

## UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

# CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Marcelo Reis dos Santos

# NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO CONDUTOR/NANOTUBOS DE CARBONO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM MÚSCULOS ARTIFICIAIS

Juazeiro-BA

2014



# COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CPGCM - UNIVASF

Marcelo Reis dos Santos

# NANOCOMPÓSITOS POLÍMERO CONDUTOR/NANOTUBOS DE CARBONO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM MÚSCULOS ARTIFICIAIS

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

2014

Santos, Marcelo Reis dos.
 S237n Nanocompósitos polímero condutor / nanotubos de carbono: síntese, caracterização e aplicação em músculos artificiais / Marcelo Reis dos Santos. -- Juazeiro, 2014. Xviii, 76f: 29 cm.
 Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, local, 2014.
 Orientador (a): Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.
 1. Polímeros. 2. Nanocompósitos. 3. Músculos Artificiais. I. Título Oliveira, Helinando Pequeno de. II. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF. Bibliotecário: Márcio Pedro Carvalho Pataro de Queiroz



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: Marcelo Reis dos Santos

Título da dissertação

Nanocompósitos polímero condutor/ nanotubo de carbono: síntese, caracterização e aplicação em músculos artificiais.

A banca examinadora, composta pelos professores Helinando P. de Oliveira (Presidente e Orientador), Ricardo Santana de Lima, da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Marcio Luis Ferreira 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 oitavo dia do mês de dezembro de 2013.

Helinando P. de Oliveira

Prof. Ricardø Santana de Lima

Prof. Marcio L. F. Nascimento

( MAI)

Dedico esse trabalho a

minha família pelo apoio incondicional.

## Agradecimentos

O desenvolvimento deste trabalho não teria sido possível sem a participação de um grande número de pessoas, a quem eu gostaria de agradecer:

Primeiramente a Deus pela graça da vida e por todas as maravilhas que nos proporciona a cada instante.

Aos meus pais pela minha formação moral exemplos de uma vida digna e honesta.

Aos meus familiares e minha namorada Lidian pelo apoio e motivação durante este período.

Ao Professor Helinando Pequeno de Oliveira, pela orientação, apoio, ajuda, dedicação, e principalmente pelas inúmeras oportunidades dadas, que me proporcionaram um enorme amadurecimento pessoal e profissional;

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais da Univasf, que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho e para minha formação;

A todos os técnicos e funcionários do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, que sempre me ajudaram quando necessário;

Aos amigos do laboratório, pela convivência, amizade e auxílio: Fernando, Paulo, Tairine, Erlon e Evando.

A todos os colegas do mestrado pela convivência e momentos de troca de conhecimento e descontração.

E a todos aqueles, que por um lapso de memória, vim a esquecer.

Muito Obrigado a todos.

"A natureza é um enorme jogo de xadrez disputado por deuses, e que temos o privilégio de observar. As regras do jogo são o que chamamos de física fundamental, e compreender essas regras é a nossa meta".

Richard Feynman

## RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos mimetizadores é de extrema importância para a resolução de problemas diversos do cotidiano, uma vez que os processos envolvidos tendem a seguir os mecanismos otimizados por milênios de evolução. Baseado nestes sistemas, os atuadores mecânicos (mais conhecidos como músculos artificiais) possuem uma gama de potenciais aplicações, como por exemplo, na construção de exoesqueletos, instrumentos médicos, motores, tecidos inteligentes, sensores, entre outros. Sendo assim, o presente trabalho descreve a síntese, caracterização e aplicação de filmes baseados em polímeros condutores e nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNT) para músculos artificiais. Neste sentido, foi utilizado como polímero condutor o polipirrol (PPy), sendo a escolha justificada pelas características especiais oriundas de tal material, como alta condutividade elétrica, estabilidade térmica e a facilidade de síntese, sendo essa síntese obtida a partir do método de polimerização interfacial. Tais filmes foram analisados a partir de técnicas de caracterização tais como: microscopia eletrônica de varredura, pela técnica de FTIR, DSC para investigar as propriedades térmicas e a espectroscopia de impedância elétrica. Sendo mostrado que a inserção dos nanotubos de carbono aumentou a temperatura de fusão em 10°C e a capacitância medida no PPy puro, de 20,3 pF aumentou para 83,6 pF no compósito PPy + MWCNT. A partir das análises, observa-se a viabilidade de tais filmes como músculos artificiais, tendo em vista a sinergia de interação entre PPy e MWCNTs.

## ABSTRACT

The development of nature "like" devices is extremely important for different problems of engineering, since the involved process tend to mimetize the optimized mechanism of nature. Based on these systems, mechanical actuators (known an artificial muscle) present potential application in the development of medical instruments, motors, smart tissues, sensors, etc. This work is focused on the synthesis, characterization and application of films based on conducting polymers and multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) as artificial muscles. We have explored the polypyrrole if considered their superior electrical and thermal properties and simple synthesis (interfacial polymerization). The resulting device were characterized from scanning electron microscopy, FTIR technique, thermal properties from DSC and electrical impedance spectroscopy. Being shown that the inclusion of carbon nanotubes increased the melting temperature of 10 ° C and capacitance measured in pure PPy, increased from 20.3 pF to 83.6 pF + MWCNT in the composite PPy.From these results, we can conclude that composite are potential candidate for application as artificial muscles if considered the efficiency of interaction between Ppy and MWCNTs.

## PREFÁCIO

Os polímeros condutores e nanotubos de carbono são duas promissoras classes de materiais com características únicas e com potencial para uma infinidade de aplicações. A depender das configurações utilizadas, tais materiais podem apresentar características peculiares de expansão e contração e por consequência serem aplicados como atuadores mecânicos.

Este trabalho descreve os processos de preparação e caracterização do compósito formado por estes elementos visando sua aplicação como atuador mecânico. Para tanto, esta dissertação foi subdividida em quatro capítulos, assim disposta:

No Capítulo 1 é apresentada uma abordagem sobre os aspectos gerais dos polímeros condutores, nanotubos de carbono e músculos artificiais.

O Capitulo 2 descreve os procedimentos experimentais e os detalhes dos métodos de caracterização adotados neste trabalho visando a preparação e análise dos filmes formados.

No Capítulo 3 são apresentados os resultados obtidos para o compósito em questão, sendo utilizadas como técnicas de caracterização a Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Calorimetria Diferencial de Varredura, Espectroscopia de Impedância Elétrica e testes de atuação dos filmes em eletrólitos.

O Capítulo 4 contém as conclusões obtidas através da interpretação dos resultados obtidos no capítulo 3.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURASxv
LISTA DE TABELAS xvii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURASxix
INTRODUÇÃO 20
1.1 POLÍMEROS CONDUTORES
1.1.1 Teoria das bandas de condução e mecanismos de condução em polímeros condutores
1.1.2 Polipirrol
1.1.2.1. Síntese
1.2 NANOTUBOS DE CARBONO
1.2.1 Definição
1.2.2 Síntese
1.2.3 Estrutura
1.2.4 Nanocompósitos formados por polímeros condutores e Nanotubos de Carbono
1.3 MÚSCULOS ARTIFICIAIS
1.3.1 Funcionamento e processo de atuação33
1.3.2 Nanocompósitos polímero condutor/nanotubo de carbono aplicados como músculos artificiais
1.4 OBJETIVOS
EXPERIMENTAL
2.1 REAGENTES
2.2 SÍNTESES DOS NANOCOMPÓSITOS 41
2.2.1 Preparação dos Filmes de PPy 41
2.2.2 Preparação dos Filmes de PPy + MWCNT 43
2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 44
2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV 44

2.3.2 Calorímetro de varredura diferencial – DSC	45
2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR.	45
2.3.4 Espectroscopia de Impedância Elétrica - EIS	46
2.3.5 Testes de atuação	47
RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1 Síntese	49
3.2 Análises da Microscopia Eletrônica de Varredura	50
3.3 Análises do DSC	53
3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	55
3.5 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS).	56
3.6 Aplicação dos filmes de PPy e PPy + MWCNT em músculos artificiais	58
4. CONCLUSÕES	61
5. PERSPECTIVAS FUTURAS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DA DISSERTAÇÃO	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração comparativa dos polímeros condutores com demais Figura 2: Estrutura de polímeros condutores intrínsecos nas suas formas Figura 3: Estrutura do poliacetileno: ligações simples e duplas intercaladas [44]. Figura 4: Representação das ligações  $\sigma \in \pi$  entre dois átomos de carbono de hibridização sp<sup>2</sup>, onde se observa que a ligação  $\pi$  é espacialmente estendida [47]......23 Figura 5: Estruturas de bandas de valência e bandas de condução [56]...... 25 Figura 7: Representação esquemática da estrutura de bandas eletrônicas de uma cadeia polimérica, sendo composta por um polaron, dois pólarons e um Figura 8: Representação estrutural do pirrol (a) e do polipirrol (b) [65]. ........... 27 Figura 9: Célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE) ambos ligados a um Figura 10: Mecanismo de síntese eletroquímica do polipirrol [70]...... 28 Figura 11: Representação de formas alotrópicas do carbono [75] ...... 30 Figura 12: Ilustração dos tipos básicos de nanotubos, a) SWCNT, b) MWCNT e c) desenrolamento de uma folha de grafite na direção do vetor  $(\vec{ch})$  [80]. ...... 31 Figura 13: Diagrama mostrando as possibilidades de enrolamento de uma folha de grafeno e os respectivos NTCs formados fonte [87]...... 32 Figura 14: Músculos artificiais em uma mão biônica baseada no polímero condutor polipirrol :a) mão no estado inicial, b) Ativação dos músculos gerando deslocamento dos dedos. Fonte: um http://bioinstrumentation.mit.edu/mediawiki/index.php/File:HandDemo070425\_t Figura 15: Peixe robótico submarino a partir de um atuador polimérico [111].. 35

Figura 18: Diagrama evidenciando o procedimento experimental para síntese dos filmes de PPy......42

Figura 21: Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado para análise morfológica......44

Figura 23: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier...... 46

Figura 26: Filme de PPy/MWCNT submerso na solução de NaCI (1M). ...... 48

Figura 28: Micrografia obtida por MEV: a) PPy puro b) PPy + MWCNT....... 50

Figura 30: Micrografias para o mesmo filme de PPy + MWCNT visto sob diferentes aumentos, onde é evidenciado uma morfologia fibrilar dos filmes... 52

Figura 32: Comportamento térmico dos filmes de PPy e PPy + MWCTN a partir das análises de DSC, com a indicação das temperaturas do pico de fusão.... 54

 

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades e aplicações de polímeros condutores:	22
Tabela 2: Comparação entre a polimerização química e eletroquímica [73]	29
Tabela 3: Relação dos reagentes utilizados na preparação das amostras	40
Tabela 4: Parâmetros de síntese das amostras de PPy	43
Tabela 5: Parâmetros de síntese das amostras de PPy + MWCNT	43
Tabela 6: Picos e bandas características apresentadas no FTIR	56

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- BC Banda de condução
- BV Banda de valência
- FeCl<sub>3</sub> Cloreto de ferro (III)
- FTIR Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- LED Diodos Emissores de Luz
- MEV Microscopia eletrônica de varredura

MWCNT – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês Multi-walled carbon nanotube

- NTC Nanotubos de Carbono
- PANI Polianilina
- PPy Polipirrol
- PT Politiofeno

SWCNT – Nanotubos de carbono de parede simples, do inglês Single-walled carbon

## **CAPÍTULO I**

## 1. Introdução

Neste capítulo é apresentada uma revisão da literatura enfocando os conceitos, definições, processo de síntese, características e propriedades dos materiais: polímeros condutores, nanotubos de carbono e compósitos aplicados como músculos artificiais.

#### 1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros representam uma classe particular de macromoléculas. Estes compostos têm sua origem de forma natural ou sintética, com massa molar da ordem de 10<sup>4</sup> a 10<sup>6</sup>, sendo formados pela repetição de um grande número de unidades químicas, os monômeros [1].

Dependendo do tipo do monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação química, podemos dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras [2].

Ao logo do tempo e devido às características tais como: leveza, flexibilidade e baixo custo de produção a indústria passou a empregar estes materiais em diversas etapas de produção, tendo como foco suas propriedades isolantes [3]. No entanto, em meados de 1970 uma nova classe dos polímeros capaz de conduzir eletricidade foi relatada [4].

A esse grupo foi dado o nome de polímeros condutores intrínsecos, materiais esses que a depender do processo de síntese podem alcançar condutividade elétrica típica até de metais e semicondutores, como mostrado na Figura 1.



Figura 1: Ilustração comparativa dos polímeros condutores com demais materiais (Condutividade elétrica em S/cm) [5].

As propriedades elétricas destes materiais foram verificadas experimentalmente pela exposição do poliacetileno a vapores de alguns halogênios acompanhados de um drástico aumento na condução elétrica (até sete ordens de grandeza) como no caso do iodo [6]. Devido à notoriedade de tal estudo, estes materiais renderam aos cientistas H. Shirakawa, A. Heeger e A. MacDiarmid, o Prêmio o Nobel de Química de 2000 [4].

No entanto, apesar da alta condutividade do poliacetileno sintetizado este apresentava algumas desvantagens intrínsecas, tais como, a baixa estabilidade térmica e ambiental, insolubilidade e a dificuldade de processamento [5].

Diante destes fatores, diversas pesquisas [7-10] direcionaram seus estudos para outros polímeros condutores visando incrementar tais propriedades. A literatura reporta com maior frequência de citações o politiofeno - PT [11-13], a polianilina - PANI [14-17] e o polipirrol - PPy [18-21]. A estrutura química de alguns destes materiais é ilustrado na Figura 2.



Figura 2: Estrutura de polímeros condutores intrínsecos nas suas formas neutras [22].

Nos últimos anos, os polímeros condutores têm atraído um considerável interesse da comunidade científica que leva em conta a possibilidade de aplicações futuras em materiais funcionais. Desta forma, é possível citar algumas inovações, como evidenciado na Tabela 1.

Dispositivos	Fenômeno	Aplicações	Polímeros
Supercapacitores	Transferência de carga	Baterias recarregáveis	PPy [23,24]; PANI [25]
Músculos	Movimentação mecânica de	Transdutor	PPy [26 -29];
Artificiais	um filme pela aplicação de potencial	mecânico	PANI [30, 31]
LED's	Emissão de luz	Monitores e	PANI [32, 33]
		mostradores	
Anticorrosivos	Proteção contra a corrosão	Tintas	PPy [34, 35];
			PANI [36,37]
			PT [38];
Dispositivos	Variação de cor com	Janelas	PANI [39, 40]
eletrocrômicos	aplicação de potencial	inteligentes	
Células solares	Transformação de energia	Fonte	PPy [41];
	luminosa em energia	alternativa de	PANI [42]
	elétrica	energia	

Tabela 1: Propriedades e aplicações de polímeros condutores:

# 1.1.1 Teoria das bandas de condução e mecanismos de condução em polímeros condutores

Logo após a descoberta dos polímeros condutores, muitos pesquisadores direcionaram estudos no sentido de entender os mecanismos de condução nestes materiais. Desta forma, podem-se realizar algumas considerações relativas a tais processos. A primeira é a presença de uma cadeia composta de ligações simples e duplas alternadas [43] como mostrado na Fig. 3.



Figura 3: Estrutura do poliacetileno: ligações simples e duplas intercaladas [44].

Observa-se que nestas estruturas cada ligação dupla contém uma ligação "sigma" ( $\sigma$ ), formada pelos orbitais sp<sup>2</sup>, sendo quimicamente forte. Por outro lado, esta mesma ligação também contem uma ligação "pi" ( $\pi$ ) menos localizada, considerada mais fraca [45, 46]. Essa conformação pode ser visualizada na Fig.4.



Figura 4: Representação das ligações  $\sigma \in \pi$  entre dois átomos de carbono de hibridização sp<sup>2</sup>, onde se observa que a ligação  $\pi$  é espacialmente estendida [47].

A existência de tais ligações induz o fluxo de elétrons, originada da dupla ligação  $\pi$ , pois estes podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon [48].

Quando as ligações são quebradas, as cargas livres passam em sua superfície de maneira análoga ao "gás de elétrons" que ocorre naturalmente nos metais, contribuindo com a condução [49,50].

Já o segundo fator é a inserção de um dopante capaz de alterar a estrutura de bandas do polímero, ocasionando defeitos em sua estrutura, permitindo consequentemente o transporte elétrico por buracos ou por mobilidade dos elétrons [51].

Esse processo de perturbação é chamado de dopagem, sendo tal nome dado em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos, embora as características físico-químicas desses dois processos sejam diferentes, pois no caso dos polímeros a fração molar do dopante pode chegar a 50% do total do composto [48, 52].

Por meio de processos simples de dopagem e desdopagem do polímero é possível variar o estado eletrônico destes materiais [53]. Desta forma, controlando o nível de dopagem passa a ser possível obter diferentes valores de condutividade, que seguem desde o estado não dopado ou isolante até o estado altamente dopado ou metálico [54].

Para o entendimento destes mecanismos, inicialmente usou-se a teoria de bandas, tipicamente aplicada para descrever os processos de condução nos semicondutores inorgânicos [55].

Este modelo é caracterizado pela presença de duas faixas permitidas denominadas de banda de valência (BV) que contém o grupo de n estados energéticos ocupados de mais alta energia e uma banda de condução (BC) composta pelo grupo de n estados energéticos desocupados de mais baixa energia. Entre elas há uma região a qual não é acessível aos elétrons, denominado de "gap" [46], capaz de determinar as propriedades elétricas do material. Este modelo pode ser observado na representação da Fig. 5.



Figura 5: Estruturas de bandas de valência e bandas de condução [56].

Nos polímeros é observada uma perturbação estrutural localizada capaz de produzir uma modificação de curto alcance na distribuição espacial dos átomos, que induz a necessidade de uma reformulação da teoria para estes materiais [48].

Desta forma em estudos realizados com o trans-poliacetileno no estado fundamental foi observada a presença dos chamados sólitons, estruturas estas que têm a capacidade de inverter a sequência entre as ligações [57] representadas a partir da Fig. 6.



Figura 6: Representação esquemática de um sóliton [58]

A partir dos estudos com o poliacetileno foi proposto um novo modelo baseado na existência de defeitos presentes na cadeia polimérica que são originados durante a polimerização. Nesta nova configuração existe a presença de estados eletrônicos auto-localizados, conhecidos como sólitons, pólarons e bipólarons, defeitos topológicos estes responsáveis pelo transporte de carga e spin em polímeros condutores [59].



Figura 7: Representação esquemática da estrutura de bandas eletrônicas de uma cadeia polimérica, sendo composta por um polaron, dois pólarons e um bipólaron [60].

Como observado na Fig. 7, um pólaron pode ser compreendido como um íon radical com spin  $\frac{1}{2}$ , ocasionado a partir da redistribuição de elétrons  $\pi$ [61]. Já os bipólarons são defeitos originados de um segundo elétron removido da mesma cadeia polimérica do pólaron formando um dicátion [62]. Este estado é caracterizado por portadores de carga sem spin correspondente, sendo sua formação mais favorável termodinamicamente do que a de dois pólarons, devido a maior magnitude de energia ( $\Delta \epsilon$ ) [54].

#### 1.1.2 Polipirrol

O polipirrol é um dos polímeros condutores mais relatados na literatura devido a várias características peculiares, tais como: propriedades elétricas, estabilidade química e facilidade de síntese [63]. Sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, através da oxidação química do pirrol [59], vêm sendo investigado para fins de aplicações tecnológicas.

Cabe destacar que o monômero de pirrol é solúvel em água, podendo ser polimerizado a partir de soluções aquosas de eletrólitos apropriados, com a vantagem de que um número grande de contra-íons pode ser utilizado [64]. Na Fig. 8 é ilustrada a estrutura química do monômero e da cadeia resultante.



Figura 8: Representação estrutural do pirrol (a) e do polipirrol (b) [65].

## 1.1.2.1. Síntese

O monômero de pirrol é um composto heterocíclico com cinco posições e que possui caráter aromático devido aos elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel [66]. Desta forma, tem sido relatado [67] que a combinação de monômeros de pirrol na presença de contra-íons e reações de oxidação são os responsáveis pela formação do polipirrol.

Neste contexto, é observada a existência de duas principais formas de síntese do polipirrol: a polimerização química e a eletroquímica [68].

A polimerização eletroquímica ocorre com o monômero pirrol dissolvido em uma solução eletrolítica, normalmente aquosa, que é oxidada formando uma película condutora sobre um elétrodo anódico de trabalho. O método mais utilizado é o potenciostático [69].

Neste método é utilizada a configuração de três eletrodos, como mostrado na Fig. 9 (eletrodo de trabalho, referência e o contra-eletrodo), sendo a formação do filme evidenciado no ânodo do sistema.



Figura 9: Célula eletroquímica contendo o eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE) ambos ligados a um potenciostato.

Trabalhos indicam [66] que a etapa inicial de polimerização acontece via oxidação do pirrol formando um radical catiônico, o qual reage com um segundo cátion radical originando um dímero. Por fim, devido à influência de um potencial o dímero ou oligômeros maiores reagem com o cátion originando a cadeia polimérica. Estas etapas são esquematizadas na Fig.10.



Figura 10: Mecanismo de síntese eletroquímica do polipirrol [70]

Os filmes resultantes possuem uma condutividade que varia entre 10<sup>-10</sup> a 10<sup>3</sup> S/cm, sendo essa variação dependente de algumas variáveis como: o tempo de deposição, concentração, substrato e forma de deposição [71].

O segundo método de síntese é através da polimerização química, técnica esta mais utilizada para produzir compósitos devido ao baixo custo dos reagentes e possibilidade de formação de filmes condutores em maior escala [66]. Neste caso o polímero é obtido através da reação de oxidação do monômero (pirrol). Normalmente na síntese química do pirrol é usado como agente oxidante o FeCl<sub>3</sub> anidro juntamente com o monômero do pirrol prépurificado, numa razão molar de 2,33:1 [59]. Com o decorrer da polimerização é evidenciada a presença de um precipitado escuro em solução, que após operações de filtragem e secagem origina a formação de um pó de coloração preta [72]. Desta forma, é possível resumir tais características a partir da Tab. 2, a qual apresenta uma comparação entre as vantagens e desvantagens destes dois métodos de polimerização.

Método de polimerização	Vantagens	Desvantagens
Polimerização Química	<ul> <li>Possibilidade de produção em larga escala;</li> <li>Modificação das ligações covalentes da cadeia depois da síntese;</li> <li>Maior possibilidade para modificação da cadeia polimérica.</li> </ul>	<ul> <li>Dificuldade para produção de filmes finos;</li> <li>Síntese complexa;</li> <li>Presença de impureza.</li> </ul>
Polimerização Eletroquímica	<ul> <li>Produção de filmes finos na síntese;</li> <li>Facilidade de síntese;</li> <li>Moléculas de polímero condutor com dopagem simultânea;</li> <li>Obtenção de produto limpo.</li> </ul>	<ul> <li>Difícil remoção da película sobre a superfície do eletrodo;</li> <li>A modificação das ligações covalentes da cadeia após a síntese é complexa.</li> </ul>

Tabela 2: Comparação entre a polimerização química e eletroquímica [73].

## 1.2 NANOTUBOS DE CARBONO

#### 1.2.1 Definição

O carbono é um dos elementos químicos constituinte da maioria das moléculas presentes nos compostos orgânicos, sendo importante na composição de aminoácidos, proteínas, polissacarídeos, lipídios, , entre outros [74].

As formas alotrópicas (Fig. 11) do carbono apresentam características bem distintas. Nos exemplos mais clássicos de alotropia encontramos

surpreendentes variações nas características, que vão desde substâncias frágeis, como é o caso do grafite, até estruturas rígidas, como pode ser evidenciado no diamante. Tais características são derivadas das configurações das ligações existentes.



Figura 11: Representação de formas alotrópicas do carbono [75]

Nas últimas décadas, por conta da sua versatilidade em várias aplicações (muitas delas já inseridas nas linhas de produção das indústrias), uma nova estrutura alotrópica do carbono vem sendo bastante pesquisada pela comunidade científica, os chamados nanotubos de carbono [76].

Sintetizados pela primeira vez em 1991 por Sumio lijima [77], alguns anos após a descoberta do fulereno, estes elementos apresentam estruturas cilíndricas de proporções nanométricas, constituídas por átomos de carbono ligados covalentemente e que têm atraído atenção devido às suas excelentes propriedades mecânica, física e química [78].

Existem dois tipos básicos de nanotubos de carbono: os nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs – do inglês *Single walled carbon nanotubes*) e os nanotubos de carbono múltiplas paredes o (MWCNTs - do

inglês Double walled carbon nanotubes) [79], tais configurações são evidenciados na Fig. 12.





Os MWCNTs são tubos cilíndricos concêntricos de grafeno (monocamada de átomos de carbono sp<sup>2</sup> ligados), os quais estão dispostos coaxialmente em torno de uma cavidade central, apresentando uma separação intercalar de 0,34 nm [81]. O segundo grupo é constituído dos SWCNTs, estes apresentam uma única camada de cilindros de grafite, que é constituída por átomos de carbono formando uma rede hexagonal [81].

#### 1.2.2 Síntese

Os nanotubos de carbono podem ser preparados por três métodos: descarga de arco, ablação por laser e deposição química de vapor (DQV) [82]. Os dois processos iniciais ocorrem no vácuo ou com os gases específicos, entretanto a deposição química de vapor pode ocorrer no vácuo ou à pressão atmosférica. Cabe ressaltar que grandes quantidades de nanotubos podem ser sintetizadas por estes métodos [83].

#### 1.2.3 Estrutura

Os NTCs apresentam um pequeno diâmetro (cerca de 1nm) e considerável razão comprimento/diâmetro (maior que 10<sup>4</sup>) [84].

Desta forma existem vários tipos de nanotubos de carbono com diferentes simetrias axiais (quiralidade), que dependem da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular [85]. Esta possibilidade de enrolamento permite o desenvolvimento das estruturas *armchair, zig-zag* e *quiral*, os que lhes permitem propriedades diferenciadas. Estas estruturas e sua direção preferencial são mostradas na Fig.13 [86].



Figura 13: Diagrama mostrando as possibilidades de enrolamento de uma folha de grafeno e os respectivos NTCs formados fonte [87].

1.2.4 Nanocompósitos formados por polímeros condutores e Nanotubos de Carbono.

Nos últimos anos vários são os estudos que visam à obtenção de novas estruturas a partir de combinações de polímeros convencionais, óxidos metálicos ou alótropos do carbono com polímeros condutores, sendo originados como consequência destes processos novos materiais e a obtenção de materiais com propriedades superiores às de suas matrizes primárias apresentando uma sinergia peculiar.

Com base nestas características, nanoestruturas do polímero condutor (polipirrol) vêm sendo ao longo dos anos desenvolvidos neste sentido, como por exemplo: os nanofios [88], nanofibras [89], nanotubos [90] e nanobastões [91].

A síntese destes nanocompósitos representa uma das ferramentas essenciais para a viabilidade de futuras aplicações em diferentes áreas tais como: células fotovoltaicas orgânicas [92]; sensores biológicos [93]; atuadores [94,95]; diodos emissores de luz flexíveis [96]; supercapacitores [97], dentre outros.

Partindo deste pressuposto, vários estudos são encontrados na literatura [98-100] comprovam que a incorporação de NTC na matriz polimérica resulta na alteração significativa das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas destas matrizes.

Os aprimoramentos destas propriedades dependem de diversos fatores, tais como: as técnicas de processamento, tipo de NTC, dentre outras [101]. Deve-se ressaltar que o método de tratamento específico que afeta uma propriedade pode não afetar uma outra. Um exemplo é a modificação da superfície do NTC, que geralmente melhora as propriedades mecânicas, porém em alguns casos pode vir a comprometer as propriedades eletrônicas [102].

Vários trabalhos visam investigar o comportamento destas propriedades para otimizar aplicações potenciais, como é o caso de Spinks *et al* [103] que realizou estudos referentes a caracterização de nanofibras de PANI reforçadas com SWCNT, sendo demonstrado uma melhora considerável nas propriedades mecânicas do nanocompósito comparados aos da PANI pura. O autor destacou também que as fibras produzidas a partir deste nanocompósito apresentaram uma resistência três vezes maior do que o polímero puro.

Corroborando Zheng et al [104] investigaram a síntese eletroquímica do compósito PPy/NTC, sendo realizado uma alternância nas camadas PPy puro com folhas de NTC em carbono vítreo. Neste sistema foi verificado que há uma melhora considerável na resistência à fluidez e no valor do módulo de Young, que aumentou aproximadamente seis vezes.

## **1.3 MÚSCULOS ARTIFICIAIS**

Muitos dos materiais presentes no cotidiano foram desenvolvidos baseados a partir de modelos inspirados em procedimentos característicos da natureza. Nessa perspectiva, a mimetização deriva da observação e adequação de tais fenômenos peculiares, objetivando "imitar" tais procedimentos. A principal intenção desta prática é realizada a fim de resolver problemas e situações do dia-a-dia.

Um exemplo destes mecanismos são as inovações relacionadas a alguns atuadores eletromecânicos, dispositivos estes capazes de converter diretamente a energia elétrica para energia mecânica como forma de resposta a uma determinada tensão aplicada [105]. Devido às similaridades com os músculos biológicos, essa classe de atuadores tem sido denominada de "músculos artificiais".

Devido a estas características, ao longo dos últimos anos vários materiais vêm sendo investigados com o objetivo de avaliar se desempenho de atuação [106]. A intenção no desenvolvimento destes atuadores se baseia na ideia de reproduzir vários dos movimentos complexos dos músculos biológicos ou até mesmo substituir alguns dos atuadores convencionais [107].

Desta forma, são evidenciados na literatura diversos estudos que visam compreender tais mecanismos de atuação, como é o caso dos estudos realizados pelo Laboratório de Bioinstrumentação do Instituto de Massachusetts de Tecnologia (MIT) no qual filmes de polipirrol são inseridos em uma mão biônica e submetidos a estímulos elétricos. Os resultados indicam a viabilidade destes polímeros condutores para a ativação de uma mão, ilustrados na Fig.14.



Figura 14: Músculos artificiais em uma mão biônica baseada no polímero condutor polipirrol :a) mão no estado inicial, b) Ativação dos músculos gerando um deslocamento dos dedos. Fonte: http://bioinstrumentation.mit.edu/mediawiki/index.php/File:HandDemo070425\_thumb.png

Pesquisas também apontam a aplicação dos músculos artificiais na implementação de diversos outros dispositivos, como é o caso de motores que movimentam braços mecânicos [108], cateteres médicos utilizada em cirurgias com caráter não invasivo [109], dispositivos submarinos [110] como mostrado na Fig. 15, entre outros.



Figura 15: Peixe robótico submarino a partir de um atuador polimérico [111]

#### 1.3.1 Funcionamento e processos de atuação

Normalmente o processo de atuação pode acontecer em uma solução eletrolítica ou no ar. Por exemplo, nos polímeros condutores, o procedimento padrão é estabelecido a partir da inserção de um filme em uma solução eletrolítica juntamente com um contra-eletrodo, sendo ambos interligados a um equipamento gerador de tensão, visando o fechamento do circuito como observado na Fig. 16.



Figura 16: Esquema de um dispositivo bicamada em solução, formado por um filme de polímero condutor (PPy) e uma película não condutora. O dispositivo real é mostrada em baixo relevo [112].

Com a aplicação de um potencial, inicia-se o processo de deformação devido às reações de oxidação e redução [112], ocasionando a movimentação periódica do filme. Este comportamento pode ser observado na Fig. 17.



Figura 17: Movimentos de atuação do músculo artificial de PPy (6mg) em solução de LiClO<sub>4</sub> (1M) tocando em um obstáculo de 3000 mg após 10s do início da deflexão [113].

Na literatura é relatada uma gama de materiais direcionados para esta finalidade. Entre estes se destacam os dispositivos baseados em elastômeros dielétricos, polímeros ferroelétricos, cristais líquidos, elastômeros, compósitos polímero/metal iônicos, polímeros condutores, nanotubos de carbono [114]. Neste trabalho, será dado ênfase aos compósitos formados a partir de polímeros condutores e nanotubos de carbono.

1.3.2 Nanocompósitos polímero condutor/nanotubos de carbono aplicados como músculos artificiais

Na literatura é evidenciada a aplicação do PPy no desenvolvimento de atuadores mecânicos, tais como robôs, membranas artificiais e protótipos de músculos [115,116-120]. Porém, apesar das vantagens em relação à elevada porosidade apresentada pelo polipirrol, sua condutividade é extremamente afetada (diminuição em 2-3 ordens) [120] devido à redução do polímero. Associada a esta desvantagem, o polipirrol é considerado um material de baixa velocidade, devido à relação entre as alterações de conformação e de difusão de íons do eletrólito. Por outro lado, se aplicados como atuadores mecânicos, nanotubos de carbono são caracterizados por uma resposta rápida associada com pequena deformação.

Com base na limitação dos componentes individuais, a produção de um material inter-penetrante [121], de configuração laminada multicamada [119], de materiais híbridos com nanopartículas metálicas e polímeros fibras [122,123] representam sistemas interessantes, a fim de contornar as limitações e melhorar a resposta dos atuadores mecânicos.

Os compósitos têm sido progressivamente relatados na literatura, devido à sua multifuncionalidade e suas respectivas propriedades físicas melhoradas, com a consequência de uma interação sinérgica entre os componentes [124], uma vez que o desenvolvimento de estruturas tridimensionais com base no crescimento dos materiais ao longo modelos 1D promove vantagens interessantes relativamente ao melhoria da área de superfície [125] e resposta mecânica.

Nesse sentido, polímeros condutores e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) são candidatos promissores para aplicações que envolvem a polimerização direta de superfície através do MWCNT. Interações fortes entre PPy e MWCNT são tipicamente obtidas a partir da polimerização do pirrol na presença de MWCNT como resultado da ligação entre os nanotubos de carbono e os grupos NH do PPy [126].

Estes processos químicos e eletroquímicos têm sido explorados na produção destes compósitos [127] e diferentes parâmetros, tais como condições de polimerização, o tipo de eletrólito e os aditivos devem ser controlados [116] em todos os casos. O revestimento de polipirrol sobre a superfície de nanotubos representa um requisito essencial para proporcionar uma resposta elétrica superior e de nível elevado de porosidade.

Todavia, devido à baixa solubilidade do polipirrol em solventes orgânicos comuns, a síntese electroquímica representa um procedimento típico aplicado à produção de atuadores híbridos. Apesar das vantagens em relação à síntese, a produção em massa é limitada devido à restrição de dimensões de elétrodos para a deposição. A fim de contornar esta limitação, exploramos nesta dissertação, a preparação de atuadores mecânicos de polimerização interfacial, que fornece materiais com elevado nível de condutividade na escala massiva.
### **1.4 OBJETIVOS**

Nesta dissertação de mestrado foi promovida a síntese, caracterização e análise de filmes formados a partir do polímero condutor polipirrol sua interação com nanotubos de carbono, sendo o processo de síntese realizado via polimerização interfacial. Suas propriedades elétricas, térmicas, mecânica e morfológica, bem como sua viabilidade foram avaliadas em termos de aplicações futuras em músculos artificiais.

Os objetivos específicos incluíram as seguintes etapas:

- Sintetizar nanocompósitos de polipirrol e polipirrol/nanotubos de carbono via polimerização interfacial;
- Estudar a influência da composição dos reagentes;
- Caracterizar os nanocompósitos obtidos, visando relacionar o efeito da modificação das variáveis de síntese no material obtido;
- Avaliar o desempenho de atuação do material sintetizado;
- Comparar a eficiência, quanto à capacidade de atuação, dos filmes de polipirrol com os filmes compostos por polipirrol/nanotubos de carbono.
- Verificar a correlação entre as diversas propriedades e comparar os resultados obtidos com a literatura, no qual for possível.

# CAPÍTULO II

# 2. Experimental

Neste capítulo, serão apresentados os reagentes utilizados, procedimentos de síntese, métodos utilizados para caracterização e os procedimentos de atuação dos filmes.

#### 2.1 REAGENTES

Foram utilizados neste trabalho nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) fabricados pela Aldrich (EUA). Os outros materiais utilizados no processo de preparação dos filmes são descritos na tabela abaixo.

Reagente	Fórmula	Massa molar g/mol <sup>-1</sup>	Teor (%)	Procedência
Cloreto de potássio	KCI	74,55	99	Dinâmica
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	99	Dinâmica
Cloreto Férrico Hexahidratado	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	162,2	97-102	Vetec
Clorofórmio	CHCl <sub>3</sub>	119,38	99,8	Synth
Pirrol	$C_4H_5N$	67,09	98	Aldrich

Tabela 3: Relação dos reagentes utilizados na preparação das amostras.

O pirrol foi destilado antes do uso. Após cada destilação, o monômero foi armazenado em um frasco protegido contra luz e refrigerado como forma de evitar os processos de fotodegradação e oxidação térmica. O processo de destilação ocorreu de forma a garantir uma maior pureza das espécies na solução.

Todos os outros reagentes utilizados foram de grau analítico e utilizados sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas usando água de alta pureza a partir de um sistema Milli-Q.

### 2.2 SÍNTESES DOS NANOCOMPÓSITOS

#### 2.2.1 Preparação dos Filmes de PPy

Os filmes de PPy foram obtidos a partir do método de polimerização interfacial, de acordo com a metodologia descrita na literatura [23], método este constituído pela dispersão de oxidante e monômeros nas fases de óleo e água, sendo o produto formado a partir dos processos de difusão na interface do sistema. Vale salientar que esta técnica apresenta características de baixo custo e possibilidade de produção em grande quantidade.

Desta forma, os nanocompósitos foram sintetizados em um sistema constituído por dois líquidos imiscíveis (água e clorofórmio), no qual 800µl de pirrol foi adicionado em um becker contendo 15 ml de clorofórmio. Já na fase aquosa, foram inseridos 300mg de FeCl<sub>3</sub>, agente oxidante, na solução do clorofórmio, ocasionando consequentemente a formação de um sistema bifásico.

O sistema foi hermeticamente fechado e levado ao repouso por um período de 24 horas sendo formado um filme na interface das fases. Este filme foi cuidadosamente removido, lavado e submetido à secagem durante 24 horas, tais procedimentos podem ser observados na Figura 18.



Figura 18: Diagrama evidenciando o procedimento experimental para síntese dos filmes de PPy.

A Fig. 19 ilustra quatro estágios experimentais da técnica de polimerização interfacial, sendo possível observar que ao final dos procedimentos (24h) há a formação de um filme na interface do sistema.



Figura 19: Obtenção dos nanocompósitos a partir da polimerização interfacial nos seguintes estágios: a) 0 h, b) 1 h, c)12h e d) 24h.

Dessa forma, as concentrações das amostras obtidas são apresentadas na tabela abaixo:

	FeCl₃ (em mg)	Volume (Pirrol em µl)
PPy	300	800

Tabela 4: Parâmetros de síntese das amostras de PPy.

### 2.2.2 Preparação dos Filmes de PPy + MWCNT

Para a preparação dos filmes de PPy + MWCNT, 10 mg de MWCNT foram adicionados à 100 ml de água ultrapura (água Milli-Q) sonicados em um banho ultrassônico de 40 kHz por 1 hora, visando dispersar os nanotubos na solução, à temperatura ambiente, como apresentado na Figura 20.



Figura 20: Suspensões de MWCNT (a) antes do ultrassom, (b) suspensão em processamento e (c) após ultrassom.

Os filmes foram lavados com água e submetidos à secagem durante 24 horas. Paralelamente foram realizados outros ensaios alterando a concentração de PPy , como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros	de síntese	das amostras	de PPy +	MWCNT
----------------------	------------	--------------	----------	-------

	FeCl₃ (em mg)	Volume (Pirrol em μl)	Nanotubos (mg)
PPy + MWCNT	300	800	1,5

## 2.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

Visando analisar a morfologia dos filmes de PPy e PPy + MWCNT foram feitas imagens no microscópio eletrônico de varedura MEV Vega 3XMU, do laboratório de microscopia do Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais -IPCM da UNIVASF (ver Fig. 20).



Figura 21: Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado para análise morfológica.

Para proporcionar um melhor nível de emissão de elétrons na construção da imagem e aumentar a interação do feixe eletrônico (20 KV de intensidade) com a amostra realizou-se o recobrimento das amostras através da deposição de filme de ouro.

#### 2.3.2 Calorímetro de varredura diferencial – DSC

Para a realização da análise térmica, foram efetuadas no calorímetro de varredura diferencial (DSC) medidas das amostras de PPy e PPy + MWCNT. Para isso utilizou-se o equipamento DSC60 da Shimadzu (Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos 2 - IPCM) ver Fig. 21. As amostras (1mg) foram inseridas em um cadinho de alumínio e analisadas em faixa de temperatura entre 30 e 250°C utilizando atmosfera inerte com o gás nitrogênio, sendo a taxa de aquecimento de 10° C/min.



Figura 22: Calorímetro de varredura diferencial utilizado para caracterização térmica.

#### 2.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

A caracterização por espectroscopia de infravermelho foi utilizada como uma importante técnica de análise qualitativa, para o reconhecimento dos grupos funcionais característicos do material em estudo.

Neste trabalho, foi utilizado o equipamento de FTIR marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, com varredura de 400 a 4500 cm<sup>-1</sup> (Laboratório de

Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos 1 - UNIVASF) ver Fig. 22. A identificação dos componentes geralmente é realizada comparando o espectro obtido com um de referência, neste caso foi utilizado KBr como material de base.

Inicialmente foi efetuada a redução do tamanho da amostra de KBr com auxilio do gral e pistilo (de ágata), visando a formação de um pó a ser inserido no molde (pastilhador) para a devida prensagem e formação da pastilha, sendo utilizado 100 mg do sal.



Figura 23: Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier

No primeiro momento foi obtido o espectro da pastilha de KBr puro, a fim de servir como base de comparação. Logo após, as amostras foram misturadas com 100mg de KBr e prensadas (Shimadzu) através da aplicação de força de 80 KN, a fim de obter pastilhas, as quais foram analisadas, na região de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup>. Por consequência, foram obtidos dois espectros: O primeiro do filme de PPy puro e PPy + MWCNT.

2.3.4 Espectroscopia de Impedância Elétrica - EIS

As medidas de impedância foram realizadas utilizando um analisador de impedância SI 1260 (Solartron Instruments, UK) (Laboratório de Espectroscopia de Impedância e Materiais Orgânicos 1 - UNIVASF) ver Fig. 23. Operando na faixa de frequências de 1 Hz e 1 MHz. A excitação AC aplicada foi de 100 mV, sem polarização externa nos filmes de PPy e PPy + MWCNT.

Foram obtidos 10 pontos por década em escala logarítmica, e os correspondentes valores das partes real e imaginária da impedância (Z 'e Z'', respectivamente) foram processados através do software Smart (Solartron Instruments, UK).



Figura 24: Analisador de impedância elétrica utilizado no trabalho.

#### 2.3.5 Testes de atuação

A fim de avaliar a eficiência das características de atuação, realizou-se ensaios em um sistema composto por um filme de PPy e do compósito PPy + MWCNT, o qual foi imerso em uma solução eletrolítica de NaCI – 1M e interligado a um gerador de sinais da Stanford Wave Generator modelo DS345, no intervalo de frequência entre 1 a 4 Hz. O circuito eletroquímico é completado por um contra-eletrodo condutor que é também imerso no eletrólito. A arquitetura básica do circuito eletroquímico é mostrada abaixo na Fig. 24.



Figura 25: Montagem experimental do sistema de atuação

Para estudar o comportamento de atuação dos filmes foi realizado gravação (com auxilio de uma câmera digital) do dispositivo em movimento e observado os respectivos ângulos de deslocamento (Fig. 25). Após a captura, os vídeos digitais foram convertidos em imagens do tipo JPEG, com o auxílio do software Windows Movie Maker.



Figura 26: Filme de PPy/MWCNT submerso na solução de NaCl (1M).

# **CAPÍTULO III**

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Serão apresentados os resultados obtidos para o PPy e para o compósito PPy + MWCNT. Inicialmente serão discutidas as análises da morfologia superficial dos filmes; em seguida, será evidenciada a caracterização térmica e elétrica das amostras como também o reconhecimento dos grupos funcionais característicos do material em estudo. Por fim, serão apresentados resultados da aplicação dos filmes produzidos para músculos artificiais.

3.1 Síntese

Os nanocompósitos foram obtidos em um sistema líquido-líquido água/clorofórmio. Após 24h de reação em repouso, as sínteses contendo PPy e MWCNT levaram à formação de um filme de coloração preta, localizado junto a região da interface do sistema, como apresentado na Figura 26.



Figura 27: Filmes obtidos a partir da polimerização interfacial: a) PPy puro e b) PPY+MWCNT

As características macroscópicas apresentadas por estes filmes estão em correspondência com trabalhos anteriores, que investigaram a síntese deste material [23]. Nas sínteses realizadas com a inclusão do MWCNT foi observada a formação de um filmes em um menor espaço de tempo, quando comparados com as sínteses de PPy, o que indica que a presença dos nanotubos interferem na velocidade da reação.

#### 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos filmes de polipirrol é diretamente afetada pelos métodos de síntese assim como pelos parâmetros empregados. Desta forma, as figuras 27, 28, 29 e 30 mostram as imagens de microscopia, obtidas por MEV do PPy puro e do compósito PPy + MWCNT, preparados via polimerização interfacial.

Através das imagens verifica-se que as amostras sintetizadas de PPy e PPy + MWCNT apresentam um elevado grau de rugosidade característico do polímero em questão (Fig. 27) e semelhantes aos encontrados na literatura [128], sendo distribuídos ao longo do filme o que lhes conferem uma maior área superficial, característica esta empregada para uma gama de aplicações, tendo em vista que quanto maior área superficial, maior é a interação do meio de trabalho com filme. Quando se compara a micrografia do PPy puro (Fig. 27 a) com as micrografias do compósito (Fig. 27 b) nota-se que as amostras são bem similares na apresentação das estruturas, independente das concentrações.



Figura 28: Micrografia obtida por MEV: a) PPy puro b) PPy + MWCNT

Nas análises realizadas nas cavidades microscópicas mostram que estas constituídas por fibras de dimensões nanométricas dispersas em todo o filme, como indicado nas Fig. 28.



Figura 29: Agregados fibrilares presentes nas cavidades do compósito PPy + MWCNT.

Com a ampliação em diferentes escalas é possível identificar a presença de agregados fibrilares no interior das cavidades de amostras resultantes. Desta forma, a Figura 29 apresenta as imagens obtidas do compósito PPy + MWCNT em diferentes aumentos e posições, sendo perceptível a rugosidade peculiar em sua superfície, como também a presença de agregados fibrilares em algumas regiões do filme. A formação destas estruturas pode influenciar diretamente na condutividade do material, tendo em vista que a partir do grau de conectividade pode-se propiciar uma maior percolação dos portadores de carga.



Figura 30: Micrografias para o mesmo filme de PPy + MWCNT visto sob diferentes aumentos, onde é evidenciado uma morfologia fibrilar dos filmes.

Para complementação das análises morfológicas, também foram obtidos imagens em 3D dos filmes (Fig. 30). Tais configurações mostram que os filmes apresentam característica anisotrópica e superfície irregular.



Figura 31: Imagem 3D do compósito PPy + MWCNT.

Portanto, é possível inferir que o elevado grau de rugosidade apresentada nos filmes analisados conduz a vantagens para aplicação destes materiais em músculos artificiais, tendo em vista que tais condições proporcionam uma melhoria referente à área de superfície do dispositivo.

### 3.3 Caracterização térmica

As curvas resultantes das medidas através de DSC são apresentadas na Fig. 31 e a partir desta é possível compreender o comportamento térmico das amostras de PPy e PPy + MWCNT a partir de suas transições.



Figura 32: Comportamento térmico dos filmes de PPy e PPy + MWCTN a partir das análises de DSC, com a indicação das temperaturas do pico de fusão.

A influência da MWCNT no compósito resultante pode ser identificada a partir de elevação da temperatura de pico de fusão a partir de 78.06 °C (polipirrol puro) para 88.65 °C (na presença de MWCNT); com esses resultados é possível afirmar que a inclusão dos MWCNT desencadeou um aumento na temperatura de degradação de aproximadamente 10,6 °C. Assim, este resultado demonstra que a presença de nanotubos de carbono aumenta a estabilidade térmica do composto.

Este incremento na temperatura nos instiga a acreditar que a inserção do MWCNT induz ao aumento no grau de cristalinidade do material, provocando dada a elevação na área da curva de DSC para o compósito quando comparado com o PPy puro.

#### 3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A partir da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fica evidenciado as interações existentes a nível molecular das amostras sintetizadas de PPy e PPy + MWCNT, sendo possível observar os picos característicos de ambas as amostras e consequentemente sua composição (Ver Fig. 32).



Figura 33: Espectro de FTIR de polipirrol (PPy) e polipirrol/nanotubo de Carbono (PPy + MWCNT).

As bandas de absorção características do PPy são observadas nos picos de 784 cm<sup>-1</sup> referentes à vibração no anel do polipirrol, o pico em 1045 cm<sup>-1</sup> atribuído à vibração planar (C-H) e 1547 cm<sup>-1</sup> que é conferido ao estiramento C=C e C-C presente no anel do pirrol. Podemos ainda observar a presença do PPy através do surgimento de um pico próximo a região de 3462

cm<sup>-1</sup>, característico de estiramento de NH, que pode ser atribuída à presença de aminas no polímero. Tais resultados corroboram com dados encontrados na literatura [129-130].

Algumas bandas específicas do PPy servem como marcadores que indicam o estado de oxidação do polímero ou mesmo o tipo de portador (pólaron ou bipólaron). Tal característica é verificada no pico 1187 cm<sup>-1.</sup>

Já o acréscimo do MWCNT no compósito promoveu alterações nas posições e intensidade de alguns modos de vibração ao se comparar com o PPy puro, sendo possível observar um deslocamento em alguns picos do espectro, como pode ser observado de 1547 cm<sup>-1</sup> (PPy) para 1540 cm<sup>-1</sup> (PPy + MWCNT). Esta é uma indicação que a interação entre o MWCNT e o polímero é estabilizada durante a polimerização química dos filmes.

Picos PPy	Picos PPy + MWCNT	Bandas Correspondentes
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )	
784	785	Deformação do anel
919	913	Deformação do anel
1045	1045	C-H em flexão plana
1187 1175	1175	Estado dopado das cadeias
	condutoras	
1547	1540	Alongamento C=C/C-C
3462	-	Alongamento das ligações NH

Tabela 6: Picos e bandas características apresentadas no FTIR

A partir destes dados pode-se concluir que todos os picos apresentados são coerentes com as amostras de PPy + MWCNT relatados anteriormente na literatura, demonstrando que o nanocompósito foi sintetizado com sucesso.

3.5 Espectroscopia de Impedância Elétrica (EIS).

A espectroscopia de impedância é uma técnica útil para a investigação dos processos de interação que ocorrem em diferentes estruturas moleculares.

Desta forma, ao analisarmos a variação de impedância com a aplicação de um potencial periódico, observa-se que a inclusão de MWCNT durante a síntese do composto contribui para a melhoria da resposta elétrica das amostras resultantes, fato este evidenciado na medida da parte real da impedância elétrica dos compósitos sintetizados (ver Fig. 33).



Figura 34: Impedância do filme de polipirrol e do compósito polipirrol com nanotubo de carbono.

A inclusão de nanotubos de carbono tornou possível um aumento nos caminhos de condução de corrente, que pode ser notado na diminuição da impedância, indo no sentido das observações por MEV, DSC e FTIR e de acordo com resultados anteriores [128]

Desta forma, com a introdução de MWCNT no compósito se tem a redução na parte real da impedância tanto na região de baixas frequências (cargas livre) quanto na região de frequências mais elevadas (da ordem de centenas de kHz) que caracterizam as resposta das ligações, em uma indicação de que as vias condutoras adicionais estão disponíveis no composto, sendo possível observar uma grande queda no valor de Z', o que é uma assinatura típica de cargas ligadas [128]. Como consequência, a capacitância medida em elevada frequência varia de 20,3 pF (polipirrol puro) para 83,6 pF (composto de PPy + MWCNT) como um resultado da forte redução na queda

da resistência do material resultante, que se caracteriza por propriedades dielétricas superiores.

Esta informação é, de acordo com a observação das fibras sobre a superfície dos compósitos resultantes, uma indicação de que os nanotubos de carbono têm sido convenientemente aplicados na matriz polimérica durante a síntese, gerando como consequência uma sinergia na resposta elétrica do sistema.

3.6 Aplicação dos filmes de PPy e PPy + MWCNT em músculos artificiais

A resposta dos compósitos resultantes como atuadores mecânicos foram analisados a partir da excitação elétrica dos filmes imersos num eletrólito (solução aquosa de NaCl - 1 M) no intervalo de frequência entre 1 Hz a 4Hz e uma tensão de 2 a 5 V. Desta forma, a partir do processamento de imagens digitais, foi possível analisar algumas características do comportamento eletromecânico dos filmes, como é o caso filme de PPy está representado na Figura 34.



Figura 35: Atuação do filme de polipirrol submetido a uma excitação elétrica externa: a) estado inicial do polímero, b) deslocamento do filme após a aplicação da tensão e frequência de 2Hz.

Os ensaios demonstraram que há uma deformação dos filmes, quando estes são estimulados eletricamente por uma fonte de corrente em meio aquoso, havendo assim um deslocamento periódico do material, o que é justificado devido às trocas iônicas da solução com o material, confirmando assim os processos de oxidação e redução, que implica diretamente em uma

considerável deformação/deflexão dos filmes, processos estes convertidos em trabalho.

Observa-se que a partir de um estimulo elétrico o polímero apresenta uma amplitude de deslocamento considerável (no caso do polímero ilustrado na Fig. 34 esse valor é de aproximadamente 13 graus). Qualitativamente, esse mecanismo pelo qual o filme se expande ou contrai se justifica mediante a tensão aplicada (2 a 5 V) e a frequência do sinal elétrico aplicado entre filme e o contra-eletrodo (imersos no eletrólito), a qual faz com que o material se torne carregado de forma positiva ou negativa.

Essa ativação é dada por conta da interação eletroquímica com íons em soluções eletrolíticas, sendo as reações associadas com o transporte de íons que normalmente requerem potenciais de ativação das reações de redox [113]. Como consequência, há a ocorrência de deformações no filme, como mostrado na Fig. 35.

Também foram realizados testes de atuação com o compósito PPy + MWCNT (Fig. 36). Observa-s que este apresenta características mecânicas (por ciclos) superiores ao polipirrol puro, porém com uma capacidade de deslocamento menor.



Figura 36: Atuação do filme de PPy + MWCNT s: a) estado inicial do polímero, b) deslocamento do filme após a aplicação da tensão externa e frequência de 2Hz.

A introdução de MWCNTs afeta o grau de movimento do dispositivo como consequência de minimização nas reações redox. Por outro lado, as propriedades elétricas superiores do composto resultante de PPy + MWCNT evitam as perdas ôhmicas que minimizam os mecanismos de polarização elétrica do material, contribuindo assim com elevada velocidade de resposta do dispositivo.

Logo, observa-se que a deformação resultante dos dispositivos é maximizada para polipirrol puro em que a resposta dinâmica em 2 Hz apresentou melhor nível de deformação. Este resultado está de acordo com os dados relatados na literatura [132] que indicam uma redução da tensão resultante de atuadores PPy + MWCNT induzidas por nanotubos de carbono.

## 4. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PPy + MWCNT foram sintetizados via polimerização interfacial, sendo observado através das análises realizadas por MEV que os filmes produzidos apresentam alta rugosidade superficial, características estas presentes tanto das amostras de PPy como para o compósito PPy + MWCNT.

A partir do FTIR é possível verificar que com a inclusão dos nanotubos de carbono na matriz do polímero se tem uma melhora significativa das propriedades térmicas, estruturais, óticas e elétricas do material resultante. Este processo resulta na elevação da temperatura de fusão de 78,06 °C para 88,65 °C e no crescimento da capacitância do material sintetizado de 20,3 pF para 83,6 pF. Estes dados indicam uma melhoria considerável das propriedades físico-químicas com a inserção do MWCNT na estrutura do material quando comparadas com o polímero puro.

Quanto aos estudos relativos à aplicação dos filmes como músculos artificiais observou-se que ambos os materiais demonstraram capacidade e performance de trabalho a baixas tensões (2 a 5 V), caracterizando sua viabilidade para futuras implementações como dispositivos de atuação.

Os atuadores constituídos por PPy + MWCNT, apresentaram melhores condições por tempo de atuação devido à sinergia estabelecida pela interação das propriedades físico-químicas dos componentes do material perfazendo maior quantidade de ciclos, quando comparado com o PPy puro.

Vale ressaltar que uma vantagem adicional relacionado com a utilização de polimerização interfacial para produção de músculos artificiais a partir do nanocompósito PPy + MWCNT está pautada na diversidade de geometrias disponíveis para a interface entre o óleo e fase de água, permitindo a produção de dispositivos com geometrias específicas podendo ser estendido para diversas aplicações que considerem a atuação mecânica dos dispositivos resultantes.

## **5. PERSPECTIVAS**

Futuros trabalhos podem analisar:

- A utilização de sistemas ternários para a síntese, como por exemplo, polímeros condutores, óxidos metálicos e nanotubos de carbono.
- Avaliar a influência da inserção de surfactantes durante o processo de síntese.
- Síntese de compósito formado a partir do polipirrol e polímeros convencional com capacidade de atuação na ausência de eletrólitos.
- Uso de diferentes composições de eletrólitos e variação de suas concentrações e a influência destes parâmetros na resposta dos dispositivos.
- Análise dos parâmetros de DSC em temperaturas mais baixas, caracterizando desde temperatura vítrea, início da cristalização e respectivo pico de cristalização.
- Análise de PPy com MWCNT de diferentes concentrações a fim de auxiliar na compreensão da rugosidade de futuras estruturas sintetizadas e possíveis variações (ou não) das propriedades térmicas, óticas e dielétricas.
- Estuda da viabilidade de outras rotas na preparação de MWCNTs (por exemplo: com politiofeno, polianilina, entre outros).
- Otimização do sistema visando aplicações em biomateriais.

# 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] AKCELRUD, L. Fundamentos da ciência dos polímeros. Barueri, SP: Manole, 2007.

[2] CANEVAROLO JR., Sebastião V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para Tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

[3] DE PAOLI, M. MENESCAL, R. K. *Polímeros orgânicos condutores de corrente elétrica: Uma revisão*. Química Nova, 9 (1986) 133.

[4] SHIRAKAWA, H.; A. MCDIARMID; A. HEEGER. Focus Article: *Twentyfive years of conducting polymers*. Chem. Comm., 2003 (1): p. 1-4.

[5]. B. NORDEN; E. KRUTMEIJER. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers.* 

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

[7] KIRCHMEYER, S. *et al.* PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. 2011.

[8] RAMAKRISHNAN, S. Conducting polymers: From a laboratory curiosity to the market place. Journal of Science Education – Resonance Volume 2, n.
11, Novembro 1997. pg. 48-58.

[9] WALLACE, G.G., SPINKS, G. M., TEASDALE, P. R. *Conductive Electroative Polymers*. Technomic Publishing Company, 1997, 10-16.

[10] PECHER, J.; MECKING, S. *Nanoparticles of Conjugated Polymers.* Chemical Reviews, v. 110, n. 10, p. 6260-6279, 2010. [11] JENEKHE, S. A.; LO, S. K.; FLOM, S. R. Third-order nonlinear optical properties of a soluble conjugated polythiophene derivative. Applied Physics Letters, v. 54, n. 25, p. 2524-2526, 1989.

[12] OCAMPO, C. et al. Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. Progress in organic coatings, v. 53, n. 3, p. 217-224, 2005.

[13] ZOU, Y. et al. A polythiophene derivative with octyloxyl triphenylaminevinylene conjugated side chain: Synthesis and its applications in field-effect transistor and polymer solar cell. Synthetic Metals, v. 159, n. 3, p. 182-187, 2009.

[14] ISMAIL, Y. A. *et al.* Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 129, n. 2, p. 834-840, 2008.

[15] KANETO, K. et al. "Artificial muscle": Electromechanical actuators using polyaniline films. Synthetic Metals, v. 71, n. 1, p. 2211-2212, 1995.

[16] MOTTAGHITALAB, V. *et al.* Polyaniline fibres containing single walled carbon nanotubes: enhanced performance artificial muscles. Synthetic metals, v. 156, n. 11, p. 796-803, 2006.

[17] SYED AZIM, S.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G.
 Anticorrosive properties of PANI–ATMP polymer containing organic coating.
 Progress in Organic Coatings, v. 56, n. 2, p. 154-158, 2006.

[18] DIAZ, A. F. et al. Electrochemistry of conducting polypyrrole films.Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, v. 129, n. 1, p. 115-132, 1981.

[19] KANAZAWA, K. K. et al. 'Organic metals': polypyrrole, a stable synthetic 'metallic' polymer. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, n. 19, p. 854-855, 1979.

[20] CHEN, G. Z. et al. Carbon nanotube and polypyrrole composites: coating and doping. Advanced Materials, v. 12, n. 7, p. 522-526, 2000.

[21] JUREWICZ, K. et al. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. Chemical Physics Letters, v. 347, n. 1, p. 36-40, 2001.

[22] ANQUETIL, P. A. T. Large contraction conducting polymer molecular actuators. Tese de Doutorado. Massachusetts Institute of Technology, 2004.

[23] DE OLIVEIRA, H. P.; SYDLIK, S. A.; SWAGER, T. M. Supercapacitors from Free-Standing Polypyrrole/Graphene Nanocomposites. Journal of Physical Chemistry C, v. 117, n. 20, p. 10270-10276, 2013.

[24] FAN, L.; MAIER, J. High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. Electrochemistry communications, v. 8, n. 6, p. 937-940, 2006.

[25] WU, Q. *et al.* Supercapacitors based on flexible graphene/polyaniline nanofiber composite films. Acs Nano, v. 4, n. 4, p. 1963-1970, 2010.

[26] OTERO, T. F. et al. Artificial muscles from bilayer structures. Synthetic metals, v. 57, n. 1, p. 3713-3717, 1993.

[27] PEI, Q.; INGANAS, O. Electrochemical muscles: bending strips built from conjugated polymers. Synthetic metals, v. 57, n. 1, p. 3718-3723, 1993.

[28] OTERO, T. F. et al. Nucleation, non-stoiquiometry and sensing muscles from conducting polymers. Electrochimica acta, v. 49, n. 22, p. 3719-3726, 2004.

[29] MADDEN, J. D. et al. Encapsulated polypyrrole actuators. Synthetic Metals, v. 105, n. 1, p. 61-64, 1999.

[30] PEI, Q.; INGANAS, O.; LUNDSTROM, Ingemar. Bending bilayer strips built from polyaniline for artificial electrochemical muscles. Smart Materials and Structures, v. 2, n. 1, p. 1, 1993. [31] SMELA, E.; LU, W.; MATTES, Benjamin R. Polyaniline actuators: Part 1. PANI (AMPS) in hcl. Synthetic metals, v. 151, n. 1, p. 25-42, 2005.

[32] YANG, Y.; HEEGER, A. J. Polyaniline as a transparent electrode for polymer light emitting diodes: Lower operating voltage and higher efficiency. Applied Physics Letters, v. 64, n. 10, p. 1245-1247, 1994.

[33] YANG, Y. et al. Enhanced performance of polymer light emitting diodes using high surface area polyaniline network electrodes. Journal of applied physics, v. 77, n. 2, p. 694-698, 1995.

[34] NGUYEN THI LE, H. et al. Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron. Electrochimica Acta, v. 46, n. 26, p. 4259-4272, 2001.

[35] IROH, J. O.; SU, W. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. Electrochimica acta, v. 46, n. 1, p. 15-24, 2000.

[36] TALLMAN, D. E.; PAE, Y.; BIERWAGEN, G. P. Conducting polymers and corrosion: polyaniline on steel. Corrosion, v. 55, n. 8, p. 779-786, 1999.

[37] LU, W.; ELSENBAUMER, R. L.; WESSLING, Bernhard. Corrosion
protection of mild steel by coatings containing polyaniline. Synthetic Metals, v.
71, n. 1, p. 2163-2166, 1995.

[38] TÜKEN, T. et al. Electrochemical synthesis of polythiophene on nickel coated mild steel and corrosion performance. Applied surface science, v. 239, n. 3, p. 398-409, 2005.

[39] DELONGCHAMP, D. ; HAMMOND, P. T. Layer by Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices. Advanced Materials, v. 13, n. 19, p. 1455-1459, 2001.

[40] WATANABE, A. et al. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. Macromolecules, v. 20, n. 8, p. 1793-1796, 1987.

[41] WU, J. et al. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. Journal of Power Sources, v. 181, n. 1, p. 172-176, 2008.

[42] TAN, S. X. et al. Polyaniline as a hole transport material to prepare solid solar cells. Synthetic metals, v. 137, n. 1-3, p. 1511-1512, 2003.

[43] SANTIM, R. H. Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão. Universidade Estadual Paulista, 2011.

[44] FILHO, R. R. C. Polímeros condutores: Descobertas e aplicações. Química nova na escola, 2000,11-14.

[45] ALVARES, D. A. Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por mocroondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças. Universidade de São Paulo, 2008.

[46] RINALDI, A. W. Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos. Universidade Estadual de Maringá, 2005.

[47] MATOS, L. L. Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

[48] FAEZ, R., et al. Polímeros Condutores. Química nova na escola, 2000,13-18.

[49] 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.

[50] PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. Progress in Polymer Science, v. 27, n. 1, p. 135-190, 2002.

[51] VANDESTEEG, N. A. Synthesis and Characterization of Conducting Polymer Actuators. Instituto de Tecnologia de Massachusetts, 2007.

[52] DUEK, E. A. R. Aplicação da poli(anilina) em dispositivos eletrocrômicos Universidade Estadual de Campinas, 1993.

[53] SADKI S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. Chem. Soc. Rev. 2000, Vol. 29, 5, p. 283.

[54] NASCIMENTO, G. M. Síntese e caracterização de nanocompósitos de polímeros condutores com argilas. Universidade de São Paulo, 2004.

[55] MARTINI, M. Propriedades fotoeletroquímicas do polipirroldodecilsulfato. Universidade Estadual de Campinas, 1998.

[56] FREUND, M. S.; DEORE, B. A. Self-doped conducting polymers. Wiley. com, 2007.

[57] CASTRO, F. A. Estudo de processos de transporte eletrônico em dispositivos a base de semicondutores orgânicos. Universidade de São Paulo, 2004.

[58] QUEIROZ, J. R. O. Efeitos de iteração entre cadeias na transição
pólaron-bipólaron em polímeros condutores. Universidade de Brasília, 2007, 53
- 58.

[59] MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de polímeros condutores em sensores.
Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. Revista Eletrônica de Materiais e Processos 7.2 (2012): 62-77.

[60] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. Accounts of Chemical Research, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

[61] DAVOGLIO, R. A. Eletrossíntese, Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli(DMcT) sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

[62] BREDAS, J. L. *et al.* The role of mobile organic radicals and ions (solitons, polarons and bipolarons) in the transport properties of doped conjugated polymers. Synthetic Metals, v. 9, p. 265-274, 1984.

[63] ARSHAK, K. *et al.* Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection. Sensors Journal, IEEE, v. 9, n. 12, p. 1942-1951, 2009.

[64] JASINSKI, E. F. Fibras com revestimento nanoestruturado de polipirrol para uso em microextração em fase sólida. Universidade de Santa Catarina, 2011.

[65] VASQUES, C. T. Preparação e caracterização de filmes poliméricos a base de amido de milho e polipirrol para aplicação como biomaterial.Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.

[66] NETO, J. F. Estudo de propriedades elétricas e características físicoquímicas do polipirrol obtido por síntese fotoquímica. Universidade Estadual de Campinas, 2002, 9-27.

[67] ODIAN, G. Principes of Polymerization. Nova York John Wiley and Sons, 1991, 1-36.

[68] SHAKOOR, A. Preparation, Characterization and Studies of Conducting Polymer Composites and Blends. 2010. Tese de Doutorado. Quaid-i-Azam University, Islamabad.

[69] ZHITOMIRSKY, I. Polypyrrole and Composite Electrodes for Electrochemical Supercapacitors. In: Meeting Abstracts. The Electrochemical Society, 2013. p. 635-635.

[70] Warren, M. Electronic and Structural Effects on the Electrochemistry of Polypyrrole. University of British Columbia, 2001.

[71] MONTOYA, P. et al. Electrodeposition of Polypyrrole Films: Influence of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles and Platinum Co-Deposition. Intechopen, 2012.

[72] EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. Russian chemical reviews, v. 66, n. 5, p. 443, 1997.

[73] GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. Progress in Polymer Science, v. 32, n. 8, p. 876-921, 2007.

[74] O'CONNELL, M. J. Carbon nanotubes: properties and applications. CRC press, 2006.

[75] SINGH K. A. O; DHAWAN, SK. Polymer-graphene nanocomposites:
preparation, characterization, properties, and applications. In: Nanocomposites
New Trends and Developments. InTech: 2012 p. 37-72.

[76] GROBERT, N. Carbon nanotubes-becoming clean. Materials Today, v.10, n. 1, p. 28-35, 2007.

[77] IIJIMA, S. et al. Helical microtubules of graphitic carbon. nature, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

[78] POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. Materials Science and Engineering: R: Reports, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.

[79] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de Carbono. Quím. Nova, São Paulo, v. 30, n.7, 2007.

[80] JOHNSON, R. R. Probing the structure and function of biopolymercarbon nanotube hybrids with molecular dynamics, 2009.

[81] V.C.; A.G. Polymer/CarbonNanotube Nanocomposites. In : Carbon nanotubes – Polymer nanocomposites, S. Yellampalli, Eds., InTech. Rijeka, Croatia, 2011.

[82] CISELLI, P. The potential of carbon nanotubes in polymer composites. 2007. Tese de Doutorado. PhD thesis, Eindhoven University of Technology.

[83] DAI, H. Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. Accounts of chemical research, v. 35, n. 12, p. 1035-1044, 2002.

[84] BARROS, E. B. et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. Physics Reports, v. 431, n. 6, p. 261-302, 2006.

[85] SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. Applied Physics Letters, v. 60, p. 2204, 1992.

[86] DRESSELHAUS, Mildred S. et al. Carbon nanotubes. Springer Netherlands, 2000.

[87] PARAJULI, R. R. Developing Conducting Polymer Nanocomposites With Carbon Nanomaterials For Molecular Detection And Fuel Cell Applications. University Of New Jersey, 2011

[88] REYNES, O.; DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S. Template electrochemical growth of polypyrrole and gold-polypyrrole-gold nanowire arrays. Journal of The Electrochemical Society, v. 152, n. 9, p. D130-D135, 2005.

[89] CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. Polymer, v. 47, n. 5, p. 1597-1603, 2/22/ 2006.

[90] DE OLIVEIRA, A.H.P., DE OLIVEIRA H.P.: Electrochemical synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes/ polypyrrole and polypyrrole hollow nanotubes. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, v. 21, p. 594 - 603, 2013.

[91] LEE, S. et al. Fabrication of polypyrrole nanorod arrays for supercapacitor: effect of length of nanorods on capacitance. Journal of nanoscience and nanotechnology, v. 8, n. 10, p. 5036-5041, 2008.

[92] SOGA, T. et al. Photovoltaic properties of an amorphous carbon/fullerene junction. Carbon, 2013.

[93] BESTEMAN, K. et al. Enzyme-coated carbon nanotubes as singlemolecule biosensors. Nano letters, v. 3, n. 6, p. 727-730, 2003.

[94] BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, Anvar A.; DE HEER, Walt A. Carbon nanotubes--the route toward applications. Science, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

[95] BAUGHMAN, R. H. et al. Carbon nanotube actuators. Science, v. 284, n.5418, p. 1340-1344, 1999.

[96] ZHANG, D. et al. Transparent, conductive, and flexible carbon nanotubefilms and their application in organic light-emitting diodes. Nano Letters, v. 6, n.9, p. 1880-1886, 2006.

[97] FUTABA, D. N. et al. Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as supercapacitor electrodes. Nature materials, v. 5, n. 12, p. 987-994, 2006.

[98] MOTTAGHITALAB, V. et al. Polyaniline fibres containing single walled carbon nanotubes: enhanced performance artificial muscles. Synthetic metals, v. 156, n. 11, p. 796-803, 2006.

[99] MIN, B. G. et al. Polymer/carbon nanotube composite fibers—an overview. Functional Composites of Carbon Nanotubes and Applications, p. 43-73, 2009.

[100] MOTTAGHITALAB, V.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. The influence of carbon nanotubes on mechanical and electrical properties of polyaniline fibers. Synthetic Metals, v. 152, n. 1-3, p. 77-80, 2005.

[101] MONIRUZZAMAN, M.; WINEY, K. I. Polymer nanocompositescontaining carbon nanotubes. Macromolecules, v. 39, n. 16, p. 5194-5205,2006.

[102] AJAYAN, P. M.; TOUR, James M. Materials science: nanotube composites. Nature, v. 447, n. 7148, p. 1066-1068, 2007.

[103] SPINKS, G.M., V. MOTTAGHITALAB, M. Bahrami-Saniani, P.G. Whitten, and G.G. Wallace. Carbon nanotube reinforced polyaniline fibers for high-strength artificial muscles. Advanced Materials. 18(5): p. 637-640, (2006).

[104] ZHENG, W. et al. Artificial muscles based on polypyrrole/carbon nanotube laminates. Advanced materials, v. 23, n. 26, p. 2966-2970, 2011.

[105] TAHHAN, M. et al. Carbon nanotube and polyaniline composite actuators. Smart Materials and Structures, v. 12, n. 4, p. 626, 2003.

[106] MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, John DW; BAUGHMAN, Ray H. Polymer artificial muscles. Materials Today, v. 10, n. 4, p. 30-38, 2007.

[107] BAUGHMAN, R. H. Conducting polymer artificial muscles. Synthetic metals, v. 78, n. 3, p. 339-353, 1996.

[108] MAENO, T.; HINO, T.. Miniature five-fingered robot hand driven by shape memory alloy actuators. In: Proc. of the 12th IASTED Int. Conf. on Robotics and Applications. 2006. p. 174-179.

[109] LEE, K. KC et al. Fabrication and characterization of lasermicromachined polypyrrole-based artificial muscle actuated catheters. Sensors and Actuators A: Physical, v. 153, n. 2, p. 230-236, 2009.

[110] MCGOVERN, S. T. et al. Fast bender actuators for fish-like aquatic robots. In: The 15th International Symposium on: Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring. International Society for Optics and Photonics, 2008. p. 69271L-69271L-12.

[111] KIEFER, R. et al. The application of polypyrrole trilayer actuators in microfluidics and robotics. In: The 15th International Symposium on: Smart Structures and Materials & Nondestructive Evaluation and Health Monitoring, 2008. p. 69271E-69271E-11. [112] ARIAS-PARDILLA, J. et al. Biomimetic Sensing–Actuators Based onConducting Polymers. Fundaments and Applications of Conducting Polymers,A. de J. Motheo, Ed., Intech, Rijeka, 2012.

[113] OTERO, T. F. et al. Nucleation, non-stoiquiometry and sensing muscles from conducting polymers. Electrochimica Acta, v. 49, n. 22–23, p. 3719-3726, 9/15/ 2004. ISSN 0013-4686.

[114] MADDEN, J. DW et al. Artificial muscle technology: physical principles and naval prospects. Oceanic Engineering, IEEE Journal of, v. 29, n. 3, p. 706-728, 2004.

[115] ALICI, G.; PUNNING, A.; SHEA, H. R. Enhancement of actuation ability of ionic-type conducting polymer actuators using metal ion implantation.Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 72-84.

[116] KIEFER, R. et al. Conducting polymer actuators formed on MWCNT and PEDOT-PSS conductive coatings. Synthetic Metals, 2013, 69-75.

[117] PRICE, A. D. et al. Evaluation of porous membrane core elasticity and porous morphology for polypyrrole trilayer actuators. Journal of Cellular Plastics, 2012, 25-42.

[118] SHOA, T. et al. Electromechanical coupling in polypyrrole sensors and actuators. Sensors and Actuators A: Physical, 2010, 127-133.

[119] MUTLU, R.; ALICI, G.; LI, W. An effective methodology to solve inverse kinematics of electroactive polymer actuators modelled as active and soft robotic structures. Mechanism and Machine Theory, 2013, 94-110.

[120] ZAINUDEEN, U.L.; CAREEM, M. A.; SKAARUP, S. PEDOT and PPy conducting polymer bilayer and trilayer actuators. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 467-470.

[121] ISMAIL, Y. A. et al. Sensing characteristics of a conducting polymer/hydrogel hybrid microfiber artificial muscle. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 1180-1190
[122] FOROUGHI, J.; SPINKS, G. M.; WALLACE, G. G. High strain electromechanical actuators based on electrodeposited polypyrrole doped with di-(2-ethylhexyl) sulfosuccinate. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 278-284.

[123] FOROUGHI, J. et al. The mechanical and the electrical properties of conducting polypyrrole fibers. Journal of Applied Physics, 2010. 103712-103712-4.

[124] BHATIA, R. et al. Charge transport and magnetic properties of coaxial composite fibrils of polypyrrole/multiwall carbon nanotubes at low temperature. Solid State Communications, 2013, 93-97.

[125] FAN, J. et al. In situ fabrication of Ni(OH)2 nanofibers on polypyrrolebased carbon nanotubes for high-capacitance supercapacitors. Materials Research Bulletin, 2013, 1342-1345.

[126] ZHANG, Y. et al. A novel sulfur/polypyrrole/multi-walled carbon nanotube nanocomposite cathode with core–shell tubular structure for lithium rechargeable batteries. Solid State Ionics, 2013, 30-35.

[127] CHEN, S.; ZHITOMIRSKY, I. Influence of dopants and carbon nanotubes on polypyrrole electropolymerization and capacitive behavior. Materials Letters, 2013, 67-70.

[128] DE OLIVEIRA, A. H. P. Nanocompósitos polímero/semicondutor e polímero/nanotubo de carbono: aplicações em sensores de umidade e fotocatalisadores. Universidade Federal do Vale do São Francisco, 2012.

[129] LEI, J. et al. Controllable fabrication of porous free-standing polypyrrole
films via a gas phase polymerization. Journal of colloid and interface science, v.
364, n. 2, p. 555-560, 2011.

[130] DALLAS, P. et al. Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites. Polymer, v. 48, n. 7, 2007.

[131] SPINKS, G. M. et al. Actuation behaviour of layered composites of polyaniline, carbon nanotubes and polypyrrole. Synthetic metals, 2005, 85-91.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA DECORRENTE DA DISSERTAÇÃO

## Artigo

 Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. A simple technique for massive production of artificial muscles of polypyrrole/ carbon nanotubes.
 Química nova. Em Revisão, 2013.

## Congressos

 Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. Síntese e caracterização do nanocompósito polipirrol/nanotubo de carbono. XXXI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campina Grande, 2013.

2) Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. Filmes de polipirrol e polipirrol/nanotubos de carbono aplicados como músculos artificiais. XXXI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Campina Grande, 2013.

 Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. Compósitos poliméricos aplicados como músculos artificiais. I Workshop sobre convivência com a seca, Petrolina, 2013.

4) Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. Síntese e caracterização do compósito polímero condutor/nanotubo de carbono. Il Mostra de Pós-Graduação da Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, 2013.

5) Marcelo R. dos Santos, Helinando P. de Oliveira. Nanofibras de polímero/semicondutor inorgânico: aplicações em pinturas anticorrosivas. I Mostra de Pós-Graduação da Universidade Federal do Vale do São Francisco, Petrolina, 2012.