma distância fixa uma da outra, sobre as quais foi efetivada a deposição de um filme fino formado pela deposição progressiva das fibras produzidas por eletrofiação.

As imagens foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi TM 1000 enquanto que os termogramas foram medidos a partir de um DSC Schimadzu DSC60 com taxa de aquecimento de 10 °C/min e temperatura entre 30 °C e 250 °C. As medidas foram realizadas sob fluxo constante de 50 mL/min de N₂ e massa das amostras da ordem de 1,5 mg.

O nível de interação entre componentes do material foi analisado com o uso de um FTIR Schimadzu modelo IR-Prestige 21 enquanto que as medidas de absorbância foram realizadas com o uso de um espectrofotômetro FEMTO modelo 800XI.

Os ensaios de fotodegradação foram realizados da mesma forma que na análise da ação fotocatalítica de nanocompósito Ppy/TiO₂, sendo realizada a iluminação de um béquer com a solução de rodamina B com fibras de TiO₂/ PVA a partir de uma lâmpada halógena de 60W disposta a 30 cm da amostra, como forma de minimizar o efeito do aquecimento da solução sobre o processo de fotodegradação do corante.

3.3.3. Resultados e Discussão

Primeiramente foi realizada a visualização das fibras contendo apenas PVA depositadas entre os eletrodos metálicos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) como indicado na Fig. 58.

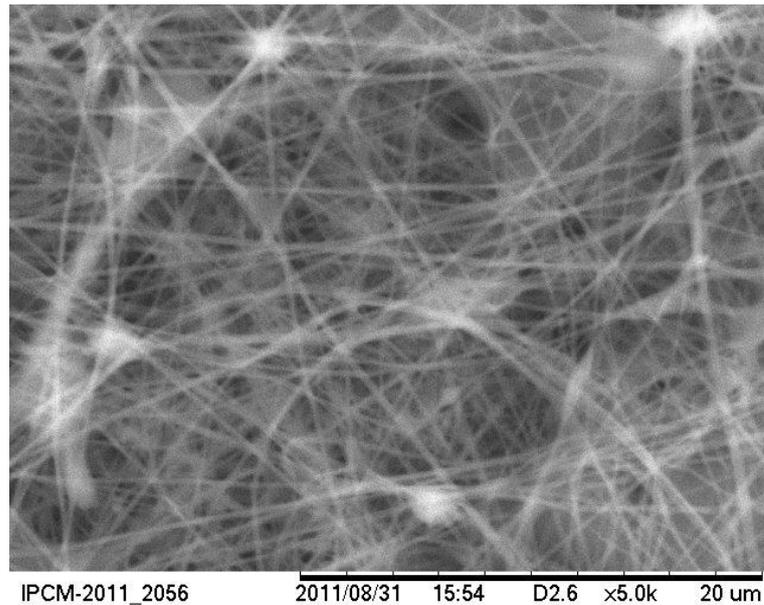


Figura 58 - MEV de fibras de PVA depositadas pela técnica de eletrofição

Ao ser introduzido em solução, o TiO_2 promove a dispersão das fibras mistas, onde podem ser verificados grânulos do semicondutor ao longo das fibras, como pode ser visto na Fig. 59. Nesta figura também é possível observar o aspecto visual do filme depositado sobre o porta-amostras que é mostrado na fotografia inserida no canto esquerdo.

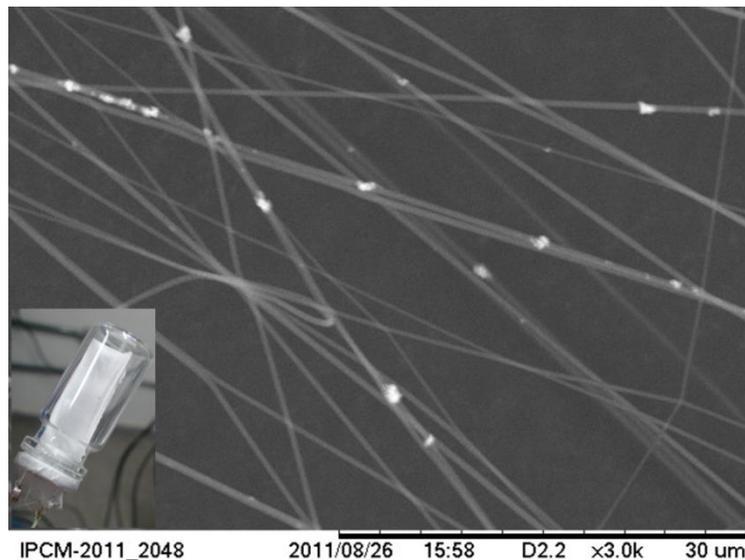


Figura 59 - MEV de composto de PVA/ TiO_2 depositado pela técnica de eletrofição

Com relação aos dados reportados na literatura referentes à análise térmica das amostras temos que o álcool polivinílico é caracterizado por duas temperaturas críticas

(temperatura de transição vítrea a 82°C e temperatura de fusão de 230°C) [139].

Das fibras sintetizadas neste trabalho foram obtidos termogramas, curvas de DSC, utilizando atmosfera inerte com o gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e amostras de 1mg em cadinho de alumínio.

Relativamente à resposta térmica do sistema, o poli(álcool vinílico) é caracterizado por duas temperaturas críticas (temperatura de transição vítrea a 82°C e temperatura de fusão de 230°C). Os termogramas das fibras sintetizadas (como mostra a Fig. 60) indicam temperatura de transição vítrea de $75,1^{\circ}\text{C}$ e temperatura de fusão de $223,7^{\circ}\text{C}$.

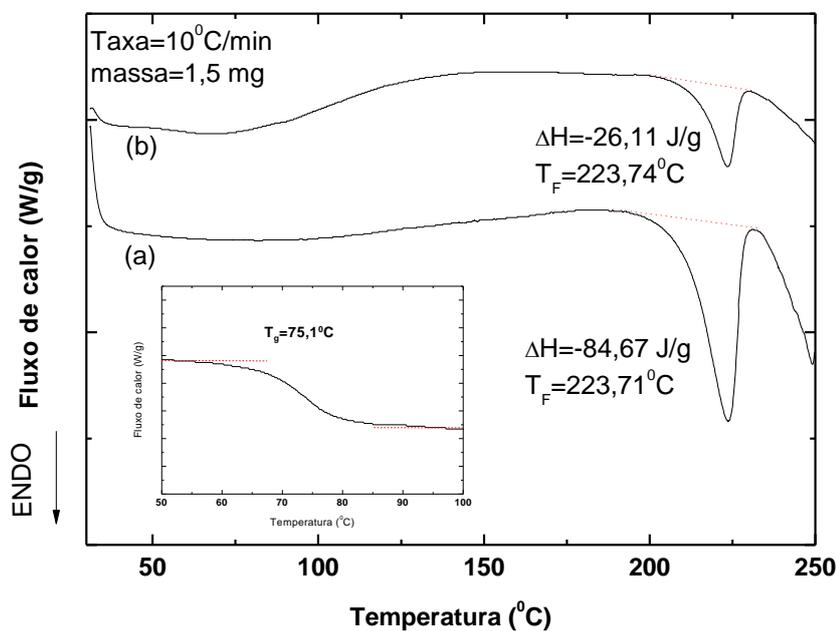


Figure 60 - Curvas de DSC das fibras puras de PVA (curva a) e compósito de PVA e TiO₂ (curva b).

Com a inclusão das nanopartículas de dióxido de titânio ocorre uma redução significativa na entalpia de fusão (que passa de $-84,67\text{ J/g}$ para $-26,11\text{ J/g}$) caracterizando uma provável modificação na cristalinidade da matriz de PVA.

Através de análises de impedância (buscando verificar a influência do TiO₂ sobre a resposta elétrica dos compósitos) nós podemos visualizar na Fig. 61 que a resposta elétrica do eletrodo aberto (antes da deposição das fibras) é caracterizado por um valor de impedância Z' extremamente elevado (da ordem de $10^{10}\ \Omega$) no regime de baixas frequências caracterizando a resposta elétrica do ar.

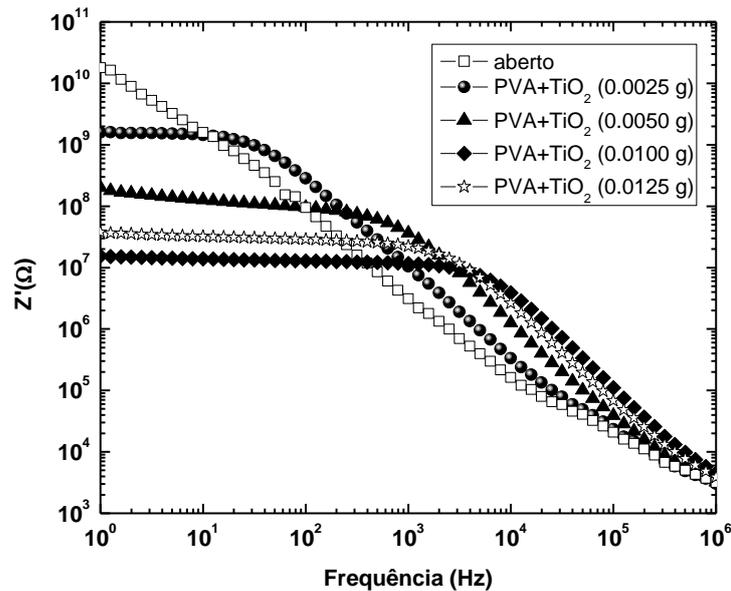


Figure 61 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO₂ como função da concentração de TiO₂

A impedância Z' da amostra diminui progressivamente a partir do momento em que são depositadas fibras de PVA com quantidade crescente de TiO₂, como pode ser visto na Fig. 61. É importante notar que a saturação do comportamento obtido (redução do Z' com a adição de TiO₂) é obtida com 0.01 g de TiO₂ em 10 mL de solução aquosa de PVA (fornecendo impedância da ordem de 10 M Ω a partir do que se dá a agregação dos grãos de TiO₂ induzindo conseqüente elevação no nível de impedância das fibras, o que coincide com o processo de deposição de agregados de TiO₂ separados das microfibras de PVA.

O mesmo acontece quando realizamos uma análise por faixa de frequência até 100 Hz e acima de 5000 Hz como pode ser visto nas figuras 62 e 63.

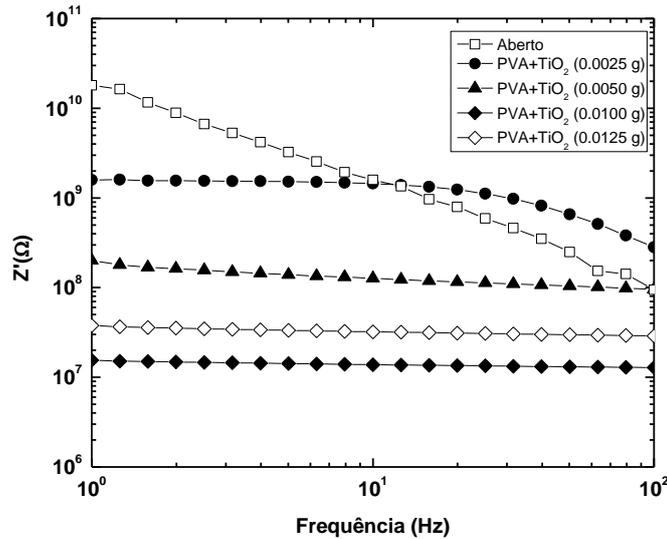


Figure 62 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO₂ como função da concentração de TiO₂. Frequência até 100 Hz.

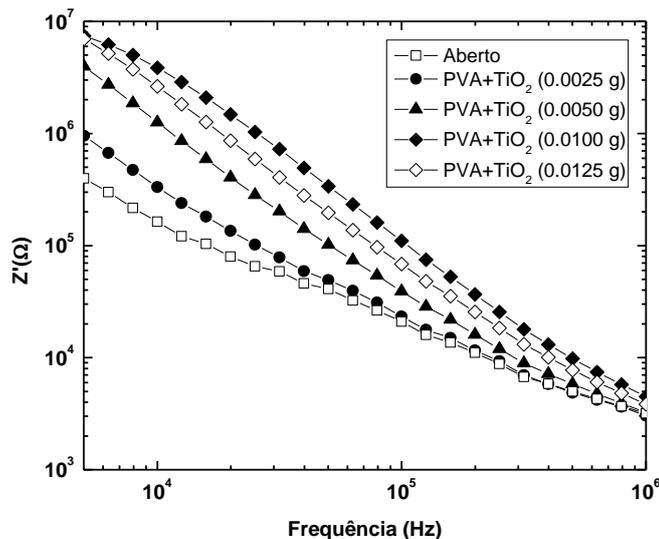


Figure 63 - Espectro da parte real da impedância de compósitos de PVA/TiO₂ como função da concentração de TiO₂. Frequência acima de 5000 Hz.

Para verificar a estrutura e o nível de interação das fibras preparadas por eletrofição foram analisados a partir dos espectros de FTIR. Como mostra a Fig. 64, a assinatura do PVA (curva (a)) é caracterizado pelas bandas 3200-3570 cm^{-1} referentes às bandas de hidrogênio ligados, vibrações de estiramento do grupo C-H na região 2850-3000 cm^{-1} e bandas C-O em 1093 cm^{-1} e 1143 cm^{-1} [133].

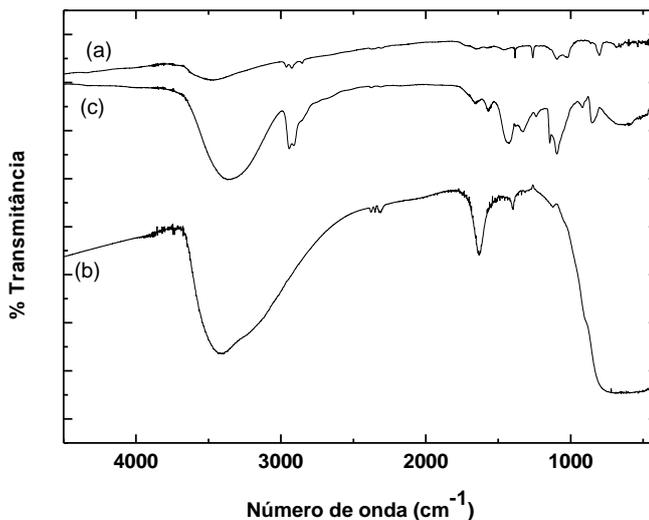


Figure 64 - FTIR das fibras de PVA (curva a), TiO₂ (curva b) e PVA/ TiO₂ (curva c)

A resposta do TiO₂ é caracterizada por uma banda larga na faixa de 800-450cm⁻¹ relativa as vibrações de estiramento do Ti-O, como mostra a curva (b) da Fig. 64. No caso do compósito PVA-TiO₂ é possível verificar a superposição dos picos de PVA e TiO₂, em uma indicação de que ocorre interação entre os elementos no compósito sintetizado.

Outro importante aspecto a ser considerado é a resposta das fibras à radiação incidente (regiões do ultravioleta e visível). O espectro de absorção no UV-vis para amostras com a presença/ausência de TiO₂ é mostrado na Fig. 65.

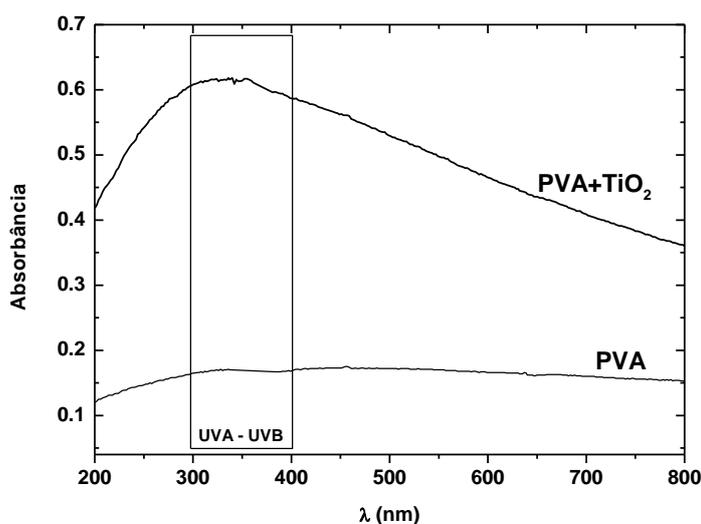


Figura 65 - Espectro de absorbância das fibras de PVA e PVA/ TiO₂

Podemos notar que a presença de nanopartículas de TiO_2 no nanocompósito promove considerável elevação no nível de absorção na região do UVA e UVB, em uma indicação de que as fibras de PVA/ TiO_2 atuam como potenciais candidatos para aplicações em proteção solar (atuando como adesivo inteligente) contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta. Adicionalmente à elevada absorção de luz na região do ultra-violeta, outra importante propriedade observada para os compósitos PVA/ TiO_2 foi a ação fotocatalítica junto ao corante orgânico rodamina B.

Na Fig. 65 é esboçada em uma mesma curva a absorbância do pico característico da rodamina B (medida em 547 nm) como função do tempo de incidência de luz.

A redução dessa grandeza funciona como importante parâmetro na medida da fotodegradação do corante orgânico, exposto a uma radiação luminosa e na presença do fotocatalisador (compósito polimérico).

Como podemos perceber na Fig. 66, o aumento na quantidade de fibras a uma concentração fixa de TiO_2 aumenta a eficiência de degradação da rodamina B pela ação continuada de incidência de luz sobre o reator, comprovando que as nanopartículas de TiO_2 dispersas na matriz polimérica promovem a formação de radicais reativos que promovem a fotodegradação da rodamina B e consequente fotoembranquecimento como detectado pelas curvas de absorbância de luz.

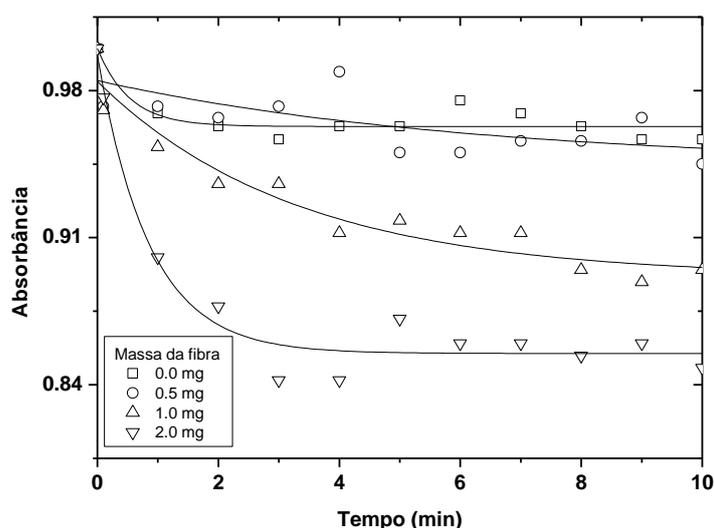


Figura 66 - Cinética de fotodegradação da rodamina B como função da quantidade de fibras dispersas em solução aquosa

Dessa forma, temos que as fibras de PVA/ TiO_2 produzidas pela técnica de eletrofiação

apresentam a característica de preservar as propriedades térmicas do PVA, hidrogel que possibilita a formação das fibras, e ainda introduzem as vantagens do TiO_2 ao apresentar forte absorção de radiação nas regiões UVA e UVB e geração de radicais aplicáveis em processos de fotodegradação de corantes orgânicos.

Através do uso de espectroscopia de impedância foi possível estabelecer a concentração ótima de semicondutor que promove a dispersão mais adequada das partículas na matriz polimérica, promovendo conseqüentemente elevada absorção de luz na região do UV e potencial aplicação como protótipo fotocatalisador.

3.3.4. Conclusões

Através da técnica de eletrofiação foi possível sintetizar estruturas teciduais formadas por polímero polivinil álcool e semicondutor TiO_2 ; essas matérias foram utilizados de forma estratégica devido a características intrínsecas como a excelente biocompatibilidade e estabilidade do PVA e a propriedade de proteção de radiação ultravioleta apresentada pelo dióxido de titânio.

Foi possível comprovar que esta última característica de proteção dos raios UV permaneceu nas estruturas teciduais através da análise da absorbância na região do ultravioleta, que se mostrou bem maior que a apresentada pela estrutura formada apenas pelo polímero sem a presença do semicondutor.

Dessa forma, muitas são as aplicabilidades que podem ser alcançadas a partir dessas estruturas teciduais obtidas, abrindo a possibilidade de aplicação desta técnica de baixo custo tanto na produção de curativos inteligentes quanto na eliminação de contaminantes pelo uso de processos oxidativos avançados na degradação de corantes como foi verificado pela degradação da rodamina B.

4. Conclusões e perspectivas

A principal temática apresentada neste trabalho diz respeito à síntese de sistemas mistos formando nanocompósitos com especial ênfase no estudo da interação de seus componentes e o efeito desse processo na aplicabilidade desses novos materiais.

Nesse processo, a síntese passa a desempenhar papel fundamental na determinação do grau de interação entre os dois componentes. Como foi possível perceber na síntese de nanocompósito polipirrol/dióxido de titânio, a interação foi maximizada quando as partes que constituem o sistema contribuem com o processo de polimerização, como verificado na inclusão do dióxido de titânio que passa a atuar como agente fotoiniciador.

A forte interação polímero/semicondutor permitiu a redução no bandgap do nanocomposito, o que faz com que se tenha o aproveitamento de fótons com menor energia, permitindo a fotocatalise com luz na região do visível, o que não seria possível se utilizássemos apenas dióxido de titânio como agente fotocatalisador, uma vez que seu bandgap é da ordem de 3,2eV.

Com a redução no bandgap do nanocomposito foi possível fazer uso da luz do sol no processo de purificação de águas contaminadas ao invés do uso de câmara de câmaras de ultra-violeta, o que representa uma iniciativa que visa, além de aumentar a eficiência da degradação do corante, promover o uso de recursos naturais que dispomos em abundância como a luz solar.

Outro fator determinante na definição da resposta do material como sensor ou fotocatalisador foi o nível de agregação do semicondutor no sistema, no sentido de se ter maior agregação associada com o desempenho do nanocompósito.

Enquanto isso, a interação com outros materiais como nanotubos de carbono permitiu o controle da rugosidade nas nanoestruturas sintetizadas e aumento na capacidade de armazenamento de energia como observado, e no caso das fibras formadas por PVA e TiO₂ tornou possível a aplicação em sistemas promissores do tipo tecido inteligente, com uso em curativos aplicados em liberação controlada de fármacos.

Por outro lado, com a mínima interação entre os componentes também é possível realizar aplicações como sensor de umidade, a partir do controle no nível de recobrimento das nanoparticular de TiO₂.

Como perspectivas para esse trabalho temos a aplicação dos nanocompósitos mistos em sensores de voláteis como amônia, metanol e ácido acético, devido ao melhoramento nos níveis de condutividade do material e da elevação da área superficial com a síntese de nanofios de material orgânico menos porosos.

Com relação a este ultimo volátil, a detecção do ácido acético em vinhos como os produzidos na região do Vale do São Francisco é de extrema importância, uma vez que, quando há a degradação dos açúcares residuais do vinho, é produzido ácido acético decorrente do desenvolvimento de bactérias.

Além disso, objetivamos também, a utilização dos nanocompositos constituídos por polipirrol/ nanotubos de carbono aplicados como supercapacitores, no desenvolvimento de baterias à base de sal de lítio com menor área e capacidade de armazenamento de energia consideravelmente superior aos patamares verificados atualmente na literatura.

5. Referências

- [1] WALLACE, G.G., SPINKS, G. M., TEASDALE, P. R. Conductive Electroactive Polymers. Technomic Publishing Company., 1997, 10-16.
- [2] XAVIER., M.G Eletrossíntese de nanoestruturas de polianilina. Universidade Federal de São Carlos, 2010, 11-15.
- [3] FAEZ, R., et al. Polímeros Condutores. Química nova na escola, 2000,13-18.
- [4] FILHO, R.R.C. Polímeros condutores: Descobertas e aplicações. Química nova na escola, 2000,11-14.
- [5] LI, L., YANG, X. Polypyrrole nanofibers synthesized via reactive template approach and their NH₃ gas sensitivity. Synthetic Metals, 2010, 1365-1367.
- [6] DE PAULA, G.F. Desenvolvimento de filmes nanoestruturados de polímeros condutores aplicados sensores gustativos para avaliação de cafés. Universidade Federal de São Carlos, 2005, 3-10.
- [7] PAN, L. et al Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage. International Journal of Molecular Sciences, 2010, 2636-2650.
- [8] BORATO, C.E. Desenvolvimento de sensores poliméricos para detecção de metais pesados e avaliação da qualidade da água. Universidade de São Paulo, 2007, 4-8.
- [9] CASTAGNO, K.R.L. Eletropolimerização de polímeros sobre a liga de alumínio 1100. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007, 6-13.
- [10] LI, Y., LI, G., PENG, H., CHEN, K. Facile synthesis of electroactive polypyrrole–chitosan composite nanospheres with controllable diameters. SCI, 2010, 647-651.
- [11] NETO, J.F. Estudo de propriedades elétricas e características físico-químicas do polipirrol obtido por síntese fotoquímica. Universidade Estadual de Campinas, 2002, 9-27.
- [12] ODIAN, G. Principles of Polymerization. Nova York John Wiley and Sons, 1991,1-36.
- [13] RAM, M.K.A., FARACI, M. P., NICOLINI, C. Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole. Polymer, 2000, 7499-7509.
- [14] DA SILVA, E.A. Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol. Universidade de São Paulo, 2009, 1-9.

- [15] YALÇYNKAIA, S. et al. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole /chitosan composite on platinum electrode: its electrochemical and thermal behaviors. *Carbohydrate polymers*, 2010, 908-913.
- [16] SU, P.- G., HUANG, L.- N. Humidity sensors based on TiO₂ nanoparticles/polypyrrole composite thin films. *Sensors and actuators B*, 2007, 501-507.
- [17] CAMPOS, J.S.C., NETO, J.F PPY – Polímero semiconductor sintetizado fotoquimicamente. *CONAMET SIMPOSIO MATERIA*, 2002, 1-3.
- [18] SALAGER, J.L. Surfactants Typs and uses. *Venezuela : FRP*, 2002, 17-40.
- [19] TSHILUMBU, N.N. The effect of type and concentration of surfactant on stability and rheological properties of explosive emulsions. *Cape Peninsula University of Technology*, 2009, 19-25.
- [20] MOULIK, S.P., RAKSHIT, A.K. Physicochemistry and applications of microemulsions. *J. Surface Sci. Technol.*, 2006, 159-186.
- [21] DAÍ, T., YAN, X., LU, Y. Controlled growth of polypyrrole nanotubule/wire in the presence of a cationic surfactant. *Nanotechnology*, 2006, 3028-3034.
- [22] YOGESWARAN, U., CHEN, S.M. A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material. *Sensors*, 2008, 290-313.
- [23] GOEL, S., MAZUMDAR, N.A., GUPTA, A. Synthesis and characterization of polypyrrole nanofibers with different dopants. *Polymers advanced technologies*, 2010, 205-210.
- [24] YUN-ZE, L. et al. Current-voltage characteristics of individual conducting polymer nanotubes and nanowires. *Chinese physics B*, 2009, 2514- 2522.
- [25] THAPA, P.S., et al. Directional growth of metallic and polymeric nanowires. *Nanotechnology*, 2009, 1-10.
- [26] BERDICHEVSKY, Y.L., LO, Y. Polypyrrole Nanowire Actuators. *Advanced Materials*, 2006, 122-125.
- [27] GACITUA, W. E., BALLERINE, A., ZHANG, J. Polymer Nanocomposite: synthetic and natural fillers. *Maderas Ciencia y tecnología* , 2005, 159-178.
- [28] MAVINAKULI, P., et al. Polypyrrole/Silicon Carbide Nanocomposites with Tunable Electrical Conductivity. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 3874-3882.
- [29] LAGASHETTY, A., VENKATARAMAN, A Polymer Nanocomposites. *Resonance*, 2005, 49-60.

- [30] CHEN, X., MAO, S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 2007, 2909- 2918.
- [31] VARNER, K. State of the Science Literature Review: Nano Titanium Dioxide Environmental Matters. United States Environmental Protection Agency Washington, DC, 2010, 1-16.
- [32] DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 2003, 57-68.
- [33] BANERJEE, S., et al. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, 2006, 1378-1383.
- [34] TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. *Processos Oxidativos Avançados*. UNICAMP: Campinas, 2004, 14-33.
- [35] ANDELMAN, D., SHIKLER, R., KORZHOV, M. Dreaming in plastic. *Physics World*, 2008, 29-33.
- [36] HOFFMANN, M.R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 1995, 69-96.
- [37] IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 56-58.
- [38] KHARE, R., BOSE, S. Carbon Nanotube Based Composites- A Review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2005, 31-46.
- [39] LU, W., DAI, L. Carbon Nanotube . 2008, 563-584.
- [40] ONG, Y.T. et al. A review on carbon nanotubes in an environmental protection and green engineering perspective. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2010, 227-242.
- [41] SRIVASTAVA, D. , et al. Nanomechanics of carbon nanotubes and composites. *Appl Mech Rev*, 2003, 215-229.
- [42] SWAN, H. Carbon Nanotube Manufacturing on a Commercial Scale - Ready for Mass-Markets. *The European Coatings Journal*, 2004, 1-6.
- [43] BELL, M.S., et al. Factors determining properties of multi-walled carbon nanotubes/fibres deposited by PECVD. *Journal of physics D: applied physics*, 2007, 2285-2292.
- [44] MI, H. et al. Synthesis, characterization and electrochemical behavior of polypyrrole/carbon nanotube composites using organometallic-functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 2010, 2284-2288.

- [45] BOYEA, J.M. et al. Carbon Nanotube-Based Supercapacitors: Technologies and Markets. *Nanotechnology law & Business* , 2007, 585-593.
- [46] HYEOK AN, K., et al. High-Capacitance Supercapacitor Using a Nanocomposite Electrode of Single-Walled Carbon Nanotube and Polypyrrole. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 1058-1062.
- [47] NOGUEIRA R.F.P., JARDIM, W.F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Química Nova*, 1998, 69-72.
- [48] SOARES, E.T., LANSARIN, M.A., MORO, C.C. A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2007, 29-36.
- [49] KASNAVIA, T.,VU,D., SABATINI, D.A. Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. *Ground Water*, 1999, 376-381.
- [50] FOLLI, A., et al Rhodamine B Discolouration on TiO₂ in the Cement Environment: A Look at Fundamental Aspects of the Self-cleaning Effect in Concretes. *J. Adv. Oxid. Technol.* , 2009, 126-133.
- [51] SURI, K., et al. Gas and humidity sensor based on iron oxide-polypyrrole nanocomposites. *Sensors and actuators B*, 2002, 277-282.
- [52] SU, P.- G., WANG, C.- P. Flexible humidity sensor based on TiO₂ nanoparticles-polypyrrole-poly-[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride composite materials. *Sensors and actuators B*, 2008, 538-543.
- [53] JAIN, M.K. et al. Effect of Li⁺doping on ZrO₂-TiO₂ humidity sensor. *Sensors and actuators B: Chemical*, 1999, 180-185.
- [54] LIU, K. et al. Humidity sensitive properties of an anionic conjugated polyelectrolyte. *Sensors and Actuators B*, 2008, 24-29.
- [55] WU, R.-J., et al. Composite of TiO₂ nanowires and Nafion as humidity sensor material. *Sensors and Actuators B*, 2006, 198-204.
- [56] ADHIKARI, B., MAJUMDAR, S. Polymers in sensor applications. *Progress in polymer science* , 2004, 725-730.
- [57] SU, P.- G., WANG, C.- S. Novel flexible resistive-type humidity sensor. *Sensors and actuators B*, 2007, 1071-1076.
- [58] SAXENA, S.K. POLYVINYL ALCOHOL (PVA). *Chemical and Technical Assessment - 61st JECFA* , 2004, 1-3.

- [59] LUGÃO, A.B. Obtenção e caracterização de hidrogéis à base de polivinil álcool de diferentes propriedades. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, 7544-7551.
- [60] THOMANN, Y., et al. Tailoring of poly(vinyl alcohol) cryogels properties by salts addition. *Express Polymer Letters*, 2009, Vol. 3, 320-331.
- [61] DEDAVID, et el. Microscopia eletrônica de varredura. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul , 2007, 9-27.
- [62] VOUTOU, B., STEFANAKI, E.- C. Electron Microscopy: The Basics. Physics of Advanced Materials Winter School, 2008, 1-11.
- [63] DUNLAP, M., ADASKAVEG, J.E. Introduction to the Scanning Electron Microscope. Facility for advanced instrumentation U.C. Davis, 1997, 1-19.
- [64] STADLANDER, C. T. K.-H. Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*, 2007, 122-131.
- [65] BENIAC, D. et al. An introduction to electron microscopy. FEI company, 2010, 3-27.
- [66] COSTER, H.G.L., et al. Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures. 1996, 79-98.
- [67] DE SOUZA, P.H.O. Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoolvinílico/Polianilina. Universidade Federal de Itajubá , 2004, 14-19.
- [68] MACDONALD, J.R., BARSOUKOV, E.B. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition. John Wiley & Sons Wiley interscience, 2005, 27-128.
- [69] CHINAGLIA, D.L. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2008, 1-9.
- [70] MACDONALD, J.R. Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 20, 1992, 289-305.
- [71] ALBUQUERQUE, C.A. de. Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de sistemas nanoscópicos bioativos. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2008, 100-124.
- [72] ROCHA, F.R.P., TEIXEIRA, L.S.G.X. ESTRATÉGIAS PARA AUMENTO DE SENSIBILIDADE EM ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS. *Química Nova*, 2004, 807-812.
- [73] LEAL, K. Espectroscopia. Universidade Federal Fluminense, 1-28.

- [74] SOUZA, S.R.S. UV-VIS Spectroscopy - Chemical Analysis. Agilent Technologies, 2009, 1-9.
- [75] FREITAS, S.K.B. Uma Metodologia para Screening Analysis de Sucos Cítricos Utilizando um Analisador Automático em Fluxo-Batelada, Espectrometria UV-VIS e Técnicas Quimiométricas. UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2006, 5-9.
- [76] RAWLINSON, C. et al. Differential Scanning Calorimetry. EYP, 2006, 1-41.
- [77] SHIMADZU. Differential Scanning Calorimetry (DSC), 1-4.
- [78] SHIMADZU CORPORATION. Introduction to Thermal Analysis. SHIMADZU. Japan, 1-29.
- [79] HSU, C.- P. S. Infrared Spectroscopy. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, 247-277.
- [80] THERMO. USA : Thermo Nicolet Corporation. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, 1-8.
- [81] SHIMADZU. Fourier Transform Infrared Spectrometry: Theory and principles. Shimadzu Asia Pacific Customer Support Centre , 1-58.
- [82] FRENOT, A., CHRONAKIS, I.S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning .Current opinion in Colloid and interface science, 2003, 64-75.
- [83] PORTELA, P.M.D. Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. Universidade do Minho , 2010, 7-38.
- [84] LYONS, J.M. Melt-electrospinning of Thermoplastic Polymers: An Experimental and Theoretical Analysis. Faculty of Drexel University , 2004, 10-30.
- [85] ALVES, A.K., et al. Caracterização de nanofibras de zircônia obtidas por electrospinning. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2006, 1414-1422.
- [86] GRAFE, T.H., GRAHAN, K.M. Nanofiber Webs from electrospinning. Nonwovens in Filtration - Fifth International Conference, 2003, 1-5.
- [87] GUERRINI, et el. Eletrofiação do Poli(álcool vinílico) via solução aquosa. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2006, 286-293.
- [88] ZHANG, C., et al. Synthesis and characterization of polypyrrole/TiO₂ composite by in situ polymerization method. Synthetic Metals, 2010, 1699-1703.
- [89] MAHADEVA, S.K., et al. Flexible humidity and temperature sensor based on cellulose-polypyrrole nanocomposite. Sensors and Actuators A: Physical, 2011, 194-199.

- [90] WANG, D., et al. Sunlight photocatalytic activity of polypyrrole–TiO₂ nanocomposites prepared by ‘in situ’ method. *Catalysis Communications*, 2008, 1162-1166 .
- [91] PRAMAURO, et al. Photocatalytic degradation of naphthalene in aqueous TiO₂ dispersions: effect of nonionic surfactants. *Chemospher*, Vol. 36, 1523-1542.
- [92] CHOWDHURY, D., et al. Photocatalytic Polypyrrole-TiO₂ -Nanoparticles Composite Thin Film Generated at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 2005, Vol. 21, 4123-4128.
- [93] TAI, H.L. Self-assembly of TiO₂/polypyrrole nanocomposite ultrathin films and application for an NH₃ gas sensor. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2007, 539-551.
- [94] TAI, H.L. Fabrication and gas sensitivity study of polypyrrole/titanium oxide composite thin films. *Inorg. Mater*, 2007, Vol. 22, 524-528.
- [95] SU, P.- G., CHANG, Y.- C. Low-humidity sensor based on a quartz-crystal microbalance coated with polypyrrole/Ag/TiO₂ nanoparticles composite thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 915-920.
- [96] LUO, Q., et al. Photocatalytic activity of polypyrrole/TiO₂ nanocomposites under visible and UV light. *Journal of Materials Science*, 2011, 1646-1654.
- [97] JANG, J., YOON, H. Facile fabrication of polypyrrole nanotubes using reverse microemulsion polymerization. *Chemical Communications*, 2003, 720-721.
- [98] WU, A. et al. Chemical Synthesis of Highly Conducting Polypyrrole Nanofiber Film. *Macromolecules* , 2005, Vol. 38, 7873-7875.
- [99] YANG, X., et al. Electrochemical synthesis of functional polypyrrole nanotubes via a self-assembly process. *Polymer*, 2007, Vol. 48, 4021-4027.
- [100] OUYANG, M., et al. Fabrication of polypyrrole/TiO₂ nanocomposite via electrochemical process and its photoconductivity. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, Vol. 19, 1572-1577.
- [101] ZHANG, X., et al. Controllable Synthesis of Conducting Polypyrrole Nanostructures. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, Vol. 110, 1158-1165.
- [102] LU, X., et al. Surfactant directed synthesis of polypyrrole/TiO₂ coaxial nanocables with a controllable sheath size. *Nanotechnology*, 2007, Vol. 18, 1-5.
- [103] XIAOMIAO, F. Synthesis of Ag/Polypyrrole Core-Shell Nanospheres by a Seeding Method. *Chinese Journal of Chemistry*, 2010, Vol. 28, 1359-1362.

- [104] LU, X., et al. Preparation and Characterization of Polypyrrole/TiO₂ Coaxial Nanocables. *Macromolecular Rapid Communications*, 2006, Vol. 27, 430-434.
- [105] LI, Q., et al. Synthesis and electrochemical performance of multi-walled carbon nanotube/polyaniline/MnO₂ ternary coaxial nanostructures for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2011, Vol. 196, 565-572.
- [106] LIN, Y.- W., WU, T. - W. Synthesis and characterization of water-soluble polypyrrole/multi-walled carbon nanotube composites. *Society of Chemical Industry*, 2010, Vol. 60, 382-388.
- [107] CHEN, J.H., et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films over each of well-aligned carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 2002, Vol. 125, 289-294.
- [108] GOFF, A.L., et al. Characterization of multi-walled carbon nanotube electrodes functionalized by electropolymerized tris(pyrrole-ether bipyridine) ruthenium (II). *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, 3633-3640.
- [109] ZHANG, B., et al. A Facile Synthesis of Polypyrrole/Carbon Nanotube Composites with Ultrathin, Uniform and Thickness-Tunable Polypyrrole Shells. *Nanoscale Research Letters*, 2011, Vol. 6, 1-9.
- [110] MANGU, R., et al. MWCNT-polymer composites as highly sensitive and selective room temperature gas sensors. *Nanotechnology*, 2011, Vol. 22, 1-11.
- [111] DE OLIVEIRA, H.P., DE MELO, C.P. Low-temperature electrical anisotropy of self-assembled organic films. *Physical Review B*, 2002, 1-4.
- [112] BHATIA, R., et al. Preparation and characterization of multiwall carbon nanotube/polypyrrole coaxial fibrils. *Physica B*, 2011, Vol. 406, 1727-1732.
- [113] WU, T.- M., et al. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole/multi-walled carbon nanotubes composites with improved solubility and conductivity. *Composites Science and Technology*, 2009, Vol. 69, 639-644.
- [114] KETPANG, K., PARK, J.S. Electrospinning PVDF/PPy/MWCNTs conducting composites. *Synthetic Metals*, 2010, Vol. 160, 1603-1608.
- [115] HAN, G., et al. Electrodeposition of polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite films. *Thin Solid Films*, 2005, Vol. 474, 64-69.
- [116] DE OLIVEIRA, H.P., et al. Electrical properties of PVA/PPY blends. *Synthetic Metals*, 2003, 447-448.

- [117] CHEN, H., et al. Multilayered Polypyrrole-Coated Carbon Nanotubes To Improve Functional Stability and Electrical Properties of Neural Electrodes. *Journal of physical chemistry C*, 2011, Vol. 115, 5492-5499.
- [118] YANG, X., et al. Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005, Vol. 26, 1736-1740.
- [119] DE OLIVEIRA, H.P., DE MELO, C.P. Use of Electrical Impedance Spectroscopy as a Practical Method of Investigating the Formation of Aggregates in Aqueous Solutions of Dyes and Surfactants. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, Vol. 115, 6903-6908.
- [120] DE OLIVEIRA, et al. Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 303, 444-449.
- [121] ASHRAF, et al. Pseudothermoset Blends of Poly (methyl methacrylate) and Polypyrrole Morphological, Thermal, and Conductivity Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, Vol. 93, 82-91.
- [122] YANG, C. et al. Nanofibrous Scaffold Prepared by Electrospinning of Poly(vinyl alcohol)/Gelatin Aqueous Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, Vol. 121, 3047-3055.
- [123] JANNESARI, M. et al. composite poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs. *International Journal of Nanomedicine*, 2011, Vol. 6, 993-1003.
- [124] CHO, D., et al. Electrospun nanofibers for microfluidic analytical systems. *Polymer*, 2011, Vol. 52, 3413-3421.
- [125] KHORAMI, H.A., et al. Synthesis of SnO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning method and study of its ethanol sensing properties. *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, 7988-7992.
- [126] STEPHENS-ALTUS, J.S., et al. Development of bioactive photocrosslinkable fibrous hydrogels. *Journal of biomedical materials research A*, 2011, Vol. 98A, 167-176.
- [127] ZHANG, Y.Z., et al. Improved cellular response on multiwalled carbon nanotube-incorporated electrospun polyvinyl alcohol/chitosan nanofibrous scaffolds. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 2011, Vol. 84, 528-535.
- [128] YANG, J.H., et al. Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Waterborne Polyurethane Nanofiber Membranes in Aqueous Solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, Vol. 120, 2337-2345.

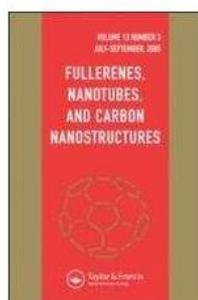
- [129] JIA, B. et al. Electrospun nano-fiber mats containing cationic cellulose derivatives and poly (vinyl alcohol) with antibacterial activity. *Carbohydrate Research*, 2011, Vol. 346, 1337-1341.
- [130] TANG, C., et al. Effects of fiber surface chemistry and size on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with electrospun fibers. *Composites: Part A*, 2011, Vol. 42, 1100-1109.
- [131] ASRAN, A.S., et al. Nanofibers from Blends of Polyvinyl Alcohol and Polyhydroxy Butyrate As Potential Scaffold Material for Tissue Engineering of Skin. *Biomacromolecules* , 2010, Vol. 11, 3413-3421.
- [132] FENG, Q., et al. Preparation of Cu(II)-Chelated Poly(vinyl alcohol) Nanofibrous Membranes for Catalase Immobilization. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, Vol. 120, 3291-3296.
- [133] LEE, J. et al. Microencapsulation and characterization of poly(vinyl alcohol)-coated titanium dioxide particles for electrophoretic display. *Optical Materials*, 2010, Vol. 32, 530-534.
- [134] SAIRAM, M., et al. Novel dense poly(vinyl alcohol)-TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures at 30°C. *Journal of Membrane Science*, 2006, Vol. 281, 95-102.
- [135] BENABBOU, A.K., et al. Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli* Effect of concentration of TiO₂ and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, Vol. 76, 257-263.
- [136] ANTONIOU, C. et al. Sunscreens – what’s important to knowx. *Journal of European Academy of Dermatology and Venereology*, 2008, Vol. 22, 1110-1119.
- [137] NASU, A., OTSUBO, Y. Rheology and UV-protecting properties of complex suspensions of titanium dioxides and zinc oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* , 2007, Vol. 310, 617-623.
- [138] ZHOLOBAK, N.M., et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* , 2011, Vol. 102, 32-38.
- [139] DING, W., et al. Manipulated Electrospun PVA Nanofibers with Inexpensive Salts. *Macromolecular Materials and Engineering* , 2010, Vol. 295, 958-96.

Produção Científica Decorrente da Dissertação

Artigos aceito para publicação

1. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H.P. Electrochemical synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes / polypyrrole and hollow nanotubes. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2012

Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures



Electrochemical synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes/ polypyrrole and polypyrrole hollow nanotubes

Journal:	Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures
Manuscript ID:	FNCN1191.R1
Manuscript Type:	Original Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	de Oliveira, Helinando; Universidade Federal do Vale do São Francisco, Materials Science Pequeno de Oliveira, Ariadne; Universidade Federal do Vale do São Francisco, Materials Science
Keywords:	core/ shell, carbon nanotubes, polypyrrole, composite, hollow nanotubes

SCHOLARONE™
Manuscripts

URL: <http://mc.manuscriptcentral.com/lfnn> Email: dirk.guldi@chemie.uni-erlangen.de

2. OLIVEIRA, A. H. P., MOURA, J.A.S., OLIVEIRA, H.P. Preparação e caracterização de nanofibras de álcool polivinílico / dióxido de titânio. *Polímeros*. São Carlos.

Artigo Submetido

1. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H.P. Optimization of photocatalytic activity of PPy/TiO₂ nanocomposites. *Polymers for advanced Technologies*.

Apresentações em eventos

1. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Nanocompósito polipirrol/dióxido de titânio: síntese, caracterização e aplicação como sensor de umidade In: XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. 2011. **XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, Mossoró – RN.
2. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Nanofios de PVA/TiO₂ a partir da técnica da eletrodeposição: aplicação em peles artificiais. 2011. **XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, Mossoró – RN.
3. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Síntese e caracterização de nanotubos mistos de polipirrol e carbono com elevada condutividade. 2011. **XXIX Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**, Mossoró – RN.
4. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Synthesis and characterization of polypyrrole nanotubes in the presence of different dopants. 2011. **Encontro de Física 2011**. Foz do Iguaçu – PR.
5. OLIVEIRA, A. H. P., DIAS, I. A. S., Oliveira, H.P. Síntese e caracterização de nanotubos de polipirrol para aplicação como sensor de voláteis In: XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste. 2010. **XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste**. Teresina – PI.
6. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Synthesis and characterization of core-shell structures of carbon nanotubes/ polypyrrole. **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. 2012. Águas de Lidóia – SP.
7. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Nanocomposites of polypyrrole/titanium dioxide applied as photocatalytic agent and humidity sensor. **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. 2012. Águas de Lidóia – SP.

8. OLIVEIRA, A. H. P., OLIVEIRA, H. P. Electrospun mixed nanowires of PVA/titanium dioxide. **XXXV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**. 2012. Águas de Lidóia – SP.