

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**



TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES
E COMPÓSITOS COM ÓXIDOS METÁLICOS**

KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES

Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

Co-orientador: Prof. Dr. César Augusto Souza de Andrade

RECIFE - PE
Agosto/2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO
DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES
E COMPÓSITOS COM ÓXIDOS METÁLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientadores:

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo (DF-UFPE) / Orientador

Prof. Dr. César Augusto Souza de Andrade (CAV-UFPE) / Co-orientador

RECIFE - PE

Agosto/2010

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Alves, Kleber Gonçalves Bezerra.

Síntese e caracterização de materiais
nanoestruturados baseados em polímeros condutores
e compósitos com óxidos metálicos / Kleber
Gonçalves Bezerra Alves. Recife: O Autor, 2010.

133 folhas : fig. tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Polímeros condutores. 2. Materiais
nanoestruturados. 3. Polimerização em emulsão.
I. Melo, Celso Pinto de (orientador). II. Título.

541.2254

(22.ed.)

FQ 2011-004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES E COMPÓSITOS COM ÓXIDOS
METÁLICOS”**

A Banca composta pelos Professores: CELSO PINTO DE MELO (Presidente), do Departamento de Física da UFPE; PATRÍCIA MARIA ALBUQUERQUE DE FARIAS, do Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE; FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO, do Departamento de Física da UFPE; HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA, do Departamento de Ciência dos Materiais da UNIVASF; e CEZAR HENRIQUE GONZALEZ, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE; considera a Tese do candidato:

APROVADA

EM EXIGÊNCIA

REPROVADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 24 dias do mês de agosto de 2010.

PROF. CELSO PINTO DE MELO
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. PATRÍCIA MARIA ALBUQUERQUE DE FARIAS
2º EXAMINADOR

PROF. FERNANDO LUIS DE ARAUJO MACHADO
3º EXAMINADOR

PROF. HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA
4º EXAMINADOR

PROF. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ
5º EXAMINADOR

**Dedico esse trabalho ao meu
querido filho Guilherme Gonçalves,
maior presente de Deus.**

Agradecimentos

A Deus, primeiramente, por ter abençoado meu caminho até os dias de hoje e por sempre ter me acolhido.

A minha amada esposa pelo amor, carinho, apoio e compreensão, sempre presente nos momentos mais difíceis. Sempre te amarei.

Aos meus pais, por me incentivarem sempre e por proporcionarem condições para minha formação profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Celso Melo, pelo apoio, paciência, incentivo e profissionalismo com que orientou esse trabalho e meus estudos. Pela amizade, compreensão e valiosas discussões em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Cesar Andrade pela valiosa orientação, confiança, amizade e dedicação prestada em todas as etapas desse trabalho.

Aos Colegas de pós-graduação, Francisco Jorlandio e Sérgio Campello, pela amizade e companherismo.

A Clécio Santos, pela amizade e discussões científicas realizadas ao longo desse trabalho.

Aos colegas do Grupo de Polímeros-Não-Convencionais, Augusto, Igo, Max, Rodrigo, Etelino, Wagner, Pedro, Renata, pela solidariedade e pelo excelente ambiente de trabalho proporcionado.

Aos Colegas Maria Danielly, Robson, Gilson, Gilvaldo e Rômulo.

A Virgínia Santos, por todo apoio e discussões no laboratório de Química.

Ao Prof. Dr. José Edson Souza pelas contribuições e ensinamentos na área da estatística desenvolvida neste trabalho.

Aos Prof. Dr. Armando H. Shinohara (DEMEC-UFPE) e Prof. Dr. José H. de Araújo (UFRN) pela realização das medidas de FTIR e caracterização magnética, respectivamente.

A todos os professores da Pós-Graduação em Ciência de Materiais pelos ensinamentos dispensados.

A Ângela Farias pelos serviços prestados na secretaria de pós-graduação, e momentos de conversa e descontração.

Aos pesquisadores e técnicos envolvidos na etapa de caracterização.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho nanopartículas de polímeros condutores e nanocompósitos híbridos (NH) constituídos por nanopartículas de óxido de ferro, óxido de zinco e polímeros condutores (tais como polipirrol e polianilina) foram obtidos. Inicialmente foram sintetizadas nanopartículas de óxidos metálicos e, posteriormente, e a partir deles, obtidos nanocompósitos através da polimerização em emulsão do monômero correspondente na presença de um surfactante. A caracterização desses materiais foi realizada através da utilização de técnicas de espectrofotometria de absorção na região do UV-vísivel-infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), absorção na região do infravermelho, espalhamento dinâmico de luz, medidas de potencial zeta, difratometria de raios X (DRX), medidas elétricas e magnéticas, técnicas de análise por ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Obtivemos nanopartículas de Fe_3O_4 , ZnO monocristalinas e monodispersas, e NH com características magnéticas e condutoras, cujo diâmetros poderia ser controlado de acordo com o ajuste feito nas condições de preparação. Os padrões de DRX indicam a presença de óxidos metálicos e polímero condutor altamente cristalinos. Enquanto as propriedades magnéticas estudadas mostraram um comportamento superparamagnético para esses compósitos. Além de que imagens de MET mostram a possibilidade de obtenção de nanocompósitos híbridos com as mais diversas morfologias, fotomicrografias de MEV demonstram que, após o procedimento de secagem, podemos obter estruturas heterogêneas com característica fibrilar. Finalmente, o uso da técnica de *eletrospinning*, possibilitou a obtenção de compósitos em forma de “fita” exibindo um comportamento ôhmico com sensibilidade a luz. Nosso método fornece uma fácil e efetiva rota de síntese para o desenvolvimento de nanoestruturas com funcionalidade variada e alta estabilidade coloidal. Essas nanoestruturas obtidas mostram potencial uso em dispositivos eletroluminescentes, como LEDs orgânicos, dispositivos optoeletrônicos, desenvolvimento de fotodetectores de UV, sensores ópticos de pH e agentes de contraste em imagem por ressonância magnética. Finalmente obtivemos nanopartículas de polímeros condutores com elevada intensidade de fluorescência e excelente rendimento quântico, além de emissão de luz na faixa do azul profundo e do ultra-violeta.

Palavras-chave: Polímeros condutores, óxidos metálicos, surfactantes, polimerização em emulsão.

ABSTRACT

In this work, nanoparticles of conducting polymers and hybrid nanocomposites consisting of nanoparticles of iron oxide, zinc oxide and conducting polymers (such as polyaniline and polypyrrole) were obtained. Initially, we have synthesized metal oxide particles and, thereafter, and using emulsion polymerization of different monomers in the presence of a surfactant we have obtained (metal oxide)/(conducting polymer) nanocomposites. The characterization of these materials was accomplished through the use of absorption spectrophotometry in the UV-visible-near infrared (UV-Vis-NIR) region, dynamic light scattering, zeta potential measurements, diffraction X-rays (DRX), magnetic and electrical measurements, analytical techniques of nuclear magnetic resonance, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). We have obtained nanoparticles of Fe_3O_4 of ZnO that were monocrystalline and monodisperse, and NH with both magnetic and conductive characteristics, whose diameters could be controlled in accordance with a proper adjustment in the preparation conditions. The DRX patterns indicate the presence of metal oxides and a highly crystalline conducting polymer phase, and the magnetic properties of these composites correspond to a superparamagnetic behavior. While the TEM pictures showed the possibility of obtaining hybrid composites with a variety of morphologies, photomicrographs SEM show that, after the drying procedure, we obtain heterogeneous structures that are characteristically fibrillar in nature. Finally, using the *eletrospinning* technique, we have obtained these composites in a "belt"-like form with an ohmic behavior that was sensitive to the level of incident light. Our method provides an easy and effective synthesis route for the development of nanostructures with diverse functionality and high colloidal stability. The nanostructures obtained reveal a large potential of use in electroluminescent devices, such as organic LEDs, optoelectronic devices, development of UV photodetectors, optical sensors for pH and contrast agents in magnetic resonance imaging. Finally, we obtained nanoparticles of pure polyaniline that exhibited high intensity of fluorescence and a elevated quantum yield, with light emission in the range of deep blue and ultra-violet regions.

Keywords: Conducting polymers, metal oxide, surfactantes, emulsion polymerization.

Apresentação

Na presente tese são apresentados os resultados experimentais obtidos no laboratório de Polímeros Não-Convencionais no Departamento de Física da Universidade. O tema central é a síntese e caracterização de nanocompósitos polímeros condutores/óxidos metálicos. Nosso principal objetivo é o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para obtenção de nanocompósitos de natureza híbrida orgânica/inorgânica de modo a otimizar o controle dos parâmetros físico-químicos desses sistemas, além de uma exploração inicial desses novos materiais em aplicações no desenvolvimento de sensores óticos, e agentes de contraste em ressonância magnética nuclear (IRM).

Esta tese é apresentada através da sua organização em seis capítulos:

- No Capítulo I são introduzidas as informações básicas relevantes para uma melhor compreensão daquilo que é discutido nos capítulos posteriores.
- No Capítulo II apresentamos resultados experimentais sobre preparação e a caracterização de nanocompósitos híbridos polianilina/óxido de zinco dispersos em solução aquosa. Um destaque especial vai para o fato de que medidas elétricas realizadas para esse material indicaram a possibilidade de aplicação em fotodetectores de UV.
- No capítulo III nós avaliamos a possibilidade de aplicação de nanocompósitos polipirrol/óxido de ferro em agentes de contraste em ressonância magnética nuclear. Esses nanocompósitos foram sintetizados através da polimerização em emulsão.
- Devido a necessidade de otimizar o tamanho e a estabilidade das dispersões coloidais dos nanocompósitos (polímeros condutores)/(óxidos metálicos) em solução aquosa, foram realizados alguns planejamentos fatoriais completos, que são tratados no Capítulo IV.
- No Capítulo V mostramos os resultados do estudo da fotoluminescência bem como será discutida a determinação do rendimento quântico correspondente da polianilina sintetizada com diferentes tipos de surfactantes.
- Finalmente, no Capítulo VI são apresentadas as conclusões gerais da presente tese.

SUMÁRIO

Capítulo I - Conceitos básicos

1 – Introdução.....	2
1.1 - Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	3
1.1.1 – Polipirrol.....	9
1.1.2 – Polianilina.....	12
1.2 – Óxidos metálicos.....	16
1.2.1 – Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	16
1.2.2 – Óxido de Zinco (ZnO).....	18
1.3 - Materiais compósitos.....	20
1.4 - Técnicas de caracterização.....	21
1.4.1 - Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-vis).....	21
1.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	22
1.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	24
1.4.4 - Difração de raios X (DRX).....	23
1.4.5 - Análise de tamanho de partícula.....	24
1.4.6 - Potencial zeta.....	25
1.4.7 – Espectroscopia de Fluorescência.....	26
1.4.8 - Planejamento de experimentos.....	28
1.4.8.1 - Planejamento fatorial de experimentos.....	29
1.4.8.1.1 - Planejamentos fatoriais completos.....	31
1.4.8.1.2 - Planejamentos fatoriais fracionários.....	34
1.4.9 – Ferromagnetismo.....	35
Referências.....	37

Capítulo II - Nanocompósitos polianilina/ZnO solúveis em água: Síntese, caracterização e propriedades elétricas

1 – Introdução.....	45
2 – Experimental.....	47
2.1 – Materiais.....	47
2.2 - Síntese das ZnO_NPs, ZnO_NPs/PANI HION e PANI_NPs.....	47
2.3 - Preparação de ZnO_NPs/PANI em forma de fibras.....	48
2.4 - Técnicas de caracterização.....	48
3 - Resultados e discussão.....	49
3.1 - Espectroscopia de absorção UV-visível-infravermelho próximo.....	49
3.2 - Análises de Tamanho de Partículas e Potencial zeta.....	50
3.3 - Difração de Raios-X.....	51
3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	52
3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET).....	53
3.6 - Propriedades elétricas.....	58

3.7 – Medidas de fluorescência.....	59
Referências.....	60

**Capítulo III - Síntese de nanopartículas fluorescentes
de polianilina dispersas em água**

1 – Introdução.....	63
2 – Experimental.....	64
2.1 – Materiais.....	64
2.2 - Síntese das nanopartículas de polianilina.....	64
2.3 - Técnicas de caracterização.....	64
2.4 - Planejamento fatorial.....	65
3 - Resultados e discussão.....	65
Referencias.....	71

**Capítulo IV - Aplicação de planejamento fatorial para otimização
da síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósito híbrido
polímero condutor/óxidos metálicos**

1 - Introdução.....	74
2 - Procedimentos experimentais.....	75
2.1 - Reagentes.....	75
2.2 - Planejamentos fatoriais 2^2 e 2^3	75
2.3 - Preparação de nanopartículas (NPs) de óxidos metálicos.....	77
2.3.1 - Preparação de Nps de óxido de ferro (Fe_3O_4 _NPs).....	77
2.3.2 - Preparação de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO _NPs).....	77
2.4 - Síntese dos compósitos de polipirrol e nanopartículas de óxidos metálicos.....	77
2.5 - Técnicas de caracterização.....	78
2.5.1 - Análises de tamanho de partículas e potencial zeta.....	78
2.5.2 - Procedimentos estatísticos.....	78
3 – Resultados e discussão.....	78
3.1 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 para avaliação dos efeitos da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade das NPsPPY	79
3.1.1 – Efeitos da concentração dos reagentes sobre o diâmetro das nanopartículas de polipirrol (NPsPPY).....	79
3.1.2 – Efeitos da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta das NPsPPY.....	83
3.2 – Resultados do planejamento fatorial 2^3 para o estudo dos efeitos da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade dos nanocompósitos polipirrol-nanopartículas de Fe_3O_4 (Fe_3O_4 _NPs/PPY).	84
3.2.1 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o tamanho dos compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY.....	85

3.2.2 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta dos compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY.....	89
3.3 – Resultados do planejamento fatorial 2 ³ para o estudo do efeito da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade dos nanocompósitos polipirrol-nanopartículas de ZnO (ZnO_NPs/PPY).....	91
3.3.2 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta dos compósitos ZnO_NPs/PPY.....	94
Referencias	95

**Capítulo V - Nanocompósito híbrido Fe₃O₄/polipirrol:
um possível material de contraste em imagem por ressonância magnética**

1 – Introdução.....	97
2 – Experimental.....	98
2.1 – Materiais.....	98
2.2 - Síntese dos nanocompósitos.....	99
2.3 – Caracterização.....	99
3 - Resultados e discussão.....	100
3.1 - Análises do tamanho de partículas e do potencial zeta.....	100
3.2 - Difractometria de raios X.....	102
3.3 - Microscopia eletrônica de varredura.....	103
3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	104
3.5 - Caracterização espectroscópica na região do infravermelho.....	107
3.6 - Propriedades magnéticas.....	109
3.7 - Análise por RMN.....	109
Referencias.....	112
 Capítulo VI – Conclusões gerais.....	 114

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I - Conceitos básicos

Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros não convencionais.....	4
Figura 2 - Escala de condutividade elétrica de diversos tipos de materiais.....	5
Figura 3 – Representação de “sólitons” no poliacetileno. a) sólito neutro, b) sólito negativo, c) sólito positivo.....	6
Figura 4 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas de um polímero condutor contendo: a) dois pólarons e b) um bipólaron positivo.....	7
Figura 5 - Possibilidades de aplicação dos polímeros condutores.....	9
Figura 6 – diagrama esquemático da polimerização química do polipirrol.....	10
Figura 7 – Reação do pirrol com o FeCl_3	10
Figura 8 – Forma de ressonância do PPY: a) aromática; b)quinoidal.....	11
Figura 9 – Estrutura do PPY dopado com a presença de a) um pólaron (parcialmente oxidado), e b) um bipólaron (totalmente oxidado).....	11
Figura 10 – Evolução da estrutura de bandas de PPY em função do grau de dopagem. a)baixo grau de dopagem, formação de pólaron, b) nível médio de dopagem, formação de bipólarons, c) alto grau de dopagem (33% em mol), formação de bandas bipolarônicas.....	12
Figura 11 – Estrutura geral da polianilina.....	13
Figura 12 – Estados de oxidação da PANI (n = número de unidades de repetição, n = 4m).....	14
Figura 13 – Mecanismo de polimerização da anilina.....	15
Figura 14 – Posições dos íons na célula unitária do espinélio. Os círculos com borda cinza representam íons em posições tetraédricas (ou número de coordenação quatro) e os círculos pretos representam íons em posições octaédricas (ou de coordenação seis).....	17
Figura 15 – Representação esquemática da distorção da estrutura de Fe_3O_4 . As linhas pontilhadas representam a estrutura sem distorção e as linhas contínuas mostram o percentual de mudanças nas dimensões da célula.....	17

Figura 16 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a) Sal-gema, cúbica, (b) blenda de zinco, cúbica e (c) Wurzita, hexagonal. As esferas cinza e pretas representam os átomos de Zn e O, respectivamente.....	16
Figura 17 – O espectro eletromagnético.....	21
Figura 18 - Difração de raios-X em um cristal.....	24
Figura 19 - representação esquemática da luz espalhada por partículas e captada em detector.....	24
Figura 20 – Energia potencial de interação (c) de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais.....	25
Figura 21 - Representação esquemática da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido.....	26
Figura 22 – Diagrama de Perrin-Jablonski, ilustração das posições relativas e escala de tempo e dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência.....	28
Figura 23 - Esquema de uma situação geral onde um sistema pode ser considerado como uma função ligando os valores às respostas.....	30
Figura 24 – Interpretações geométricas para um planejamento fatorial com dois fatores (a) e um com três fatores (b).....	31
Figura 25 – Interpretações geométricas dos efeitos num planejamento 2^2 . Os efeitos são contrastes entre arestas opostas [(a) e (b)], ao passo que o efeito de interação é o contraste entre duas diagonais (c).....	35
Figura 26 - Curva de histerese típica, mostrando a remanência (Br), coercividade (Hc) e a magnetização de saturação (Bs)	36

Capítulo II - Nanocompósitos polianilina/ZnO solúveis em água: Síntese, caracterização e propriedades elétricas

Figura 1 - Diagrama esquemático da técnica de <i>electrospinning</i>	46
Figura 2 – Espectro de absorção das dispersões coloidais de ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c).....	50
Figura 3 – Imagem das dispersões coloidais obtidas. Da esquerda para direita observa-se as dispersões de ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI HION.....	50
Figura 4 – Valor médio do tamanho de partículas para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c).....	52

Figura 5 – Difractogramas de raios X para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI (c).....	53
Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e compósitos ZnO_NPs/PANI (c).....	54
Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV da PANI_NPs (a) e ZnO_NPs (b).....	55
Figura 8 – Micrografias obtidas por MEV do (a) ZnO_NPs/PANI HION baixa magnificação e (b) do ZnO_NPs/PANI HION em alta magnificação (aumento de 6000 vezes).....	55
Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV do ZnO_NPs/PANI HION na forma de fibra em baixa magnificação (aumento de 90 vezes). Detalhe: Micrografias obtidas por MEV do ZnO_NPs/PANI HION na forma de fibra em alta magnificação (aumento de 1300 vezes).....	55
Figura 10 – Espectro de EDS para ZnO_NPs/PANI HION.....	56
Figura 11 – Imagens obtida por MET para ZnO_NPs (a) e ZnO_NPs/PANI (b).....	57
Figura 12 – Medidas de Corrente x Voltagem para ZnO_NPs/PANI na forma de fibra dopado com HCl sobre iluminação UV (linha tracejada) e no escuro (linha sólida). Detalhe Medidas de Corrente x Voltagem para ZnO_NPs/PANI na forma de fibra após síntese.....	58
Figura 13 - Espectro de fotoluminescência das dispersões coloidais de ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c), para uma excitação em 255 nm....	59

Capítulo III - Síntese de nanopartículas fluorescentes de polianilina dispersas em água

Figura 1 – Espectro de absorção das dispersões coloidais de PANI_NPs_CTAB (a) e PANI_NPs_SDS (b).....	66
Figura 2 - Espectro de absorção das dispersões coloidais de PANI_NPs_SDS sob vários valores de pH.....	67
Figura 3 – Espectro de fotoluminescência das dispersões coloidais PANI_NPs_CTAB (a) e PANI_NPs_SDS (b), para uma excitação em 255 nm. O detalhe da figura apresenta o espectro de emissão para as PANI_NPs para uma excitação em 310 nm.....	68

Figura 4 - Máximo da intensidade de fluorescência das nanopartículas de polianilina e SDS sob vários valores de pH quando excitadas em $\lambda=255\text{nm}$ (a) e $\lambda=310\text{nm}$ (b).....	69
Figura 5 - imagens da microscopia eletrônica de transmissão das PANI_NPs_SDS.....	70
Figura 6 – Espectro de absorção e valores calculados de rendimento quântico das dispersões coloidais PANI_NPs_SDS para os diferentes ensaios realizados no planejamento fatorial estabelecido.....	70

Capítulo IV - Aplicação de planejamento fatorial para otimização da síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósito híbrido polímero condutor/óxidos metálicos

Figura 1 – Diagrama das respostas de tamanho de partícula mostrados na Tabela V.....	82
Figura 2 – Diagrama das respostas de potencial zeta (dados da Tabela V).....	83
Figura 3 - Gráfico cúbico das respostas de diâmetro apresentadas na Tabela VIII...	88
Figura 4 – Variação do diâmetro com os níveis dos três fatores (SDS, Fe_3O_4 e pirrol).....	88
Figura 5 - Gráfico cúbico das respostas de potencial zeta apresentadas na Tabela VIII.....	90
Figura 6 – Variação do potencial zeta com os níveis dos três fatores (SDS, Fe_3O_4 e pirrol).....	90
Figura 7 - Gráfico cúbico das respostas de diâmetro apresentadas na Tabela XII....	93
Figura 8 – Variação do diâmetro com os níveis dos três fatores (concentração de SDS, de NPsZnO e de pirrol).....	93
Figura 9 - Gráfico cúbico das respostas de potencial zeta apresentadas na Tabela XII.....	95

Capítulo V - Nanocompósito híbrido Fe_3O_4 /polipirrol: um possível material de contraste em imagem por ressonância magnética

Figura 1 – Difractogramas de raios X do PPY, Fe_3O_4 _NPs e compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY.	103
--	-----

Figura 2 - Micrografia obtida por MEV para Fe ₃ O ₄ _NPs baixa magnificação (aumento de 2000 vezes) (a) e aumento da área circulada (aumento de 100000 vezes) (b).	104
Figura 3 – Imagem de MET das Fe ₃ O ₄ _NPs.	105
Figura 4 – (a) Imagem de MET dos compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY (Amostra S5) e detalhe com maior aumento da área em detalhe.....	106
Figura 5 – (a) Imagem de MET dos compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY (Amostra S7) e detalhe com maior aumento do nanocompósito.....	107
Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para o PPY, Fe ₃ O ₄ _NPs e compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY.....	108
Figura 7 – Curvas de magnetização a temperatura ambiente para as amostras S5 e S6 (Detalhe: Curvas de magnetização a temperatura ambiente para amostras S9).	109
Figura 8 - Gráfico de R ₁ (a) e R ₂ (b) em função da concentração da amostra. Detalher: R ₁ (a) e R ₂ (b) em função da concentração da amostra S9.....	111

LISTA DE TABELAS

Capítulo I - Conceitos básicos

Tabela I – Matriz de planejamentos fatoriais com 2, 3 e 4 fatores.....	32
Tabela II - Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3	32

Capítulo III - Síntese de nanopartículas fluorescentes de polianilina dispersas em água

Tabela I - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^2	65
Tabela II - Matriz de planejamento 2^2 para os experimentos estudados, com duas variáveis e dois níveis.....	65
Tabela III – Valores de Φ para diferentes tipos de polianilinas.....	68

Capítulo IV - Aplicação de planejamento fatorial para otimização da síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósito híbrido polímero condutor/óxidos metálicos

Tabela I - Tabela I - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^2 da síntese de partículas de polipirrol.....	76
Tabela II - Matriz de planejamento da síntese de partículas de polipirrol, com duas variáveis e dois níveis.....	76
Tabela III - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^3 na preparação de compósitos PPY/NPs de óxidos metálicos.....	76
Tabela IV - Matriz de planejamento 2^3 para preparação de compósitos PPY/NPs de óxidos metálicos, com três variáveis e dois níveis.....	77
Tabela V – Planejamento fatorial, diâmetro e potencial zeta das partículas de polipirrol.	79
Tabela VI – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela V.....	81
Tabela VII – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela V.....	83
Tabela VIII – Planejamento fatorial, para a variação controlada de SDS, PPY e Fe_3O_4 e resultados para o diâmetro e potencial zeta das nanopartículas obtidas.....	84

Tabela IX – Coeficientes de contraste obtidos a partir de planejamento fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores dos diâmetros dos compósitos obtidos nos ensaios.....	85
Tabela X - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela VIII.....	87
Tabela XI - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela VIII.....	89
Tabela XII – Planejamento fatorial, diâmetro e potencial zeta para o PPY, ZnO_NPs e compósitos ZnO_NPs/PPY.....	91
Tabela XIII - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela XII.....	92
Tabela XIV - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela XII.....	94

**Capítulo V - Nanocompósito híbrido Fe₃O₄/polipirrol:
um possível material de contraste em imagem por ressonância magnética**

Tabela I - Valores adotados no planejamento fatorial na preparação das amostras e medida dos valores de diâmetro (determinados por DLS) e ζ para o PPY, Fe ₃ O ₄ _NPs e compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY.....	101
Tabela II - Atribuições das bandas do infravermelho para o PPY, Fe ₃ O ₄ _NPs e compósitos Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY.....	108

CAPÍTULO I

Conceitos básicos

1 – Introdução

Neste capítulo inicial são descritos os conceitos básicos e mais relevantes a respeito dos polímeros condutores e os métodos usuais de síntese desses materiais (com ênfase especial para o polipirrol e a polianilina) e algumas das principais aplicações tecnológicas desses materiais. Também são abordadas algumas características dos óxidos metálicos estudados neste trabalho, como o óxido de ferro e o óxido de zinco, são discutidas especificamente as propriedades dos compósitos constituídos por polímeros condutores e óxidos metálicos, bem como possíveis aplicações para esses materiais.

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para obtenção de nanocompósitos híbridos orgânico/inorgânico que possibilitem o controle dos parâmetros físico-químicos desses sistemas. As interações entre a fase orgânica e inorgânica são estudadas por técnicas de espectroscopia de absorção na faixa do UV-Vis-NIR, difratometria de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Em adição, técnicas de espalhamento dinâmico de luz, medidas de potencial zeta, medidas magnéticas, técnicas de análise por ressonância magnética nuclear, medidas elétricas, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão foram utilizadas na caracterização do tamanho e morfologia das nanopartículas metálicas e dos compósitos híbridos formados. A obtenção desses materiais híbridos visa novas aplicações, como o desenvolvimento de sensores óticos a base de fibras e a possibilidade de utilização como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear (IRM).

1.1 - Polímeros Intrinsecamente Condutores

Polímeros são compostos com elevado peso molecular, que consistem de moléculas muito grandes (macromoléculas) constituídas por pequenas unidades repetitivas (monômeros) interligadas através de ligações covalentes. Dependendo do arranjo dessas unidades, vários tipos de cadeias podem ser sintetizadas, resultando em diferentes classes de materiais com propriedades únicas (algumas delas únicas dos polímeros, como, por exemplo, a elasticidade das borrachas) que é sabido serem consequência do tamanho e da forma como essas estruturas estão organizadas; o material obtido deixa de apresentar as propriedades físico-químicas características do monômero, passando a assumir um comportamento da própria cadeia formada (ROSEN, 1993).

Os materiais poliméricos podem ocorrer naturalmente, como aqueles encontrados no metabolismo de plantas e animais e que têm sido utilizados durante muitos séculos, dos quais são exemplos a madeira, a borracha, o algodão, a lã, o couro e a seda. Outros polímeros naturais também são bastante importantes em processos biológicos e fisiológicos de plantas e animais, como proteínas (enzimas, anticorpos), o amido e a celulose. Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, o campo dos materiais foi revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos, também conhecidos como “plásticos”, sendo este nome associado à sua capacidade de deformação e processamento, e que podem ser encontrados comercialmente sob diferentes formas: fibras, filmes e folhas, espumas, formando peças simples e complexas (CALLISTER, 2008).

Uma das principais propriedades dos polímeros convencionais é sua elevada resistividade elétrica. Contudo, em 1977, durante tentativas de sintetizar o poliacetileno Shirakawa e colaboradores produziram de forma não esperada um filme com aspecto metálico que, após tratamento com iodo, apresentava um drástico aumento em até dez ordens de grandeza de sua condutividade elétrica. Ao rever a metodologia adotada, foi verificado que havia sido utilizada uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a usual. O novo polímero originalmente isolante é convertido em um complexo iônico, que consiste de um cátion ou ânion polimérico e um contra-íon, a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor) (MACDIARMID, 2002; HEEGER, 2001; CHIANG *et al*, 1978; CHIANG *et al*, 1977). No entanto, a dificuldade de processamento e a instabilidade ambiental do poliacetileno (o oxigênio torna-o quebradiço ao provocar a ruptura nas cadeias poliméricas) influenciaram a busca por outros materiais que, além de condutividade, apresentassem condições de processamento e boa estabilidade, o que levou à descoberta de

vários outros polímeros condutores, dos quais os mais estudados são: polipirrol (PPY) (DIAZ *et al*, 1979), polianilina (PANI) (DIAZ *et al*, 1980), politiofeno (WALTMAN *et al*, 1983).

A Fig. 1 ilustra a estrutura e a condutividade elétrica dos principais polímeros condutores. Embora sua condutividade esteja na mesma faixa de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos, ela pode chegar a ser comparável à do cobre (da ordem de 10^6 S.cm⁻¹) (DALTAMIR *et al*, 2000). Dependendo do grau de dopagem (processo que envolve a remoção ou adição de elétrons da cadeia polimérica), o mesmo polímero pode adquirir condutividade variável dentro de uma faixa de valores entre 10^{-10} à 10^4 S.cm⁻¹, aumentando as possibilidade de aplicação em dispositivos (MACDIARMID, 2002).

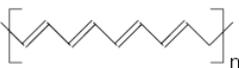
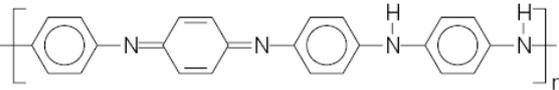
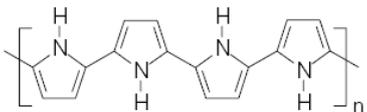
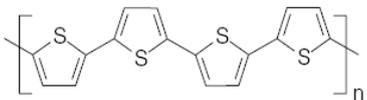
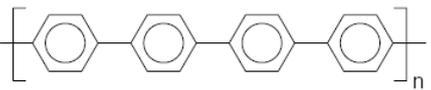
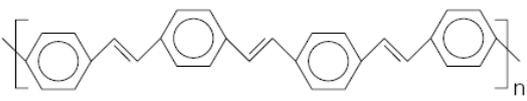
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Polítiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 1 - Estrutura dos principais polímeros não convencionais (FAEZ *et al*, 2000).

Enquanto a maioria dos polímeros convencionais (PET, PS, PTFE entre outros) tem condutividade inferior a 10^{-13} S.cm⁻¹, os polímeros condutores representam uma classe de materiais poliméricos com propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas interessantes, tais como: estabilidade química, processabilidade, eletrocromismo, condutividade elétrica e reversibilidade em seus processos eletroquímicos, que os capacitam para diversas aplicações possíveis. Essa nova classe de materiais, denominada também de “Metais Sintéticos”, pode

combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante aos metais ou semicondutores inorgânicos. Eles têm como característica a presença de ligações π conjugadas em sua estrutura, ou seja, alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, requisito necessário para o processo de condução (MATTOSO, 1996). A Fig. 2 ilustra uma escala de condutividade para diversos tipos de materiais.

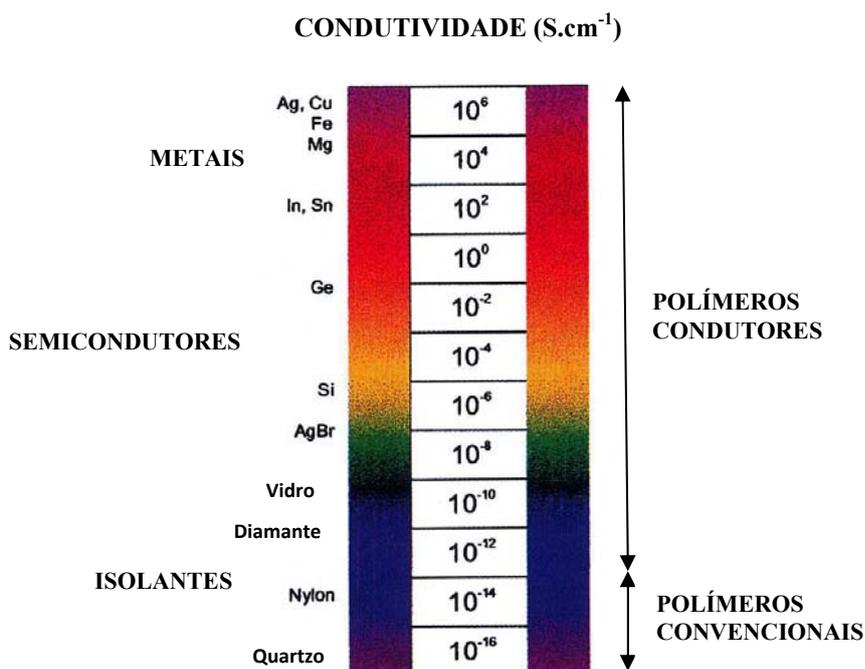


Figura 2 - Escala de condutividade elétrica de diversos tipos de materiais (adaptado de MACDIARMID, 2002).

A descrição teórica utilizada para explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores foi primeiramente baseada no modelo de bandas, semelhante a aquela adotada para descrever os semicondutores inorgânicos. O processo de transformação do polímero para a forma condutora, através de processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema conjugado π , recebe o nome de dopagem (KANATZIDIS, 1990). Desta forma, para o poliacetileno a forma condutora é denominada de “dopada”, e a forma não condutora de “não-dopada”.

Embora seja fato que nos semicondutores inorgânicos os dopantes são adicionados em níveis de ppm, enquanto que nos polímeros condutores os contra-anions representam até 50% em massa da composição do material, o termo dopagem terminou por ser usualmente adotado para demonstrar as similaridades existentes entre os materiais semicondutores inorgânicos e os polímeros condutores (SYED *et al*, 1991). No entanto, os processos de oxi-redução dos

polímeros condutores distinguem-se da dopagem de semicondutores inorgânicos por envolver, na maioria dos casos, reações entre o dopante e a estrutura polimérica. Para explicar os fenômenos eletrônicos nestes polímeros orgânicos foi necessário introduzir alguns novos conceitos, como sólitons, pólarons e bipólarons (BRÉDAS *et al*, 1985).

Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia, a banda de condução (BC). Essas bandas são separadas por uma faixa de energia proibida chamada “band-gap”, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Nos polímeros condutores, a condutividade está associada à criação de defeitos na estrutura do polímero, os quais dão origem ao aparecimento de estados eletrônicos localizados na região do “band-gap” (ZOPPI *et al*, 1993).

Para o caso do poliacetileno, o primeiro polímero condutor a ser teoricamente investigado, foi proposto um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia originados durante a polimerização, com formação de radicais no estado não dopado. O defeito deslocalizado no trans-poliacetileno, chamado de sóliton neutro, leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido no meio do “band-gap”, Fig. 3a. Através da redução (Fig. 3b) ou oxidação (Fig. 3c), é possível remover ou adicionar um elétron, formando “sólitons” carregados com spin zero e constatar que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental (BRÉDAS *et al*, 1985).

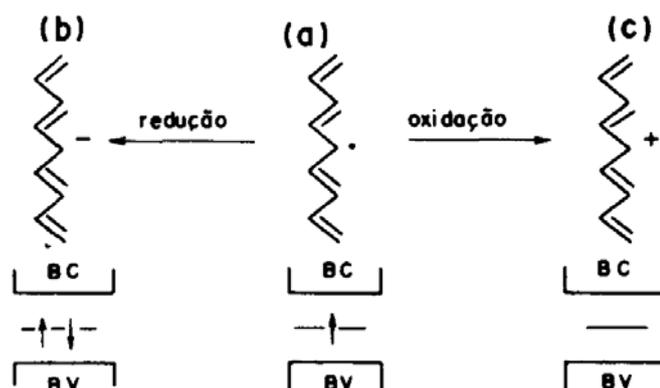


Figura 3 – Representação de “sólitons” no poliacetileno. a) sóliton neutro, b) sóliton negativo, c) sóliton positivo (ZOPPI *et al*, 1993).

No entanto, o modelo baseado em sólitons não é adequado para descrever o comportamento apresentado por polímeros poli-aromáticos como, polipirrol, polianilina, politiofeno e poli(p-fenileno). Para explicar a condutividade nesses tipos de polímeros foi proposto um novo modelo teórico baseado na formação de dois tipos de defeitos estruturais:

pólarons e bipólarons (SYED *et al*, 1991). Quando um elétron é removido do topo da BV de um polímero condutor uma vacância é criada, formando um cátion radical chamado de pólon; entretanto, este não se deslocaliza completamente pela cadeia do polímero, havendo somente uma deslocalização parcial, que se estende por algumas unidades monoméricas, provocando uma deformação estrutural local. O nível de energia associado a este radical cátion está localizado no “band-gap” acima do topo da BV. O pólon estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor, e possui um valor de spin igual a $\frac{1}{2}$.

Por sua vez, quando um segundo elétron é removido do polímero já oxidado contendo um pólon, podem ocorrer duas situações: o elétron pode ser retirado de outro segmento da cadeia, criando assim um segundo pólon independente, ou o elétron pode ser retirado de um estado pólon já existente, criando um dicátion (também chamado de bipólon). Um bipólon é definido como um par de cargas iguais, um dicátion, que está associado a uma forte distorção local no retículo. A estrutura de bandas de um polímero contendo dois pólarons, e um bipólon está ilustrada nos diagramas esquemáticos da Fig. 4. A formação de um bipólon é favorecida em relação à formação de dois pólarons, devido ao fato de que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com o retículo é maior do que a repulsão coulombiana entre cargas do mesmo sinal. Cálculos teóricos indicam que a relaxação da cadeia em torno de duas cargas é maior que em torno de uma, e como resultado a energia do bipólon (E_{bip}) é maior que a do pólon (E_{pol}), uma vez que os estados eletrônicos deste se situam mais próximos à banda de valência (BRÉDAS *et al*, 1985).

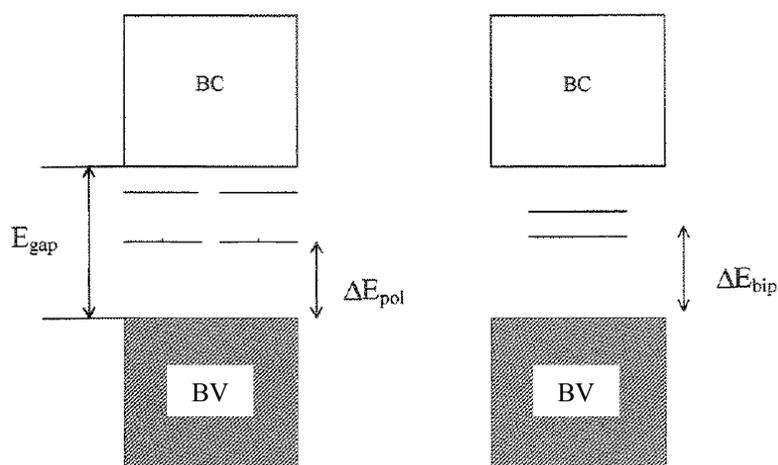


Figura 4 – Diagrama esquemático da estrutura de bandas de um polímero condutor contendo: a) dois pólarons e b) um bipólon positivo (BRÉDAS *et al*, 1985).

Na maioria dos polímeros condutores, como PPY e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia

durante a oxidação e há inserção de contra-ions (dopantes) para balancear a carga. Os mais conhecidos aceitadores e doadores de elétrons, incluindo-se agentes fortes e fracos, são AsF_5 , I_2 , Br_2 , HF , Li , Na e K . O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga. A polianilina e seus derivados formam outra classe de polímeros condutores em relação ao processo de dopagem. Ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica (KUMAR, 1998).

O grande interesse nas pesquisas de polímeros condutores está relacionado às suas potenciais aplicações tecnológicas. Uma das primeiras aplicações comerciais para esses polímeros consistiu em sua utilização como eletrodos reversíveis em baterias recarregáveis (DAL TAMIR *et al*, 2000), nas quais os ânodos são geralmente lítio ou alguma liga de lítio, enquanto o PPy, PANI ou politiofeno são utilizados para constituir o cátodo. Além de baterias, os polímeros condutores têm sido utilizados na fabricação de dispositivos eletrocromáticos (ARBIZZANI *et al*, 1997), músculos artificiais (dispositivos eletromecânicos capazes de converter eletricidade em energia mecânica) (SANSINENA *et al*, 1997), diodos emissores de luz (LEDs) (SHEATS *et al*, 1999), revestimentos antiestáticos (HEYWANG *et al*, 1992), proteção contra radiação eletromagnética (ROTH *et al*, 1993), sensores químicos (de SOUZA *et al*, 2002; de SOUZA *et al*, 2001), catalisadores (HABLE *et al*, 1993; BULL *et al*, 1983), dispositivos eletroluminescentes (LI, 2000), entre outras.

Diversas pesquisas foram desenvolvidas visando o aumento da condutividade de polímeros convencionais através da incorporação de polímeros condutores, tendo sido para isso usados processos típicos de conformação, como extrusão (ORTEGA *et al*, 2007) e injeção (LEE *et al*, 2009; VIRTANEN *et al*, 1997), bem como a incorporação de requisitos que viabilizassem o processamento e aplicação, como a formação de blendas com polímeros tradicionais (AFZAL *et al*, 2010; SHAKOOR *et al*, 2010). Apesar das limitações ainda encontradas nestes materiais, inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas (Fig. 5), a fim de combinar suas principais características; tais como leveza, processabilidade e condutividade elétrica, entre outras.

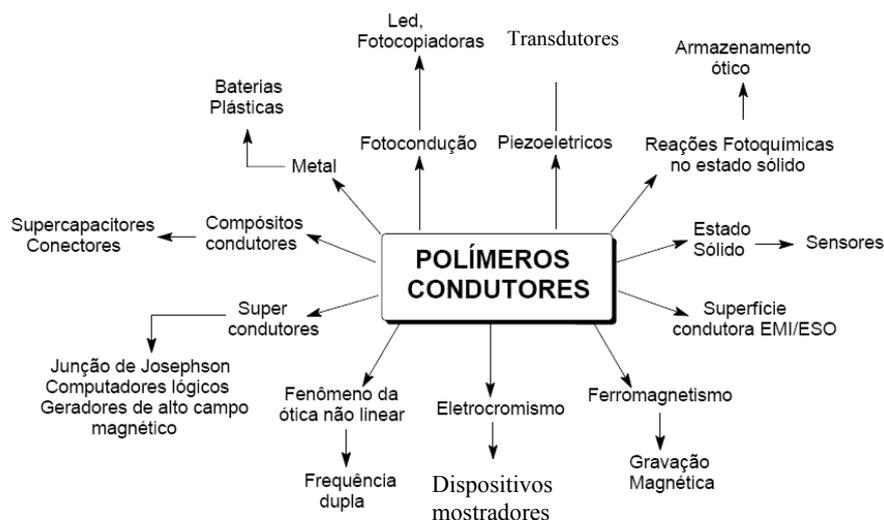


Figura 5 - Possibilidades de aplicação dos polímeros condutores (DAL TAMIR *et al*, 2000).

1.1.1 - Polipirrol

O PPY pode ser facilmente obtido através de oxidação eletroquímica (OZCAN *et al*, 2007; DORE *et al*, 2000) ou química (utilizando-se FeCl_3 (OMASTOVA *et al*, 2003; WANG *et al*, 1995) e o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (JING *et al*, 2007), por exemplo, como agentes oxidantes). Ele foi sintetizado pela primeira vez em 1916 pela oxidação do pirrol em água oxigenada (H_2O_2), quando um precipitado amorfo preto (“pyrrolle black”) foi obtido (DIAZ *et al*, 1986). Entretanto, pouco interesse foi dedicado a esse material até que o mesmo foi preparado eletroquimicamente sob forma de filmes contínuos. A síntese eletroquímica do PPY foi realizada em 1968, quando um precipitado insolúvel foi obtido através da oxidação eletroquímica do pirrol em solução de ácido sulfúrico sobre um eletrodo de platina (DIAZ *et al*, 1986). Desde então, a síntese eletroquímica tornou-se um meio fácil de obtenção do PPY, e é hoje considerado o método mais útil para obter o polímero com alta condutividade. Deve ser observado no entanto, que a forma condutora só veio a ser conhecida em 1979, quando o PPY foi sintetizado eletroquimicamente sobre um eletrodo de platina em meio de acetonitrila, resultando em um filme com ótimas propriedades mecânicas e elétricas (DIAZ *et al*, 1980). Por outro lado, a síntese química tem como principal vantagem a possibilidade de produção do polímero em grande escala e a baixo custo, o que não é possível através de métodos eletroquímicos (MIYATA *et al*, 1989). O mecanismo de polimerização química do polipirrol é ilustrado na Fig. 6. Um agente oxidante inicia a polimerização formando um cátion radical, ao que se segue uma reação de acoplamento entre outro cátion radical resultando na formação

de um dímero. O dímero é então oxidado, originando um trímero, e assim sucessivamente até a obtenção do PPY.

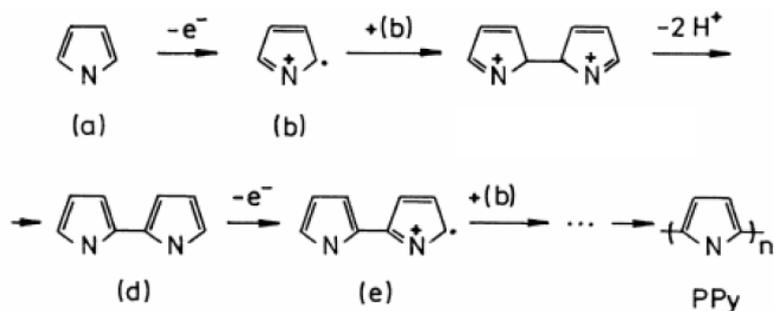


Figura 6 – diagrama esquemático da polimerização química do polipirrol (MALINAUSKAS, 2001).

O PPY pode ser sintetizado já na sua forma oxidada, desde que no meio reacional existam espécies que atuem como contra-ânions. Isso ocorre porque o potencial de oxidação do PPY é menor que o potencial de oxidação do seu monômero, e assim o polímero será oxidado durante o processo de polimerização. O baixo potencial de oxidação torna possível a utilização de diversos sais metálicos que atuam como oxidantes e dopantes, dos quais os mais comuns são os íons de metais de transição como FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeBr_3 , CuCl_2 , CuBr_2 entre outros, que permitem a obtenção de filmes com condutividade entre 10^{-5} e 200 S.cm^{-1} . A Fig. 7 ilustra o esquema da reação do pirrol com o FeCl_3 .

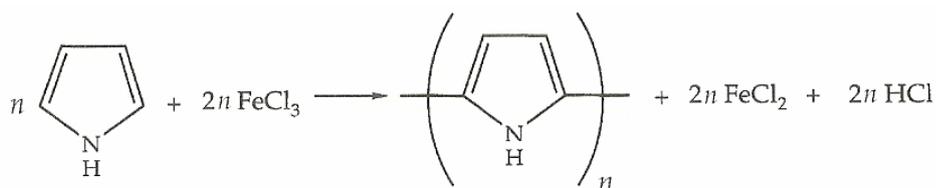


Figura 7 – Reação do pirrol com o FeCl_3 (RODRIGUES *et al*, 1997).

A reação de polimerização segue em mecanismo semelhante ao da polimerização oxidativa do benzeno para poli p-fenileno. A reação deve ser iniciada pelo radical cationico $\text{C}_4\text{NH}_5^{\cdot+}$, que acopla com outras unidades de pirrol. O íon de metal de transição é um aceitador de elétrons, formando provavelmente um complexo doador-aceitador com o sistema π tanto do monômero pirrol na etapa de iniciação da cadeia, quanto do polímero intermediário na etapa final de rearomatização (RODRIGUEZ *et al*, 1997).

Assim como os demais polímeros condutores, o PPY possui condutividade variável a depender de seu grau de oxidação. O transporte de carga no PPY ocorre quando a remoção

inicial de um elétron da cadeia leva à formação de um estado eletrônico denominado pólaron, ao qual está associada uma deformação local no retículo polimérico, com a mudança da forma aromática para a quinóide. Na Fig. 8 são apresentadas as duas estruturas de ressonância possíveis para o PPY: enquanto baixas concentrações de dopantes favorecem a criação de pólarons, estes, com o aumento no grau de dopagem, convertem-se em bipólarons, que se estendem sobre quatro unidades monoméricas.

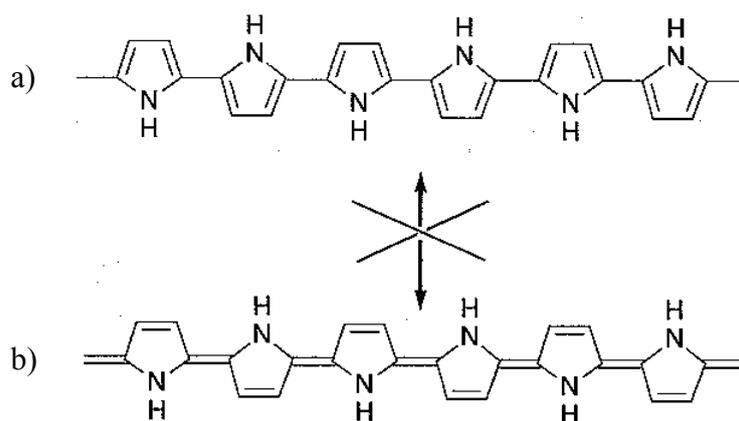


Figura 8 – Forma de ressonância do PPY: a) aromática; b) quinoidal (KANATZIDIS, 1990).

A Fig. 9 ilustra a presença de pólarons (parcialmente oxidado) e bipólarons (totalmente oxidado) nas cadeias do polímero.

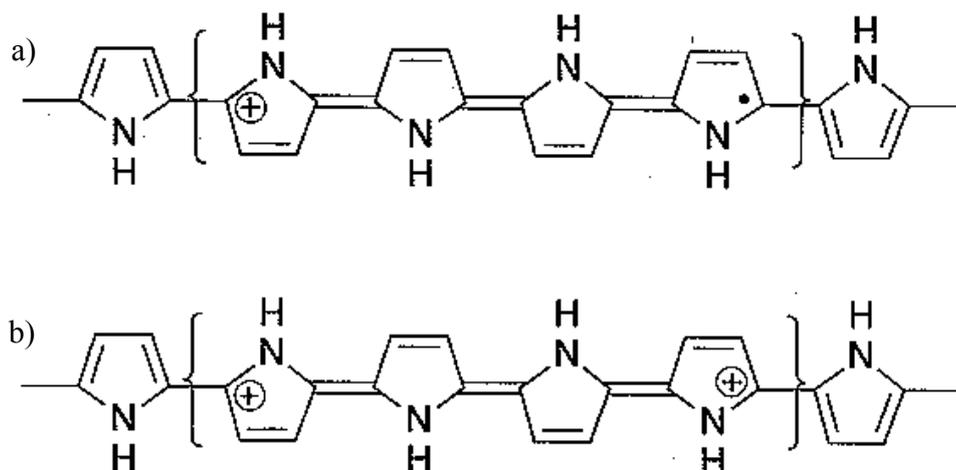


Figura 9 – Estrutura do PPY dopado com a presença de a) um pólaron e b) um bipólaron (KANATZIDIS, 1990).

A evolução da estrutura de bandas do PPY em função do grau de dopagem está ilustrada na Fig. 10, onde se mostra que como função do grau de dopagem ocorre

sucessivamente a formação de pólaron (a) e bipólaron (b e c); porém, o progressivo aumento do grau de dopagem leva à formação de um grande número de bipólarons, fazendo com que a energia de seus níveis se sobreponham, do que resulta a formação de bandas (polarônicas) estreitas no interior da região proibida (BRÉDAS et al, 1984).

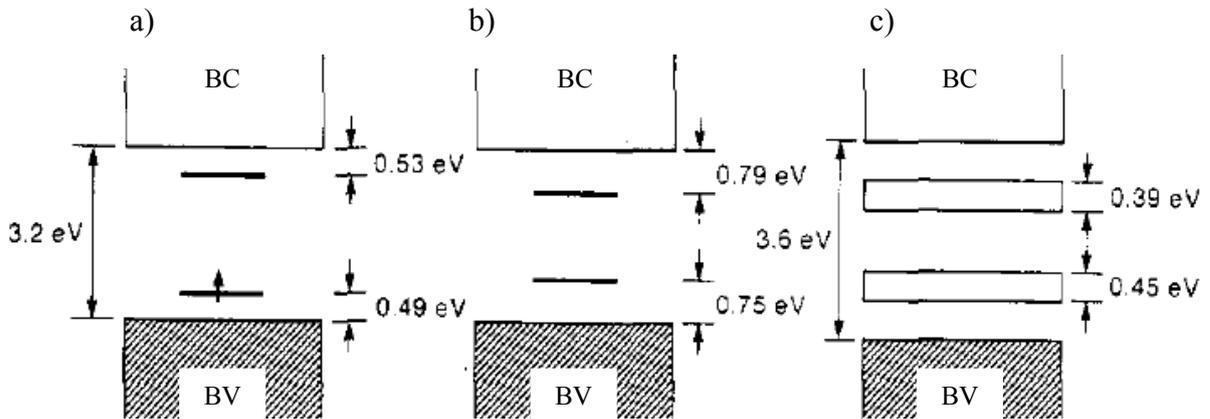


Figura 10 – Evolução da estrutura de bandas de PPY em função do grau de dopagem. a) baixo grau de dopagem, formação de pólaron, b) nível médio de dopagem, formação de bipólarons, c) alto grau de dopagem (33% em mol), formação de bandas bipolarônicas (BRÉDAS et al, 1985).

1.1.2 - Polianilina

A polianilina (PANI) não é também um material recém descoberto, sendo sua existência conhecida desde 1835, quando foi obtida pela oxidação química da anilina, e o produto formado chamado de “aniline black”. Devido à facilidade de sua síntese e a alta processabilidade, a reversibilidade de seus estados de oxidação, boa estabilidade ambiental, comportamento eletrocromico e baixo custo, este polímero condutor tem despertado bastante interesse nos últimos anos (AI *et al*, 2010 ; LI *et al*, 2010). Estas vantagens viabilizaram um grande número de aplicações tecnológicas e industriais (OHLAN *et al*, 2009; TSENG *et al*, 2007). Quando se objetivam aplicações tecnológicas de polímeros, um fator importante a ser considerado é sua solubilidade, que controla seu grau de processabilidade. Avanços significativos foram alcançados na obtenção da PANI solúvel em vários solventes orgânicos comuns, quando em sua forma básica (ANGELOPOULOUS *et al*, 1988, INOUE *et al*, 1989), possibilitando a obtenção de filmes auto-sustentáveis processáveis por “casting” e pela técnica de Langmuir-Blodgett (MATTOSO *et al*, 1994).

A PANI pode existir sob vários estados de oxidação, dependendo da maneira como é sintetizada. A forma de base (não dopada) contém y unidades repetitivas na forma reduzida e

(1-y) unidades oxidadas. Sua composição química é dada pela fórmula geral representada na Fig. 11.

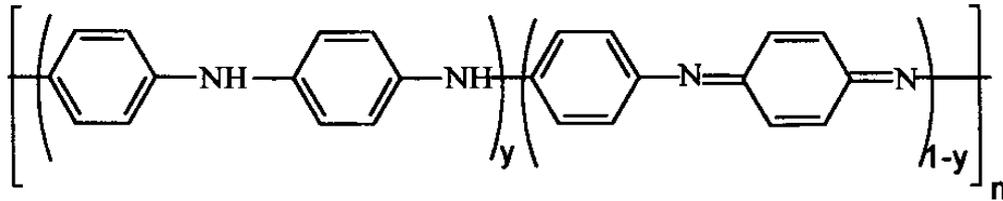


Figura 11 – Estrutura geral da polianilina (RAY *et al*, 1989).

O valor de y pode variar continuamente entre 1, caso do polímero completamente reduzido (com a presença de somente nitrogênios amina), e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina) (MACDIARMID *et al*, 1989; RAY *et al*, 1989). A PANI apresenta um eletrocromismo: amarelo – verde – azul – violeta, tendo sido suas propriedades electrocrômicas intensivamente estudadas em meio aquoso (GOFF, 1997).

Uma característica única da PANI, que a torna singular como uma outra classe de polímeros condutores, é o fato de que ela pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra mudança do número de elétrons (oxidação e redução) associados à cadeia polimérica, uma vez que seus nitrogênios imínicos podem estar total ou parcialmente protonados, de maneira a resultar o polímero na forma de sal (forma dopada). Assim, de modo mais geral, a polianilina apresenta-se através de cinco formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a versão totalmente reduzida do polímero ($y = 1$), protoesmeraldina ($y = 0,75$), esmeraldina ($y = 0,5$), nigranilina ($y = 0,25$) e pernigranilina ($y = 0$). É para esmeraldina (ou sal de esmeraldina), que a PANI, após dopagem, alcança os mais altos valores de condutividade (até dez ordens de grandeza maiores que o polímero não dopado) (MATTOSO, 1996).

A dopagem ocorre através da protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (que tem coloração azul), resultando na formação do sal de esmeraldina, a forma condutora de cor verde. O ânion do ácido dopante age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons. Através de uma dopagem oxidativa, ou seja, do tipo p (ver Fig. 12), formas com estado de oxidação intermediário (esmeraldina) podem ser encontradas como o sal de esmeraldina, obtido pela dopagem com ácido (ex. PANI (HCl), forma condutora) ou a base de esmeraldina (PANI BE) uma espécie neutra na forma isolante (GOSPODINOVA *et al*, 1998). O grau de protonação da base depende do grau de oxidação que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante (RAY *et al*, 1989).

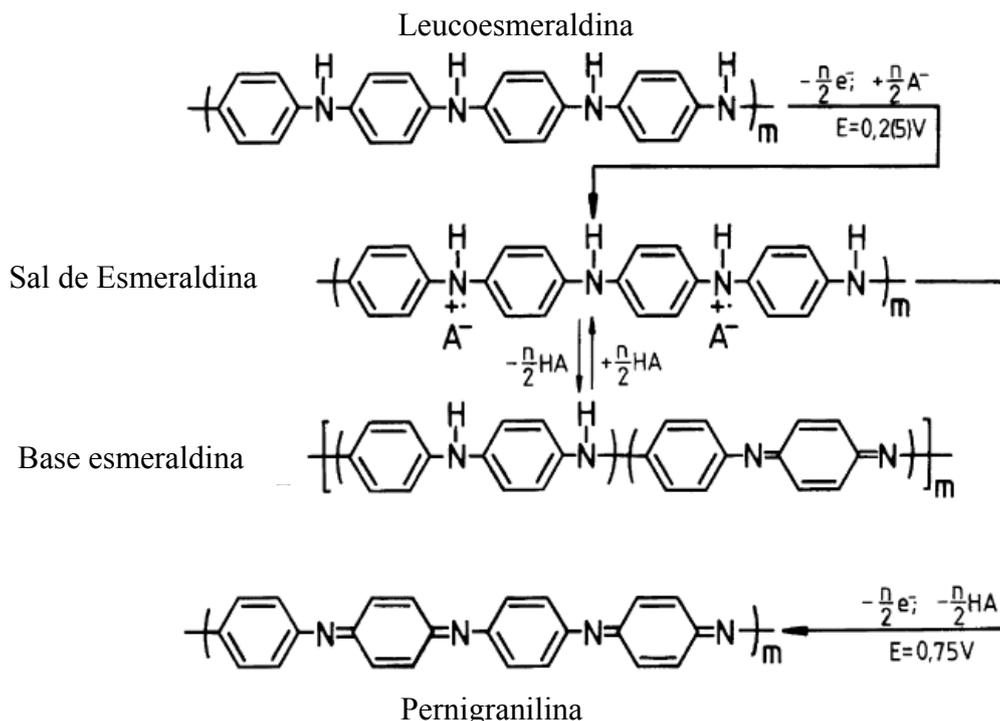


Figura 12 – Estados de oxidação da PANI ($n =$ número de unidades de repetição, $n = 4m$) (GOSPODINOVA *et al*, 1998).

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó, pela utilização de um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação anódica da anilina sobre eletrodos de diferentes metais inertes, dentre os quais muitos tipos, como platina, carbono, ouro, aço inoxidável e vidro condutor recoberto com óxidos metálicos já foram utilizados com sucesso (MATTOSO, 1996). A síntese química tem a vantagem de produzir polianilina em grande quantidade na forma de pó e pode ser realizada utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes: dentre esses, pode-se citar o $(NH_4)_2S_2O_8$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $CuBr_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$ e $FeCl_3$ em meio ácido (orgânicos ou inorgânicos), sendo as propriedades do material resultante influenciadas pelo meio reacional (BORA *et al*, 1995, DEBARNOT *et al*, 2003, MACDIARMID *et al*, 1989, MALLICK *et al*, 2006, INOUE *et al*, 1991, TOSHIMA *et al*, 1994). Por outro lado, na síntese eletroquímica não há necessidade de agente oxidante, e o polímero é obtido na forma de filmes (SYED *et al*, 1991).

Independente do tipo de síntese da PANI utilizado, química ou eletroquímica, o primeiro passo na oxidação da anilina é a formação do cátion radical que é estabilizado por ressonância. Dependendo do meio reacional e do pH, o cátion radical pode interagir com outro cátion radical para formar as espécies diméricas: p – aminodifenilamina ou N, N – difenilhidrazina e benzina. Devido ao potencial de oxidação da anilina ser maior que o desses

dímeros, então essas espécies formadas são facilmente oxidadas, fazendo com que acoplamentos sucessivos entre as moléculas do monômero favoreçam o crescimento da cadeia levando a formação da PANI (WEI *et al*, 1990) (ver Fig. 13).

A espécie oxidante tem como principal função remover um próton da molécula da anilina, sem formar uma ligação coordenada forte com um intermediário ou com o polímero final. Como o processo de polimerização é estequiométrico em relação ao agente oxidante, é importante evitar grandes quantidades do oxidante no meio reacional, o que poderá ocasionar a degradação do polímero formado por uma oxidação excessiva da cadeia polimérica (TRIVEDI, 1997).

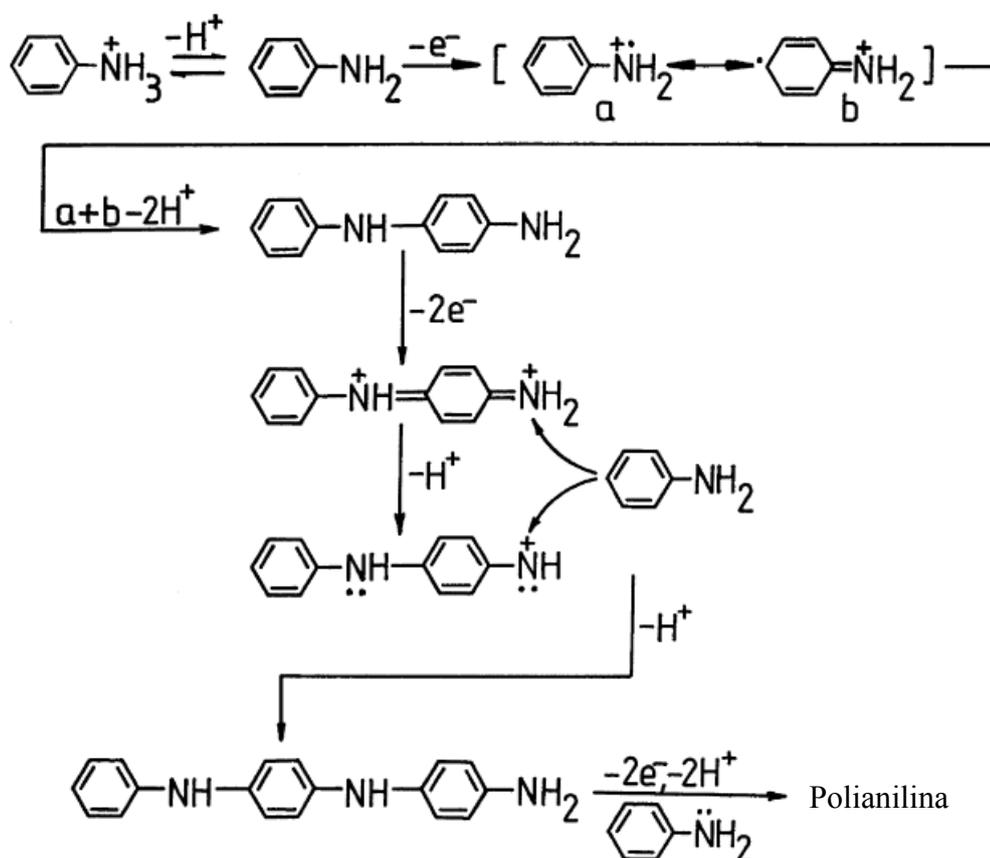


Figura 13 – Mecanismo de polimerização da anilina (WEI *et al*, 1990).

1.2 – Óxidos metálicos

1.2.1 – Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita (Fe_3O_4), mineral que ocorre naturalmente, foi o primeiro material magnético conhecido pelo homem, sendo encontrada freqüentemente em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Este tipo de material também é encontrado como parte do metabolismo de organismos vivos, como bactérias (*Aquaspirillum magnetotaction*), formigas, abelhas, pombos e cupins; de fato, o comportamento desses organismos pode ser bastante influenciado pelas mudanças do campo magnético externo (SAFARÍK *et al*, 2002). A magnetita pertence à família das cerâmicas magnéticas chamadas de ferritas, que possuem fórmula química geral $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ ou $\text{MO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ou Cu . A ferrita possui estrutura cristalina do tipo espinélio, essa estrutura é montada sobre uma rede de Bravais CFC (cúbico de face centrada) com 14 íons associados a cada ponto na rede. Existem 56 íons na célula unitária (CULLITY, 2000). A estrutura de espinélio é uma das mais freqüentemente encontradas nos compostos $\text{MM}'_2\text{X}_4$, nos quais X representa o oxigênio ou algum ânion bivalente calcogênico ($\text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}, \text{Te}^{2-}$), que pode ser parcialmente substituído por ânions monovalentes ($\text{F}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-$), e M e M' são íons metálicos. A estrutura do espinélio é formada por um arranjo CFC de ânions com espaços parcialmente preenchidos com cátions. Há dois tipos de sítios diferindo na coordenação, o tetraédrico e o octaédrico. De todos os sítios disponíveis em um cubo elementar contendo 32 ânions, somente 8 do tipo tetraédrico e 16 do tipo octaédrico são ocupados por cátions (STANDLEY, 1972). Pode ser observado na Fig. 14 que os íons localizados nas posições tetraédricas são coordenados por quatro oxigênios (O^{2-}), e os íons nas posições octaédricas são coordenados por seis oxigênios assim, o prefixo octa refere-se à figura de oito lados criada pelos seis oxigênios, e não aos seis oxigênios em si (SHACKELFORD, 2000).

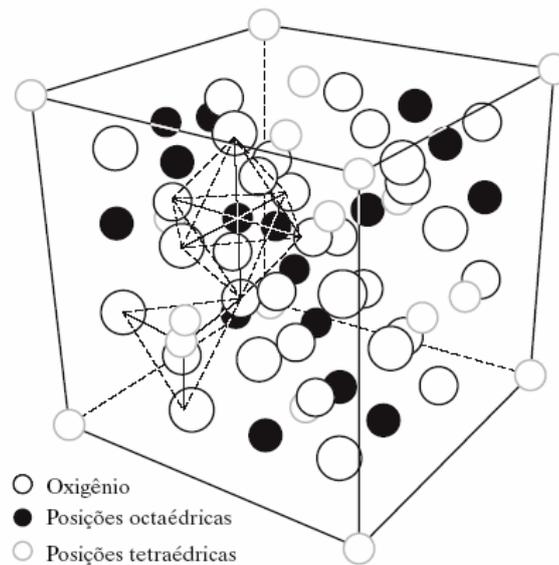


Figura 14 – Posições dos íons na célula unitária do espinélio. Os círculos com borda cinza representam íons em posições tetraédricas (ou número de coordenação quatro) e os círculos pretos representam íons em posições octaédricas (ou de coordenação seis) (SHACKELFORD, 2000).

A magnetita possui uma temperatura de transição igual a 120 K, isto é, abaixo desta temperatura a resistividade da magnetita aumenta, e acima desta ocorre uma distorção da rede e a estrutura cristalina da magnetita muda para triclinica (Fig. 15). A determinação desta temperatura é freqüentemente utilizada para diferenciar a magnetita de outros tipos de óxidos de ferro. Nas ferritas, a baixa condutividade está associada à presença simultânea de íons férricos e ferrosos nos sítios octaédricos da estrutura. Na magnetita, a resistividade é da ordem de 10^{-4} ou $10^{-5} \Omega\text{m}$ (STANDLEY, 1972).

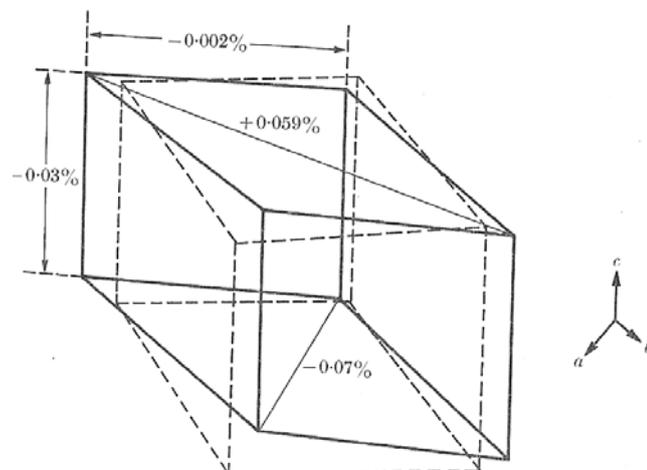


Figura 15 – Representação esquemática da distorção da estrutura de Fe_3O_4 . As linhas pontilhadas representam a estrutura sem distorção, e as linhas contínuas mostram o percentual de mudanças nas dimensões da célula (STANDLEY, 1972).

A magnetita possui um grande potencial de aplicações, podendo ser utilizada na forma de partículas como agente ativo em *toner* para copiadoras e impressoras, pigmentos para tintas, fluidos magnéticos (ferrofluidos), e dispositivos de gravação magnética, entre outros (ASKELAND, 2008; ZENG *et al*, 2002). Na última década, a nanotecnologia se desenvolveu ao ponto de permitir a fabricação e caracterização de nanopartículas (NPs) e, especialmente, modificações químicas em sua superfície. Vários tipos de óxido de ferro têm sido sintetizados, em escala nanométrica, como é o caso da magmita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e da magnetita (Fe_3O_4), sendo esta última a que se apresenta mais promissora na área da biotecnologia, por sua biocompatibilidade já comprovada (GUPTA *et al*, 2005, PANKHURST *et al*, 2003). Dentre suas aplicações podemos destacar: terapia celular, reparo de tecidos, hipertemia, liberação de drogas, imagem em ressonância magnética nuclear (IRM), entre outras (LEE *et al*, 1999, SCHWERTMANN *et al*, 1991, BERRY *et al*, 2003). A aplicação de NPs de óxido de ferro no diagnóstico *in vitro* tem sido feita ao longo dos últimos 40 anos.

1.2.2 – Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo n que apresenta três formas alotrópicas: blenda de zinco, sal gema e wurzita (Fig. 16). Em condições ambiente a estrutura cristalina tipo wurzita é estável, a estrutura blenda de zinco é estabilizada pelo crescimento sobre substratos cúbicos, enquanto a sal-gema é obtida em pressões mais elevadas (OZGUR *et al*, 2005). Essa última estrutura é montada sobre uma rede de Bravais hexagonal com quatro íons por sítio da rede e por célula unitária (SHACKELFORD, 2000) e possui uma coloração branca e, à pressão atmosférica, se decompõe em temperaturas superiores a 2070 K. Sua condutividade é atribuída à não-estequiometria, caracterizada pelo excesso de metal que se incorpora na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais, enquanto que a deficiência de oxigênio é traduzida em vacâncias, sendo sua densidade de $5,6 \text{ g/cm}^3$ (JARZEBSKI, 1973).

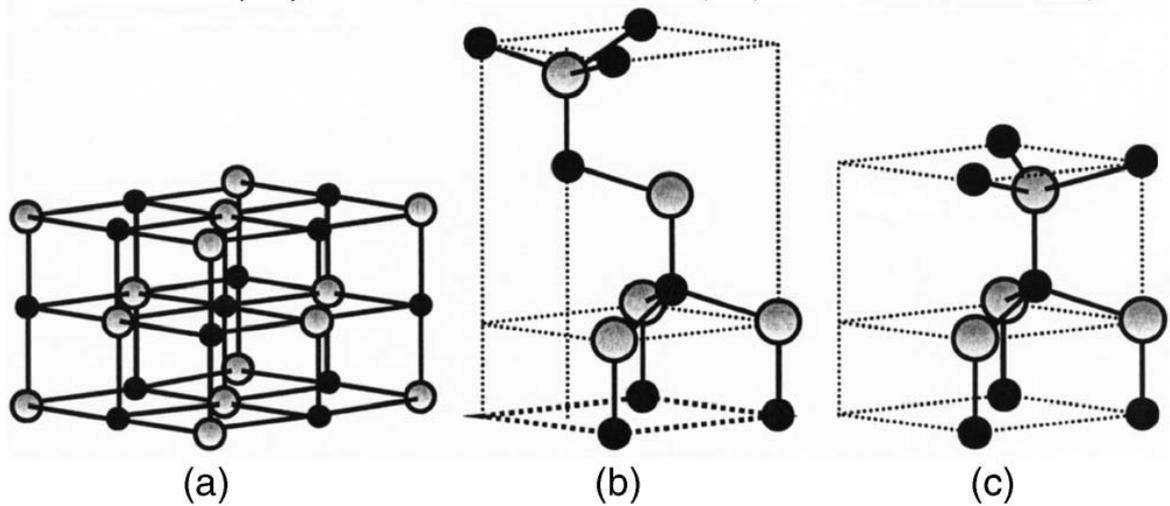
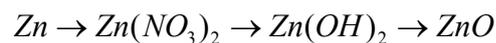


Figura 16 - Representação esquemática das estruturas cristalinas do ZnO: (a) Sal-gema, cúbica, (b) blenda de zinco, cúbica e (c) Wurzita, hexagonal. As esferas cinza e pretas representam os átomos de Zn e O, respectivamente (OZGUR *et al*, 2005).

Este material é um semicondutor intrínseco de band gap de 3,37 eV, alta energia de ligação excitônica (60 meV), bem como elevada atividade óptica e luminescente. Suas propriedades elétricas são drasticamente alteradas através do processo de dopagem com íons de elementos como Al (PARK *et al*, 1997; SCHULER *et al*, 1999) Ga (REDDY *et al*, 2000) e In (OHYA *et al*, 1994), que leva o material a passar de semicondutor do tipo *n* para o tipo *p* (OZGUR *et al*, 2005, JARZEBSKI, 1973).

O método mais freqüente de obtenção do ZnO é baseado na seguinte seqüência de reações,



O zinco metálico é purificado e dissolvido em ácido nítrico, e depois a solução é evaporada até atingir a densidade 1,61 g/cm³, sendo posteriormente resfriada. Os cristais de Zn(NO₃)₂ • 6H₂O são filtrados e dissolvidos em água e, enquanto o conjunto é mantido sob agitação, uma solução aquosa de NH₃ é adicionada. O precipitado Zn(OH)₂ obtido é filtrado, lavado com água quente, e em seguida é seco entre 370 – 390 K e, posteriormente, calcinado durante o período de 3 a 4 horas a uma temperatura de 770 K. Outro método de obtenção do ZnO consiste na decomposição térmica do carbonato de zinco, sendo o carbonato preparado a partir do ZnSO₄ através da precipitação do KHCO₃ com o dióxido de carbono. A decomposição térmica do carbonato de zinco para ZnO e CO₂ ocorre a uma temperatura de 410 K. O ZnO também pode ser obtido através da decomposição térmica do nitrato de zinco a 630 K, todavia, nesse caso, o produto resultante pode conter traços de nitrato (JARZEBSKI,

1973). O ZnO tem encontrado aplicações nas mais diversas áreas, possibilitando a fabricação de sensores (ROUT *et al*, 2006), dispositivos eletroluminescentes (KENANAKIS *et al*, 2007), dispositivos fotovoltaicos (GORDILLO *et al*, 2001) e diodos emissores de luz (WANG *et al*, 2006), dentre outros.

1.3 - Materiais compósitos

Muitas das tecnologias modernas exigem materiais com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais, isoladamente, de modo que as combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades. São materiais constituídos pela mistura de uma matriz (componente em maior quantidade) e cargas, designadas como reforço, que podem ser ativas quando introduzidas para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do compósito, ou inertes, quando têm a finalidade de reduzir custos e facilitar a moldagem (CALLISTER, 2008).

Um nanocompósito, por outro lado, constitui tipo peculiar de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões nanométricas (GANGOPADHYAY *et al*, 2000). Os nanocompósitos podem ser formados por fases orgânicas, inorgânicas, ou pela combinação das duas, e, em geral, são materiais que apresentam diferentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, eletroquímicas, catalíticas e estruturais em relação a cada constituinte individual (AJAYAN *et al*, 2003).

Na realidade, a combinação de propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material já é usada industrialmente há bastante tempo. O mais antigo e famoso material híbrido sintético orgânico-inorgânico tem origem nas indústrias de tintas, onde um pigmento inorgânico (usualmente o TiO_2) é suspenso em uma mistura de orgânica (solventes, surfactante, etc.). O estudo de nanocompósitos orgânico-inorgânico expandiu este campo de pesquisa, muito embora os materiais orgânicos tenham usualmente estabilidade térmica limitada a temperaturas inferiores a 250°C , o que restringe assim a obtenção de materiais híbridos através de técnicas de processamento que utilizem elevadas temperaturas (JUDEINSTEIN *et al*, 1996).

Recentemente, o interesse no desenvolvimento de compósitos orgânicos-inorgânicos tem crescido rapidamente devido ao amplo potencial de aplicação desses materiais como, por exemplo, em sensores (GENG *et al*, 2006), dispositivos fotovoltaicos (CORONADO *et al*, 2005), catalisadores (HABLE *et al*, 1991) e dispositivos ópticos (AVASTHI *et al*, 2007). Particularmente, o nanocompósito de óxido metálico/polímero condutor combina a propriedade elétrica do polímero com as características ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas dos óxidos metálicos (GANGOPADHYAY *et al*, 2000). Dentre os diversos tipos de polímeros condutores a PANI e o PPY tem sido amplamente utilizados como parte orgânica do compósito (LONG *et al*, 2005; GUO *et al*, 2008; DENG *et al*, 2003; HUANG *et al*, 1995; SURI *et al*, 2002; YANG *et al*, 2007), fato atribuído à facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade ambiental e elevada condutividade desse polímeros.

1.4 - Técnicas de caracterização

1.4.1. - Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Um espectrômetro UV-vis mede a quantidade de luz absorvida por um dado material em cada comprimento de onda das regiões do UV e do visível do espectro eletromagnético (Fig. 17). A radiação no UV e no visível é de mais alta energia (comprimento de onda mais curto) do que a radiação no infravermelho e do que a frequência de rádio, mas não tão energética quanto a radiação dos raios-X.

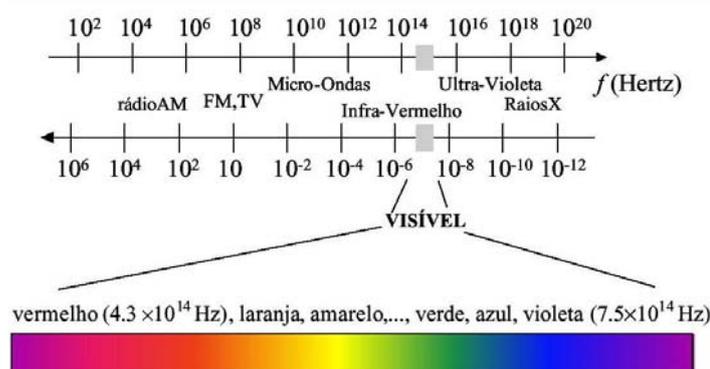


Figura 17 – O espectro eletromagnético.

Quando a radiação eletromagnética nas regiões do UV e do visível passa através de um composto contendo ligações múltiplas, uma parte da radiação geralmente é absorvida.

Essa faixa de radiação absorvida depende do comprimento de onda da radiação e da estrutura do composto. A absorção da radiação na espectroscopia no UV-vis é provocada pela subtração da energia do feixe de radiação quando os elétrons nos orbitais de mais baixa energia da amostra sob análise são excitados para orbitais de mais alta energia (SOLOMONS *et al*, 2005).

1.4.2 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta de fundamental importância na caracterização de materiais, sendo utilizada em várias áreas de conhecimento. O uso da técnica vem se tornando mais freqüente por fornecer informações da microestrutura, com aumentos de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica é formada pela incidência de um feixe de elétrons na amostra, usualmente sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. Também pode ser acoplado ao MEV um sistema de EDS (Energy Dispersive System), que possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios-X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, como por exemplo, o tempo de contagem (BRANDON *et al*, 2008).

1.4.3 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta essencial para análise visual de nanomateriais. A utilização da MET possibilita observar nanoestruturas, pois o comprimento de onda do feixe de elétron pode ser ajustado a alguns centésimos de Angstroms. O comprimento de onda do feixe de elétrons, λ , é função da voltagem U_o na forma

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{U_o(1 + 0,9788 \times 10^{-6} U_o)}}. \quad \text{Eq. (1)}$$

Quando uma amostra é inserida no caminho do feixe, os elétrons são espalhados pela interação com o espécime, levando uma mudança na intensidade do feixe; como resultado surge um contraste de fase e uma projeção da amostra é vista no plano de imagem.

Na preparação de amostras para análises de MET, uma gota da solução contendo nanopartículas é colocada em uma malha metálica (“grid”), geralmente revestida com carbono ou algum filme polimérico, e o conjunto é seco ao ar (BRANDON *et al*, 2008), após o que o conjunto “grid” mais amostra é colocado sob a ação de feixe de elétrons.

1.4.4 - Difração de raios X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possuem elevadas energias e comprimentos de onda curtos, que são da ordem de magnitude dos espaçamentos atômicos em sólidos). Quando um feixe de raios-X de um só comprimento de onda, com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre este material, os raios-X são espalhados em todas as direções. Grande parte da radiação espalhada por um átomo cancela a radiação espalhada pelos outros átomos. No entanto, os raios-X que atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos interferem construtivamente em vez de serem anulados. Esse fenômeno recebe o nome de difração. A difração de raios-X é uma técnica de caracterização microestrutural extremamente valiosa para materiais cristalinos, pois através dela pode ser confirmada a fase cristalina e medido o tamanho médio do cristalito. A base da difração é a lei de Bragg (Eq. 1), que descreve as condições sob as quais ocorre difração em materiais cristalinos. Os raios-X são difratados, isto é, o feixe é reforçado quando as condições satisfazem essa equação.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta, \quad \text{Eq. (2)}$$

onde n corresponde a um número inteiro (ordem de difração), λ é o comprimento de onda de radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjuntos de planos (hkl) da estrutura cristalina, e θ é o ângulo de incidência dos raios-X (BRANDON *et al*, 2008), o que pode ser ilustrado através da Fig. 18.

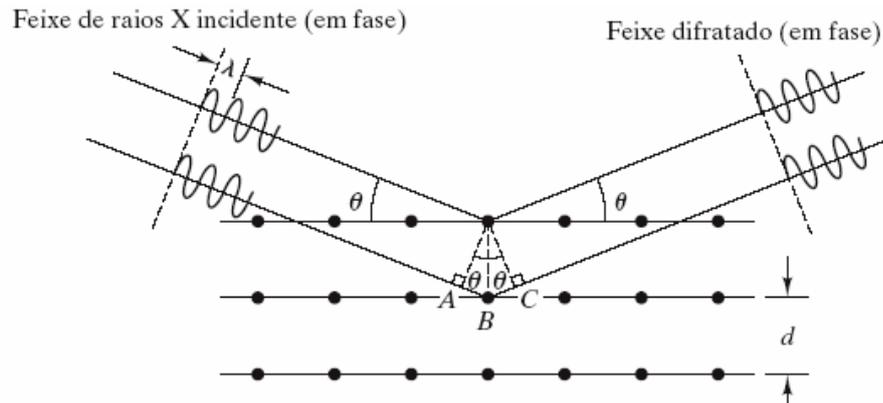


Figura 18 - Difração de raios-X em um cristal (SHACKELFORD, 2008).

Quando um material é preparado na forma de um pó fino, sempre há pelo menos algumas partículas do pó cujos planos (hkl) estão orientados segundo o ângulo θ adequado, de modo a satisfazer a lei de Bragg.

1.4.5 - Análise de tamanho de partícula

A medida de tamanho de partícula utiliza o processo chamado de Espalhamento dinâmico de luz (DLS). O fundamento dessa técnica consiste em incidir uma fonte de luz laser sobre a amostra, de maneira que as partículas espalhem o feixe incidente (Fig. 19). A luz espalhada é captada por uma célula fotomultiplicadora, que a transforma em um sinal que é enviado para uma unidade chamada de correlator, onde os dados são processados. Esses dados são finalmente transferidos para um programa aplicativo que realiza os cálculos, fornecendo os valores dos diâmetros médios das partículas, índice de polidispersidade e os respectivos desvios padrão.

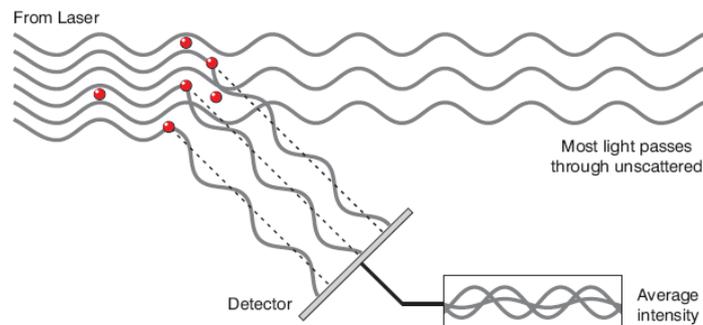


Figura 19 - Representação esquemática da luz espalhada por partículas e captada em detector (ZETASIZER, 2004).

O raio hidrodinâmico das partículas coloidais pode ser calculado através da equação de Einstein-Stokes (Eq. 3), na qual é determinado o coeficiente de difusão das partículas (D) através da variação do espalhamento de luz resultante do movimento Browniano das partículas (ZETASIZER, 2004),

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_h}, \quad \text{Eq. (3)}$$

onde k é a constante de Boltzman, T a temperatura absoluta, η a viscosidade do meio e r_h é o raio hidrodinâmico.

1.4.6 - Potencial zeta

Quando partículas pequenas são dispersas em um meio líquido, existe um estado de alta energia livre, o que favorece sua agregação (MYERS, 1999; GOODWIN, 2004), conforme ilustrado na Fig. 20.

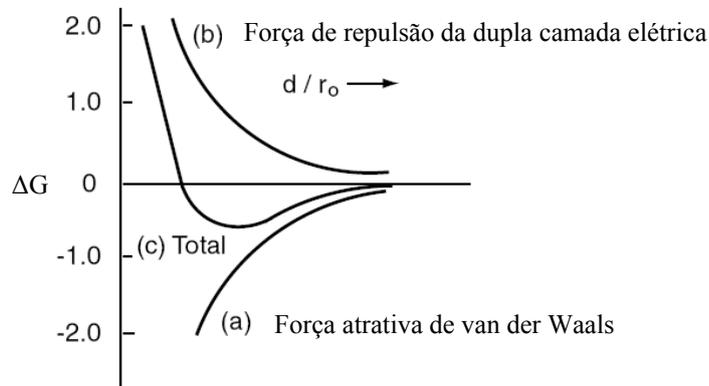


Figura 20 – Energia potencial de interação (c) de interação partícula-partícula em função da distância de separação entre duas partículas coloidais.

As superfícies das partículas em uma dispersão coloidal contêm grupamentos químicos que produzem uma carga de superfície, ou simplesmente adsorvem íons que dão uma carga elétrica à superfície da partícula. Esta quantidade de carga de superfície nas partículas é importante para determinar algumas propriedades da suspensão como o tempo de decantação e redispersabilidade das mesmas. Um método de se medir a carga da partícula é pela aplicação de um campo elétrico à dispersão, de modo a determinar a velocidade com que

as partículas se movimentam no processo conhecido como eletroforese. Quanto maior a carga na superfície, maior a velocidade com que as partículas se deslocam.

A superfície que separa a camada de cargas da camada difusa em torno da partícula delimita a interface onde a solução e as partículas se movem em sentidos opostos, quando um campo externo é aplicado (conhecida como plano de cisalhamento). O potencial eletrostático nessa superfície é o potencial zeta (ζ), que pode ser medido pela determinação da velocidade das partículas em um campo elétrico (GOODWIN, 2004; MYERS, 1999; ZETASIZER, 2004). A representação das cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido são ilustrados na Fig. 21.

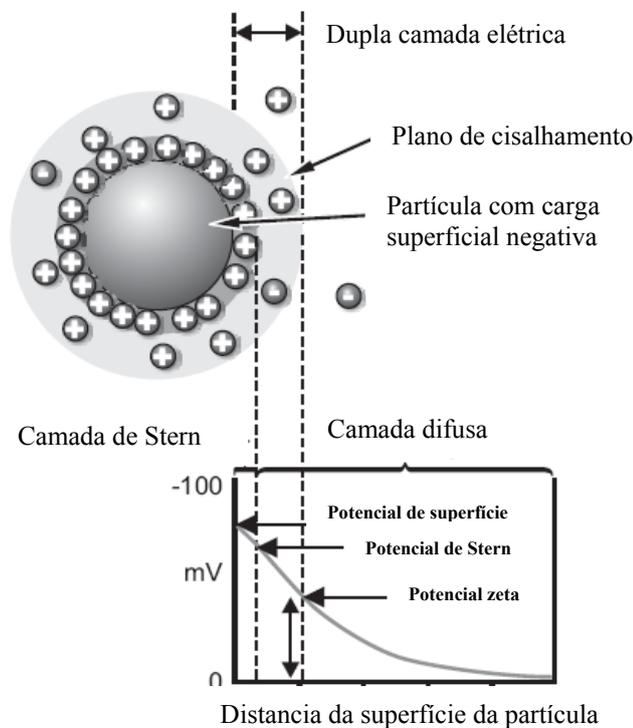


Figura 21 - Representação esquemática da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido (ZETASIZER, 2004).

1.4.7 – Espectroscopia de Fluorescência

A técnica analítica de espectroscopia de fluorescência é baseada na excitação de uma molécula através de uma radiação eletromagnética, quando as espécies excitadas relaxam para o seu estado fundamental, liberando o excesso de energia na forma de fótons. Se a relaxação ocorrer em 10^{-5} segundos, o processo é conhecido como fluorescência, e quando essa

relaxação ocorre para tempos superiores, da ordem de minutos ou horas, chama-se fosforescência (Fig. 22). O tempo de vida de uma espécie excitada é curto devido às várias formas possíveis para que a molécula ou átomo perca o excesso de energia. Dois mecanismos de relaxação importantes são possíveis, a relaxação radiativa (fluorescência) e a relaxação sem radiação. Em relação às formas de relaxação sem radiação, podemos citar a desativação vibracional e a conversão interna. Ainda que esses mecanismos de relaxação ainda não sejam totalmente compreendidos, os seus efeitos podem ser estimados por uma pequena elevação da temperatura do meio (TURRO, 1991).

Quando uma molécula é excitada a um estado eletrônico superior, passam a ocorrer vários mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado fundamental. Devido às possíveis orientações relativas dos spins, dois estados eletrônicos excitados resultam da configuração do orbital eletrônico produzido através da absorção de luz. Em um desses estados os spins dos elétrons são ordenados de modo antiparalelos, o que leva a um spin total nulo ($S=0$), e em outro os spins estão paralelos ($S=1$). O estado com spins antiparalelo, ou singlete, não possui momento magnético, e portanto não responde à aplicação de um campo magnético externo. O estado com spins paralelos interage com o campo magnético se desdobrando em três estados quantizados, sendo por isso denominado de estado triplete (TURRO, 1991)

A fluorescência representa então um processo de relaxação, com emissão de fótons. Assim como na absorção, a baixa resolução instrumental determina as várias linhas na forma de um espectro. As bandas são provenientes do decaimento de estados excitados da molécula para estados eletrônicos fundamentais. Na fluorescência existe a emissão de dois tipos de radiação: as linhas de ressonância, que resultam de comprimentos de onda idênticos aos de excitação, e os deslocamentos Stokes, que resultam em bandas mais largas deslocadas para comprimentos de onda maiores, ou de mais baixa energia. (BIRKS, 1970).

A absorção de energia por fluocromos em comprimentos de onda curtos, de mais alta energia, resulta na emissão em comprimentos de onda maiores, de menor energia, ou seja, as moléculas são capazes de sofrer transições eletrônicas que resultam na fluorescência. Os vários níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz por um fluoróforo estão ilustrados no diagrama de Perrin-Jablonski mostrado na Fig. 22, com destaque para o estado singlete fundamental, $S(0)$, assim como também para o primeiro, $S(1)$, e o segundo, $S(2)$ estados singletes excitados (VALEUR, 2001).

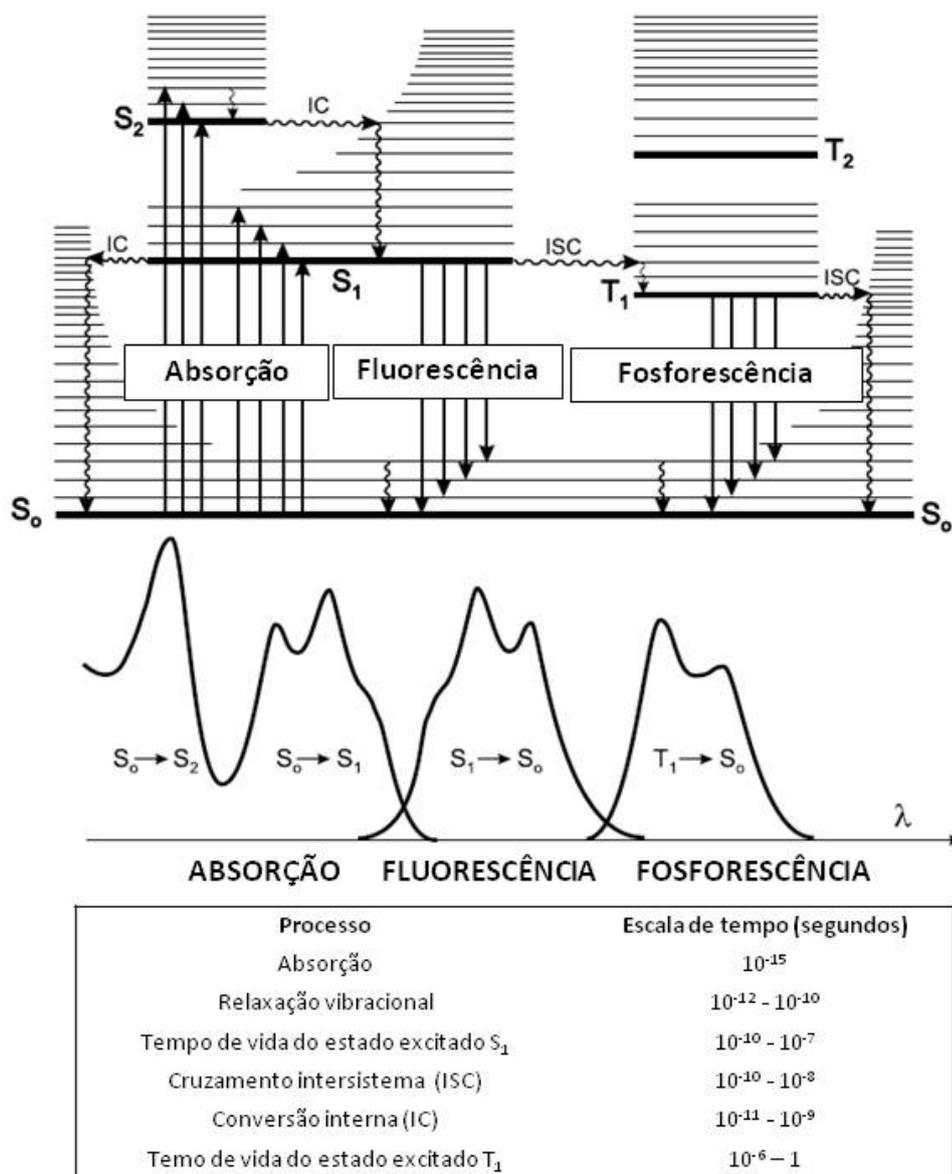


Figura 22 – Diagrama de Perrin-Jablonski, ilustração das posições relativas e escala de tempo e dos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência (S – singlete e T – Triplete) (VALEUR, 2001).

1.4.8 - Planejamento de experimentos

Nos últimos anos, conhecimentos matemáticos, estatísticos e computacionais têm sido bastante utilizados para aplicações em química com o objetivo de planejar e otimizar experimentos e procedimentos, bem como, permitir a extração do maior número de informações possíveis a partir de um conjunto de dados obtidos. Este tipo de estudo é chamado de Quimiometria (GRAHAM, 1993), que é considerada como uma das subdivisões mais recentes da química (NETO, 1996). O campo da quimiometria teve início na primeira

metade da década de 70, quando o computador começou a ser utilizado como parte integrante de instrumentos de medição em laboratórios de química. Na quimiometria, os trabalhos podem ser agrupados em três áreas principais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (NETO, 2006). O conceito foi introduzido em 1972 pelo químico orgânico S. Wold, que propôs a utilização de métodos estatísticos aplicados a dados de experimentos químicos. Em parceria com o químico analítico americano B. R. Kowalski, Wold fundou a Sociedade Internacional de Quimiometria. As principais áreas aplicadas na quimiometria são: calibração multivariada, reconhecimento de padrões, classificação e análise de determinantes, monitoramento e modelagem de processos multivariados e modelagem estrutura-reatividade (BRERETON, 1987).

Na verdade, métodos similares a aqueles então propostos pelos químicos analíticos já vinham sendo utilizados durante muitos anos por biólogos, especialmente taxonomistas numéricos, farmacêuticos e pesquisadores clínicos (GRAHAM, 1993). Para os geólogos também havia sido necessário desenvolver métodos que facilitassem a interpretação de uma grande quantidade de dados multivariados (GRAHAM, 1993). Com o advento da quimiometria, o uso de experimentos planejados estatisticamente teve um rápido crescimento em campos de pesquisas distintos, especialmente química, engenharia química, engenharia de alimentos e biotecnologia. Além disso, a utilização dos métodos quimiométricos de planejamento e análise não ficou restrita às atividades acadêmicas. Diversas indústrias, tais como Pirelli, Braskem, Petroflex, Petrobras, dentre outras, utilizam técnicas de planejamento e otimização de experimentos. (NETO, 2006).

1.4.8 1 - Planejamento fatorial de experimentos

Para facilitar a discussão a seguir, são definidos alguns termos úteis. Outros termos serão definidos quando necessário.

Fatores ou variáveis independentes: variáveis experimentais que podem ser mudadas e independem das demais.

Respostas: valor medido do resultado experimental.

Diversos fatores podem influenciar a resposta desejada em um determinado sistema. Um experimento para triagem é executado com o objetivo de se determinar quais são as variáveis experimentais e quais as interações entre essas variáveis que influenciam de forma significativa as diferentes respostas de interesse. Cientistas experimentais muitas vezes enfrentam um problema muito comum, que é o de determinar a influência que uma ou mais

variáveis selecionadas exercem sobre outra variável de interesse. Em estatística isso quer dizer que é necessário descobrir como a resposta é influenciada pelos fatores. A situação geral para esse problema é ilustrada na Fig. 23, onde um determinado número de fatores (F_1, F_2, \dots, F_k) que atuam sobre o sistema em estudo produz as respostas (R_1, R_2, \dots, R_j). O sistema é considerado como uma função desconhecida, que atua sobre as variáveis de entrada (que são os fatores) e produz como saída as respostas observadas. Ao realizar os experimentos tem-se como objetivo descobrir essa função, ou alguma aproximação satisfatória para ela (BOX et al., 1978, NETO, 1996).

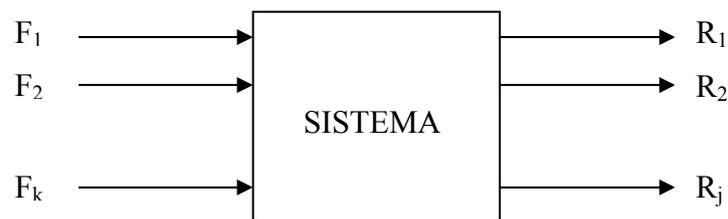


Figura 23 - Esquema de uma situação geral onde um sistema pode ser considerado como uma função ligando os valores às respostas (NETO, 1996).

A primeira etapa que deve ser realizada durante o planejamento de um experimento é definir quais os objetivos a serem alcançados com os experimentos, pois isso determinará o tipo de planejamento que será utilizado. Para cada objetivo existirá um planejamento experimental diferente, de modo a que esse possa ser alcançado de forma mais eficaz. Posteriormente, determinar quais são os fatores e as respostas de interesse para o sistema em estudo. Os fatores são as variáveis controladas pelo experimentador, e podem ser tanto qualitativos como quantitativos.

Ao escolher as variáveis que serão estudadas é necessário realizar uma avaliação da metodologia experimental, como por exemplo, tempo, custo, entre outros. As demais variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante o experimento realizado.

Posteriormente deve ser escolhido o tipo de planejamento que será utilizado para estimar a influência, ou o efeito das diferentes variáveis no resultado obtido (BOX et al., 1978, NETO, 1996).

Planejamentos fatoriais fracionários são de grande utilidade para investigações preliminares, quando é necessário saber se determinados fatores exercem influência sobre a resposta, e ainda não existe a preocupação com uma descrição muito rigorosa dessa influência. São planejamentos fáceis de serem executados e que podem ser ainda ampliados

para formar um planejamento mais sofisticado, que se faz necessário quando se deseja conhecer melhor a relação funcional existente entre a resposta e os fatores. Assim, quando for necessário realizar uma triagem inicial dos fatores, deve-se começar executando um planejamento fatorial incompleto, também conhecido como planejamento fatorial fracionado (GOUPY, 1996). Os dois tipos de planejamento são descritos a seguir.

1.4.8.1.1 - Planejamentos fatoriais completos

Num planejamento fatorial se investiga as influências das variáveis experimentais de interesse e os efeitos ou interações sobre a resposta. Quando se investiga uma combinação de k fatores em dois níveis, um planejamento fatorial envolverá 2^k experimentos. Geralmente, os níveis dos fatores são quantitativos, como por exemplo, concentrações, pH, entre outros, nomeados pelos sinais (-), para o nível mais baixo, e (+), para o nível mais alto. Para planejamentos experimentais de dois fatores, os experimentos podem ser descritos pela associação aos vértices de um quadrado, enquanto que para três fatores os ensaios podem ser associados aos vértices de um cubo, conforme mostrado na Fig. 24 (LUNDSTEDT *et al*, 1998).

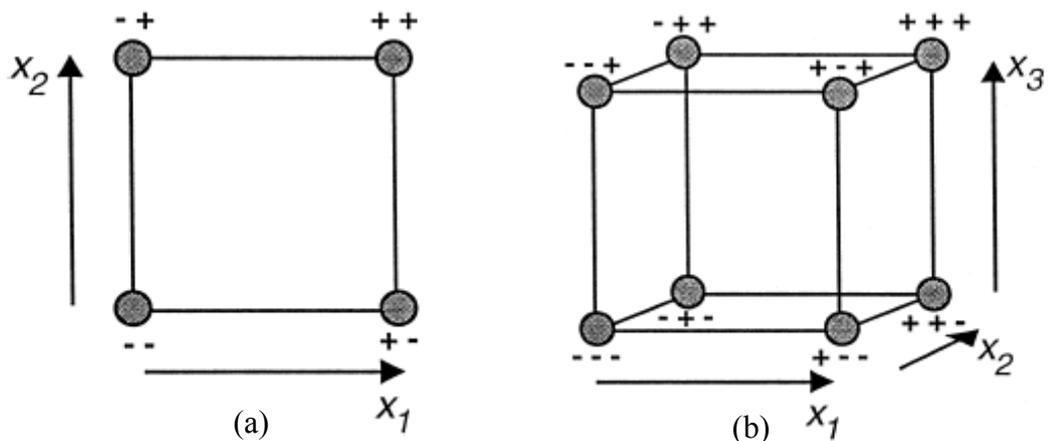


Figura 24 – Interpretações geométricas para um planejamento fatorial com dois fatores (a) e um com três fatores (b) (LUNDSTEDT *et al*, 1998).

Planejamentos fatoriais completos para 2, 3 e 4 fatores são mostrados na Tabela I. No caso de fatores qualitativos, como por exemplo, tipos de substâncias (ácidos, bases e catalisadores, etc.), para os quais não existem valores altos ou baixos, o cientista experimental pode nomear os níveis de acordo com um critério satisfatório. Para seis fatores os ensaios são

obtidos através de $2^6 = 64$ experimentos, sete fatores resulta em $2^7 = 128$ experimentos, etc (LUNDSTEDT *et al*, 1998).

Tabela I – Matriz de planejamentos fatoriais com 2, 3 e 4 fatores.

Duas variáveis			Três variáveis			Quatro variáveis					
Ensaio	Fatores		Ensaio	Fatores			Ensaio	Fatores			
	x ₁	x ₂		x ₁	x ₂	x ₃		x ₁	x ₂	x ₃	x ₄
1	-	-	1	-	-	-	1	-	-	-	-
2	+	-	2	+	-	-	2	+	-	-	-
3	-	+	3	-	+	-	3	-	+	-	-
4	+	+	4	+	+	-	4	+	+	-	-
			5	-	-	+	5	-	-	+	-
			6	+	-	+	6	+	-	+	-
			7	-	+	+	7	-	+	+	-
			8	+	+	+	8	+	+	+	-
							9	-	-	-	+
							10	+	-	-	+
							11	-	+	-	+
							12	+	+	-	+
							13	-	-	+	+
							14	+	-	+	+
							15	-	+	+	+
							16	+	+	+	+

Para os efeitos de interação de 2^a ordem e de ordem superior entre todas as variáveis do planejamento, após considerar todas as combinações possíveis, os sinais são obtidos através do produto dos sinais originais das variáveis envolvidas no experimento. É possível construir colunas de sinais para todas as interações, elaborando uma matriz de coeficientes de contraste, conforme pode ser observado na Tabela II. Os efeitos de interação x₁₂, x₁₃, x₂₃ são os de segunda ordem, enquanto que o efeito x₁₂₃ é o de terceira ordem (TEÓFILO, 2006).

Tabela II - Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2^3 (TEÓFILO, 2006).

Médias	Variáveis			Interações			
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁₂	X ₁₃	X ₂₃	X ₁₂₃
+	-	-	-	+	+	+	-
+	+	-	-	-	-	+	+
+	-	+	-	-	+	-	+
+	+	+	-	+	-	-	-
+	-	-	+	+	-	-	+
+	+	-	+	-	+	-	-
+	-	+	+	-	-	+	-
+	+	+	+	+	+	+	+

Uma coluna de sinais (+) é adicionada à esquerda da matriz de coeficientes de contraste para o cálculo da média de todas as respostas. No caso de um planejamento fatorial com n ensaios e y_i observações individuais (no caso de replicatas), a resposta considerada será a média das respostas \bar{y}_i , e os efeitos de cada coluna da matriz de coeficientes de contraste é expresso através das seguintes equações

$$ef_{\text{médio}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n}, \quad (1)$$

e

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{\frac{n}{2}}. \quad (2)$$

O efeito médio para a média de todas as amostras observadas é descrito pela Eq 1, enquanto que a Eq 2 descreve o cálculo do efeito para as variáveis e interações que utiliza a diferença entre as médias das observações no nível mais ($y_{i(+)}$) e as médias das observações no nível menos ($y_{i(-)}$) (TEÓFILO, 2006).

1.4.8.1.2 - Planejamentos fatoriais fracionários

Como visto, em um planejamento fatorial completo são necessários 2^k ensaios e, assim, o número de ensaios a mais a serem realizados para cada fator que é adicionado se torna a grande desvantagem desse tipo de planejamento. Para planejamentos com $k > 4$, observa-se que os efeitos de altas ordens são quase sempre não significativos, de modo que a realização de ensaios para estimar tais efeitos de interação pode ser irrelevante. Na verdade com um número reduzido de experimento é possível obter informações sobre os efeitos mais importantes, e na maioria das vezes chegando às mesmas conclusões que seriam obtidas caso fosse realizado um planejamento fatorial completo (TEÓFILO, 2006).

Existem muitos tipos de diferentes de planejamentos fatoriais fracionários, como por exemplo, as frações $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/16, \dots, 1/2^b$, de um planejamento 2^{k-b} , onde k é o número de variáveis e b é o tamanho da fração.

O tamanho da fração tem influência sobre o número de efeitos que é possível estimar, e, conseqüentemente, sobre o número de experimentos necessários. Existem dois tipos de fração: as que têm o objetivo de obter somente efeitos principais e aquelas em que se adicionam experimentos para separar e estimar efeitos de interações, quando se assume que essas interações apresentam influência nos resultados. No primeiro caso é necessário executar, por exemplo, apenas 8 experimentos para investigar 7 variáveis, 12 experimentos para 11 variáveis, etc. Tais planejamentos são conhecidos como saturados, ou planejamentos de Plackett-Burman (TEÓFILO, 2006).

1.4.8.2 - Interpretação geométrica dos efeitos

Os efeitos do planejamento experimental podem ser interpretados geometricamente em um sistema cartesiano em que cada eixo corresponde a um fator. Nesse caso, como temos apenas dois fatores, o espaço entre eles é definido por um plano, onde os quatro ensaios ocupam os vértices do quadrado, conforme pode ser observado na Fig. 25. Atribuindo sinais algébricos aos ensaios, pode ser visto que os efeitos principais podem ser encarados como contrastes, ou seja, diferenças médias entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator em questão (Fig. 25(a) e Fig. 25(b)). O efeito da interação corresponde ao contraste entre duas diagonais do quadrado, sendo considerada positiva a diagonal que liga o ensaio (- -) ao ensaio (+ +). (NETO, 1996).

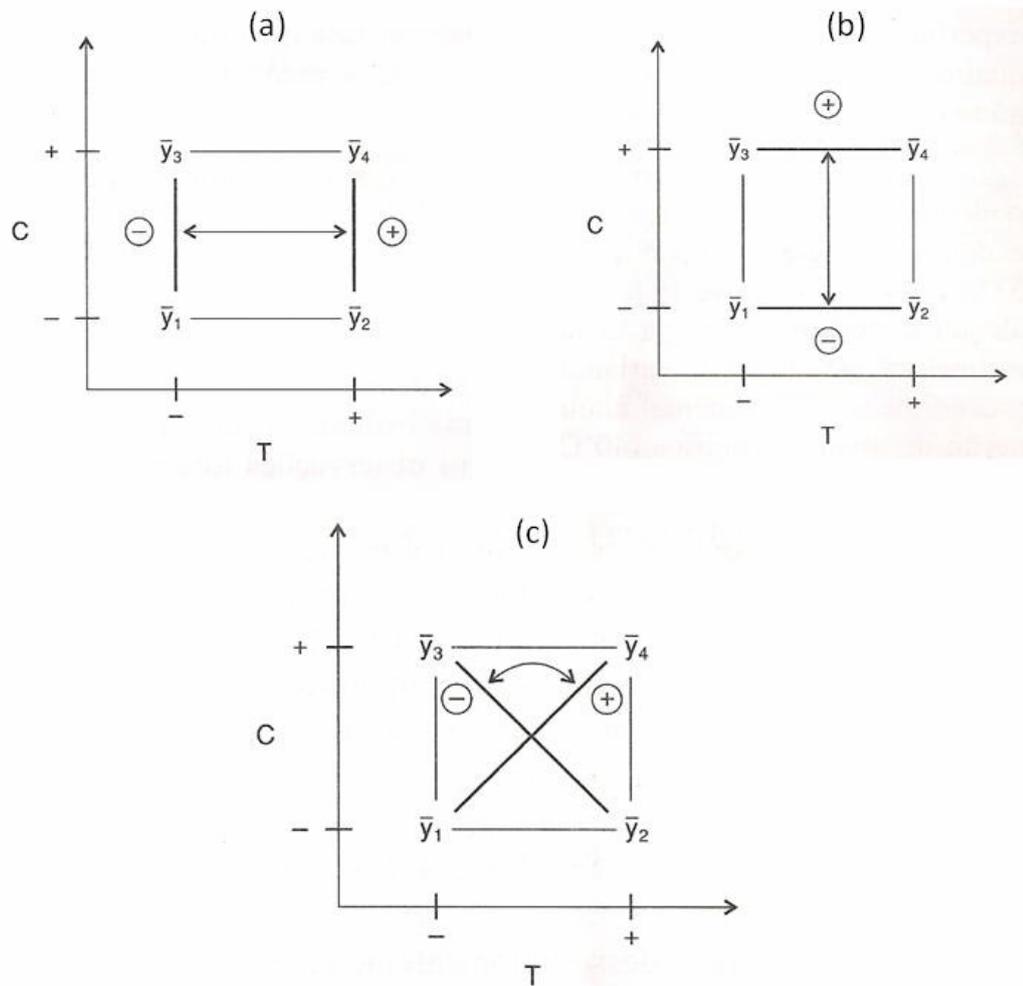


Figura 25 – Interpretações geométricas dos efeitos num planejamento 2^2 . Os efeitos são contrastes entre arestas opostas [(a) e (b)], ao passo que o efeito de interação é o contraste entre duas diagonais (c) (NETO, 1996).

1.4.9 – Ferromagnetismo

Para alguns materiais a indução aumenta drasticamente com a intensidade do campo aplicado, sendo o termo ferromagnetismo oriundo da associação do fenômeno a materiais ferrosos ou que contém ferro. Uma das formas de caracterizar magneticamente um material magnético é através das medidas de curvas de histerese (Fig. 26). Uma curva de histerese representa a resposta magnética de uma material quando submetido a um campo magnético variável. Na Fig 26 observa-se a indução B , em função da intensidade do campo magnético, H . Para uma amostra inicialmente desmagnetizada ($B = 0$), na ausência de um campo ($H = 0$). A aplicação do campo gera um pequeno aumento da indução, levando a um aumento mais brusco. Com um aumento ainda maior na intensidade do campo, a magnitude da indução se estabiliza em uma indução de saturação (ou magnetização de saturação), B_s . Seguindo a curva

B-H enquanto o campo é removido, a indução cai para uma indução remanescente, B_r , diferente de zero, em uma intensidade de campo $H = 0$.

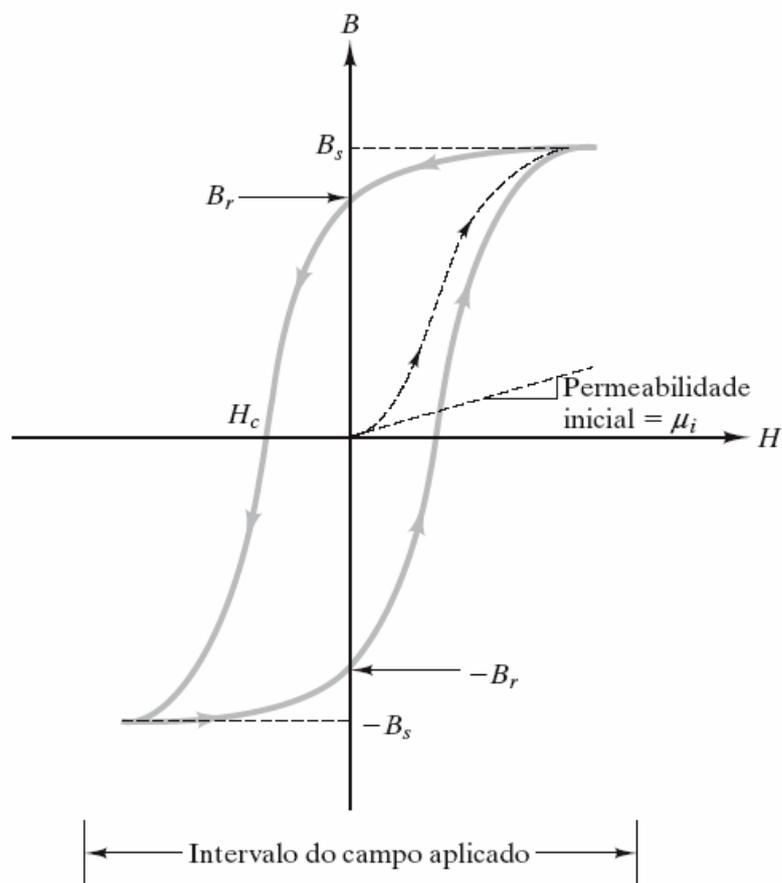


Figura 26 - Curva de histerese típica, mostrando a remanência (B_r), coercividade (H_c) e a magnetização de saturação (B_s) (SHACKELFORD, 2008).

Para remover essa indução remanescente, é necessário que o campo seja revertido. Quando B é reduzido a zero em um campo coercivo, H_c . Com o aumento da magnitude do campo inverso, o material pode ser novamente saturado (em uma indução $-B_s$). A linha tracejada com setas observada na Fig. 26 representa a magnetização inicial, mas a linha sólida representa um percurso completamente reversível, que continuará a ser traçado à medida que o campo for aumentado e diminuído entre os extremos indicados (SHACKELFORD, 2008).

Referências

- Ai, L., Jiang, J., Zhang, R., *Synthetic Metals* 160 (2010), 762.
- Ajayan, P. M., Schadler, I. S., Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH, (2003), 230.
- Angelopoulos, M., Asturias, G. E., Ermer, S. P., Ray, A., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Akhtar, M., Kiss, Z., Epstein, A. J., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988), 151.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M., Scrosati, B., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa ed., v. 4, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1997) Cap. 11.
- Avasthi, D. K., Mishra, Y. K., Kabiraj, D., Lalla, N. P., Pivin, J. C., *Nanotechnology* 18, (2007), 125604.
- Afzal, A. B., Akhtar, M. J., Svensson, L. G. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 100 (2010) 1017
- Batz,, P., Schmeisse,r D., Gopel, W., *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 9178.
- Berry, C. C., Curtis, A. S. G., *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, (2003) 206.
- Bhat, N. V., Gadre, A. P., Bambole, V.A., *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2511
- Bora, G., Sparpaglione, M., *Synth. Met.* 72 (1995), 135.
- Brandon, D. Kaplan, W. D. *Microstructural Characterization of Materials*, Wiley (2008) 550
- Brédas, J. L, Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* 18 (1985), 309.
- Bredas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K., Street, G. B., *Physical Review B* 30 (1984) 1023.
- Bueno, W. A. *Manual de Espectroscopia Vibracional*, McGraw-Hill (1989) 585
- Bull, R. A., Fan, A. J. Bard, J. *Electrochem. Soc.*, 130, 1636 (1983).
- Callister, W. D. Jr, *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5^a ed, LTC (2002), 589.
- Cornell, R. M., Schwertmann, U., *The Iron Oxides*, 2nd ed. Weinheim: Wiley- VCH Verlag GmbH & Co., 2003.
- Chen, A. Wang, H. Zhao, B. Li, X. *Synthetic Metals* 139 (2003) 441.
- Chiang, C. K., Fincher, C.R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), 1098.

Chiang, C. K., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., J. Chem. Phys. 69 (1978), 5098.

Coronado, E., Palomares, E., J. Mater. Chem. 15, (2005), 3593.

Cullity, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Reading: Addison-Wesley, (1972),

Daltamir, J. M., De Paoli, M., Alves, O. L., Zarbin, A. J. G., das Neves, S., Quimica Nova 23, 2, (2000), 204.

de Oliveira, H. P., Andrade, C. A. S., de Melo, C. P., Journal of Colloid and Interface Science 319 (2008) 441.

de Souza, J. E. G., de Melo, C. P., dos Santos, C. G., B. B. Neto, dos Santos, F. L., Santos, M. V. B., Molecular Crystal & Liquid Crystal. 374 (2002), 521.

de Souza, J. E. G., dos Santos, F. L., de Melo, C. P., Neto, B. B., dos Santos, C. G.. Synth. Met. 119 (2001), 383

Debarnot, D. N., Epailard, F. P., Analytica Chimica Acta 475 (2003) 1.

Deng, J., Peng, Y., He, C., long, X., Li, P., Chan, A., Polymer International 52, (2003), 1182.

Diaz, A. F., Bargon, J., Handbook of Conducting Polymers, Ed. Skotheim, New York, Marcel-Dekker, v. 1, (1986), 1076.

Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 635 (1979).

Diaz, A. F., Logan, J. A., J. Electroanal. Chem. 111 (1980), 111.

Dore, B., Chen, Z. D., Nagaoka, T., Anal. Chem. 72 (2000), 3989.

dos Santos, F. L., Tese de Doutorado, Dept. de Física. Universidade Federal de Pernambuco. 1999.

Du, H. Yuan, F. Huang, S. Li, J. Zhu, Y. Chemistry letters, v. 33, n. 6, 2004, 770-771.

Faez, R., Reis, C., De Freitas, P. S., Kosima, O. K., Ruggeri, G., De Paoli, M., Química Nova na Escola 11 (2000), 13.

Furukawa, Y., Ueda, F., Hyado, Y., Harada, I., Macromolec, 21 (1988), 1297

Gangopadhyay, R., De, A., Chem. Mater. 12, (2000), 608.

Geng, L., Zhao, Y., Huang, X., Wang, S., Zhang, S., Weiping, S. Wu, Synthetic Metals 156, (2006), 1078.

Goff, A. H-L., Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, H. S. Nalwa ed., v. 3, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1997) Cap. 14

- Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*, John Wiley & Sons Ltd, (2004), 289.
- Gordillo, G., Calderon, C., *Solar Energ. Mater. Solar Cells.* 69, (2001), 251.
- Gospodinova, N., Terlemezyan, L., *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998), 1443.
- Guo, H., Zhu, H., Lin, H., Zhang, J., *Materials Letters* 62 (2008), 2196.
- Gupta, A. K., Gupta, M., *Biomaterials* 26, (2005), 3995
- Hable, C. T., Wrighton, M. S., *Langmuir* 7, (1991), 1305.
- Hable, C. T., Wrighton, M. S., *Langmuir* 9, (1993), 3284.
- Han, D. Chu, Y. Yang, L. Liu, Y. Lv, Z. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 259 (2005) 179–187
- He, Y. *applied Surface Science* 249 (2005) 1
- Heeger, A. J., *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), 2591.
- Heywang, G., Jonas, F., *Adv. Mater.* 4 (1992), 116.
- Huang, C-L., Matijevic, E., *J. Mater. Res.* 10, (1995), 1327.
- Huang, W. S., Macdiarmid, A. G., *Polymer*, 34, 1833 (1993)
- Huang, Z., Tang, F. *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005) 432–436.
- Huang, Z., Tang, F., *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004) 142–147
- Inoue, M., Navarro, R. E., Inoue, M. B., *Synthetic Metals* 30 (1989) 199
- Jang, J., Oh, J. H., *Chem. Commun*, (2002), 2200-2201.
- Jarzebcki, Z. M., *Oxide Semiconductors*, vol 4, Pergamon Press (1973), 285.
- Jing, S., Xing, S., Yu, L., Zhao, C., *Materials Letters* 61 (2007)
- Judeinstein, P., Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* 6 (4), (1996), 511.
- Kanatzidis, M. G., *Chem. Eng. News*, 36 (1990), 36.
- Kand, H. C., Geckeler, K.E., *Polymer* 41 (2001) 6931
- Kenanakis, G., Androulidaki, M., Koudoumas, E., Savvakis, C., Katsarakis, N., *Superlattices and Microstructures* 42, (2007), 473.
- Kim, B. J., Oh, S. G., Han, M. G., Im, S. S., *Synthetic Metals* 122 (2001) 297.

- Kobayashi Y, Kawashima D, Tomita A. *Chem Mater* 9 (1997) 1887.
- Kumar, D., Sharma, R. C., *Eur. Polym. J.* 34, (1998) 1053.
- Laridjani, M., Pouget, J. P. Scherr, E. M. MacDiarmid, A. G. Jozefowicz, M. E. Epstein, A. J. *Macromolecules* 25 (1995) 4106
- Lee, H. S., Lee, W. C., *Journal of Applied Physics* 85, (8) (1999), 5231.
- Lee, J. H.; Kim, E. O. *Polymer-Korea* 33 (3) 2009, 203.
- Li, N. B. *Chinese Chemical Letters* 11, (8) (2000), 681.
- Li, D., Huang, J., Kaner, R. B., *Accounts of Chemical Research* 42 (2009) 135.
- Liong S., Ph.D. thesis, Georgia Institute of Technology, 2005.
- Long, Y., Chen, Z., Duvail, J. L., Zhang, Z., Wan, M., *Physica B.* 370, (2005), 121.
- Lundstedt, T., Seifert, E. Abramo, L., Thelin, B., Nystron, A., Bergman, R. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System* 42 (1998), 3.
- Ma, X, Liu, A. Xu, H. Li, G. *Colloid Polym Sci* (2007) 285: 1631-1635
- MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., *Faraday Disc. Chem. Soc.* 88, (1989) 317.
- Macdiarmid, A. G., Epstein, A. J., *Faraday Discussions* 88 (1989), 317.
- Macdiarmid, A. G., *Synth. Met.* 125 (2002), 11.
- Maia, D. J., de Paoli, M. A., Alves, O. L., Zarbin, A. J. G., S. Neves, *Química nova* 23 (2) (2000), 204.
- Malinauskas, A., *Polymer* 42 (2001), 3957.
- Mallick, K., Witecomb, M. J., Dinsmore, A., Scurrrell, M. S., *Journal of Polymer Research* 13 (2006), 397.
- Mattoso, L. H. C., Mello, S. V., Riul, A., Oliveira, O. N., *Thin Solid Films* 244 (1994) 714.
- Mattoso, L. H. C., *Química Nova* 19 (1996), 388.
- Miyata, S., Machida, S., Techagumpuch, A., *Synthetic Metals* 31 (1989), 311.
- Murillo, N., Ochoteco, E., Alesanco, Y., Pomposo, J. A., Rodriguez, J., González, J., Del, J. J. Val, González, J. M., Britel, M. R., Feria, López, F. M. V. A. R. A., *Nanotechnology* 15 (2004) S322.
- Myers, D., *Surfaces, Interfaces, and Colloids – Principles and Applications*, 2nd ed, Wiley-VCH, (1999), 519.

Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos, Unicamp (1995).

Nguyen T, Diaz A. Adv Mater 6 (1994) 858.

Ohya, Y., Saiki, H., Takahashi, Y., J. Mater. Sci. 29, (1994), 4099.

Ohlan, A., Singh, K., Chandra, A., Singh, V. N., Dhawan, S. K., Journal of Applied Physics 106, (2009) 044305

Omastova, M., Trchova, M., Kovarova, J., Stejskal, J., Synthetic Metals 138 (2003), 447.

Ortega, M. M. C., Castro, T. D. C., Bracamontes, V. J. I., Donlucas, S. M. N., Puig, J. E., Franco, P. J. H. Sensors and Actuators B 125 (2007) 538.

Os, N. M. V, Haak, J. R., Rupert, L. A., Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants, Elsevier, Amsterdam, 1993.

OzcanL., Sahin, Y., Sensors and Actuators B 127 (2007), 362.

Ozgur, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S. J., Morkic, H., Journal of Applied Physics 98, (2005), 441301.

P. Alivisatos, Nature Biotechnol. 40, (2004), 47.

Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., Dobson, J., Journal of Physics D: Applied Physics 36, (2003) 167.

Park, K. C., Ma, D. Y., Kim K. H., Thin Solid Films 305, (1997), 201.

Pich, A., Bhattacharya, S., Ghosh, A., Adler, H.-J.P. Polymer 46 (2005) 4596–4603

Pouget, J. P., Josefowicz, M. E., Epstein, A. J., Tang, X. MacDiarmid, A. G. Macromolecules 24 (1991) 779

Ray, A.; Asturias, G. E.; Kershner, D. L.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G. Synthetic Metals 29 (1989) E151

Reddy, K. T. R., Gopaldaswamy, H., Reddy, P. J., Miles, R. W., J. Cryst. Growth 210, (2000), 516.

Rinaldi, A. W., Kunita, M. H., Santos, M. J. L., Rodavanovic, E., Rubira, Girrotto, A. F., E. M., Eur. Polym. J. 41 (2005) 2711.

Rodriguez, J., Grande, H.-J., Otero, T. F., Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, H. S. Nalwa ed., v. 2, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1997) Cap. 10.

Rosen, S. L., Fundamental Principles of Polymeric Materials, 2nd ed, John Wiley & Sons (1993), 409.

- Roth, S., Graupner, W., *Synthetic Metals* 57 (1993) 3623
- Rout, C. S., Raju, A. R., Gavindaraj, A., Rao, C. N. R., *Solid State Communications* 138, (2006), 136.
- Safarik, I., Safariková, M., *Monotshefte fur Chemie* 133, (2002), 737.
- Sansinena, J. M., Olazabal, V., Otero, T. F., Fonseca, C. N. P., de Paoli, M., *J. C. S. Chem. Commun.* (1997) 2217.
- Schuler, T., Aegerter, M. A., *Thin Solid Films* 351, (1999), 125.
- Schwertmann, U., Cornell, R. M., *Iron Oxides in The Laboratory: preparation and characterization*. Weinheim, Cambridge: VCH (1991).
- Shakoor, A., Rivzvi, T. Z. Sulaiman, M., Nasir, M., Ishtiaq, M. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics* 21 (6) 2010, 603.
- Shao, H., Qian, X. Huang, B., *materials science in semiconductors processing* 10 (2007) 68-76.
- Sheats, J. R., Chang, Y. L., Roitman, D. B., Stocking, A., *Acc. Chem. Res.* 32 (1999), 193.
- Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., *Química Orgânica v.2*, LTC, (2005), 588.
- Sohn BH, Cohen RE. *Chem Mater* 9 (1997) 264.
- Standley, K. J., *Oxide Magnetic Materials*, 2nd ed, Oxford (1972), 253.
- Suri, K., Annapoorni, S., Tandon, R. P., Mehra, N. C., *Synthetic Metals* 126 (2002) 137.
- Syed. A. A., Dinesan, M. K., *Talanta* 38, (1991), 815.
- Teófilo, R. F., Ferreira, M. M. C., *Química Nova* 29, (2), (2006), 338.
- Toshima, N., Yan, H., Ishiwatari, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67, (1994), 1947.
- Trivedi, D. C., *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, H. S. Nalwa ed., v. 2, John Wiley & Sons Ltd., New York, (1997) Cap. 12
- Tseng, R. J., Baker, C. O., Shedd, B., Huang, J., Kaner, R.B., Ouyang, J., Yang, Y., *Applied Physics Letters* 90 (2007) 053101.
- Virtanen, E., Laakso, J., Ruohonen, H., Vakiparta, K. Jarvinen, H. Jussila, M. Passiniemi, P. Osterholm, J.-E. *Synthetic Metals* 84 (1997) 113.
- Waltman, R. J., Bargon, J., Diaz, A. F., *J. Phys. Chem.* 87, (1983), 1459.
- Wang, L., Schindler, J., Thomas, J. A., Kannewurf, C. R., Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.* 7 (1995), 1753.

- Wang, X.H., Zhang, J., Zhu, Z.Q., Appl. Surf. Science, 252, (2006), 2404.
- Wang, Z., Zang, H., Zang, L., Yuan, J., Yan, S., Wang, C., Nanotechnology 14 (2003) 11
- Wu, C., Qiao, X., Chen, J., Wang, H., Tan, F., Li, S., Materials letters 60 (2006) 1828.
- Xiaotun Y, Lingge X, Choon NS, Hardy CSO. Nanotechnology 2003
- Y. Wei, G. W. Jang, C. C. Chan, K. F. Hsueh, R. Hariharan, S. A. Patel, C. K. Whitecar. J. Phys. Chem. 94 (1990), 7716.
- Yang, H., Jiang, W., Lu., Y., Materials Letters 61, (2007), 2789.
- Yang, S. C.; Cushman, R. J.; Zhang, D.. Synthetic Metals 29 (1989), E401
- Yasuda, A., Shimidzu, T., Synth. Met. 61 (1993), 249
- Yu, W., Zhang, T., Qiao, X., Yang, L., Liu, Y. Materials Letters 60 (2006), 2998
- Zetasizer Nano Series User Manual, Malvern Instruments Ltd. (2004).
- Zoppi, R. A., de Paoli, M. A., Química Nova, 16 (1993), 560.
- Zhu, C. L. Chou, S. W. He, S. F. Liao, Wei-Neng. Nanotechnology 18 (2007), 275604.

CAPÍTULO II

Nanocompósitos polianilina/ZnO solúveis em água: Síntese, caracterização e propriedades elétricas

1 – Introdução

Nanocompósitos híbridos de natureza orgânica/inorgânica (HION) têm atraído bastante atenção nos últimos anos devido ao fato desses compósitos exibirem propriedades físicas e químicas distintas dos dois constituintes na forma isolada (CARUSO *et al*, 1998; DRESCO *et al*, 1999). Nos últimos anos, essas características têm sido cada vez mais exploradas em aplicações inovadoras, que vão desde materiais ativos para a blindagem em interferência eletromagnética e também como absorvedores de microondas. Tais nanocompósitos também vêm sendo utilizados em aplicações biológicas, como agentes de contraste e hipertermia (WUANG *et al*, 2007). Em especial, nanocompósitos do tipo (óxidos metálicos)/(polímeros condutores), combinam as propriedades elétricas do revestimento polimérico com as propriedades magnéticas, ópticas, elétricas e (eventuais) catalíticas do núcleo de óxido metálico: nesse último exemplo, polímeros condutores têm sido utilizados em diferentes compósitos como matriz suporte para intercalação da nanopartículas catalíticas (GANGOPADHYAY *et al*, 2000).

Também é sabido que nanopartículas de ZnO (ZnO_NPs) não apenas exibem somente características interessantes como propriedades catalíticas, elétricas, óticas e eletrônicas (SHAO *et al*, 2007; SUN *et al*, 2006; PARK *et al*, 2007; BAXTER *et al*, 2006), mas também que estão propícias à produção em massa através de métodos relativamente simples e baratos (CAO *et al*, 2006). Ao mesmo tempo, entre os diversos tipos de polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem sido bastante explorada por apresentar comportamento eletrocromico e propriedades elétricas diferenciadas (BREDAS *et al*, 1991; GENIES *et al*, 1985). Amostras de polianilina sintetizadas através de métodos rápidos e de baixo custo (GRATZEL, 2001; MACDIARMID, 1997) podem apresentar elevada condutividade além de alta estabilidade ambiental. Apesar de diversos estudos de estruturas híbridas à base de PANI com diferentes partículas inorgânicas terem sido anteriormente descritas na literatura (TSENG *et al*, 2005;

HORI *et al*, 1999; BHAT *et al*, 2006), ainda não encontramos nenhum estudo direcionado à preparação e à caracterização de compósitos ZnO_NPs/PANI solúveis em água.

Fibras poliméricas em escala nano e micrométrica podem ser feitas através da técnica de electrospinning, que consiste na aceleração de uma solução polimérica, contida em um capilar de vidro ou metal, pela presença de um campo elétrico externo (RAMAKRISHNA, 2005). Um diagrama esquemático do método de electrospinning e mostrado na Fig.1 e consiste basicamente de: uma fonte de alta tensão para a polarização da solução polimérica, um capilar para a ejeção do jato, e um coletor para recolher os fios.

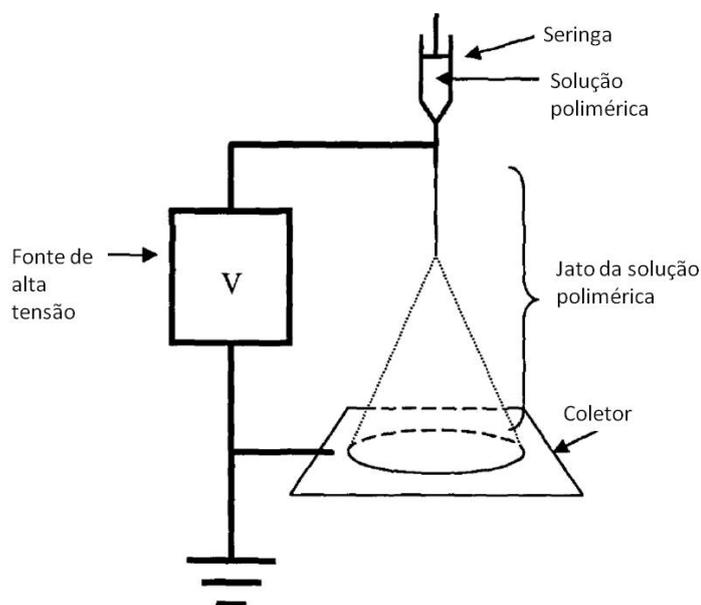


Figura 1 - Diagrama esquemático da técnica de *electrospinning* (RAMAKRISHNA, 2005)

Nessa técnica, o campo elétrico aplicado deve ser relativamente intenso para superar a tensão superficial da solução polimérica, possibilitando assim a formação de um jato de solução que é acelerado pelo campo elétrico na direção do coletor (eletrodo aterrado) das fibras. As fibras são formadas devido à evaporação do solvente, que faz com que as cadeias poliméricas fiquem bem mais próximas formando fibras ou fios sólidos (RAMAKRISHNA, 2005).

Nesse capítulo, é descrito o uso do método de química molhada para controlar a polimerização da anilina e preparar nanopartículas de PANI_NPs, ZnO_NPs e ZnO_NPs/PANI HION, e posterior caracterização desses sistemas através do uso de medidas de espectrofotometria de absorção na região do UV-visível, espalhamento de luz, potencial zeta, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET, medidas da corrente em função da tensão aplicada e medidas

de fluorescência. Com o uso da técnica de *electrospinning* foram obtidos HION na forma de fibras que exibem transporte de carga elétrica sensível a luz. O desenvolvimento de fotodetectores operando na região do UV talvez seja um dos possíveis usos dessas fibras.

2 - Experimental

2.1 - Materiais

O monômero de anilina ($C_6H_5NH_2$ - Nuclear, Brasil) foi previamente destilado sob vácuo e, posteriormente, armazenado sob refrigeração em ambiente escuro. Os reagentes químicos nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - VETEC, Brasil), Hidróxido de sódio (NaOH - Reagen, Brasil), persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$ - Merck, Brasil), ácido clorídrico (HCl - Quimex, Brasil), dodecil sulfato de sódio ($-C_{12}H_{25}NaO_4S$ Sigma-Aldrich, USA) e etanol (C_2H_6O - Dinâmica, Brasil) foram de grau de pureza P.A. e utilizados sem purificação prévia.

2.2 - Síntese das ZnO_NPs, ZnO_NPs/PANI HION e PANI_NPs

NPs_ZnO foram preparadas a partir de uma solução de NaOH (1,0 M, 25mL) sob agitação vigorosa e aquecimento a 80°C. Posteriormente, uma solução de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,5 M, 25mL) foi lentamente adicionada à solução anterior, mantendo a temperatura e agitação constantes durante 2 horas (WU *et al.*, 2006). Após o período de agitação foi obtido um precipitado branco, o qual foi filtrado, coletado em papel de filtro, sendo o material retido lavado diversas vezes com etanol e, em seguida, com água deionizada em abundância. O material obtido foi secado em estufa a vácuo sob temperatura de 60°C, durante 48 horas e armazenado em dessecador sob vácuo.

ZnO_NPs/PANI HION foram obtidos através da polimerização em emulsão *in situ* em solução aquosa contendo ZnO_NPs e dodecil sulfato de sódio (SDS). Uma solução aquosa de HCl 0,1M (20mL) foi colocada em um balão volumétrico juntamente com as nanopartículas de ZnO (0,022 M) e SDS (0,12 M). Posteriormente, a solução foi agitada vigorosamente durante 20 minutos; em seguida o monômero anilina (0,025 M) foi adicionado. A seguir, uma solução de persulfato de amônio (0,1M, 2mL) foi adicionada lentamente à solução anterior, que foi mantida sob agitação vigorosa por 24h. A dispersão coloidal foi seca em estufa a vácuo sob uma temperatura de 60°C durante 24 horas, para obtenção das amostras na forma

de um pó fino. Um procedimento similar, mas sem a adição das ZnO_NPs, foi realizado para a síntese das PANI_NPs. Não foi observado a formação de nenhum precipitado durante a síntese das amostras, e um pH de 1,8 foi medido para todas elas.

2.3 - Preparação de ZnO_NPs/PANI em forma de fibras

Compósitos ZnO_NPs/PANI na forma de fibras foram preparados através da técnica de eletrospinning. Para isso, a dispersão coloidal recém preparada foi submetida a uma tensão de 15kV, tendo as fibras obtidas sido coletadas em uma placa de petri e secadas a vácuo em temperatura ambiente. Uma distância de 10 cm foi estabelecida desde a placa de petri utilizada como coletor e o capilar por onde era gotejada a dispersão coloidal.

2.4 - Técnicas de caracterização

Os equipamentos utilizados para a caracterização desses nanocompósitos e as condições operacionais adotadas estão descritas a seguir.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 5E (Varian, Austrália) na região de 200 a 1000 nm, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos a partir das dispersões coloidais diluídas em água deionizada quando necessário.

Os procedimentos para determinação de tamanho e do potencial zeta (ζ) foram realizados no equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido). O tamanho de partículas foi realizado por espalhamento dinâmico de luz com laser de comprimento de onda igual a 633nm, sob um ângulo de espalhamento de 90°, e temperatura de 25°C (ZETASIZER, 2004) . As medidas de potencial ζ foram realizadas pelo método de mobilidade eletroforética. Os resultados foram obtidos levando em consideração as médias de três medidas realizadas em cada amostra (ZETASIZER, 2004).

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FTIR (Bomem, Canadá), modelo ABB FTLA 2000, operando na região de 8000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 200 acumulações por espectro, com base na técnica de formação de pastilhas de brometo de potássio (KBr).

A estrutura cristalina do pó foi examinada em um difratômetro D5000, Siemens AG, Alemanha, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura adotada foi 0,02°/segundo em 2θ .

Para a análise da morfologia das amostras foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura JEOL (Japão), modelo JSM – 5900. As amostras foram montadas sobre uma lamínula de vidro presa ao porta-amostra através de fita de carbono dupla face. Posteriormente, uma fina camada superficial de ouro foi depositada por *sputtering*, através de uma metalizadora Bal-tec SDS 050 (Japão). Informações qualitativas sobre as composições químicas das amostras foram analisadas por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Para uma melhor visualização das amostras também foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão TECNAI G2 Spirit (FEI Company, USA), com 80 kV. Para isso, as amostras foram depositadas em “grids” de cobre de 400 mesh revestidos com carbono.

As medidas da corrente em função da tensão aplicada às fibras foram realizadas utilizando-se um analisador de parâmetros de semicondutor HP 4155A, programado para fazer uma medida de corrente a cada incremento de 10 mV, numa faixa de medição de -5V a 5V. Os contatos elétricos foram feitos utilizando tinta condutora de prata.

Medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro PC1 ISS (Illinois, EUA). Sendo os espectros de fluorescência medidos (a 25°C) usando uma cubeta de 1cm de percurso óptico.

3 - Resultados e discussão

3.1 - Espectroscopia de absorção UV-visível-infravermelho próximo

Os espectros de absorção das dispersões coloidais de PANI_NPs, ZnO_NPs e do NH PANI-NpsZnO em solução aquosa de SDS estão ilustrados na Fig. 2. O espectro de absorção da PANI_NPs mostra a presença de três bandas de absorção. A primeira banda em 350 nm está associada às transições eletrônicas $\pi - \pi^*$ envolvendo anéis benzenóides e/ou quinóides. A segunda (425 nm) e a terceira banda (780 nm) estão associadas às transições eletrônicas envolvendo bandas polarônicas de maior e menor energia, respectivamente (RAY *et al*, 1989). Estes resultados estão de acordo com os obtidos na literatura para o espectro de absorção da PANI dopada na forma de sal de esmeraldina (HUANG *et al* 1993; CHINN *et al*, 1995; YANG *et al*, 1989). O espectro de absorção do nanocompósito híbrido apresenta um deslocamento hipsocrômico na terceira banda de pólaron em comparação ao espectro de absorção da PANI pura. O pico de 780 nm, associado à banda de pólaron da menor energia da PANI, foi deslocado para 770 nm no caso do nanocompósito híbrido (NH); desta forma, o polímero presente no NH está menos oxidado em relação à PANI pura (RAY *et al*, 1989).

Pode-se observar que embora estudos anteriores tenham identificado uma banda de absorção centrada em 380 nm para ZnO_NPs em solução alcoólica (HOSSONO *et al*, 2004), nenhuma absorção semelhante foi observada no presente trabalho (que descreve ZnO_NPs em solução aquosa).

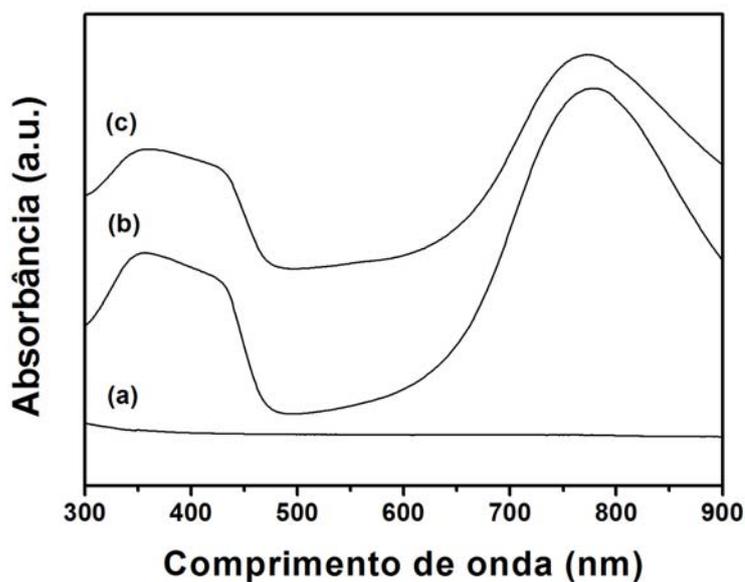


Figura 2 – Espectro de absorção das dispersões coloidais de ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c).

3.2 - Análises de Tamanho de Partículas e Potencial zeta

As dispersões coloidais obtida se apresentaram homogêneas e estáveis, sem a formação de qualquer precipitado ou aglomerado, conforme ilustrado na Fig. 3.

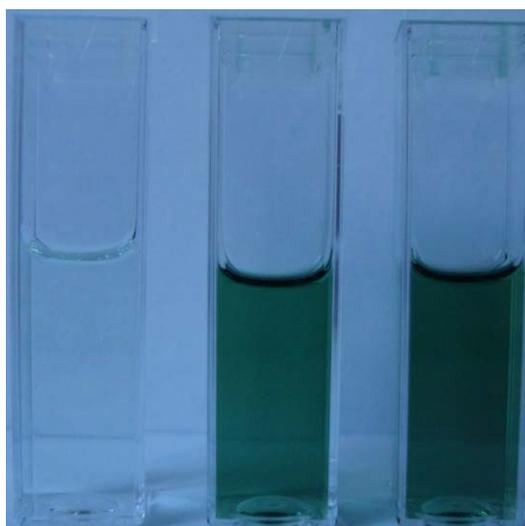


Figura 3 – Imagem das dispersões coloidais obtidas. Da esquerda para direita observa-se as dispersões de ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI HION.

Foram determinados os diâmetros médios das partículas obtidas para as amostras ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI HION através da análise de tamanho por espalhamento dinâmico de luz (Fig. 4) e os resultados obtidos indicaram a obtenção de ZnO_NPs com diâmetro médio de 4,6 nm. A polimerização em emulsão possibilitou a obtenção de nanopartículas de PANI_NPs e compósitos ZnO_NPs/PANI com diâmetros de 3,6 nm e 8,1 nm, respectivamente. O potencial zeta das partículas de ZnO puro, de PANI e do nanocompósito híbrido PANI-ZnO foi de -42,88 mV; -66,05 mV e -46,68 mV, respectivamente, indicando que esses sistemas coloidais são bastante estáveis (KIM *et al*, 2005).

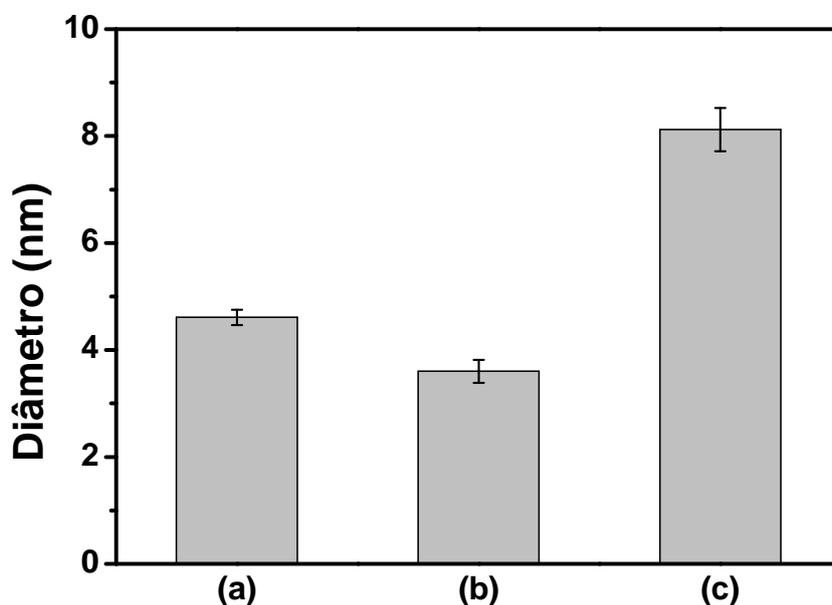


Figura 4 – Valor médio do tamanho de partículas para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c).

3.3 - Difração de Raios-X

A Fig. 5 mostra os padrões de difração de raios-X (DRX) das ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI HION. Os principais picos de difração para ZnO_NPs estão apresentados em $2\theta = 31,8^\circ$ ($d = 0,282$ nm); $34,4^\circ$ ($d = 0,260$ nm); $36,2^\circ$ ($d = 0,247$ nm); $47,5^\circ$ ($d = 0,191$ nm); $56,6^\circ$ ($d = 0,162$ nm); $62,9^\circ$ ($d = 0,147$ nm); $66,4^\circ$ ($d = 0,141$ nm); $67,9^\circ$ ($d = 0,137$ nm) e $69,1^\circ$ ($d = 0,136$ nm) e estão de acordo com os dados obtidos para o óxido de zinco (JCPDS 36-1451) (DU *et al*, 2004; SHAO *et al*, 2007), correspondendo às reflexões de Bragg (100),

(002), (101), (102), (110), (103) (200) (112) e (201), respectivamente, confirmando uma estrutura hexagonal ($a=3,25$ e $c=5,21$ Å) tipo wurzita para o óxido de zinco. O DRX da amostra de PANI_NPs mostra alguns picos intensos, evidenciando a cristalinidade do polímero obtido. Por sua vez os principais picos observados para a PANI pura em $2\theta = 30,8^\circ$; $32,3^\circ$; $32,7^\circ$; $38,2^\circ$; $44,3^\circ$, confirmam também a cristalinidade do polímero, e a existência de uma estrutura ortorrômbica ($a=7,65$; $b=5,75$ e $c=10,22$ Å) para as nanopartículas poliméricas (POUGET *et al*, 1991, LARIDJANI *et al*, 1992). Provavelmente devido a baixa concentração de ZnO_NPs utilizada na síntese do ZnO_NPs/PANI, não foi possível identificar todas as reflexões de Bragg correspondentes ao ZnO, ficando no entanto evidenciado a presença da reflexão de Bragg (100) (em $2\theta = 31,8^\circ$).

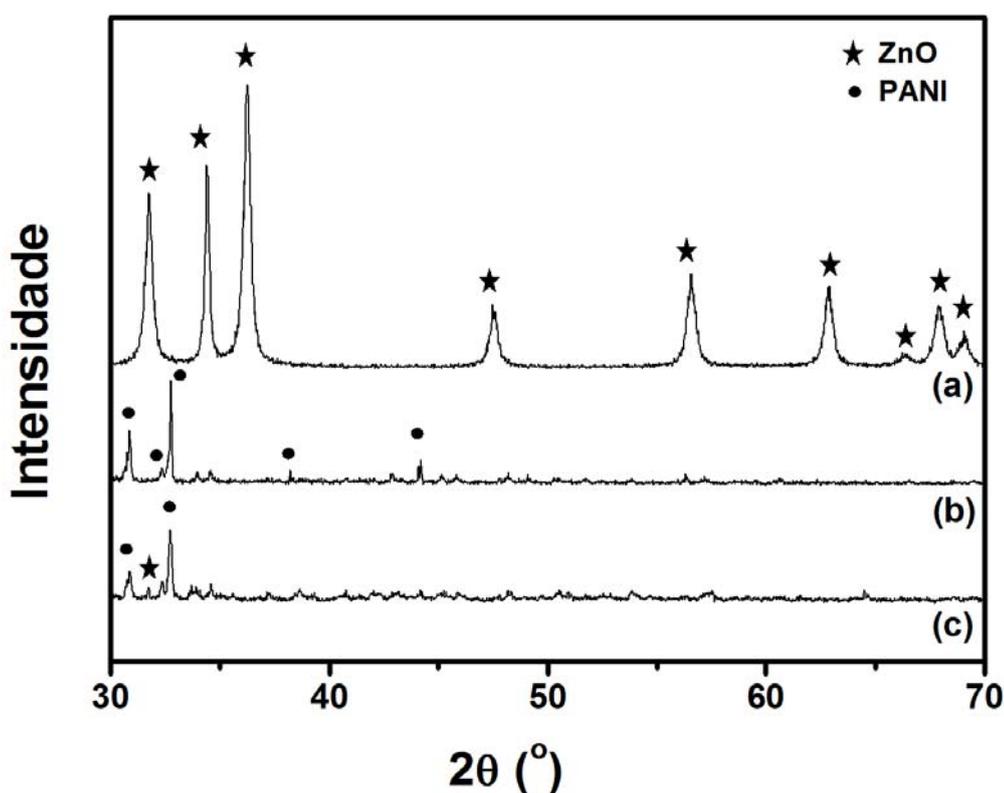


Figura 5 – Difratogramas de raios X para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI (c).

3.4 - Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho para ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI obtidos em pastilhas de KBr são mostrados na Fig. 6. Na análise do espectro para PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI observa-se a presença de bandas em 2925 e 2850 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico e ao estiramento simétrico de grupos $-\text{CH}_2-$,

respectivamente (YU, 2008). Já as bandas observadas em 1490 cm^{-1} e 1559 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento dos anéis benzênicos (N-B-N) e quinóides (N=Q=N), enquanto que o pico em 1243 cm^{-1} é atribuído ao estiramento no plano para anéis aromáticos C-N (HAN *et al*, 2005). A presença desta banda é indicativo da PANI na forma condutora (sal de esmeraldina), e as bandas observadas em 1196 cm^{-1} e 1114 cm^{-1} são atribuídas às ligações C-H (estiramento no plano para anéis aromáticos) (YASUDA *et al*, 1993; FURUKAWA *et al*, 1988). A formação do óxido de zinco foi confirmada através da banda vibracional entre 440 cm^{-1} - 460 cm^{-1} (WANG *et al*, 2003). Foi observado que, para ZnO_NPs/PANI os picos característicos da PANI foram deslocados para 1196 cm^{-1} e 1114 cm^{-1} , um fato que pode ser atribuído a uma possível interação entre a superfície das ZNO_NPs e os grupos N-H na cadeia polimérica (HE, 2005)

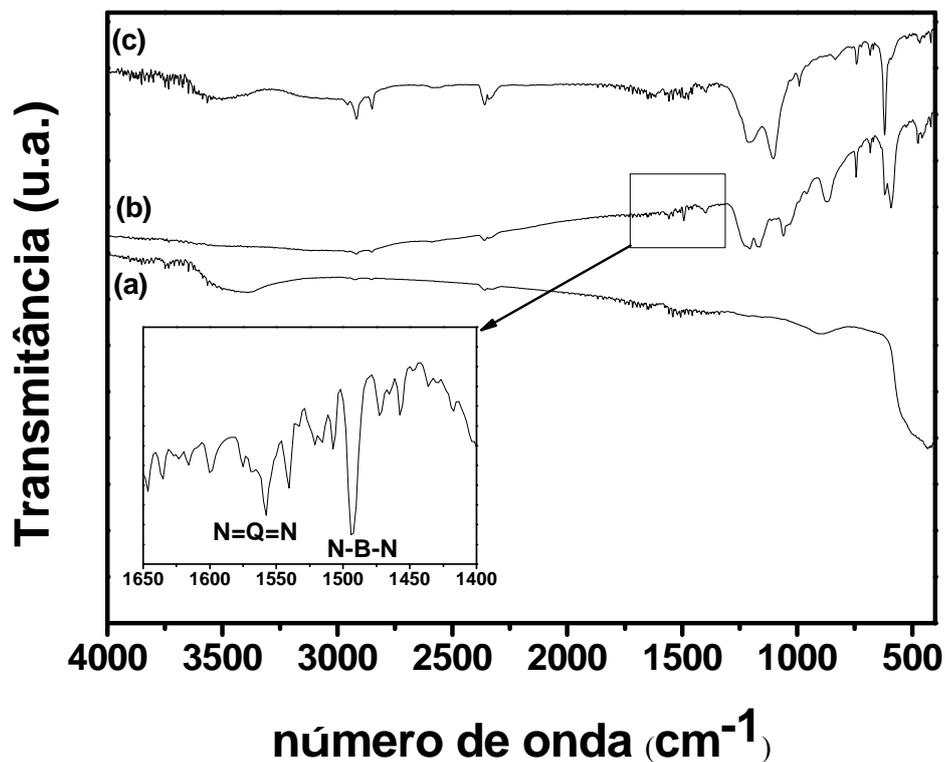


Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e compósitos ZnO_NPs/PANI (c).

3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET)

As Fig. 7 e 8 apresentam as micrografias de MEV da superfície dos filmes obtidos a partir das dispersões coloidais, a partir da evaporação do solvente. Na Figura 7a é observada a

formação de um filme de nanopartículas de PANI, enquanto que a Fig. 7b ilustra as nanoestruturas de ZnO obtidas.

Uma análise geral da micrografia do compósito ZnO_NPs/PANI (Fig. 8) permite observar a presença de estrutura fibrilar.

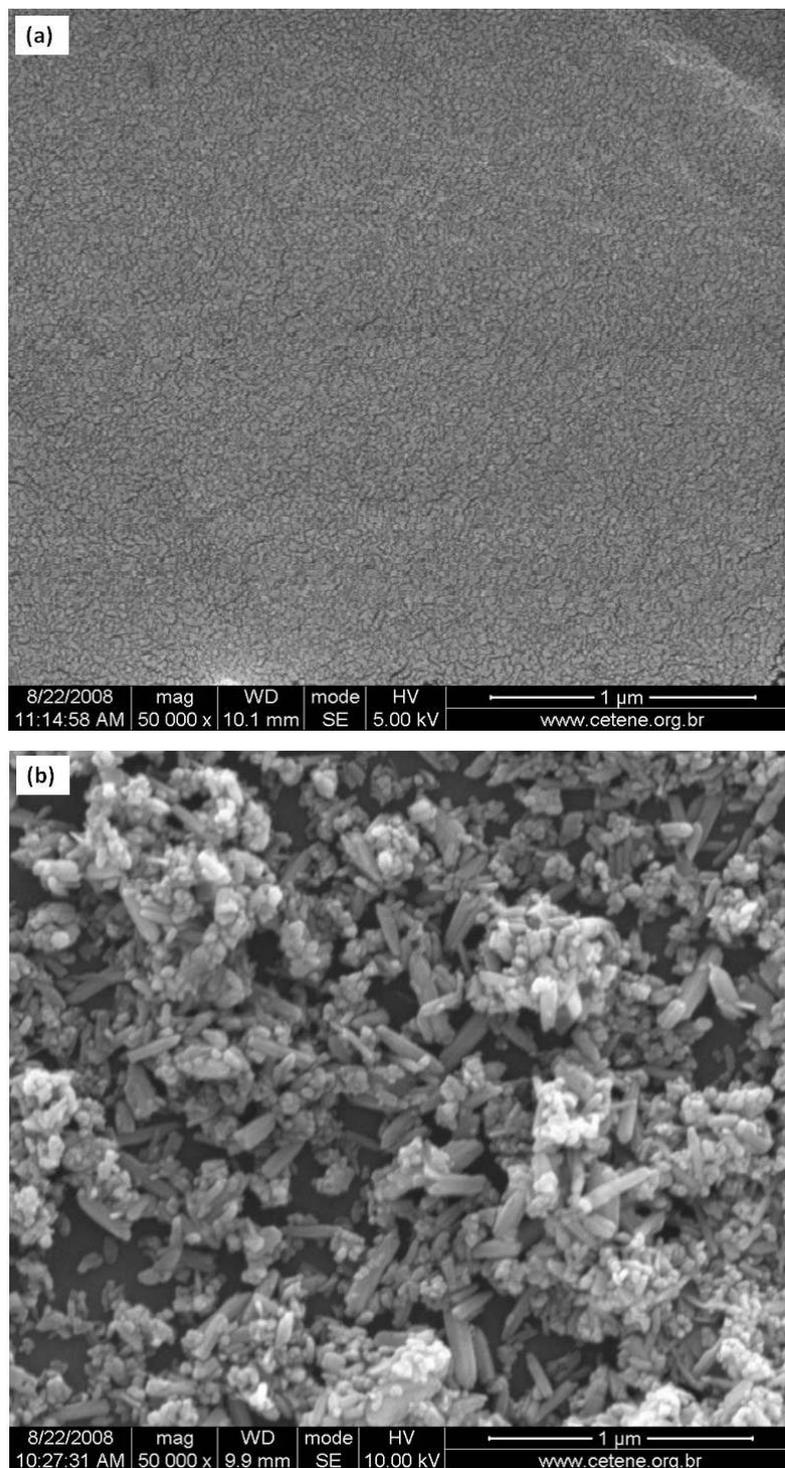


Figura 7 – Micrografias obtidas por MEV da PANI_NPs (a) e ZnO_NPs (b).

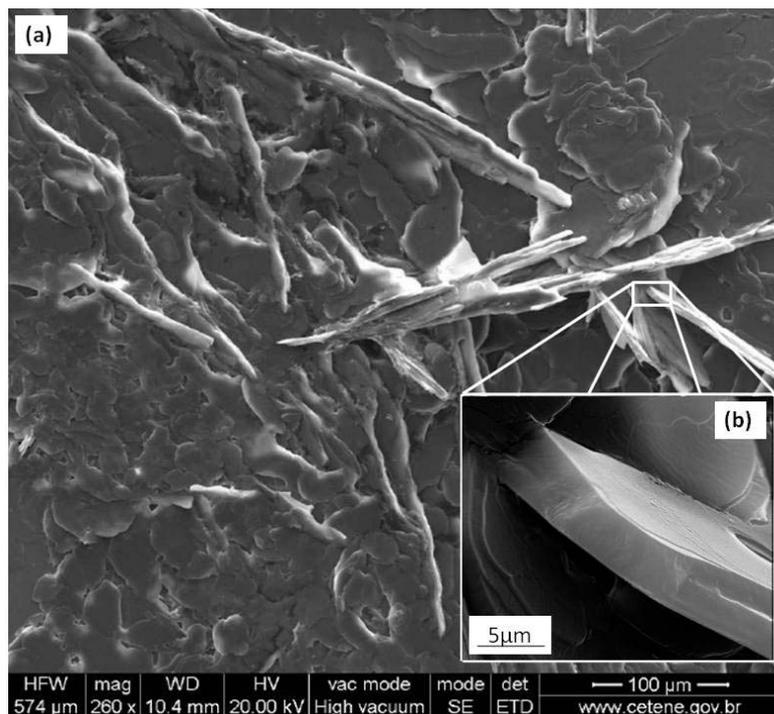


Figura 8 – Micrografias obtidas por MEV do (a) ZnO_NPs/PANI HION baixa magnificação e (b) do ZnO_NPs/PANI HION em alta magnificação (aumento de 6000 vezes).

Também foi investigada a estrutura do ZnO_NPs/PANI HION na forma de fibras através de MEV. Na Fig. 9 pode-se observar que a fibra obtida apresenta uma estrutura típica com morfologia tipo “fita”.

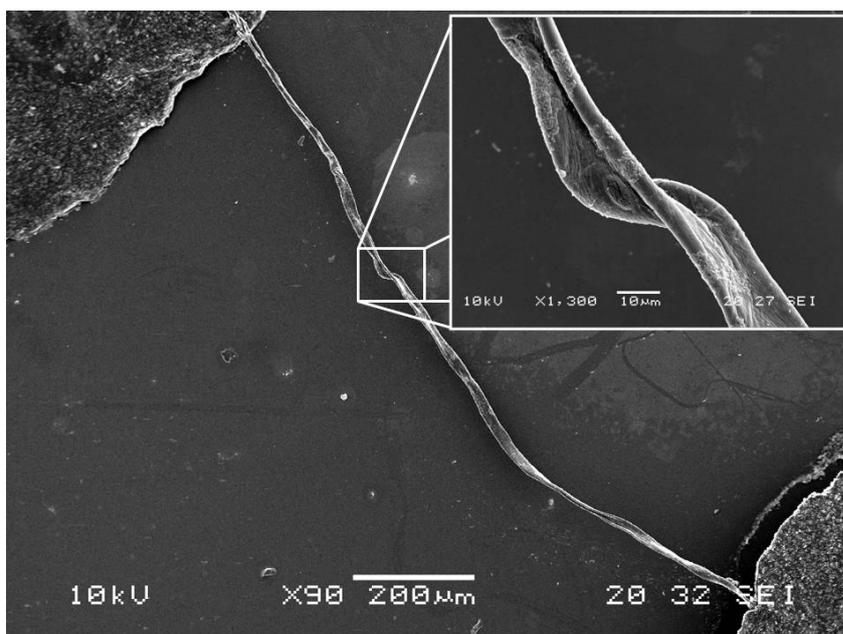


Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV do ZnO_NPs/PANI HION na forma de fibra em baixa magnificação (aumento de 90 vezes). Detalhe: Micrografias obtidas por MEV do ZnO_NPs/PANI HION na forma de fibra em alta magnificação (aumento de 1300 vezes).

A composição química qualitativa do nanocompósito (vide Fig. 8 e 9) foi determinada usando a técnica de EDS. Como mostrado no espectro da Fig. 10, os elementos químicos presentes na amostra são Au, C, Si, Zn e O. Os picos referentes ao Au e Si estão associados ao processo de metalização realizado durante a preparação da amostra e ao substrato de vidro. Já os picos relativos ao oxigênio e ao zinco podem ser atribuídos à presença do ZnO no compósito híbrido.

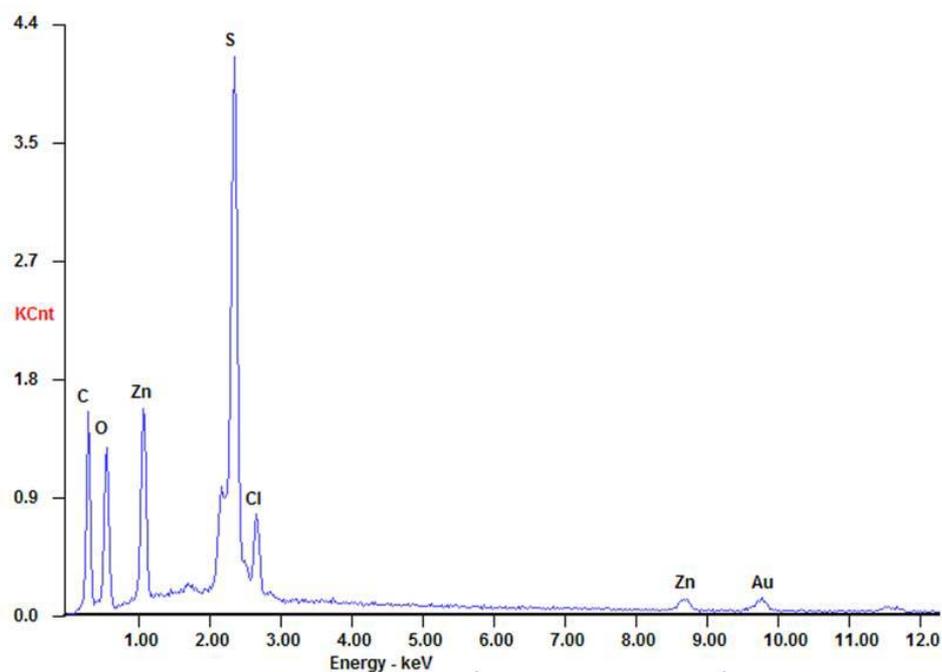


Figura 10 – Espectro de EDS para ZnO_NPs/PANI HION.

Imagens de MET foram obtidas para as amostras de ZnO_NPs puro e para o compósito ZnO_NPs/PANI após diluição (Fig. 11). Enquanto que a estrutura típica encontrada para as amostras de ZnO_NPs puro correspondem a nanoprismas e nanobastões (Fig. 11a), as imagens de TEM dos nanocompósitos revelaram a presença de cubos com tamanho entre 100 - 120 nm (Fig. 11b). Deve ser notado que nanoestruturas com essa morfologia já foram reportadas na literatura (GAO *et al*, 2009). A diferença na morfologia entre o nanocompósito talvez seja atribuída a uma possível recristalização para as ZnO_NPs durante a polimerização da anilina, tendo em vista que esse processo é realizado em meio ácido e o ZnO é altamente solúvel em HCl.

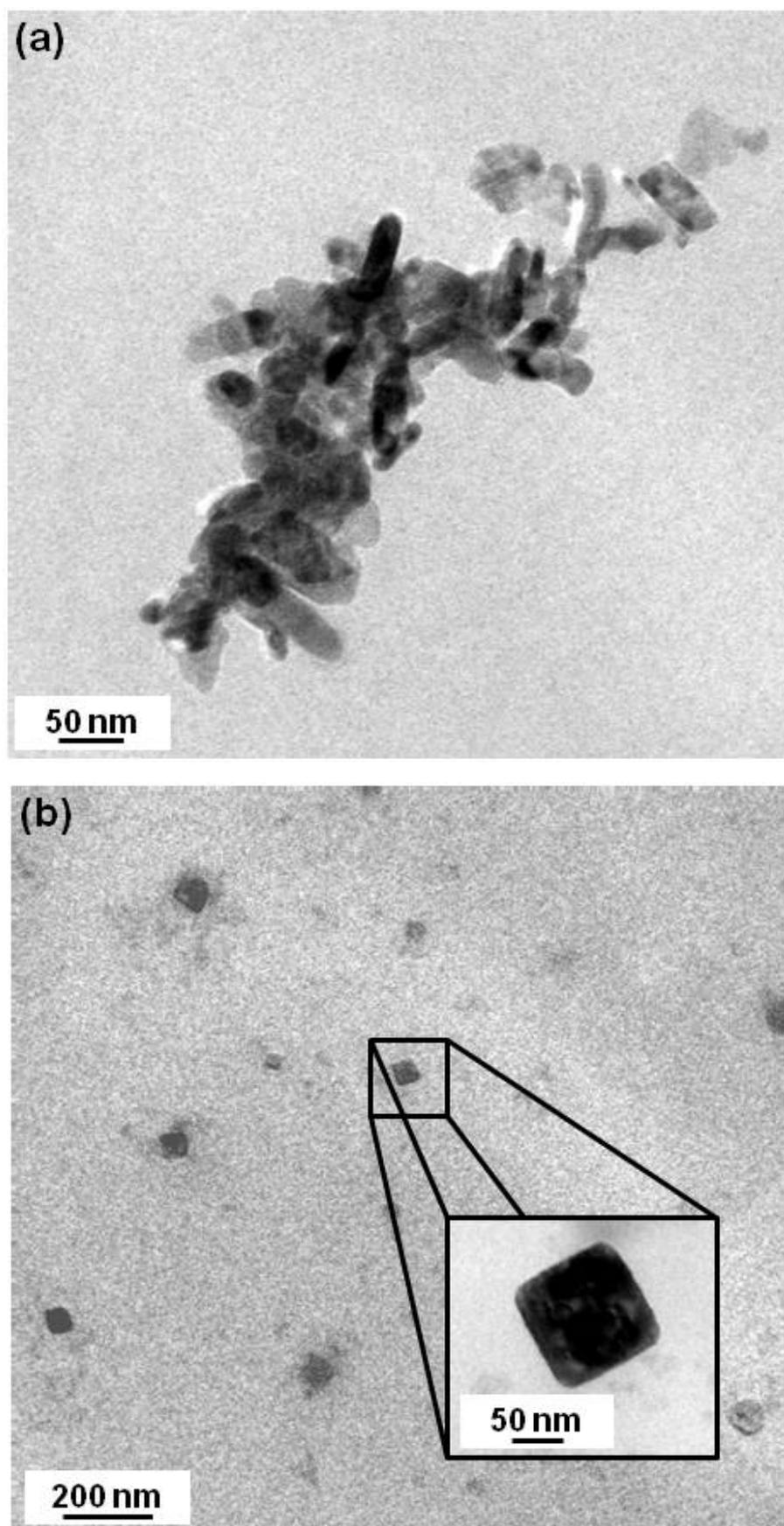


Figura 11 – Imagens obtida por MET para ZnO_NPs (a) e ZnO_NPs/PANI (b).

3.6 - Propriedades elétricas

Antes da realização das medidas elétrica, as fibras foram inicialmente lavadas com bastante água destilada e deionizada e a secagem foi realizada em dessecador à vácuo durante o período de 72 horas, após esse tempo as fibras foram colocadas em laminas de vidro e os contatos elétricos foram realizados com tinta de prata.

As propriedades elétricas das fibras de ZnO_NPs/PANI obtidas foram examinadas antes e após a dopagem das fibras por exposição a vapor de HCl durante 5 minutos. A curva I-V característica para a fibra de ZnO_NPs/PANI dopada é mostrada na Fig. 12, e pode ser comparada com a curva correspondente para a mesma fibra desdopada (detalhe da Fig. 12). Embora um comportamento ôhmico tenha sido identificado em ambos os casos, foi observado um diminuição de quatro ordens de grandeza na resistividade (de 50 k Ω .cm para 3,3 Ω .cm) após o processo de dopagem da fibra. Também foi observado que o transporte de carga na fibra é influenciado pela iluminação UV, com um aumento nos valores de corrente direta e reversa; resultados similares foram descritos anteriormente para camadas híbridas ZnO/PANI (KOVTYUKHOVA *et al*, 2000).

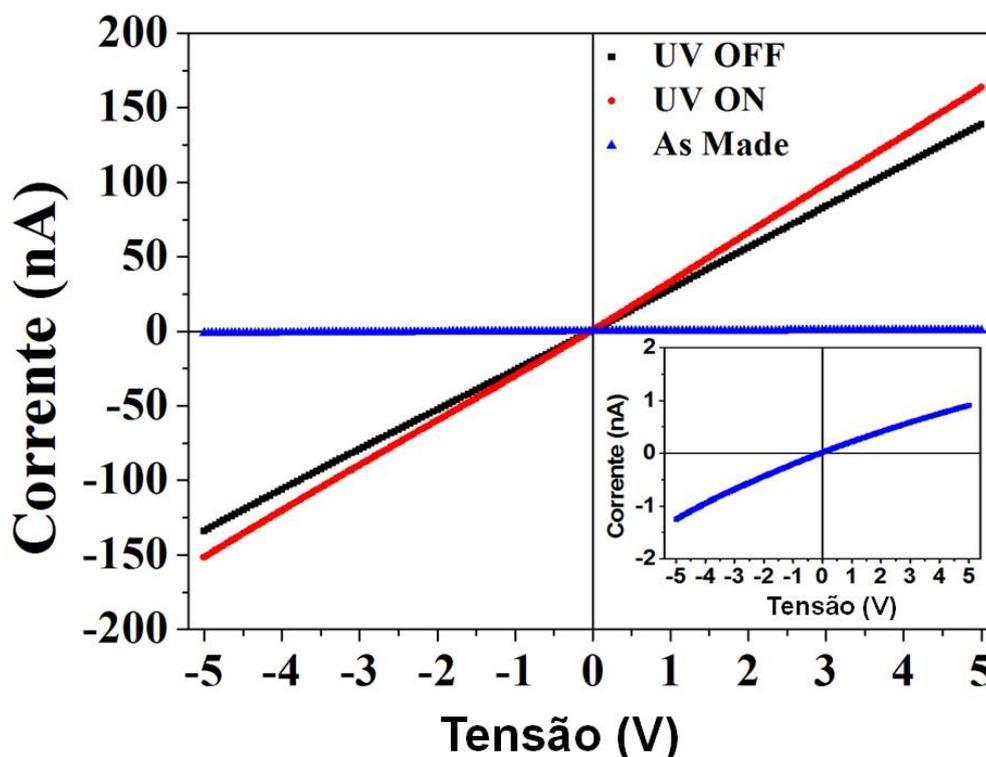


Figura 12 – Medidas de Corrente x tensão para ZnO_NPs/PANI na forma de fibra dopado com HCl sobre iluminação UV (linha tracejada) e no escuro (linha sólida). Detalhe: Medidas de Corrente x Voltagem para ZnO_NPs/PANI na forma de fibra após síntese.

3.7 – medidas de fluorescência

Os espectros de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente das ZnO_NPs, PANI_NPs e ZnO_NPs/PANI HION foram estudados com um comprimento de onda fixo em 255 nm, sendo os espectros de emissão mostrados na Fig. 13.

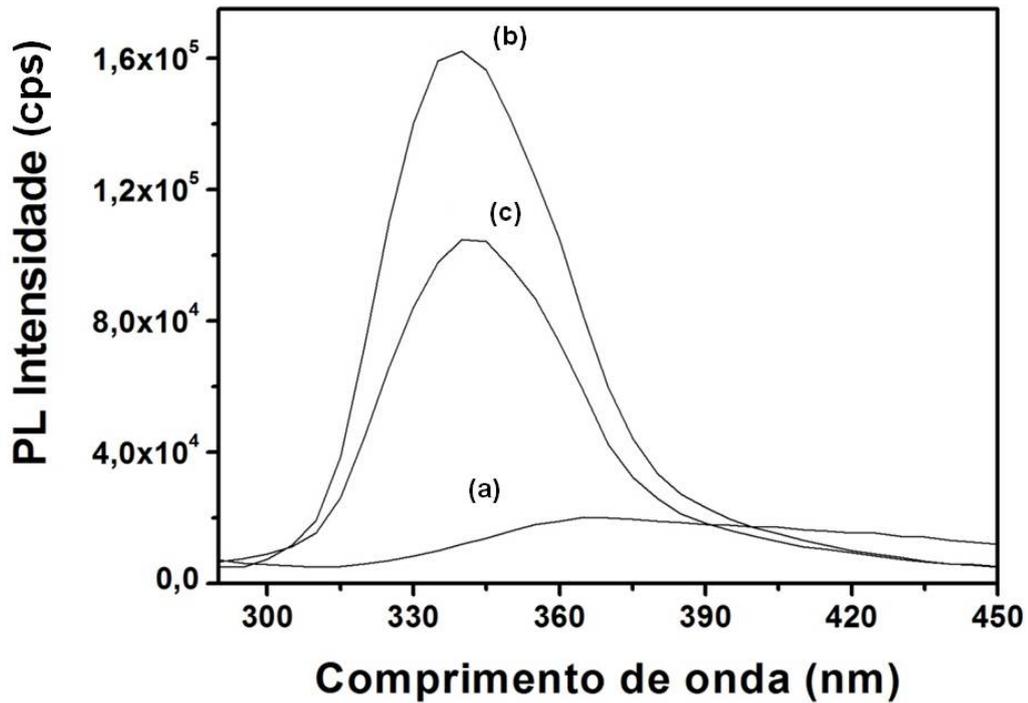


Figura 13 - Espectro de fotoluminescência das dispersões coloidais de ZnO_NPs (a), PANI_NPs (b) e ZnO_NPs/PANI HION (c), para uma excitação em 255 nm.

O máximo de emissão para as PANI_NPs pode ser identificado para o comprimento de onda em 340 nm (Fig.13b), um significativo *red shift* ocorre para 345 nm através da incorporação das nanopartículas de ZnO na polianilina durante a preparação dos ZnO_NPs/PANI HION (Fig.13c), no entanto, uma supressão da fluorescência é observada com a formação do HION. Essa supressão da fotoluminescência deve ser resultado da interação das ZnO_NPs com a molécula da polianilina e da geração de éxcitons singletos que são reduzidos devido a presença do ZnO (AMEEN, 2010). Particularmente no caso nanocompósito ZnO_NPs/PANI, a significativa supressão observada pode ser atribuída a possíveis ligações de hidrogênio entre grupos imina (-NH) da PANI e grupos hidroxila (-OH) na superfície das ZnO_NPs.

Com o objetivo de estudar melhor essa intensa fotoluminescência observada nas PANI_NPs, foi então realizado um planejamento fatorial, os resultados desse estudo são melhores descritos no capítulo posterior.

Referências

- Ameen S, Akhtar MS, Kim YS, Yang OB, Shin HS, *Colloid. Polym. Sci.* 288 (2010), 1503.
- Baxter JB, Walker AM, K. Ommering V and Aydil ES, *Nanotechnology* 17 (2006), S304.
- Bhat SV and Vivekchand SRC, *Chem Phys Lett* 433 (2006), 154.
- Brédas JL and Silbey RJ, *Conjugated polymers: the novel science and technology of highly conducting and nonlinear optically active materials*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; Boston (1991), 624.
- Cao HL, Qian XF, Gong Q, Du WM, Ma XD and Zhu ZK, *Nanotechnology* 17 (2006), 3632.
- Caruso F, Caruso RA and Mohwald H, *Science* 282:1111 (1998).
- de Oliveira HP, Andrade CAS and de Melo CP, *J Colloid Interface Sci* 319 (2008) 441.
- Deng JG, He CL, Peng YX, Wang JH, Long XP, Li P and Chan ASC, *Synth Met* 139 (2003), 295.
- Dresco PA, Zaitsev VS, Gambino RJ and Chu B, *Langmuir* 15 (1999), 1945.
- Du HC, Yuan FL, Huang SL, Li JL and Zhu YF, *Chem Lett* 33 (2004), 770.
- Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, Harada I, Nakajima T and Kawagoe T, *Macromolecules* 21 (1988), 1297.
- Gangopadhyay R and De A, *Chem Mat* 12 (2000), 608.
- Gao P, Chen YJ, Wang Y, Zhang Q, Li XF and Hu M, *Chem Commun* (2009), 2762.
- Genies EM and Tsintavis C, *J Electroanal Chem* 195 (1985), 109.
- Gratzel M, *Nature* 414 (2001), 338.
- Han DX, Chu Y, Yang LK, Liu Y and Lv ZX, *Coll Surf A* 259 (2005), 179.
- He YJ, *Appl Surf Sci* 249 (2005), 1.

- Hori T, Kuramoto N, Tagaya H, Karasu M, Kadokawa J and Chiba K, *J Mater Res* 14 (1999), 5.
- Hosono E, Fujihara S, Kimura T and Imai H, *J Sol-Gel Sci Technol* 29 (2004), 71.
- Kim T, Lee K, Gong MS and Joo SW, *Langmuir* 21 (2005), 9524.
- Kovtyukhova NI, Gorchinskiy AD and Waraksa C, *Mater Sci Eng B* 69 (2000), 424.
- Lao JY, Huang JY, Wang DZ and Ren ZF, *Nano Lett* 3 (2003), 235.
- Laridjani M, Pouget JP, Scherr EM, Macdiarmid AG, Jozefowicz ME and Epstein AJ, *Macromolecules* 25 (1992), 4106.
- MacDiarmid AG, *Synth Met* 84 (1997), 27.
- Park SH, Kim SH and Han SW, *Nanotechnology* 18 (2007), 055608.
- Patil PR and Joshi SS, *Mater Chem Phys* 105 (2007), 354.
- Pouget JP, Jozefowicz ME, Epstein AJ, Tang X and Macdiarmid AG, *Macromolecules* 24 (1991), 779.
- Ramakrishna S, *An introduction to electrospinning and nanofibers*, World Scientific, Hackensack, NJ (2005), 396.
- Ray A, Asturias GE, Kershner DL, Richter AF, Macdiarmid AG and Epstein AJ, *Synth Met* 29 (1989), E141.
- Shao H, Qian XF and Huanga BC, *Mater Sci Semicond Process* 10 (2007), 68.
- Sun ZP, L. Liu, L. Zhang and Jia DZ, *Nanotechnology* 17 (2006), 2266.
- Tseng RJ, Huang JX, Ouyang J, Kaner RB and Yang Y, *Nano Lett* 5 (2005), 1077.
- Wang JZ, Hu Y, Song L and Chen ZY, *Solid State Ionics* 167 (2004), 425.
- Wang ZJ, Zhang HM, Zhang LG, Yuan JS, Yan SG and Wang CY, *Nanotechnology* 14 (2003), 11.
- Wu C, Qiao XH, Chen JG, Wang HS, Tan FT and Li ST, *Mater Lett* 60 (2006), 1828.
- Wuang SC, Neoh KG, Kang ET, Pack DW and Leckband DE, *J Mater Chem* 17 (2007), 3354.
- Yang SC, Cushman RJ and Zhang D, *Synth Met* 29 (1989), E401.
- Yasuda A and Shimidzu T, *Synth Met* 61 (1993), 239.
- Yu QZ, Shi MM, Cheng Y, Wang M and Chen HZ, *Nanotechnology* 19:- (2008).

CAPÍTULO III

Síntese de nanopartículas fluorescentes de polianilina dispersas em água

1 - Introdução

Dispersões coloidais de partículas de polianilina foram preparadas utilizando diferentes tipos de surfactantes (HAN *et al*, 2005; KIM *et al*, 2001, JANG *et al*, 2007). Estudos realizados com a polianilina utilizando o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) mostraram que os ânions de SDS têm uma função importante no processo de dopagem e formação de complexos nas moléculas do polímero (KURAMOTO *et al*, 1995). Estudos de fotoluminescência (PL) em polímeros condutores como polipirrol (SON *et al*, 2007), polianilina (CHEN *et al*, 1996) e politiofeno (PANDA *et al*, 2007) tem sido realizado nos últimos anos. Estudos feitos por Thorne *et al* (1996) investigaram a fluorescência resolvida no tempo de soluções de leucoesmeraldina e base de esmeraldina dissolvidas em N-metil-pirrolidona. Antonel *et al* (2009) verificaram a dependência da fluorescência de filmes de PANI sintetizados na superfície de eletrodos de platina em função da variação de sua espessura. Shimano e Macdiarmid (SHIMANO *et al*, 2001) ao realizarem estudos em filmes de polianilina observaram que a fotoluminescência (PL) é influenciada pelo estado de oxidação e grau de hidratação, e atribuíram o comportamento observado ao fato de que a polianilina teria uma estrutura equivalente a um copolímero em bloco.

Embora estudos sobre a PL da PANI tenham sido publicados na literatura, nenhum estudo ainda foi relatado sobre dispersões coloidais de nanopartículas de PANI em solução aquosa, especialmente reportando o rendimento quântico desses colóides. Esse capítulo reporta o estudo da PL da polianilina sintetizada com um surfactante aniônico e catiônico, bem como a determinação do rendimento quântico das dispersões coloidais obtidas.

2 - Experimental

2.1 - Materiais

Os surfactantes dodecil sulfato de sódio (SDS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) foram obtidos da Sigma-Aldrich (EUA). Os demais reagentes, ácido clorídrico (Quimex, Brasil) e persulfato de amônio (Merck, Brasil), foram utilizados sem qualquer purificação adicional. A anilina (Nuclear, Brasil) foi previamente destilada sob vácuo e, armazenada sob refrigeração em ambiente escuro. Água ultrapura foi obtida por osmose reversa após passagem através de equipamento NANOpure (Barnstead, EUA).

2.2 - Síntese das nanopartículas de polianilina

As nanopartículas de polianilina (PANI_NPs) foram sintetizadas através da polimerização em emulsão da anilina com o uso de um surfactante. Foram testados tanto o DTAB, um surfactante catiônico, quanto o SDS, um surfactante aniônico. Para isso, inicialmente uma quantidade de surfactante (0,12 M) foi adicionada a 20 mL de uma solução aquosa (0,1M) de HCl, sendo em seguida agitado durante 1 hora antes da adição de 50 mM de anilina. Finalmente, 2 mL de uma solução aquosa (0,1M de HCl) contendo 30 μ M de oxidante ((NH₄)₂S₂O₈) foram adicionados lentamente ao sistema, e mantido sob intensa agitação durante 24 horas.

2.3 - Técnicas de caracterização

Os espectros de absorção das dispersões coloidais diluídas em água deionizada foram obtidos na região do ultravioleta/visível pelo uso de um espectrofotômetro Cary 5E (Varian, Austrália). Os procedimentos para determinação de tamanho de partículas e potencial zeta (ζ) foram realizados em equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido). Por sua vez, a morfologia das partículas foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (TECNAI G2 Spirit 80 kV (FEI, USA), para isso, a dispersão coloidal diluída foi gotejada em “grids” de cobre de 400 mesh revestidos com FORMVAR.

As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro PC1 ISS (Illinois, EUA). Os espectros de fluorescência foram medidos (a 25°C) usando uma cubeta de 1 cm de percurso óptico (volume de 5 mL). As aberturas de excitação e de emissão foram de

0,5 nm. A fluorescência foi medida pela excitação da dispersão coloidal a comprimento de onda fixo.

Soluções aquosas de triptofano foram utilizadas como padrão para determinar o rendimento quântico de fotoluminescência (Φ) (KUBIN *et al*, 1982).

2.4 - Planejamento fatorial

Com o intuito de otimizar o rendimento quântico a máxima emissão da fluorescência das nanopartículas, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 para preparação das nanopartículas de PANI. A Tabela I ilustra os fatores de síntese estudados, e seus respectivos níveis.

Tabela I - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^2 para os sistemas analisados.

Rótulo	Fatores	Nível		
		-	0	+
A	Concentração de anilina (mM)	37,5	50	62,5
B	Concentração de SDS (M)	0,11	0,15	0,19

A Tabela II ilustra a matriz de planejamento 2^2 onde, segundo a convenção usual, os dois níveis são representados por (-) para o nível inferior e (+) para o nível superior.

Tabela II - Matriz de planejamento 2^2 para os sistemas analisados, com duas variáveis e dois níveis.

Ensaio	A	B
E1	-	-
E2	+	-
E3	-	+
E4	+	+

3 - Resultados e discussão

As dispersões coloidais utilizando SDS apresentaram uma boa estabilidade, sem evidência de formação de precipitados ou agregados. O diâmetro médio das nanopartículas de

polianilina utilizando SDS e nanopartículas de polianilina utilizando DTAB em solução aquosa foram determinados como sendo da ordem de 3,6; 525 e 4,2 nm, respectivamente. Os valores médios do potencial zeta obtido para as nanopartículas de polianilina com SDS foi de -42,88mV e para as nanopartículas de polianilina com DTAB foi de 5,42mV, indicando que no caso das amostras preparadas com SDS ocorre a formação de uma bem definida camada de Gouy-Chapman que confere estabilidade para as soluções coloidais correspondentes (KIM *et al*, 2005).

Os espectros de absorção das nanopartículas de polianilina estabilizadas com surfactantes são apresentados na Fig. 1. Os espectros exibem quatro picos de absorção a 263, 290, 346 e 431 nm e a presença de uma banda distinta a 790 nm. Lembramos que a PANI apresenta duas bandas (324 nm e 625 nm) de absorção características em seu espectro na região do UV-Visível. As bandas localizadas em 263 e 290nm estão associadas a presença de oligômeros de anilina (SURWADE *et al.*, 2009; ZUJOVIC *et al.*, 2010), e a absorção a 346 nm é associada as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ nos anéis aromáticos quinóides e benzenóides, enquanto as absorções a 431 e a 790nm são relacionados as bandas polarônicas de menor e maior energia, respectivamente (RAY *et al*, 1989).

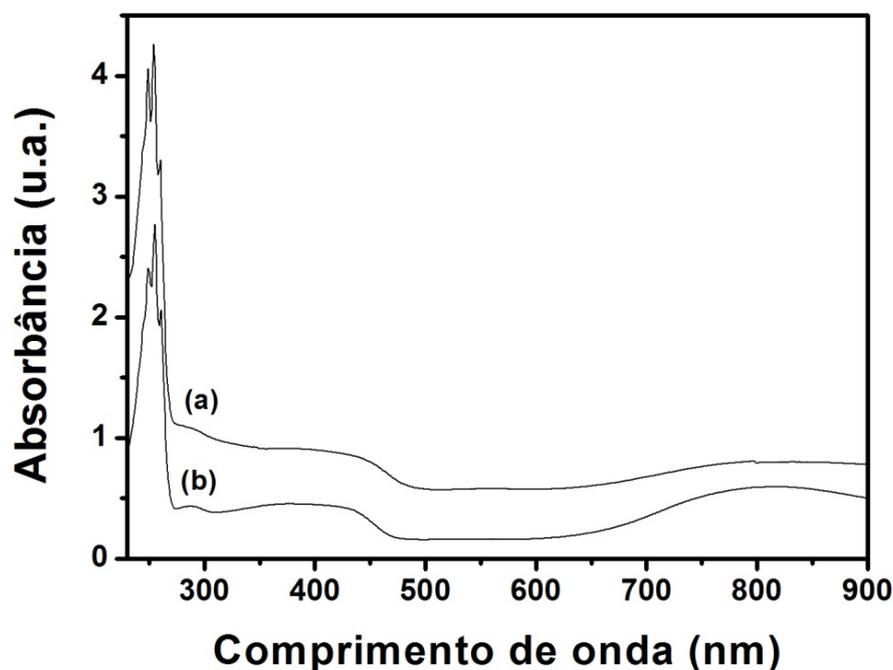


Figura 1 – Espectro de absorção das dispersões coloidais de PANI_NPs_DTAB (a) e PANI_NPs_SDS (b).

A Fig. 2 demonstra as mudanças na absorção da polianilina em função do pH, que foi variado após o tratamento das nanopartículas com soluções ácidas (HCl) e básica (NaOH). Conforme bem estabelecido na literatura (Pringsheim *et al*, 2001), a característica da dependência de absorção com o pH é devido ao processo de protonação e desprotonação da PANI na forma esmeraldina, mudando do verde ($\lambda = 790 \text{ nm}$) para o azul ($\lambda = 560 \text{ nm}$) na desprotonação.

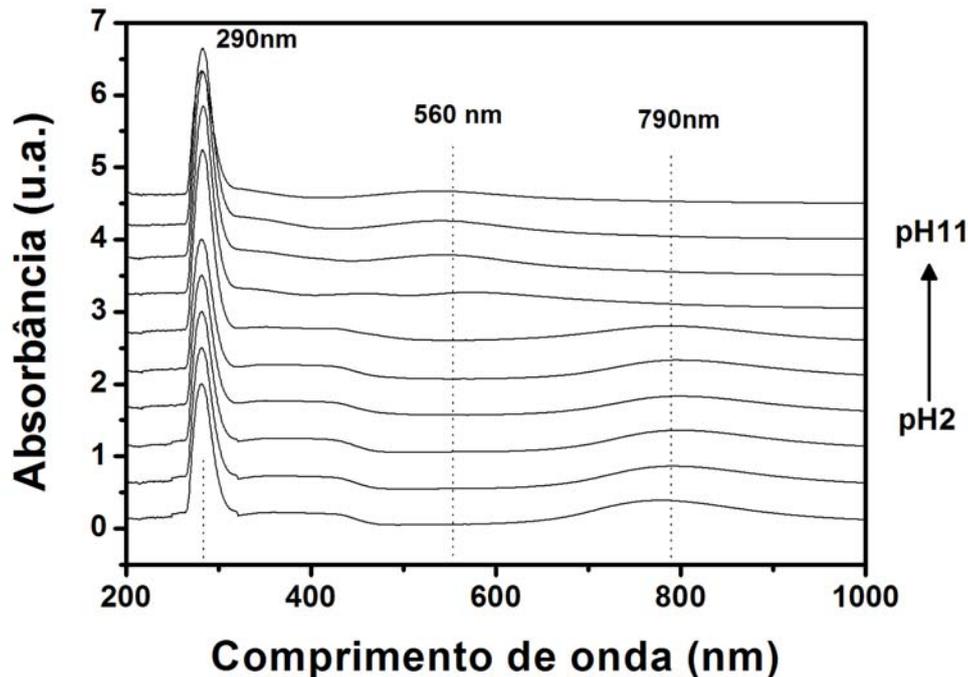


Figura 2 - Espectro de absorção das dispersões coloidais de PANI_NPs_SDS sob vários valores de pH.

A Fig. 3 apresenta os espectros de emissão das nanopartículas de polianilina. Para todas as amostras um máximo de emissão no comprimento de onda pode ser identificado em 340 nm, para uma excitação em 255 nm. O detalhe da Figura 3 apresenta o espectro de emissão das nanopartículas de polianilina com SDS e DTAB pela excitação em 310nm, uma emissão mais intensa foi observada para o sistema de nanopartículas de polianilina com SDS, essa emissão em 400nm é atribuída as unidades benzenóides responsáveis pela absorção $\pi-\pi^*$ (SHIMANO *et al*, 2001). De modo a caracterizar essa inesperada luminescência resolvemos determinar o rendimento quântico (Φ) das nanopartículas de polianilina com SDS em solução aquosa. Assim obtivemos a integração do espectro de emissão apresentado na Fig. 3 (curva b) e utilizando como molécula padrão o triptófano, $\Phi_{\text{tryptophan}}=0,14$ (VALEUR, 2001; KIRBY *et*

al., 1970), então nós encontramos um $\Phi = 3,4\%$ para o sistema de nanopartículas de polianilina com SDS.

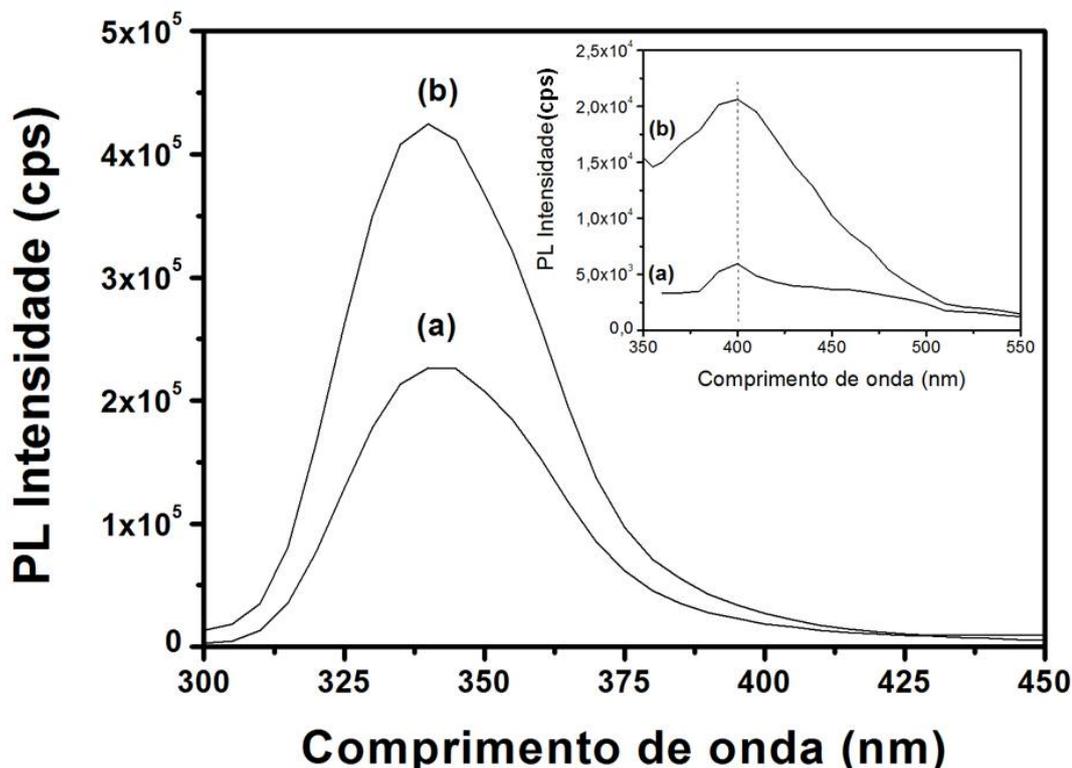


Figura 3 – Espectro de fotoluminescência das dispersões coloidais PANI_NPs_DTAB (a) e PANI_NPs_SDS (b), para uma excitação em 255 nm. O detalhe da figura apresenta o espectro de emissão para as PANI_NPs para uma excitação em 310 nm.

Este é um elevado valor de rendimento quântico quando comparado a trabalhos anteriores sobre polianilina (Ver tabela III).

Tabela III – Valores de Φ para diferentes tipos de polianilinas.

Material	Φ (%)
PANI (leucoesmeraldina em solução)	0,12 (Antonel <i>et al</i> , 2004)
PANI (esmeraldina em solução)	0,10 (Antonel <i>et al</i> , 2004)
Nanocompósito PANI/nanopartículas de ouro	7,81*

*Santos, R.F.S. *et al*, tese de doutorado (Dados não publicados).

A dependência do perfil da fluorescência como função da variação do pH na faixa entre 1 e 12 do sistema de nanopartículas de polianilina com SDS também foi examinada. Os resultados são apresentados na Fig. 4a, b. As nanopartículas de polianilina com SDS foram

excitadas a 255 nm, e com a intensidade de emissão mensurada a 340 nm (Fig. 4a), e excitada a 310 nm com emissão medida em 400nm em função do pH. O efeito do pH sobre a intensidade de fluorescência do sistema de nanopartículas de polianilina com SDS pode ser explicado em termos de mudanças na absorção da polianilina, conforme observado na Fig. 2.

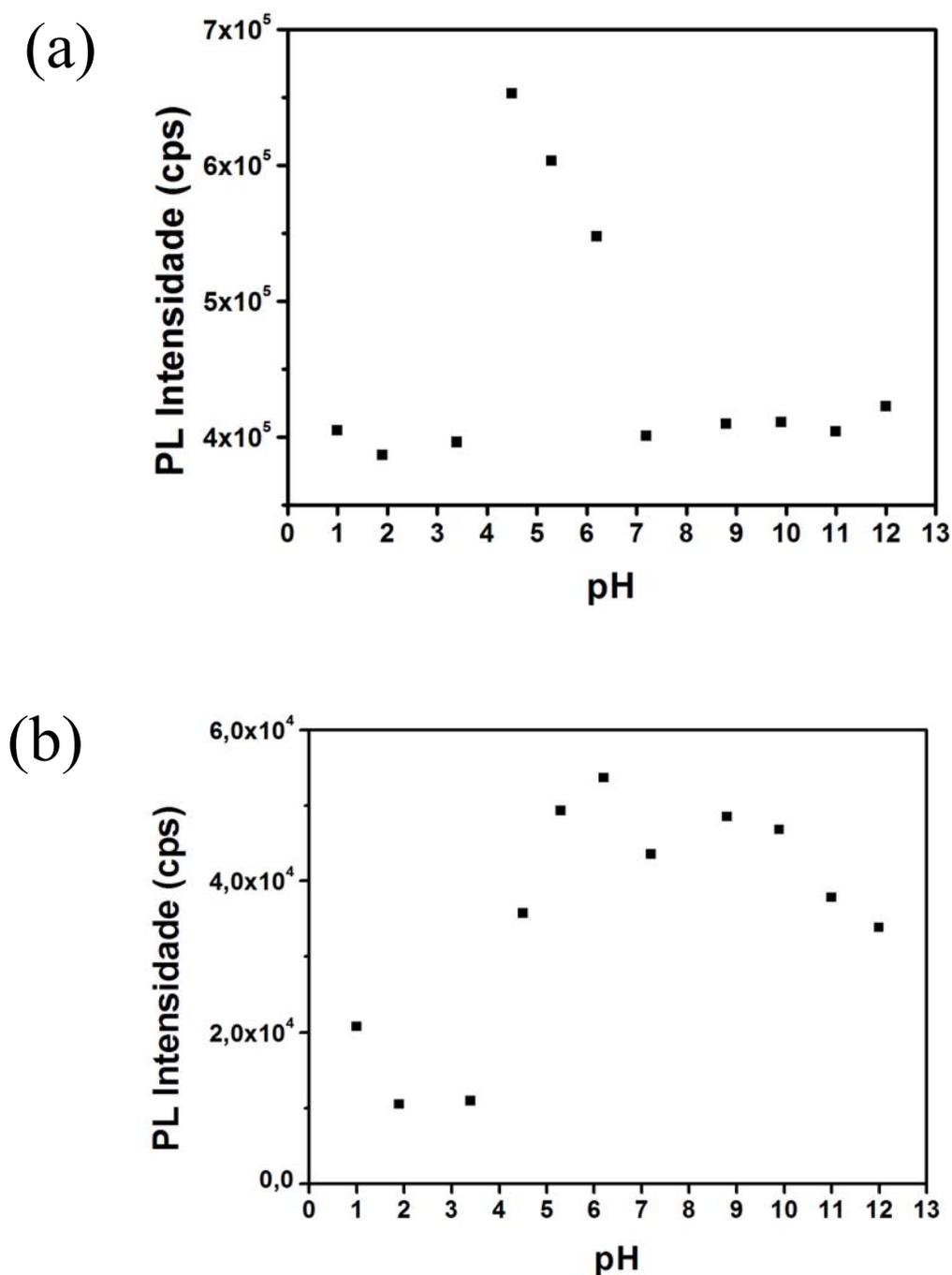


Figura 4 - Máximo da intensidade de fluorescência das nanopartículas de polianilina e SDS sob vários valores de pH quando excitadas em $\lambda=255\text{nm}$ (a) e $\lambda=310\text{nm}$ (b).

A micrografia de microscopia eletrônica de transmissão é ilustrada na Fig. 5, as partículas mostradas apresentam uma forma esférica com diâmetro aproximado de 500 nm.

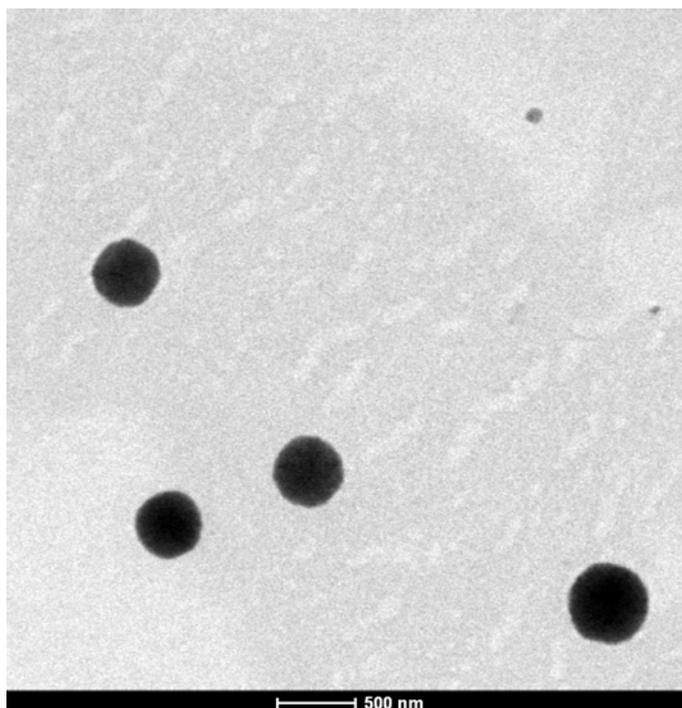


Figura 5 - Imagens da microscopia eletrônica de transmissão das PANI_NPs_SDS.

Na Fig. 6 são apresentados os espectros de fotoluminescência das dispersões coloidais PANI_NPs_SDS.

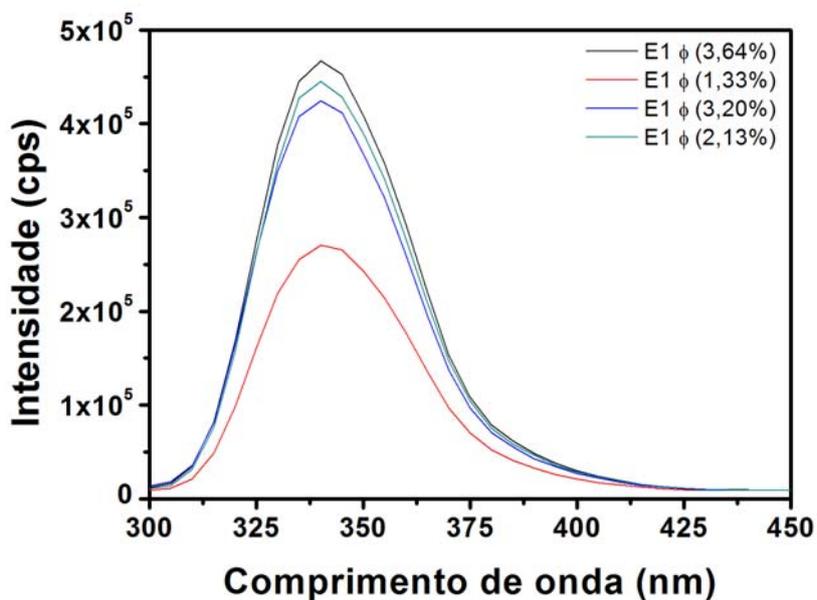


Figura 6 – Espectro de fotoluminescência e valores calculados de rendimento quântico das dispersões coloidais PANI_NPs_SDS para os diferentes ensaios realizados no planejamento fatorial estabelecido.

De acordo com esses espectros, pode ser verificado que a menor intensidade de fotoluminescência foi obtida para as nanopartículas obtidas a partir do ensaio 2, onde foi utilizado uma maior concentração de monômero e uma menor concentração de SDS. Resultado semelhante foi observado para o valor calculado de Φ , foi também esse ensaio que resultou menor valor de rendimento quântico (ver legenda da Fig. 6).

Como o planejamento fatorial se mostrou bastante eficiente no estudo da fluorescência das PANI_NPs, no capítulo seguinte serão utilizados novos planejamentos fatoriais, para sistemas baseados em polipirrol e óxidos metálicos como o óxido de ferro e ZnO_NPs.

Referências

- Antonel, P. S., Andrade, E. M., Molina, F. V., *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3687.
- Antonel, P. S., Andrade, E. M., Molina, F. V., *J. Elect. Chem.* 632 (2009), 72.
- Bernard, M C; Goff H. L. Joire, S. Phong, P V. *Synthetic Metals* 119 (2001), 283.
- Chen, S. A. Chuang, K. R. Chao, C. I. *Synthetic Metals* 82 (1996), 207.
- Chiang, C.K., Fincher, C. R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S.C., MacDiarmid, A.G., *Phys.Rev.Lett.*, 39 (1977), 1098.
- de Oliveira HP, Andrade CAS and de Melo CP, *J Colloid Interface Sci* 319 (2008), 441.
- Dong, X. L., Zhang, X. F., Huang, H., Zuo, F. *Applied Physics Letters* 92 (2008), 013127.
- Genies, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth. Met.* 36 (1990), 139.
- Gustafsson, G, Cao, Y., Treacy, G. M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A. J. *Nature* 357 (1992), 477.
- Han, M. G., Sperry, J., Gupta, A., Huebner, C. F., Ingram, S. T., Foulger, S. H. *J. Mater. Chem.* 17 (2007), 1347.
- Han, D., Chu, Y. Yang, L. Liu, Y. Lv. *Z. Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 259 (2005), 179.
- Huang, J. X.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 851.
- Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986), 2385.
- Jang, J. Ha, J. Kim, S. *Macrom. Res.* 15 (2007), 154.

- Kim T, Lee K, Gong MS and Joo SW, *Langmuir* 21 (2005), 9524.
- Kim, B. J. Oh, S. G. Han, M G. Im. *S. S. Synth. Met.* 122 (2001), 297.
- Kirby, E. P.; Steiner, R. F. *J. Phys. Chem.* 74 (1970), 4480.
- Kitani, A., Kaya, M., Sasaki, K., *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 1069.
- Kubin, R.F., Fletcher, A.W., *J. Lumin.* 27 (1982), 455.
- Kuramoto, N. *Genies, e. M. Synth. Met.* 68 (1995), 191.
- Panda, B. R., Chattopadhyay, A. *J. Col. and Interf. Sci* 316 (2007), 962.
- Pringsheim, E., Zimin, D. Wolfbeis, O.S. *Adv. Mater.* 13 (2001), 819.
- Ray A, Asturias GE, Kershner DL, Richter AF, Macdiarmid AG and Epstein AJ, *Synth Met* 29 (1989), E141.
- Shimano, JY, MacDiarmid, AG, *Synthetic Metals* 123 (2001), 251.
- Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, (1998).
- Son, A. J. R. , Lee, H. Moon, B. *Synth. Met.* 157 (2007), 597.
- Stilwell, D. E., Park, S. M., *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 2491.
- Surwade, S. Dua, V. Manohar, N. *Synth. Met.* 159 (2009), 445.
- Thorne, J.R.G., Masters, J.G., Williams, S.A., MacDiarmid, A.G., Hochstrasser, R.M., *Synth. Met.* 49 (1992), 159.
- Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH (2001)
- Zujovic, ZD, Laslau, C. Bowmaker, GA, Kilmartin, PA et al. *Macromolecules* 43 (2010), 662.

CAPÍTULO IV

**Aplicação de planejamento fatorial para
otimização da síntese de nanopartículas
poliméricas e nanocompósito híbrido
polímero condutor/óxidos metálicos**

1 - Introdução

Um planejamento fatorial de um problema experimental consiste em fazer variar de maneira controlada todas as variáveis capazes de afetar as propriedades de interesse. Uma técnica proposta inicialmente na década de 70 (Box *et al*, 1978). Em um planejamento de qualquer experimento, deve-se inicialmente decidir quais os fatores de relevância a serem controlados e quais os níveis de variação a que cada um deles deve ser submetido e também quais serão as respostas de interesse. Fatores são variáveis independentes, ou seja, que o cientista pode controlar, e as respostas são as variáveis dependentes. Após a identificação dos fatores e das respostas é necessário definir o objetivo que deseja-se alcançar com os experimentos para que possa ser escolhido um planejamento apropriado (NETO *et al*, 2006).

Na realização de um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as combinações dos níveis dos fatores. Para n_1 níveis do fator 1, n_2 níveis do fator 2, e n_k do fator k, no planejamento fatorial completo $n_1 \times n_2 \times n_k$, se fazem necessários $n_1 \times n_2 \times n_k$ experimentos. Caso seja utilizado dois níveis em um planejamento fatorial com k fatores investigados, então devem ser realizados 2^k experimentos, no que é chamado de planejamento 2^k (NETO *et al*, 2006).

Neste capítulo, foram estudados dois planejamentos fatoriais 2^3 (dois níveis e três fatores) para a síntese de nanocompósitos polímeros condutores/óxidos metálicos e um planejamento 2^2 (dois níveis e dois fatores) envolvendo a obtenção de nanopartículas de polipirrol. Inicialmente serão descritas as técnicas de preparação das nanopartículas de óxido de ferro, óxido de zinco e polipirrol, bem como será feita a apresentação do relato sobre a técnica de polimerização em emulsão do monômero na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) e das nanopartículas dos óxidos metálicos para obtenção dos nanocompósitos híbridos. Esses planejamentos fatoriais completos foram realizados com o objetivo de obter dispersões coloidais estáveis e com menores diâmetros. Finalmente, a

caracterização desses sistemas é realizada através das técnicas de espalhamento dinâmico de luz e de potencial zeta para a determinação do tamanho e carga superficial das nanopartículas de interesse.

2 - Procedimentos experimentais

2.1 - Reagentes

Os monômeros de pirrol (C_4H_5N - Sigma-Aldrich, USA) e a anilina ($C_6H_5NH_2$ - Nuclear, Brasil) foram previamente destilados sob vácuo, sendo posteriormente armazenados sob refrigeração em ambiente escuro. Os reagentes químicos sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ - Reagen, Brasil), cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ - Synth, Brasil), hidróxido de amônio (NH_4OH - Quimex, Brasil), nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ - VETEC, Brasil), hidróxido de sódio ($NaOH$ - Reagen, Brasil), persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$ - Merck, Brasil), ácido clorídrico (HCl - Quimex, Brasil), dodecil sulfato de sódio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$ - Sigma-Aldrich, USA), etanol (C_2H_6O - Dinâmica, Brasil) foram de grau P.A. e utilizados sem purificação prévia.

2.2 - Planejamento fatorial 2^2 e 2^3

Para a síntese das nanopartículas (NPs) de polipirrol (PPY) e compósitos PPY/NPs de óxidos metálicos foi utilizada a técnica de polimerização em emulsão (DENG *et al*, 2003a). Uma matriz de planejamento com duas variáveis (concentração de polímero e surfactante) e outra com três variáveis (concentração de polímero, óxido metálico e surfactante) foram estabelecidas, cada uma com dois níveis para cada variável, de acordo com os planejamentos fatoriais 2^2 e 2^3 (NETO *et al*, 1995), onde 4 e 8 condições foram analisadas, respectivamente.

A partir dessas matrizes de planejamento, os dados podem ser analisados para identificação das variáveis que possuem impacto na resposta (neste caso, tamanho das partículas e carga superficial) e avaliação das interações entre as variáveis. A Tabela I ilustra os fatores de síntese estudados para as nanopartículas de PPY (PPY_NPs), e seus respectivos níveis.

Tabela I - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^2 da síntese de partículas de polipirrol.

Fatores	Nível [mM]	
	-	+
Concentração de surfactante	12,00	120,00
Concentração de monômero	25,00	250,00

A Tabela II ilustra a matriz de planejamento 2^2 onde, segundo a convenção usual, os dois níveis são representados por (-) para o nível inferior e (+) para o nível superior.

Tabela II - Matriz de planejamento da síntese de partículas de polipirrol, com duas variáveis e dois níveis.

Ensaio	Concentração de monômero	Concentração de surfactante
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Essas análises foram aplicadas para os nanocompósitos híbridos com o objetivo de verificar quais dessas variáveis possuiria maior impacto sobre as respostas (tamanho de partícula e potencial zeta). Os fatores de síntese estudados no planejamento fatorial 2^3 dos nanocompósitos de PPY/NPs de óxidos metálicos e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela III.

Tabela III - Fatores de síntese utilizados no planejamento fatorial 2^3 na preparação de compósitos PPY/NPs de óxidos metálicos.

Fatores	Nível [mM]	
	-	+
Concentração de surfactante	12,00	120,00
Concentração de óxido metálico	2,15	21,55
Concentração de monômero	25,00	250,00

Na Tabela IV é apresentada a matriz planejamento 2^3 , onde o nível inferior também é representado por (-) e o nível superior por (+).

Tabela IV - Matriz de planejamento 2^3 para preparação de compósitos PPY/NPs de óxidos metálicos, com três variáveis e dois níveis.

Ensaio	Concentração de surfactante	Concentração de óxido metálico	Concentração de monômero
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

2.3. Preparação de nanopartículas (Nps) de óxidos metálicos

2.3.1. Preparação de Nps de óxido de ferro (Fe_3O_4 _NPs) e óxido de Zinco (ZnO _NPs)

Inicialmente, Fe_3O_4 _NPs foram obtidas através do método de co-precipitação química (de OLIVEIRA *et al.*, 2008). Foram preparadas duas soluções aquosas, cada uma com um volume final de 25 mL, a primeira contendo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (1,0 M) e a segunda $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1,5 M). Posteriormente, as soluções foram misturadas e adicionadas a uma solução aquosa de NH_4OH (50%, 50 mL), a solução resultante foi mantida sob agitação durante 2 horas, e depois filtrada e coletada em papel de filtro. O material retido no filtro foi então lavado com água deionizada em abundância sendo, em seguida, secado em estufa a vácuo (60°C) durante 48 horas, e posteriormente armazenado em dessecador.

A síntese das ZnO _NPs foi descrita anteriormente no capítulo II (item 2.2).

2.4. Síntese dos compósitos de polipirrol e nanopartículas de óxidos metálicos

Os compósitos híbridos foram obtidos através da polimerização em emulsão do monômero na presença do surfactante SDS em solução aquosa contendo nanopartículas de óxido metálico obtidas através dos métodos descritos anteriormente (DENG *et al.*, 2003).

A polimerização foi realizada em um balão de fundo redondo de acordo com o planejamento fatorial estabelecido acima. Inicialmente, foi preparada uma solução aquosa (20 mL) contendo o óxido metálico (Fe_3O_4 ou ZnO) juntamente com o surfactante (SDS). O

conjunto foi agitado vigorosamente durante 20 minutos e, em seguida, o monômero pirrol foi adicionado, mantendo-se a agitação durante 20 minutos adicionais. A polimerização foi iniciada a partir da adição lenta de uma solução concentrada de FeCl_3 (1M, 400 μL) ao balão volumétrico. O meio reacional foi mantido sob agitação vigorosa durante 24 horas para permitir a polimerização. Finalmente, a dispersão coloidal obtida foi seca em estufa a vácuo sob uma temperatura de 60°C durante 24 horas.

2.5. Técnicas de caracterização

2.5.1. Análises de tamanho de partículas e potencial zeta

Os procedimentos para determinação de tamanho e potencial zeta (ζ) foram realizados no equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido). O tamanho das partículas foi determinado através da técnica de espalhamento dinâmico de luz com laser ($\lambda=633\text{nm}$) sob ângulo de espalhamento de 90° e temperatura de 25°C (ZETASIZER, 2004). As medidas de potencial ζ foram realizadas pelo método da mobilidade eletroforética. Os resultados foram obtidos considerando as médias de três análises realizadas em cada amostra (ZETASIZER, 2004).

2.5.2. Procedimentos estatísticos

Os cálculos dos efeitos principais, avaliação das interações entre as variáveis estudadas e os diagramas para interpretação dos resultados dos planejamentos fatoriais foram realizados com a utilização do software Statística 6 (Statsoft, EUA).

3 – Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os cálculos dos efeitos obtidos a partir dos planejamentos fatoriais realizados para a síntese das nanopartículas de PPY e dos nanocompósitos híbridos (NH) obtidos através da polimerização por emulsão descritos nos capítulos 2 e 3 dessa tese de doutorado.

3.1 – Resultados do planejamento fatorial 2^2 para avaliação dos efeitos da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade das NPsPPY

O planejamento fatorial 2^2 foi realizado com o objetivo de modificar as propriedades físico-químicas das nanopartículas avaliadas. Em adição, esses sistemas foram caracterizados através de medidas de espalhamento dinâmico de luz e de potencial zeta. Para a realização do planejamento, os parâmetros e as respostas obtidas foram registrados em todas as quatro possíveis combinações de níveis escolhidos. A matriz de planejamento é mostrada na Tabela V.

Tabela V – Planejamento fatorial, diâmetro e potencial zeta das partículas de polipirrol.

Ensaio	SDS	Pirrol	Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)
1	-	-	122	-19,19
2	+	-	59	-23,66
3	-	+	28	-18,36
4	+	+	51	-21,99

3.1.1 – Efeitos da concentração dos reagentes sobre o diâmetro das nanopartículas de polipirrol (NPsPPY)

Inicialmente a matriz de planejamento 2^2 da Tabela 13 pode ser reescrita acrescentando uma primeira coluna de sinais positivos e outra coluna (última coluna) cujos sinais são os produtos, elemento a elemento, dos sinais das colunas SDS (S), Pirrol (P) e a interação SDS-Pirrol (SP), resultando

$$\begin{array}{cccc}
 M & S & P & SP \\
 \left[\begin{array}{cccc}
 + & - & - & + \\
 + & + & - & - \\
 + & - & + & - \\
 + & + & + & +
 \end{array} \right] = \left[\begin{array}{cccc}
 +1 & -1 & -1 & +1 \\
 +1 & +1 & -1 & -1 \\
 +1 & -1 & +1 & -1 \\
 +1 & +1 & +1 & +1
 \end{array} \right]
 \end{array}$$

Os efeitos podem ser calculados através de uma única equação matricial, onde cada efeito é dado pelo produto escalar do seu vetor na matriz de coeficientes de contraste pelo vetor das respostas (NETO, 2007). Assim, os efeitos principais do surfactante e do monômero pirrol são dados por

$$S = \frac{1}{2}[-1+1-1+1] \begin{bmatrix} 122 \\ 59 \\ 28 \\ 51 \end{bmatrix} = -20$$

$$P = \frac{1}{2}[-1-1+1+1] \begin{bmatrix} 122 \\ 59 \\ 28 \\ 51 \end{bmatrix} = -51$$

O efeito de interação entre os dois fatores avaliados, monômero e surfactante, pode ser calculado da mesma forma utilizando a última coluna (NETO, 2007), ou seja

$$SP = \frac{1}{2}[+1-1-1+1] \begin{bmatrix} 122 \\ 59 \\ 28 \\ 51 \end{bmatrix} = 43$$

É costume representar as matrizes e os vetores em negrito. Dessa forma, para o surfactante tem-se

$$\mathbf{x}_s = \begin{bmatrix} -1 \\ +1 \\ -1 \\ +1 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \mathbf{y} = \begin{bmatrix} 122 \\ 59 \\ 28 \\ 51 \end{bmatrix}$$

Enquanto que o efeito do surfactante pode ser calculado através da Eq. 24 (NETO, 2007),

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \mathbf{x}_s^t \mathbf{y} \quad , \quad (24)$$

onde \mathbf{x}_s^t é o vetor linha obtido transpondo o vetor coluna \mathbf{x}_s . Para um planejamento de dois níveis com k fatores, onde o número de ensaios realizados é 2^k , o divisor para os efeitos é 2^{k-1} e 2^k para a média. Sendo \mathbf{X} a matriz completa para os coeficientes de contraste, os efeitos

serão os elementos do produto $X^t y$, que é um vetor coluna. Nesse planejamento 2^2 tem-se então

$$X^t y = \begin{bmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 122 \\ 59 \\ 28 \\ 51 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 260 \\ -40 \\ -102 \\ 86 \end{bmatrix} .$$

Dividindo o primeiro elemento por 4 (para se obter a média dos quatro ensaios), e os demais por 2 (por ser a diferença entre duas médias), é obtido então

$$\begin{bmatrix} M \\ S \\ P \\ SP \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 65 \\ -20 \\ -51 \\ 43 \end{bmatrix} .$$

Esses efeitos principais do surfactante e do monômero, bem como o efeito de interação entre as duas variáveis estão ilustrados na Tabela VI, que também inclui o tamanho médio global, que é uma combinação linear de todas as observações. É necessário observar quais dos efeitos calculados são diferentes de zero (sendo assim significativos). É também importante destacar que a síntese dos compósitos não foram realizadas com replicatas, o que não garante a significância dos resultados com 95% de confiança.

Tabela VI – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela V.

Média global	65
Efeitos principais	
SDS (S)	-20
Pirrol (P)	-51
Efeito de interação	
SP	43

Como o efeito de interação é significativo, ou seja, diferente de zero, deve-se interpretar os efeitos principais em conjunto. Os efeitos calculados anteriormente podem ser interpretados através de uma representação em um sistema cartesiano, com um eixo para cada

fator. Como previamente definido, os fatores escolhidos para as concentrações do monômero e de surfactante. O espaço definido por esses dois fatores é um plano, e os quatro ensaios podem ser colocados nos vértices de um quadrado, conforme ilustrado através da Fig. 1. Pode-se observar que os efeitos principais são contrastes, ou seja, diferenças médias entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente.

O efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais, sendo a diagonal que liga o ensaio (--) ao ensaio (++) considerada como a positiva. O resultado do efeito SP foi dividido por 2, e é interpretado geometricamente como uma diferença média.

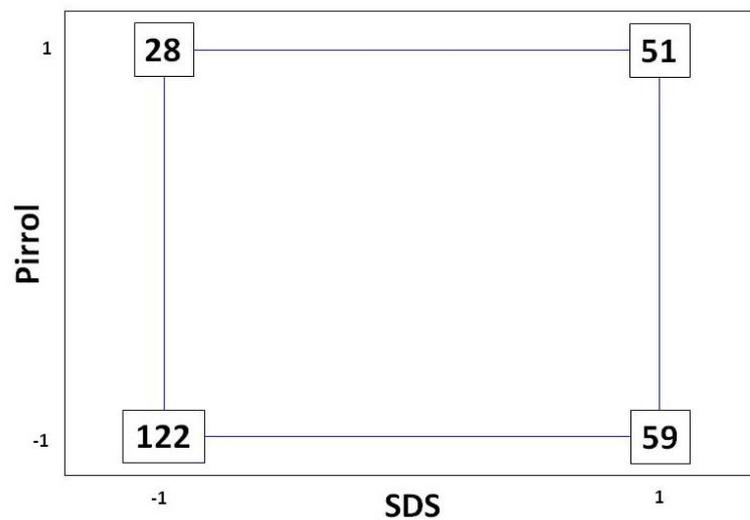


Figura 1 – Diagrama das respostas de tamanho de partícula mostrados na Tabela V.

Examinando o diagrama, pode-se verificar que o aumento da concentração do monômero resulta na diminuição do tamanho das nanopartículas poliméricas, sendo esse efeito mais acentuado (diminuindo em 94 nm) quando a concentração do surfactante está no seu nível inferior do que no nível superior (diminuindo em 8 nm). O aumento da concentração do surfactante resulta numa diminuição bastante acentuada do diâmetro de nanopartícula quando o monômero se encontra no nível inferior e, conseqüentemente, com o nível (+) do monômero ocorre um aumento do tamanho. O menor tamanho de partículas (28 nm) é obtido utilizando uma maior concentração de monômero e uma menor concentração de surfactante.

3.1.2 – Efeitos da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta das NPsPPY

Outro planejamento foi também realizado com o objetivo de obter-se nanopartículas com maior estabilidade coloidal, o que poderia ocorrer pela variação controlada das condições de preparação de modo a resultar em valores elevados do potencial zeta. Os valores calculados para os efeitos principais e de interação calculados são mostrados na Tabela VII.

Tabela VII – Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^2 da Tabela V.

Média global	-20,8
Efeitos principais	
SDS (S)	-4,05
Pirrol (P)	1,25
Efeito de interação	
SP	0,42

O resultado acima demonstra que o efeito mais significativo é o efeito principal do surfactante. Admitindo mais uma vez que o efeito de interação seja significativo, pode-se traçar um diagrama contendo as respostas médias nas possíveis combinações de níveis das variáveis (Fig. 2), a partir dos resultados de potencial zeta apresentados na Tabela V.



Figura 2 – Diagrama das respostas de potencial zeta (dados da Tabela V).

Através da análise do diagrama, pode-se observar que quando se aumenta a concentração do surfactante, a carga superficial da partícula torna-se mais negativa, sendo esse efeito mais pronunciado para o nível inferior da concentração do monômero do que para o seu nível superior (uma diminuição de 4,47 mV contra 3,63 mV). Para os sistemas analisados, aumentando a concentração do monômero ocorre a diminuição dos valores de potencial zeta das nanopartículas, sendo esse efeito mais acentuado para o nível inferior do surfactante. Os melhores resultados de potencial zeta (-23,66 mV) foram obtidos quando foi utilizado a menor concentração de monômero (25 mM) e a maior concentração de surfactante (120mM). O elevado valor negativo do potencial zeta é atribuído à presença do surfactante aniônico utilizado para estabilizar os compósitos híbridos na região mais externa da nanopartícula.

3.2 – Resultados do planejamento fatorial 2³ para o estudo dos efeitos da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade dos nanocompósitos polipirrol-nanopartículas de Fe₃O₄ (Fe₃O₄_NPs/PPY)

As propriedades dos compósitos híbridos Fe₃O₄_NPs/PPY também foram investigadas por medidas de espalhamento de luz e pela determinação de potencial zeta, com o objetivo de determinar as melhores condições de síntese de NH para produzir dispersões coloidais com nanopartículas de menores diâmetros e maior estabilidade coloidal. Para isso, foi empregado um planejamento fatorial 2³ para o estudo do efeito da variação controlada das concentrações de SDS, de pirrol e de Fe₃O₄. Os resultados desse planejamento são mostrados na Tabela VIII.

Tabela VIII – Planejamento fatorial, para a variação controlada de SDS, PPY e Fe₃O₄ e resultados para o diâmetro e potencial zeta das partículas obtidas.

Ensaio	SDS	Fe ₃ O ₄	Pirrol	Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)
1	-	-	-	615	-18,87
2	+	-	-	51	-20,02
3	-	+	-	190	-18,35
4	+	+	-	32	-23,81
5	-	-	+	255	-19,90
6	+	-	+	44	-24,58
7	-	+	+	1484	-19,81
8	+	+	+	28	-26,11

3.2.1 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o tamanho dos compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY

Para obter a Tabela IX onde são mostrados os coeficientes de contraste, a partir da matriz de planejamento ilustrada na Tabela VIII, multiplicam-se os sinais das colunas apropriadas para obter as colunas correspondentes às interações. Para esse tipo de planejamento têm-se três efeitos principais, SDS (1), Fe₃O₄ (2) e pirrol (3), três interações de dois fatores (12, 13 e 23) e o efeito de interação entre os três fatores, 123.

Tabela IX – Coeficientes de contraste obtidos a partir de planejamento fatorial 2³. A última coluna contém os valores dos diâmetros dos compósitos obtidos nos ensaios.

Média	1	2	3	12	13	23	123	\hat{y}
+	-	-	-	+	+	+	-	615
+	+	-	-	-	-	+	+	51
+	-	+	-	-	+	-	+	190
+	+	+	-	+	-	-	-	32
+	-	-	+	+	-	-	+	255
+	+	-	+	-	+	-	-	44
+	-	+	+	-	-	+	-	1484
+	-	+	+	+	+	+	+	28

A Tabela IX contém os sinais utilizados para o cálculo dos efeitos, sendo o divisor 8 para a média e 4 para cada efeito. Todas as colunas de efeitos possuem quatro sinais positivos e quatro sinais negativos, o que significa que qualquer efeito é interpretado como a diferença entre duas médias. A matriz de coeficientes de contraste pode ser transformada em uma matriz X (como visto na seção 3.1.1.1) com elementos +1 ou -1. Pode-se ainda calcular todos os efeitos fazendo o produto $X^t y$, sendo y o vetor coluna que contém os diâmetros médios obtidos nos ensaios, ou seja,

$$X'y = \begin{bmatrix} -2698,96 \\ -2388,80 \\ 769,00 \\ 923,00 \\ -839,00 \\ -945,00 \\ 1657,00 \\ -1651,00 \end{bmatrix} .$$

Dividindo o primeiro elemento por 8 para a média e 4 para cada um dos efeitos, pode-se obter o vetor dos efeitos na forma

$$\begin{bmatrix} \hat{y} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \\ 12 \\ 13 \\ 23 \\ 123 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -337,37 \\ -597,20 \\ 192,25 \\ 230,75 \\ -209,75 \\ -236,25 \\ 414,25 \\ -412,75 \end{bmatrix} .$$

A Tabela X mostra os valores calculados para todos os efeitos, onde esses valores mostram quais os efeitos principais e os de interação que possuem mais influência na obtenção dos nanocompósitos com menores diâmetros. O efeito torna-se mais pronunciado quanto mais negativo for esse valor do efeito.

Tabela X - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela VIII.

Média global	337,37
Efeitos principais	
SDS (1)	-597,25
Fe ₃ O ₄ (2)	-192,25
Pirrol (3)	230,75
Interação de dois fatores	
12	-209,75
13	-236,25
23	414,25
Interação de três fatores	
123	-412,75

De acordo com os resultados mostrados na Tabela X, observa-se que os efeitos mais significativos são o efeito principal do surfactante e a interação 123. No entanto, as interações 12 e 13 também tendem a diminuir o diâmetro dos nanocompósitos.

Um melhor entendimento é obtido visualizando-se o gráfico cúbico das respostas (Fig. 3), como segue:

1) Quando o surfactante está no seu nível inferior (face anterior do cubo), os compósitos apresentam diâmetro superior a 190 nm;

2) No nível superior (face posterior) os nanocompósitos híbridos obtidos apresentaram diâmetros médios inferiores a 51 nm; o efeito de interação 12 pode ser verificado quando se aumenta a concentração de Fe₃O₄ juntamente com o SDS, quando se observa uma diminuição do diâmetro dos compósitos.

De acordo com esses resultados, é possível se observar que há uma região que deve ser explorada em torno do ensaio 8 (+++) onde foi obtido o menor diâmetro (28nm) para os nanocompósitos, no qual se têm os valores de concentração iguais a 250, 21,55 e 120 mM para o monômero, Fe₃O₄ e o surfactante, respectivamente.

A Fig. 3 auxilia na visualização dos resultados experimentais, onde pode-se verificar que os diâmetros dos nanocompósitos obtidos são bem menores quando o surfactante é usado no nível superior (maior concentração). Como o objetivo do experimento é sintetizar partículas de menores diâmetros, então é preferível utilizar a região do ensaio onde a

concentração do monômero e do Fe_3O_4 encontram-se nos seus níveis superior superiores. Esse ensaio está representado no lado direito da Fig. 4.

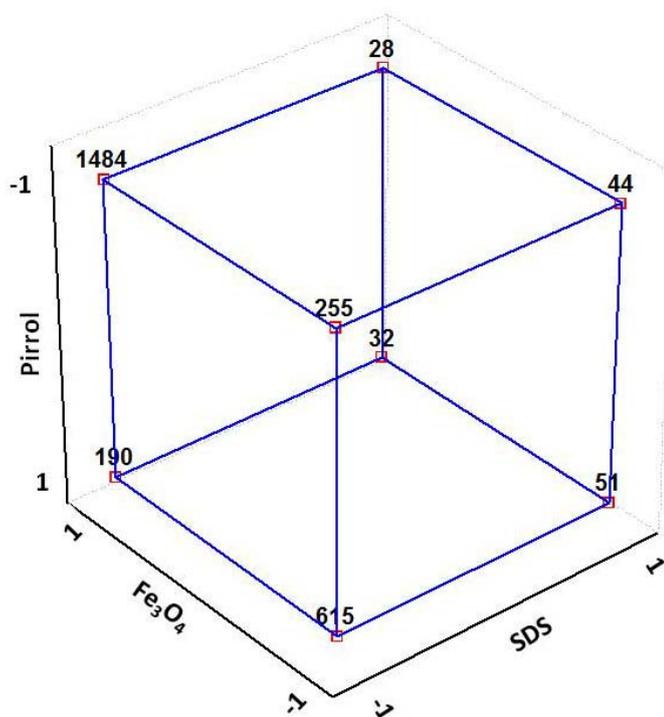


Figura 3 - Gráfico cúbico das respostas de diâmetro apresentadas na Tabela VIII.

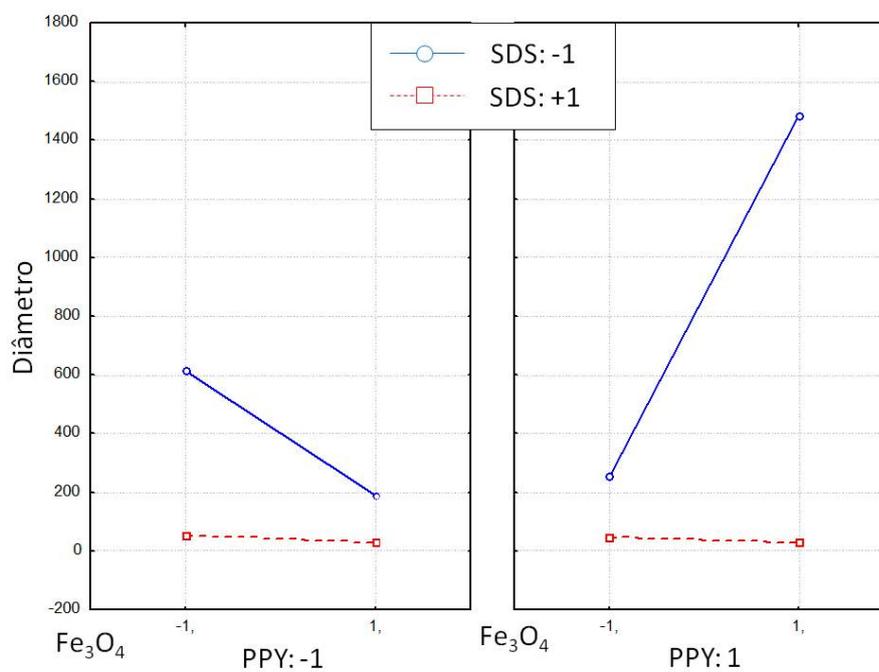


Figura 4 – Variação do diâmetro com os níveis dos três fatores (SDS, Fe_3O_4 e pirrol).

3.2.2 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta dos compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY

O planejamento fatorial 2³ mostrado na Tabela VIII também foi realizado com o objetivo de obter nanopartículas com maior estabilidade coloidal. Os resultados dos efeitos principais e de interação foram calculados de acordo com a metodologia descrita na Seção 3.2.1 e são mostrados na Tabela XI. Observa-se que o efeito mais significativo é novamente o efeito principal do surfactante, muito embora ainda exista um forte efeito de interação 12 e 13; a interação 123 foi a menor calculada, havendo assim uma forte influência (possível sinergia entre os três reagentes) para obtenção de nanocompósitos com menores diâmetros.

Tabela XI - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³ da Tabela VIII.

Média global	-21,43
Efeitos principais	
SDS (1)	-4,40
Fe ₃ O ₄ (2)	-1,18
Pirrol (3)	-2,34
Interação de dois fatores	
12	-1,48
13	-1,09
23	0,46
Interação de três fatores	
123	0,67

Examinando o gráfico cúbico das respostas (Fig. 5), observa-se que um aumento da concentração de SDS, independente da concentração dos demais reagentes, torna os valores de potencial zeta mais negativos. Este efeito porém, é mais acentuado nos níveis superiores do monômero e do Fe₃O₄. Esse resultado também pode ser visualizado na Fig. 6 pela mudança na inclinação das retas de um gráfico para o outro.

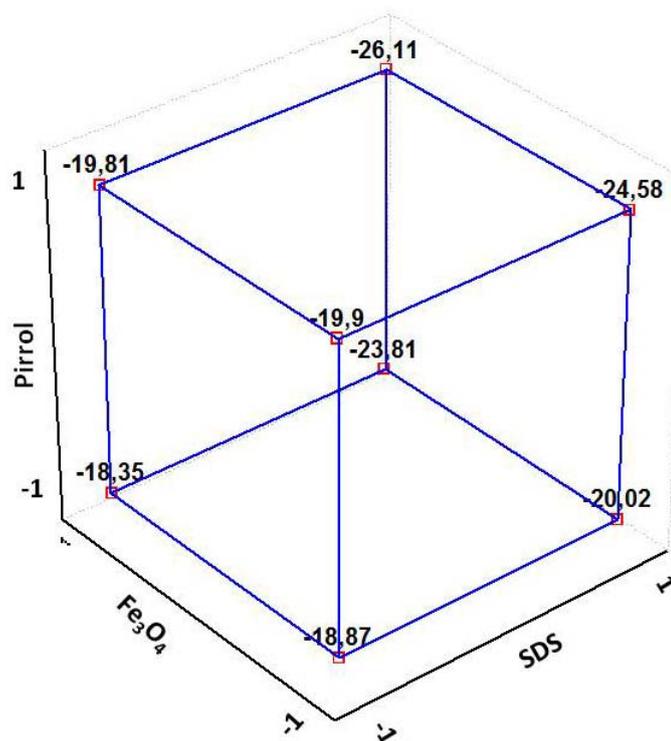


Figura 5 - Gráfico cúbico das respostas de potencial zeta apresentadas na Tabela VIII.

Como é desejável obter valores de potencial zeta mais elevados, devem-se escolher os níveis superiores para a concentração dos reagentes utilizados (monômero, surfactante e Fe_3O_4), como observado no quadrado da direita da Fig. 13.

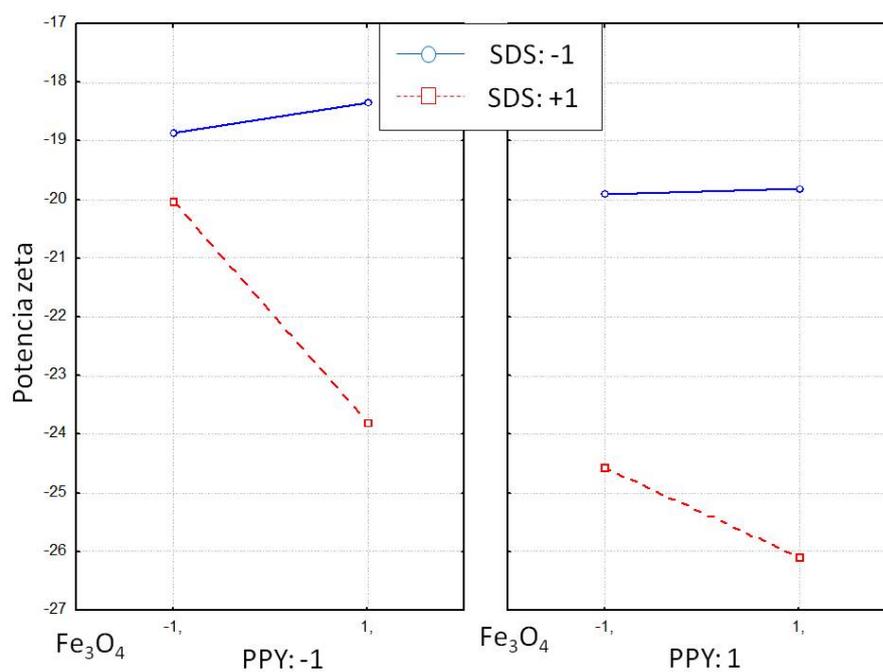


Figura 6 – Variação do potencial zeta com os níveis dos três fatores (SDS, Fe_3O_4 e pirrol).

3.3 – Resultados do planejamento fatorial 2^3 para o estudo do efeito da concentração dos reagentes sobre o tamanho e estabilidade dos nanocompósitos polipirrol-nanopartículas de ZnO (ZnO_NPs/PPY)

Um planejamento fatorial 2^3 também foi utilizado para investigar como o tamanho e a estabilidade coloidal de compósitos ZnO_NPs/PPY seriam afetados pelos seguintes fatores: concentração de SDS, de ZnO e de pirrol. Os resultados obtidos e a matriz de planejamento estão ilustrados na Tabela XII.

Tabela XII – Planejamento fatorial, diâmetro e potencial zeta para o PPY, ZnO_NPs e compósitos ZnO_NPs/PPY.

Ensaio	SDS	ZnO	Pirrol	Diâmetro (nm)	Potencial zeta (mV)
1	-	-	-	900	-18,49
2	+	-	-	38	-28,82
3	-	+	-	1718	-11,67
4	+	+	-	4	-31,29
5	-	-	+	459	-22,79
6	+	-	+	59	-18,04
7	-	+	+	615	-15,49
8	+	+	+	220	-27,41

3.3.1 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o tamanho dos compósitos ZnO_NPs/PPY

Os resultados calculados para os efeitos principais e as interações são mostrados na Tabela XIII.

Tabela XIII - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela XII.

Média global	501,62
Efeitos principais	
SDS (1)	-842,75
ZnO (2)	275,25
Pirrol (3)	-326,75
Interação de dois fatores	
12	-211,75
13	445,25
23	-116,75
Interação de três fatores	
123	214,25

Dos três efeitos principais calculados, o mais significativo para síntese de nanocompósitos com menor diâmetro são o fator 1 (SDS) e o fator 3 (Pirrol). Os efeitos de interação 12 e 23 são negativos, e apesar do efeito de interação 23 se apresentar inferior aos principais, o mesmo parece ser significativo. Esses efeitos podem ser interpretados a partir da Fig. 7.

Novamente observa-se que o tamanho dos nanocompósitos diminui bastante quando o surfactante passa do seu nível inferior para o nível superior. Como o objetivo do planejamento fatorial realizado é minimizar o diâmetro dos nanocompósitos, observa-se que menores diâmetros dos NH são obtidos nos ensaios 2 (+ - -) e 4 (+ + -). Desta forma, a região em torno desses dois ensaios deve ser mais explorada em ensaios futuros.

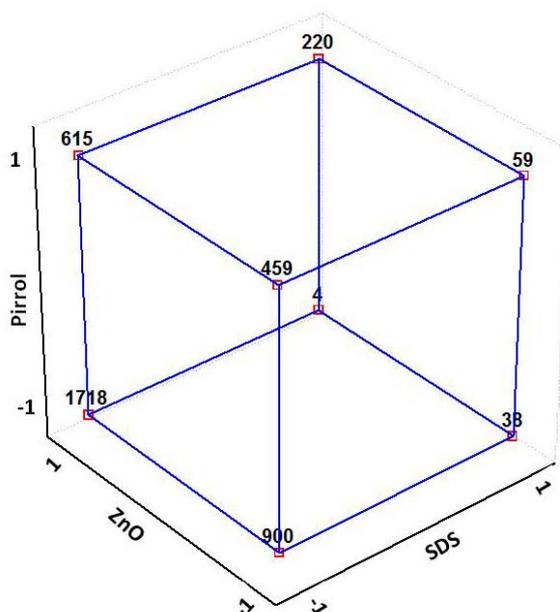


Figura 7 - Gráfico cúbico das respostas de diâmetro apresentadas na Tabela XII

Conforme visto na Tabela XIII, a interação *I3* não apresentou influência no aumento dos valores negativos de potencia zeta, conforme pode ser observado no valor positivo do efeito. Este resultado fica mais evidente ao se examinar o gráfico dos ensaios que são representados no lado direito da Fig. 8: a ausência de interação é refletida no paralelismo das duas retas.

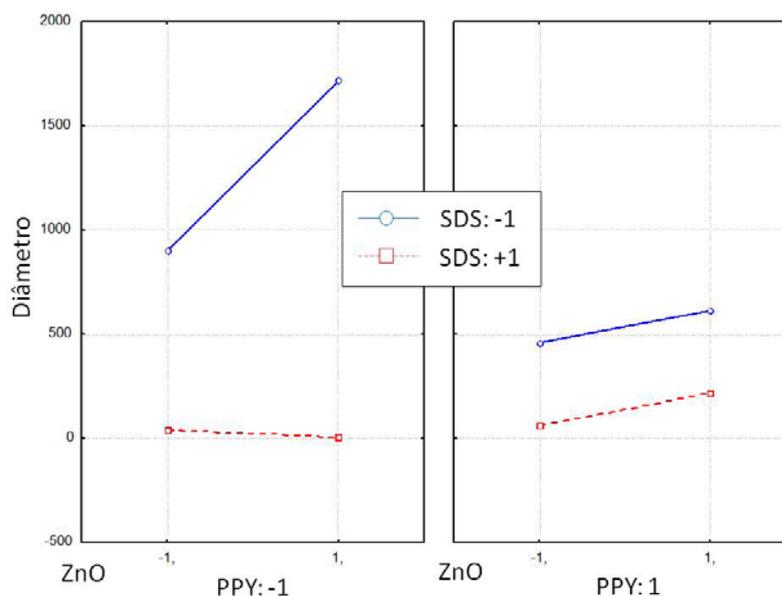


Figura 8 – Variação do diâmetro com os níveis dos três fatores (concentração de SDS, de NPsZnO e de pirrol).

3.3.2 – Efeito da concentração dos reagentes sobre o potencial zeta dos compósitos ZnO_NPs/PPY

A Tabela XIV mostra os resultados calculados para os efeitos principais e interações de dois (12, 13 e 23) e de três fatores (123).

Tabela XIV - Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da Tabela XII.

Média global	-21,75
Efeitos principais	
SDS (1)	-9,28
ZnO (2)	0,57
Pirrol (3)	1,64
Interação de dois fatores	
12	-6,49
13	5,69
23	-1,60
Interação de três fatores	
123	-1,84

De acordo com os valores dos efeitos calculados, verifica-se que o efeito do surfactante (1) é o mais importante, sendo a interação 12 também bastante significativa. Para entender melhor o que ocorre, pode-se observar o gráfico cúbico das respostas mostrado na Fig. 9. A interação 12 é bastante forte: quando o SDS está no seu nível inferior, observa-se que os efeitos individuais da variação nas concentrações das nanopartículas de ZnO tendem a diminuir o potencial zeta, e quando o SDS se encontra no nível superior ocorre o inverso, ou seja, um aumento nos valores de potencial zeta dos NH. Este efeito é mais pronunciado no nível superior do pirrol evidenciando o efeito de interação 23.

Com o aumento da concentração de surfactante fica evidente o aumento dos valores de potencial zeta (com exceção do ensaio 6 (+ - +)). Este resultado já era esperado, pois através da Tabela XIV foi visto que a interação entre os fatores SDS e pirrol favorecem a formação de compósitos com valores de potencial zeta menos negativos, que pode ser observado pelo valor positivo de 5,69 mV.

Vemos assim que os objetivos foram alcançados com os ensaios 4 (+ + -), o que não deve levar ao descarte dos valores encontrados nos ensaios 2 (+ - -) e 8 (+ + +).

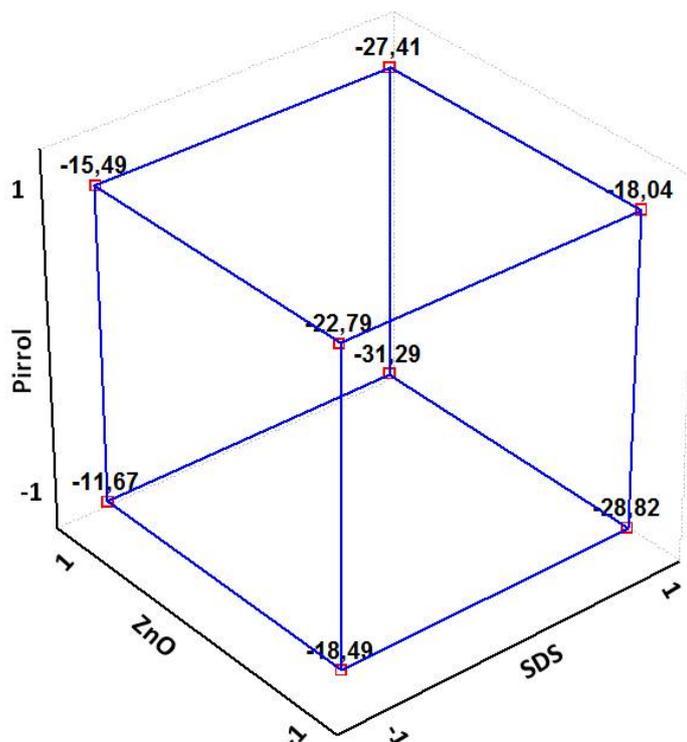


Figura 9 - Gráfico cúbico das respostas de potencial zeta apresentadas na Tabela XII.

De acordo com os resultados obtidos pode-se verificar que a aplicação do método de planejamento fatorial na síntese de nanopartículas poliméricas e nanocompósitos híbridos polipirrol-óxidos metálicos permitiu a determinação das concentrações ideais dos reagentes utilizados para a obtenção de suspensões coloidais estáveis e com menores diâmetros de partículas.

Referências

- Box, G. E. P., Hunter, W.G. e Hunter, J.S., *Statistics for Experimenters. An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building*, New York, Wiley, (1978), 653
- Deng, J., He, C. Peng, Y, Wang, J et al *Synthetic Metals* 139 (2003) 295-301
- Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Editora da UNICAMP, Campinas – SP, (1996), 299.
- Neto, B. B., Scarminio, I. S., Bruns, R. E., *Química Nova* 29, (6), (2006), 1401.
- Zetasizer Nano Series User Manual, Malvern Instruments Ltd. (2004).

CAPÍTULO V

**Nanocompósito híbrido Fe₃O₄/polipirrol:
um possível material de contraste em
imagem por ressonância magnética**

1 - Introdução

Materiais nanoestruturados costumam apresentar propriedades ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas substancialmente diferentes daquelas encontradas no mesmo material quando em forma *bulk*. A grande atenção dada atualmente aos nanomateriais não é direcionada apenas para a compreensão da ciência básica por trás destas novas propriedades, mas também motivada pela grande variedade de aplicações tecnológicas tornadas possíveis pela exploração dessas características recém-descobertas, que muitas vezes não dependem só do tamanho da partícula, mas também da sua forma (CAO *et al*, 2001; SONG *et al*, 2005).

O desenvolvimento de compósitos híbridos orgânicos inorgânicos capazes de exibirem simultaneamente propriedades elétricas e ferromagnéticas tem se tornado uma das mais promissoras e atrativas áreas de pesquisa no estudo de materiais nanoestruturados (GUO *et al*, 2008; LONG *et al*, 2005). Na verdade, o uso de nanocompósitos tais como aqueles resultantes da interação de óxidos metálicos e polímeros condutores tem sido em parte responsável pelo rápido crescimento de novas aplicações em campos tão diversos como microeletrônica (BRISENO *et al*, 2007), óptica não-linear (GEHR *et al*, 2007), sensores de gás (GENG *et al*, 2007), e dispositivos fotovoltaicos (HAO *et al*, 2007), entre outras.

Polipirrol (PPY) é um dos polímeros condutores mais estudados e tem recebido atenção especial na preparação de nanocompósitos à base de macromoléculas devido a sua alta estabilidade ambiental na forma condutora. Enquanto aplicações biológicas do PPY incluem o seu uso na imobilização de enzimas, anticorpos e ácidos nucleicos (WUANG *et al*, 2007), também existe um interesse crescente na exploração da excelente biocompatibilidade *in vivo* deste material polimérico (ATEH *et al*, 2006; SANGHVI *et al*, 2005; FONNER *et al*, 2008).

Ao mesmo tempo, a magnetita, na forma de nanopartículas de Fe_3O_4 , tem sido bastante estudada devido ao grande número de possibilidades de aplicações, não somente na

preparação de ferrofluidos e materiais catalisadores, mas também como materiais ativos em ensaios biológicos e sensores químicos (PANKHURST *et al*, 2003; GEUS *et al*, 1986; CORNELL *et al*, 2003). Embora nanopartículas de óxido de ferro tenham sido bastante utilizadas em diversas aplicações *in vivo* como imagem por ressonância magnética (MRI), nanopartículas superparamagnéticas de magnetita apresentam-se como um promissor material para uso como agentes de contraste em MRI, devido à capacidade de diferenciar melhor entre tecidos saudáveis e patológicos (GUPTA *et al*, 2005).

Recentemente, o uso de surfactantes em rotas mais simples de preparação de compósitos híbridos PPY e nanopartículas de Fe_3O_4 (Fe_3O_4 _NPs), através de métodos de “química molhada” tem sido reportado (DENG *et al*, 2003a; DENG *et al*, 2003b; de OLIVEIRA *et al*, 2008), e as propriedades elétricas e magnéticas dos compósitos (óxido de ferro)/(polímeros condutores) assim obtidos têm sido extensivamente investigadas (SURI *et al*, 2002; TANG *et al*, 2000). No presente capítulo, inicialmente é reportado um simples e conveniente método de síntese de compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY baseado na polimerização do pirrol na presença de Fe_3O_4 _NPs e dodecil sulfato de sódio (SDS), um surfactante aniônico. É discutida a caracterização por análise estrutural (difração de raios-X, espalhamento dinâmico de luz, medidas de potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura e de transmissão), determinação de propriedades magnéticas, e uso de técnicas de espectroscopia (infravermelho com transformada de Fourier e ressonância magnética nuclear). Finalmente, uma primeira avaliação do potencial de aplicabilidade dos compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY como agentes de contraste em MRI é avaliada.

2 - Experimental

2.1 - Materiais

Pirrol e dodecilsulfato de sódio (SDS) de alta pureza foram obtidos da Sigma-Aldrich (USA). O pirrol foi previamente destilado sob vácuo e, posteriormente, armazenado sob refrigeração em ambiente escuro antes do uso; o SDS e os demais reagentes ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Reagen, Brasil), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil) e NH_4OH (Quimex, Brasil)) todos de grau de pureza P.A. necessários para a preparação dos amostras, foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 - Síntese dos nanocompósitos

Inicialmente, Fe₃O₄_NPs foram obtidas através do método de co-precipitação química (de OLIVEIRA *et al.*, 2008). Foram preparadas duas soluções aquosas, cada uma com um volume final de 25 mL, a primeira contendo FeSO₄.7H₂O (1,0 M) e a segunda FeCl₃.6H₂O (1,5 M). Posteriormente, as soluções foram misturadas e adicionadas a uma solução aquosa de NH₄OH (50%, 50 mL), a solução resultante foi mantida sob agitação durante 2 horas, e depois filtrada e coletada em papel de filtro. O material retido no filtro foi então lavado com água deionizada em abundância sendo, em seguida, secado em estufa a vácuo (60°C) durante 48 horas, e posteriormente armazenado em dessecador.

Compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY foram preparados através da polimerização química *in situ* do pirrol em solução aquosa contendo Fe₃O₄_NPs e SDS. A polimerização foi realizada em um balão de fundo redondo de 100 mL. Foi preparada uma solução aquosa (20 mL) contendo Fe₃O₄ (21 mM) juntamente com o surfactante (SDS, 12 mM). O conjunto foi agitado vigorosamente durante 20 minutos e, em seguida, o monômero pirrol (350 µL) foi adicionado mantendo-se a agitação durante mais 1 hora. A polimerização foi iniciada a partir da lenta adição ao balão volumétrico de 400 µL de uma solução concentrada de FeCl₃ (1M). O meio reacional foi mantido sob vigorosa agitação durante 24 horas para permitir a polimerização. A dispersão coloidal enfim obtida foi seca em estufa a vácuo sob uma temperatura de 60°C durante 24 horas. Nós utilizamos diferentes condições de preparação de acordo com um planejamento fatorial, estabelecido especialmente para verificar como diferentes características do Fe₃O₄_NPs/PPY obtidos em micelas de SDS seriam afetadas pela variação do tamanho do compósito híbrido (ver Tabela I).

2.3 – Caracterização

O tamanho e o potencial zeta (ζ) das partículas dispersas foram medidos utilizando equipamento Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Reino Unido), no qual espalhamento dinâmico de luz (DLS) é utilizado para determinar o tamanho e a mobilidade eletroforética das nanopartículas, e o valor de ζ é calculado através do modelo de Smoluchowski.

A caracterização morfológica das amostras foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Micrografias de MEV foram obtidas usando microscópio eletrônico de varredura da JEOL (Japão), modelo JSM

5900 acoplado com dispositivo EDS. As amostras foram fixadas em fita dupla face de carbono presas ao porta amostra e recobertas com uma camada de ouro com espessura de aproximadamente 15 nm depositada por *sputtering*, sob vácuo. Imagens de MET foram obtidas em MET TECNAI G2 Spirit (FEI Company, USA), com 80 kV, com o uso de “grids” de cobre de 400 mesh revestidos com carbono. As análises espectroscópicas na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr em um espectrofotômetro FTIR (Bomem, Canadá), modelo ABB FTLA 2000, operando na região de 1800 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Difrátogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Siemens D5000 (Siemens, Alemanha) usando radiação de Cu K α , com velocidade de varredura de 0,05°/segundo em 2 θ . A caracterização magnética das amostras foi realizada pela equipe do Prof. J. H. de Araújo, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) montado no Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) operando com campos magnéticos aplicados até 1,17 T (BORGES *et al*, 2006).

Também foi examinado o potencial uso deste material como agente de contraste em MRI através de medidas de ressonância magnética nuclear (NMR) e aquisição dos dados em um espectrômetro Unity Inova (Varian, USA) cujo magneto supercondutor produz campo fixo $B_0 = 2,04$ T, VNMRJ é o software para aquisição de dados de RMN (Varian, USA). Os tempos de relaxação spin-rede T_1 (longitudinal) e spin-spin T_2 (transversal) em RMN foram obtidos por sequências de pulso inversão recuperação e Carl-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG), respectivamente (FUKUSHIMA *et al*, 1981), em função da concentração de Fe^{3+} para as amostras S5, S6 e S9 em solução aquosa.

3 - Resultados e discussão

3.1 - Análises do tamanho de partículas e do potencial zeta

O espalhamento dinâmico de luz foi utilizado para determinação dos diâmetros médios das partículas obtidas (ZETASIZER, 2004). A partir do planejamento fatorial realizado, foram obtidas Fe_3O_4 _NPs com diâmetro médio de 15 nm. Enquanto as nanopartículas de PPY apresentaram um diâmetro médio de 51 nm, os compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY apresentaram um diâmetro médio variando numa faixa de 44–1484 nm (Tabela I).

As micelas formadas pela adição do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) atuam como nanoreatores, o que permite o controle do diâmetro médio das nanopartículas de PPY e

dos compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY. Para altas concentrações de surfactante, é observada a diminuição do diâmetro médio das partículas como o número de micelas aumenta com o aumento da concentração de surfactante, disso resulta uma redução do tamanho das partículas obtidas em função da concentração fixa do monômero. No caso do surfactante utilizado, todos os experimentos foram realizados a uma concentração de surfactante acima do valor de sua concentração micelar crítica (CMC) que é de 8 mM (concentração em solução aquosa pura a 20°C) (VAN *et al*, 1993). Por suas características apolares o monômero de pirrol adicionado a solução é preferencialmente adsorvido no interior hidrofóbico das micelas (OMASTOVA *et al*, 2003), onde então deve se dar o processo de polimerização.

A carga superficial das partículas foi determinada através de medidas de potencial zeta e os valores obtidos variaram na faixa de -18,35 a -33,94 mV (Tabela I). Tais resultados indicam que elas possuem elevada estabilidade coloidal devido a presença da dupla camada elétrica (camada de Gouy-Chapman) no exterior das nanopartículas. A partir dos resultados apresentados na Tabela I observa-se que os as amostras sintetizadas com uma maior concentração de surfactante apresentam os valores mais negativos da dupla camada elétrica.

Tabela I - Valores adotados no planejamento factorial na preparação das amostras e medida dos valores de diâmetro (determinados por DLS) e ζ para o PPY, Fe₃O₄_NPs e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY.

Amostra	PPY(μ l)	Fe ₃ O ₄ (mM)	Surfactante(mM)	Diâmetro (nm)	ζ (mV)
S1	35	2,1	12	615	-18,87
S2	350	2,1	12	255	-19,90
S3	35	21	12	190	-18,35
S4	350	21	12	1484	-19,81
S5	35	2,1	120	51	-20,02
S6	350	2,1	120	295	-24,58
S7	35	21	120	32	-23,81
S8	350	21	120	78	-26,11
S9	NI	21	120	15	-33,94
S10	350	NI	120	51	-21,99

NI: Não incluído.

A importância de que a preparação destas nanopartículas híbridas seja feita de acordo com o planejamento fatorial estipulado anteriormente torna-se evidente se recordarmos que o nanopartículas de óxido de ferro com tamanhos menores apresentam menor toxicidade e uma melhor difusão tissular (PORTET *et al*, 2001). De fato, polímeros são usados para revestir partículas de óxido de ferro como forma de inibir a absorção *in vivo* de elementos biológicos, especialmente proteínas, que é o primeiro passo para a ativação do sistema fagocitário mononuclear (VANBEERS *et al*, 1995).

3.2 - Difractometria de raios X

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de PPY, Fe₃O₄_NPs e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY são mostrados na Fig. 1. Os principais picos de difração Fe₃O₄_NPs estão localizados em $2\theta = 30,2^\circ$ ($d = 0,297\text{nm}$); $35,6^\circ$ ($d = 0,253\text{nm}$); $43,1^\circ$ ($d = 0,209\text{nm}$); $53,6^\circ$ ($d = 0,171\text{nm}$); $57,3^\circ$ ($d = 0,162\text{nm}$) e $62,85^\circ$ ($d = 0,147\text{nm}$) e correspondem às reflexões de Bragg (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente, identificando uma estrutura cúbica do tipo espinélio para a magnetita. Estes picos estão em concordância com os dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 19-0629 para a magnetita citados segundo a literatura (YU *et al*, 2006; HUANG *et al*, 2004; SOHN *et al*, 1997; KOBAYASHI *et al*, 1997; NGUYEN *et al*, 1994; XIAOTUN *et al*, 2003; PICH *et al*, 2005).

Pode ser notado que com o aumento da concentração do polímero, ocorre uma diminuição da intensidade dos picos das Fe₃O₄_NPs e um aumento do pico amorfo, correspondente ao PPY, em $2\theta = 15,8-27,2^\circ$. Esses picos das nanopartículas de magnetita, que também podem ser observados nos difratogramas dos compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY, confirmam a presença do Fe₃O₄ no compósito híbrido, indicando ainda que também não houve interação química entre o polipirrol e a magnetita; assim, a estrutura cristalina do Fe₃O₄ deve estar preservada.

O diâmetro médio (D) das nanopartículas de magnetita pode ser estimado de acordo com a equação de Scherrer $D = k\lambda/\beta\cos\theta$ (CULLITY, 1978). No presente trabalho, o comprimento de onda de radiação CuK α é 1,54 Å, onde k é o fator de forma com valor atribuído de 0,89, $\cos\theta$ é o cosseno do ângulo de Bragg e β é a largura observada da linha difratada à meia altura do maior pico de difração, dado em radianos. Para a amostra de Fe₃O₄_NPs, se o pico de reflexão a $2\theta = 35,6$ é escolhido para o cálculo, o diâmetro médio das nanopartículas de Fe₃O₄ é estimado em aproximadamente 10 nm, resultado que está de

acordo com os valores do tamanho das nanopartículas determinado por MET também apresentados no presente trabalho (vide seção 3.5).

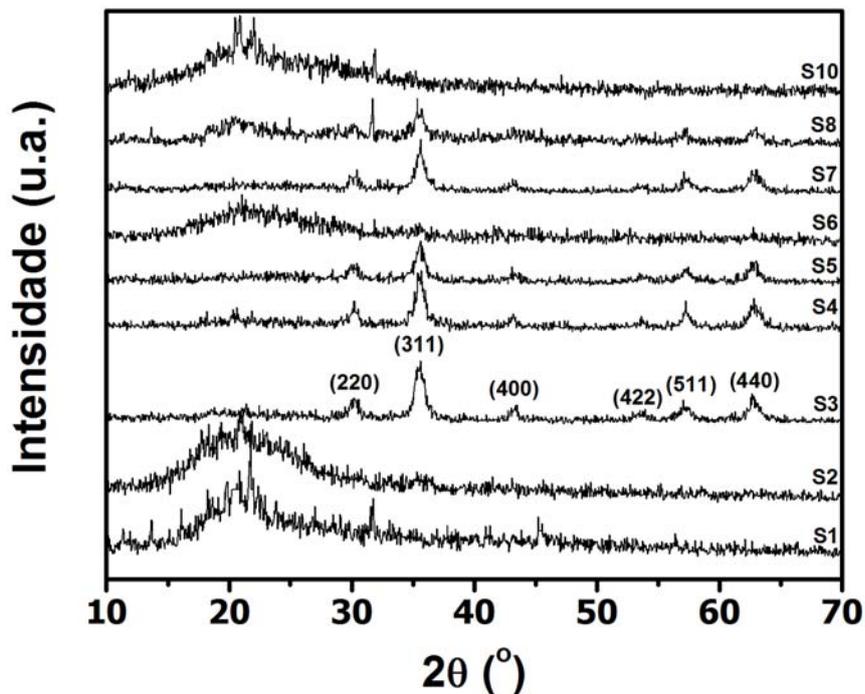


Figura 1 – Difratoogramas de raios X do PPY, Fe₃O₄_NPs e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY.

3.3 - Microscopia eletrônica de varredura

A Fig. 2a ilustra uma fotomicrografia das nanopartículas de magnetita obtida com aumento de 2000 vezes, onde agregados de Fe₃O₄_NPs podem ser observados; essa agregação pode ser atribuída à interação magneto-dipolo entre as partículas (DENG *et al*, 2003b). Uma maior magnificação da área circulada da Fig. 2a é mostrada na Figura 2b.

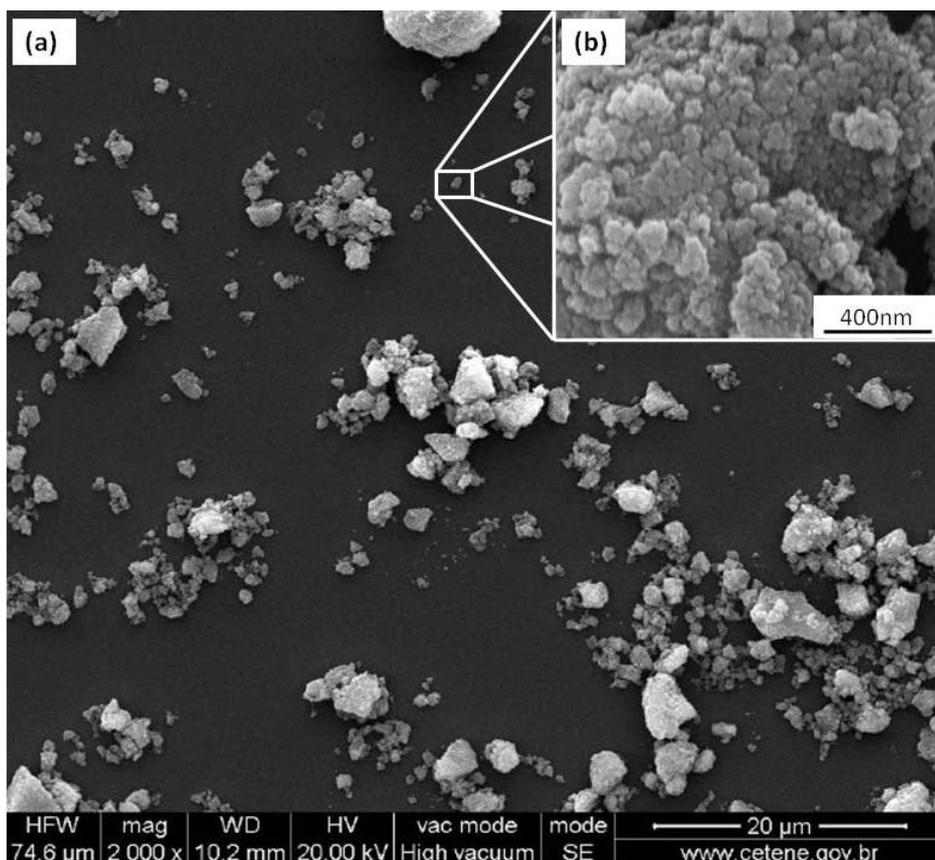


Figura 2 - Micrografia obtida por MEV para Fe_3O_4 NPs(a) com baixa magnificação (aumento de 2000 vezes) e (b) e após ampliação do aumento da área circulada (100000 vezes).

3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das Fe_3O_4 NPs, obtidas através do método de coprecipitação, pode ser visualizada na Fig. 3, onde se vê claramente que a magnetita obtida têm diâmetro médio entre 10-20 nm, o que está de acordo com o valor estimado através da equação de Scherrer, como descrito anteriormente na discussão da análise de DRX (seção 3.2). É possível observar a presença de alguns aglomerados de nanopartículas, os quais durante as medidas de espalhamento dinâmico de luz podem ter contribuído para a obtenção de resultados de valores de tamanho de partículas distintos dos agora.

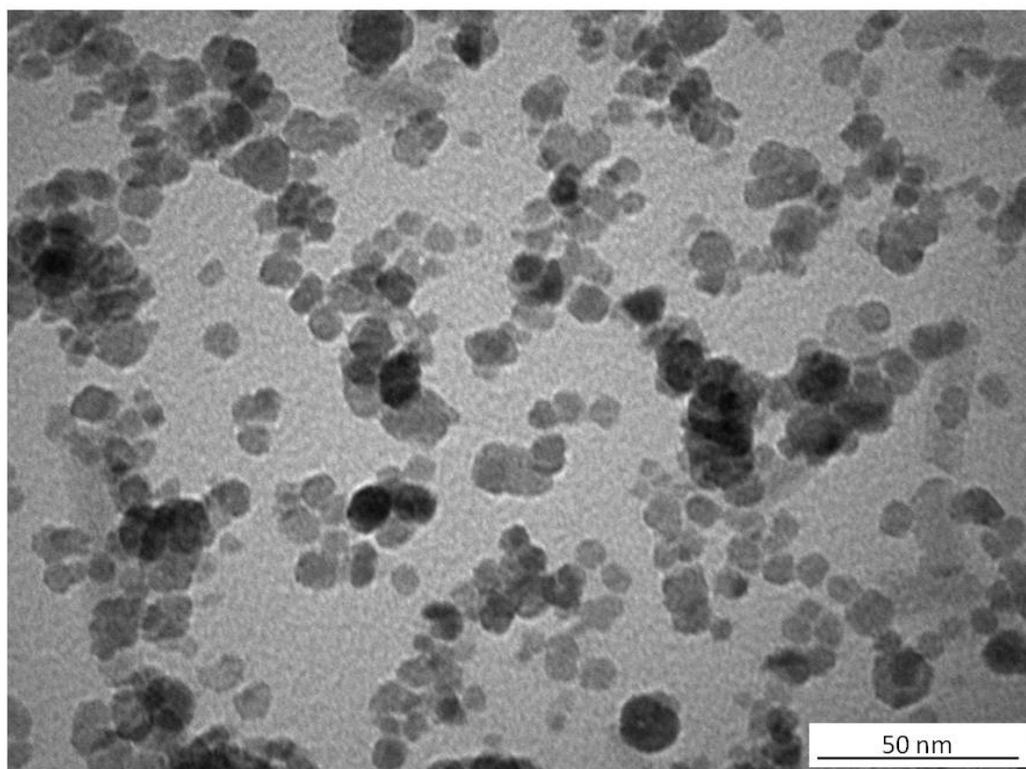


Figura 3 – Imagem de MET das Fe₃O₄_NPs.

Na literatura, os nanocompósitos formados por polímeros condutores e óxidos metálicos têm sido usualmente descritos como estruturas esféricas tipo “casca-núcleo” (DENG *et al*, 2003; DENG *et al*, 2003; ZHU *et al*, 2007), cilíndricas (HE, 2005; LONG *et al*, 2005) ou compósitos com vários núcleos de óxidos metálicos revestidos com polímero (HUANG *et al*, 2004; GUO *et al*, 2007).

A morfologia das diferentes amostras para os compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY, obtidas de acordo com o planejamento fatorial realizado, se encontra apresentada nas imagens de MET mostradas nas Figuras 4 e 5. A Fig. 4a ilustra compósitos com forma diferenciada e com tamanho médio entre 50-60 nm, que devem ser formados por mais de um núcleo de magnetita revestidos por polipirrol (Fig. 4b).

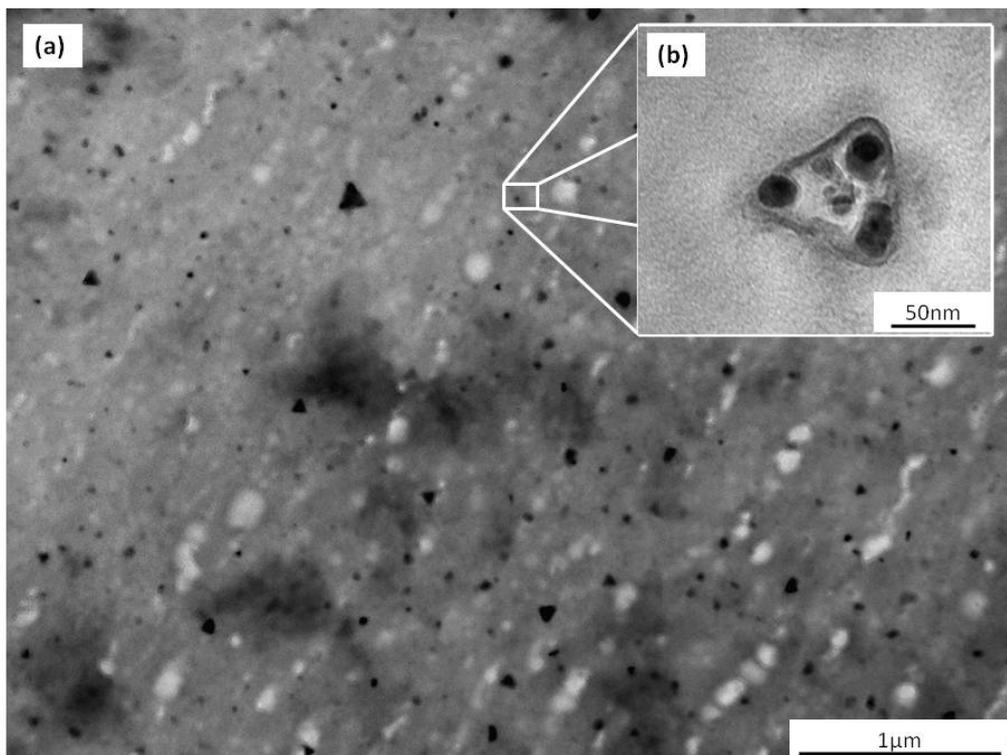


Figura 4 – (a) Imagem de MET dos compostos Fe_3O_4 _NPs/PPY (Amostra S5) e detalhe com maior aumento da área em destaque.

A Fig. 5a permite observar que os nanocompósitos obtidos através da polimerização em emulsão possuem uma estrutura tipo “casca-núcleo”, sendo os núcleos formados por partículas de magnetita com diâmetro médio de aproximadamente 10 nm, revestidas com o polipirrol. Com isso, os nanocompósitos apresentam diâmetro médio de aproximadamente 25-35 nm (Fig. 5b), embora seja possível verificar também a presença de alguns aglomerados de partículas.

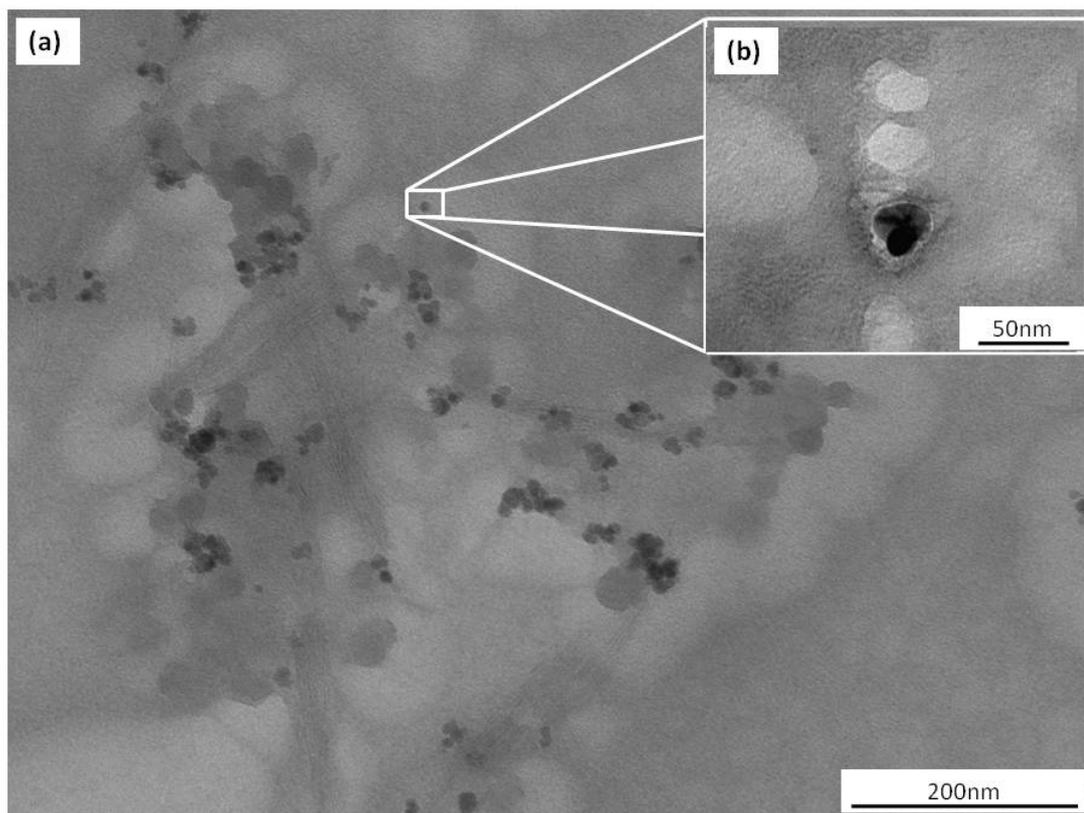


Figura 5 – (a) Imagem de MET dos compostos Fe_3O_4 _NPs/PPY (Amostra S7) e detalhe com maior aumento do nanocompósito.

3.5 - Caracterização espectroscópica na região do infravermelho

Os espectros de infravermelho do PPY, das Fe_3O_4 _NPs e dos compostos Fe_3O_4 _NPs/PPY foram obtidos em pastilhas de KBr. O espectro de infravermelho das Fe_3O_4 _NPs apresenta uma banda larga centrada em 580cm^{-1} , que é característica das vibrações das ligações Fe-O (CORNELL *et al*, 2003, HUANG *et al*, 2005) (Fig. 6). A presença dessa banda nos nanocompósitos indica a presença da magnetita nos sistemas polímero- Fe_3O_4 (Fig. 6).

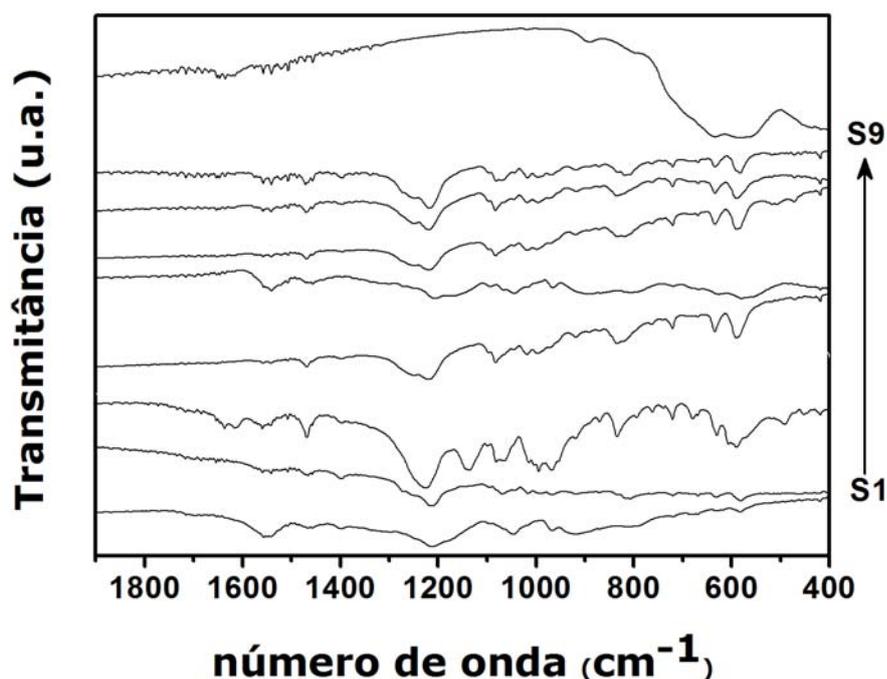


Figura 6 – Espectro na região do infravermelho para o PPY, Fe₃O₄_NPs e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY.

Nas amostras de PPY e dos compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY é observada a presença de bandas de absorção em 1569, 1480, 1370, 1213, 1060, e 903cm⁻¹, o que está de acordo com os dados reportados na literatura para o polipirrol (LIONG *et al*, 2005; BHAT *et al*, 2001; RINALDI *et al*, 2005; KAND *et al*, 2001; JING *et al*, 2007). Tais modos vibracionais correspondem ao estiramento das ligações C=C (1540cm⁻¹), C-N (1213cm⁻¹) e às ligações dos anéis de pirrol (1480, 1060, 903 cm⁻¹) (ver Tabela II).

Tabela II - Atribuições das bandas do infravermelho para o PPY, Fe₃O₄_NPs e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY.

Grupo	PPY	Fe ₃ O ₄ _NPs	Fe ₃ O ₄ _NPs/PPY
freqüência (cm⁻¹)			
ν - Fe-O	-	580	580
ν_{as} - C-H	903	-	905
δ - C-N	1085	-	1080
ν - C-N	1213	-	1213
ν_s - C-H	1370	-	1375
ν - C-N	1480	-	1454
δ - C-C	1540	-	1569

ν = estiramento, ν_s = estiramento simétrico, ν_{as} = estiramento assimétrico, δ = deformação angular

3.6 - Propriedades magnéticas

Uma indicação do comportamento superparamagnético é observada nas curvas de magnetização mostradas na Fig. 7, onde valores de coercividade zero foram obtidos para as amostras analisadas. Esse é um fator importante para prevenir a formação de agregados, contribuindo assim para obtenção de dispersões coloidais mais estáveis. Os valores da magnetização de saturação (M_s) para as amostras S5 e S6 foram de $2,7 \text{ emu.g}^{-1}$ e $2,4 \text{ emu.g}^{-1}$, respectivamente. Em adição, para a amostra S9 foi observado um valor de M_s igual a $23,5 \text{ emu.g}^{-1}$ (detalhe da Fig. 7); que pode ser atribuído a existência de uma maior concentração de magnetita nessa amostra.

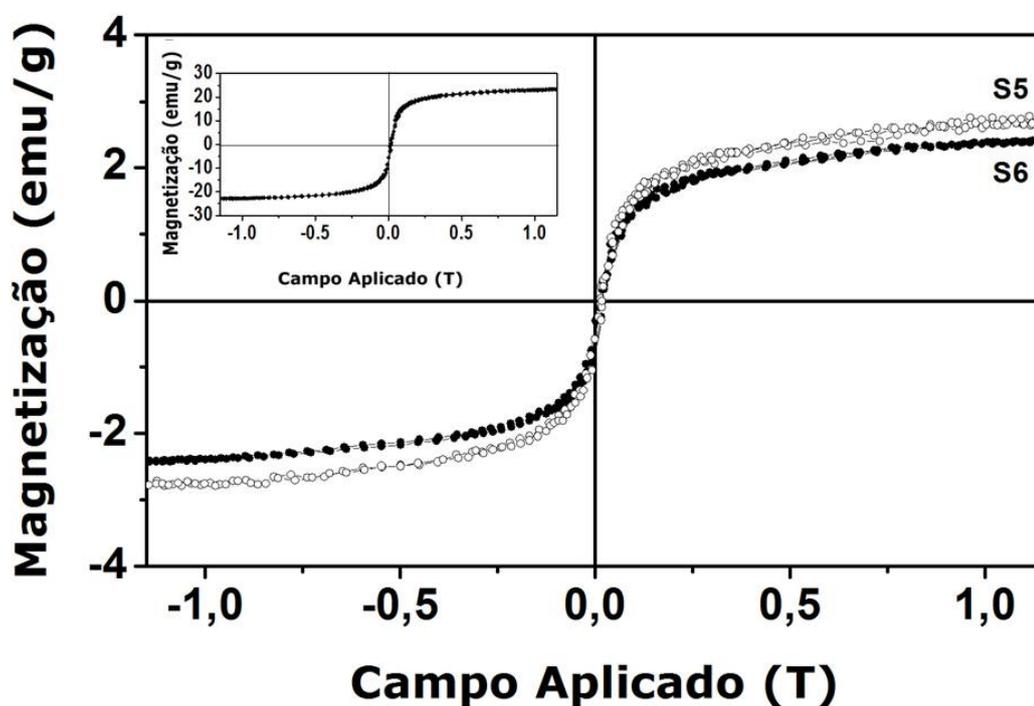


Figura 7 – Curvas de magnetização à temperatura ambiente para as amostras S5 e S6 (Detalhe: Curvas de magnetização à temperatura ambiente para amostras S9).

3.7 - Análise por RMN

Para as medidas de RMN foram selecionadas a amostra de Fe_3O_4 _NPs (S9) e dois compósitos Fe_3O_4 _NPs/PPY (as amostras S5 e S6, que apresentam uma diferença entre os seus tamanhos). Todas as medidas foram realizadas à temperatura de 22°C . Os valores de relaxatividade r_1 e r_2 foram calculados através do coeficiente angular da taxa de relaxação em função da concentração de Fe^{3+} (KOENIG *et al*, 1995). Dos dados mostrados nas Figs. 8a e 8b, foram obtidos $r_1 = 1,13 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$ [$0,54 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$] e $r_2 = 61,90 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$ [$1,23 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$] para

as amostras S5 [S6]. Para a amostra S9 (ver detalhes das Figs. 8a e 8b) os resultados correspondentes são $r_1 = 8,76 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$ e $r_2 = 68,65 \text{ s}^{-1} \text{ mM}^{-1}$, que estão de acordo com os valores teóricos obtidos para a relaxação de prótons de água e interações com nanopartículas magnéticas (ROCH *et al*, 1999). De fato, a amostra S5 apresenta um diâmetro total de aproximadamente 50 nm, com núcleos de diâmetro aproximado de 10 nm, resultando em uma distância média entre as nanopartículas e as moléculas de água maior do que a distância equivalente na amostra S9. (Note, no entanto, que o valor de r_2 continua a ser elevado para a amostra S5). Por outro lado, para a amostra S6, cujas partículas têm um diâmetro médio de aproximadamente 300nm, o valor de r_2 está muito reduzido quando comparado com as demais amostras. Muito embora um estudo mais completo ainda precise ser realizado, os resultados preliminares sugerem que é possível sintetizar Fe_3O_4 _NPs revestidas com PPY com um diâmetro total superior a 50nm, mantendo elevados valores para r_2 . Como mencionado anteriormente, para agentes de contraste à base de ferro é importante preparar os revestimentos tão espessos quanto possível de modo a reduzir a possibilidade de intoxicação do paciente devido ao resultado indesejável de eventuais reações descontroladas envolvendo o cátion de Fe^{3+} .

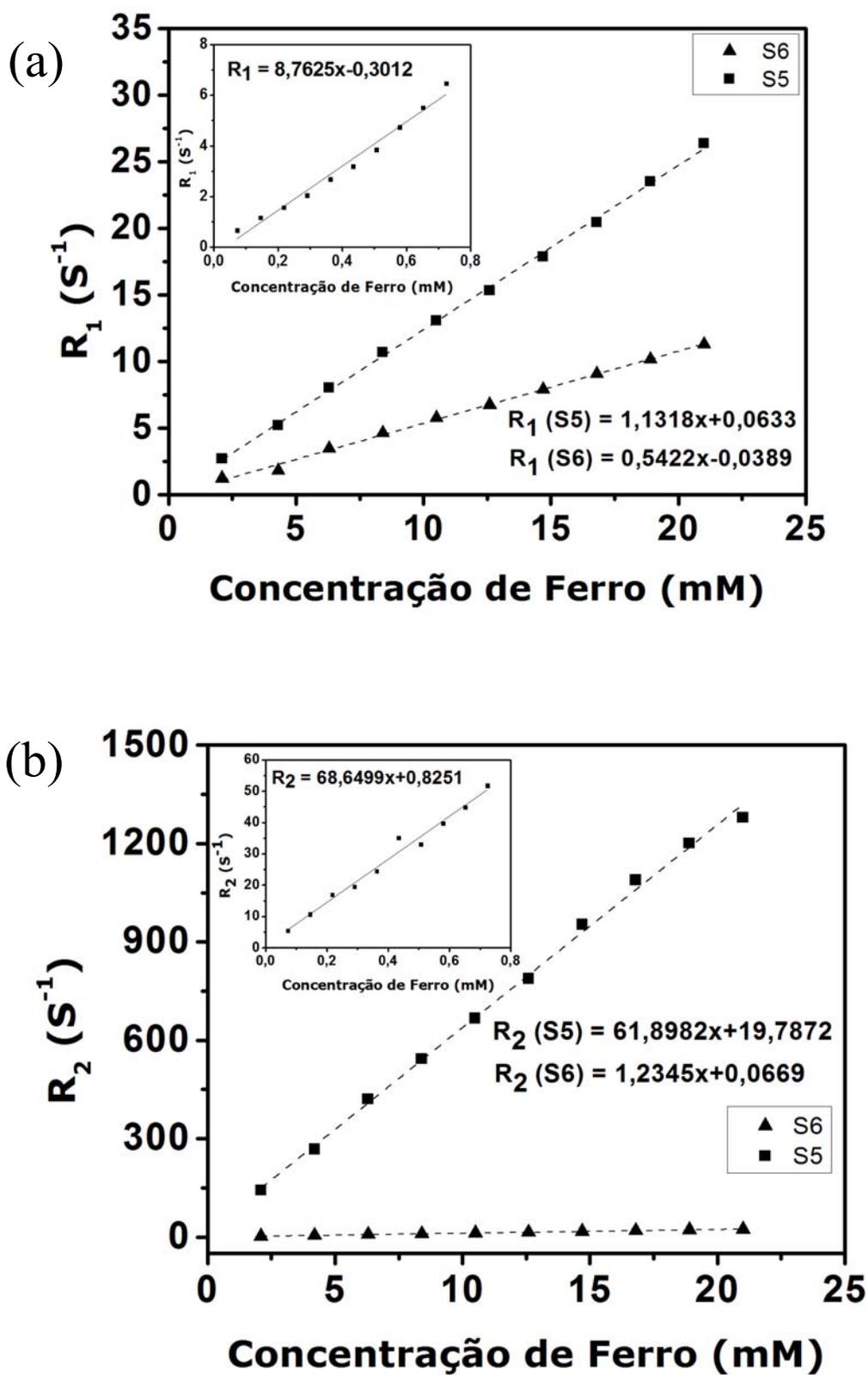


Figura 8 - Gráfico de R_1 (a) e R_2 (b) em função da concentração da amostra. Detalhe: R_1 (a) e R_2 (b) em função da concentração da amostra S9.

Referências

- Ateh, D.D., Navsaria, H.A., Vadgama, P., *J. Royal Soc. Interf.* 3 (2006), 741.
- Ateh, D.D., Vadgama, P., Navsaria, H.A., *Tissue Engineer.* 12 (2006), 645.
- Bhat, N.V., Gadre, A.P., Bambole, V.A., *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001), 2511.
- Borges, F.M.M., Melo, D.M.A., Camara, M.S.A., Martinelli, A.E., Soares, J.M., de Araujo J.H., Cabral, F.A.O., *J. Magn. Magn. Mater.* 302 (2006), 273.
- Briseno, A.L., Mannsfeld, S.C.B., Jenekhe, S.A., Bao, Z., Xia, Y., *Mater. Today* 11 (2008), 38.
- Cao, Y.W., Jin, R., Mirkin, C.A., *J. Amer. Chem. Soc.* 123 (2001), 7961.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2003), 664.
- de Oliveira, H.P., Andrade, C.A.S., de Melo, C.P., *J. Coll. Interf. Sci.* 319 (2008), 441.
- Deng, J., Peng, Y., He, C., long, X., Li, P., Chan, A., *Polym. Internat.* 52 (2003a), 1182.
- Deng, J., He, C. Peng, Y., Wang, J et al *Synthetic Metals* 139 (2003b) 295-301
- Fonner, J.M., Forciniti, L., Nguyen, H., Byrne, J.D., Kou, Y.F., Syeda-Nawaz, J., Schmidt, C.E., *Biomed. Mater.* 3 (2008), 034124.
- Fukushima, E., Roeder, S.B.W., *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*, Addison-Wesley Pub. Co., Advanced Book Program, Reading, Mass., (1981).
- Gehr, R.J., Boyd, R.W., *Chem. Mater.* 8 (1996), 1807.
- Geng, L.N., Zhao, Y.Q., Huang, X.L., Wang, S.R., Zhang, S.M., Huang, W.P., Wu, S.H., *Synth. Met.* 156 (2006), 1078.
- Geus, J.W., *Appl. Catal.* 25 (1986), 313.
- Guo, H.F., Zhu, H., Lin, H.Y., Zhang, J.Q., *Mater. Lett.* 62 (2008), 2200.
- Gupta, A.K., Gupta, M., *Biomater.* 26 (2005), 3995.
- Hao, Y.Z., Yang, M.Z., Li, W.H., Qiao, X.B., Zhang, L., Cai, S.M., *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* 60 (2000), 349.
- JCPDS--International Centre for Diffraction Data., *Powder diffraction file. Hanawalt search manual. Inorganic phases*, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pa., (1992).

- Kang, H.C., Geckeler, K.E., *Polymer* 41 (2000), 6931.
- Klug, H.P., Alexander, L.E., 2nd ed., *X-Ray Diffraction Procedures for Poly- crystalline and Amorphous Materials*, Wiley, New York, (1974), 690.
- Koenig, S.H., Kellar, K.E., *Magn. Reson. Med.* 34 (1995), 227.
- Liong, S., Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, (2005).
- Long, Y.Z., Chen, Z.J., Duvail, J.L., Zhang, Z.M., Wan, M.X., *Physica B – Cond. Matt.* 370 (2005), 121.
- Pankhurst, Q.A., Thanh, N.K.T., Jones, S.K., Dobson, J., *J. Phys. D - Appl. Phys.* 42 (2009), 224001.
- Portet, D., Denizot, B., Rump, E., Lejeune, J.J., Jallet, P., *J. Coll. Interf. Sci.* 238 (2001), 37.
- Rinaldi, A.W., Kunita, M.H., Santos, M.J.L., Radovanovic, E., Rubira, A.F., Girotto, E.M., *Eur. Polym. J.* 41 (2005), 2711.
- Roch, A., Muller, R.N., Gillis, P., *J. Chem. Phys.* 110 (1999), 5403.
- Sanghvi, A.B., Miller, K.P.H., Belcher, A.M., Schmidt, C.E., *Nature Mater.* 4 (2005), 496.
- Song, J.H., Kim, F., Kim, D., Yang, P.D., *Chem. Eur. J.* 11 (2005), 910.
- Suri, K., Annapoorni, S., Tandon, R.P., Mehra, N.C., *Synth. Met.* 126 (2002), 137.
- Tang, B.Z., Geng, Y.H., Sun, Q.H., Zhang, X.X., Jing, X.B., *Pure Appl. Chem.* 72 (2000), 157.
- Vanbeers, B., Pringot, J., Gallez, B., *J. Radiologie* 76 (1995), 991.
- Wuang, S.C., Neoh, K.G., Kang, E.T., Pack, D.W., Leckband, D.E., *J. Mater. Chem.* 17 (2007), 3354.

CAPÍTULO VI

Conclusões gerais

CONCLUSÕES GERAIS

No Capítulo II foi discutido a preparação de ZnO_NPs puro, PANI_NPs puro e ZnO_NPs/PANI HION que apresentam não apenas alta cristalinidade, mas também uma importante característica, o fato de ser altamente solúvel em meio aquoso. Medidas de espalhamento dinâmico de luz e de potencial-zeta confirmaram que as nanoestruturas obtidas através da polimerização em emulsão da anilina na presença de ZnO_NPs e SDS formam soluções coloidais bastante estáveis. As imagens de MET revelaram que o ZnO_NPs cristalizam na forma de nanoprimas e nanobastões (com tamanho típico entre 20-60 nm) e os compósitos ZnO_NPs/PANI como nanocubos (100-120 nm). Análises de FTIR sugerem uma possível interação entre ZnO_NPs e as cadeias da polianilina no HION. Por fim, medidas elétricas indicam que os compósitos ZnO_NPs/PANI exibem um comportamento ôhmico com sensibilidade a luz, um comportamento que pode vir a ser explorado para o desenvolvimento de fotodetectores de UV.

No Capítulo III foi reportado a preparação de Fe₃O₄_NPs obtidas por co-precipitação e a síntese de compósitos magnéticos e condutores Fe₃O₄_NPs/PPY através da polimerização do pirrol na presença de Fe₃O₄_NPs e SDS. Foi mostrado que, através da variação controlada das condições de preparação, é possível ajustar o tamanho das Fe₃O₄_NPs revestidas com PPY dentro de um intervalo relativamente grande. Com isso, as propriedades magnéticas dos nanocompósitos híbridos podem ser ajustadas de acordo com valores desejados, permitindo uma maior exploração no desenvolvimento de novas nanoestruturas com funcionalidade diversificada e alta estabilidade coloidal. Medidas de relaxatividade revelaram que é possível obter Fe₃O₄_NPs pura e compósitos Fe₃O₄_NPs/PPY com elevados valores de r_2 , controlando a espessura do revestimento de PPY na magnetita. As propriedades magnéticas e as medidas de tempo de relaxação ¹H em RMN desses nanocompósitos híbridos sugerem que eles seriam adequados para uso como agentes de contraste em imagem por ressonância magnética. Recentemente foi iniciado o estudo sobre a aplicação desses nanocompósitos para obter imagens de tecidos biológicos com alta concentração de água.

Por sua vez, de acordo com os resultados obtidos no Capítulo IV pode-se inferir que foi possível obter dispersões coloidais bastante estáveis, uma vez que os elevados valores de potencial zeta encontrados para essas nanopartículas de polímeros condutor em meio aquoso, que apresentava diâmetros entre 28 e 122 nm. O planejamento fatorial adotado permitiu a obtenção de nanocompósitos híbridos (NHs) polipirrol/óxidos metálicos com elevada estabilidade e pequenos diâmetros. A partir desses planejamentos fatoriais, foi determinada a

influência de fatores tais como as concentrações dos reagentes envolvidos na síntese de nanopartículas metálicas (NPs) e nanocompósitos híbridos formados polímero condutor/(óxido metálico), além da otimização das condições de preparação o que possibilita um maior controle sobre o diâmetro da partícula e sua estabilidade coloidal. A determinação quantitativa da influência das condições de síntese, fatores principais e também as interações entre esses fatores das NPs de polipirrol e NPs polímero condutor/óxido metálico demonstraram que o planejamento fatorial é uma ferramenta poderosa na área de química de colóides.

Finalmente, no Capítulo V foi reportado a preparação de PANI_NPs dispersas em solução aquosa através da polimerização química da anilina com a utilização de surfactantes aniônicos e catiônicos, essas nanopartículas revelaram uma elevada intensidade de fluorescência e excelente rendimento quântico; quando comparadas com os dados obtidos na literatura para a polianilina obtida na forma de filmes finos, Em especial, essas nanopartículas proporcionam, entre outras vantagens comparativas a emissão de luz na faixa do azul profundo e do ultra-violeta, proporcionando seu uso no desenvolvimento de mais eficientes dispositivos eletroluminescentes, como LEDs orgânicos, dispositivos optoeletrônicos e sensores ópticos de pH.