



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Stterferson Emanuel da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL-  
POLITETRAIDROFURANO- $\text{Fe}_x\text{O}_y$  E POLIPIRROL/A- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  VIA MÉTODO  
SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Recife

2016

Stterferson Emanuel da Silva

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL-  
POLITETRAIDROFURANO-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> E POLIPIRROL/A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VIA MÉTODO  
SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química na área de concentração em Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo

Recife

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Elaine Cristina de Freitas CRB 1790

S586s Silva, Stterferson Emanuel da  
Síntese e caracterização de compósitos de polipirrol-politetraidrofurano- $Fe_xO_y$  e polipirrol/ $\alpha-Fe_2O_3$   
via método solvotermal assistido por micro-ondas / Stterferson Emanuel da Silva . – 2016.  
113 f.: fig., tab.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental,  
Recife, 2016.  
Inclui referências e apêndice.

1. Química Inorgânica. 2. Polímeros Condutores. 3. Polipirrol. 4. Politetraidrofurano. I.  
Azevedo, Walter Mendes de (Orientador). II. Título

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-51

**STTERFERSON EMANOEL DA SILVA**  
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE POLIPIRROL-  
POLITETRAIDROFURANO-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> E POLIPIRROL/A-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> VIA  
MÉTODO SOLVOTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovado em: 01/09/2016

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Walter Mendes de Azevedo (Orientador)**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

---

**Prof. Yêda Medeiros Bastos de Almeida**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Engenharia Química

---

**Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão**

Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Química Fundamental

***Este trabalho é dedicado aos meus pais,  
Margarete e Valdir, pelo carinho e apoio  
incondicional, e à minha amada esposa  
Jeisyanne, pelo amor e companheirismo.***

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Walter Mendes de Azevedo pela orientação.

Aos professores membros da banca de avaliação, Prof<sup>a</sup> Yêda Almeida, Prof. Eduardo Falcão, e aos suplentes Prof. Marcelo Navarro e Prof<sup>a</sup> Gilmara Pedrosa pela disponibilidade e valiosas sugestões.

Ao Prof. Alexandre Ricalde pela realização das medidas de magnetização das amostras e também pela grande ajuda na discussão da parte de magnetismo do trabalho.

Ao técnico Gian do CETENE pela realização das medidas de raios-X das amostras.

Ao técnico Diego pela realização das medidas de MET.

Aos técnicos Agilson, Henrique, Amanda e Claudete do laboratório de química da UFPE-CAA pela realização das análises de IV.

À técnica Eliete pela realização da análise de elementar das amostras.

Aos técnicos Elaine e Elias pelas microscopias eletrônicas de varredura.

Aos amigos Carol, Felipe e Elaine do LANDFOTON-UFPE pela realização das análises térmicas.

Aos secretários da Pós-Graduação Patrícia e Maurílio pela imensa presteza e carinho.

Ao CNPq pela bolsa e os demais órgãos FACEPE e CAPES.

Ao grande amigo Ricardo Guimarães pelos conselhos oportunos.

Aos amigos Pedro Ribeiro, Fred Vultor, José Diogo e Diego Raposo.

Aos companheiros do LQES Aldebarã, Aluiz, Eliete, Leonardo, Ohanna, Sérgio, Renata e Rodrigo.

À família LCO-UFPE, Dartagnan, Alana, Emmanuel, Stephanie e o Prof. Jefferson.

Aos amigos e companheiros do DQF: Arisson, Arthur, Cláudia, Cosme, Denilson, Diego de Paula, Diego Maradona, Jadson, Jéssica, Jonh, Kelly, Renato, Ricardo Tadeu, Sérgio, Taciana, Thiago, Valéria, Viviane, Wellyton.

À minha esposa Jeisyane pelo amor e companheirismo, e sua família que me adotou como filho.

À minha querida família, por todo apoio durante esta jornada.

A Deus

***“...Toda a nossa ciência, comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos...”***

***Albert Einstein***

## RESUMO

No presente trabalho foi proposta uma nova rota de síntese de única etapa via método solvotermal assistido por micro-ondas, para obtenção de compósitos de polipirrol-politetraidrofurano- $\text{Fe}_x\text{O}_y$  e polipirrol/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A rota proposta consistiu na irradiação na região do micro-ondas, do vaso de reação contendo os precursores pirrol ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) e cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), solubilizados em tetrahidrofurano (THF), água e na mistura THF:água na proporção 1:1. Com o objetivo de estudar as condições de polimerização e a formação diferentes óxidos de ferro, foi feita a variação nas concentrações dos precursores e proporções dos solventes utilizados. Os compósitos obtidos foram caracterizados por meio das técnicas: análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-X, análise termogravimétrica, medidas magnéticas, absorção na região do UV-Vis e espectroscopia de luminescência. Após a análise dos resultados obtidos, foi possível observar que as sínteses realizadas em água direcionaram à formação do compósito de polipirrol/ $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto que as sínteses realizadas em THF e na mistura THF:água 1:1, foi observada a formação do compósito polipirrol-politetraidrofurano- $\text{Fe}_x\text{O}_y$ . Observou-se também que a mistura de solventes promoveu uma alta estabilidade na dispersão formada e os sobrenadantes apresentaram propriedades luminescentes, cuja emissão muda de acordo com a natureza do solvente utilizado durante a síntese.

**Palavras-chave:** Polipirrol. Politetraidrofurano. Micro-ondas.

## ABSTRACT

In present work, we proposed a new one-step synthesis route to obtain composites of polypyrrole-polytetrahydrofuran- $\text{Fe}_x\text{O}_y$  and polypyrrole/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , via solvothermal method assisted by microwaves. The proposed route consisted of irradiation, in the microwave region, of the reaction vessel containing the precursors pyrrole ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) and ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) solubilized in tetrahydrofuran (THF), water, and the mixture THF:water in the ratio 1:1. In order to study the polymerization conditions and different formation of iron oxide species, it was made the variation in precursor concentrations and solvent ratios. The obtained composites were characterized by elemental analysis, spectroscopy in the infrared, X-ray powder diffraction, thermal analysis, magnetic measurements, absorption in the UV-Vis region and luminescence spectroscopy. After analyzing the results, it was observed that the synthesis carried out in water directed to the formation of the composite polypyrrole /  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , while synthesis carried out in THF and the mixture THF:water 1:1 was observed the formation of polypyrrole-polytetrahydrofuran- $\text{Fe}_x\text{O}_y$  composite. It was also observed that the solvent mixture promoted a high stability to the formed dispersion, and the supernatants showed luminescent properties whose emission changes depends on the nature of the solvent used during the synthesis

**Keywords:** Polypyrrole. Polytetrahydrofuran. Microwave.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Comparação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com alguns materiais. Adaptada de <sup>8</sup> .....	21
<b>Figura 2.</b> Fórmulas estruturais de alguns polímeros condutores. (a) Trans-poliacetileno; (b) Polipirrol; (c) Politiofeno; (d) Poli(p-fenileno); (e) Poli(p-fenileno vinileno); (f) Polianilina. Tomada de <sup>9</sup> .....	21
<b>Figura 3.</b> Estruturas de banda para materiais isolante, semicondutores e condutores. Adaptada de <sup>13</sup> .....	24
<b>Figura 4.</b> Representação da estrutura de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron. ....	25
<b>Figura 5.</b> Estrutura hetero-aromática do polipirrol adaptada de <sup>9</sup> .....	26
<b>Figura 6.</b> Estruturas e diagramas eletrônicos de energia para (a) PPy neutro, (b) Pólaron, (c) Bipólaron. Adaptada de <sup>59</sup> .....	28
<b>Figura 7.</b> Mecanismo de polimerização do pirrol via acoplamento de dois íons radicais. Adaptada de <sup>10</sup> .....	29
<b>Figura 8.</b> Polimerização química do PPy, onde $y$ é o grau de oxidação do polímero. Adaptada de <sup>73</sup> .....	30
<b>Figura 9.</b> Interação da radiação micro-ondas com o dipolo da água. Adaptada de <sup>83</sup> .....	32
<b>Figura 10.</b> representação esquemática do aquecimento por micro-ondas <sup>84</sup> .....	32
<b>Figura 11.</b> Espectros de absorção no UV-vis, excitação e emissão das nanoesferas de polipirrol em meio aquoso. (B) Emissão em função dos comprimentos de onda de excitação das nanoesferas de polipirrol. Adaptada de <sup>85</sup> .....	35
<b>Figura 12.</b> Reação genérica de formação do PTHF. ....	36
<b>Figura 13.</b> Mecanismo de iniciação CROP do THF pelo $PF_5$ . Crescimento e finalização da mesma cadeia. <sup>93</sup> .....	37
<b>Figura 14.</b> Termograma do (a) PTHF (b) PPy/PTHF (dopado $BF_4^-$ ) (c) PPy/PTHF (dopado $ClO_4^-$ ) (d) PPy/PTHF (p-tolueno sulfonato). Adaptada de Kizilar 1999. <sup>99</sup> .....	39
<b>Figura 15.</b> Representação do alinhamento dos momentos magnéticos nos materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético. Adaptada de <sup>104</sup> .....	41
<b>Figura 16.</b> Representação de um material ferromagnético com multidomínios magnéticos. (a) único domínio, (b) multi-domínios na ausência de campo magnético, $M \approx$ nula e (c) multi-domínios na presença de campo magnético. Adaptada de <sup>104</sup> .....	42

<b>Figura 17.</b> Ciclo de histerese (magnetização em função de um campo externo aplicado) dos diferentes comportamentos magnéticos que podem ser apresentados pelos materiais. Adaptada de <sup>105</sup> .....	43
<b>Figura 18.</b> Fotografias: Esquema destilação do pirrol: (a) Manta térmica; (b) balão contendo pirrol não-destilado; (c) Condensador reto; (d) primeira extração do pirrol destilado; (e) pirrol bidestilado.....	47
<b>Figura 19.</b> Etapas iniciais do estudo da síntese. ....	48
<b>Figura 20.</b> Etapa planejamento fatorial complementar .....	49
<b>Figura 21.</b> Vaso de reação (a), Vaso de reação com os reagentes (b) e aparelho em micro-ondas em funcionamento (c). ....	51
<b>Figura 22.</b> Teste inicial da síntese assistida por micro-ondas de polipirrol, a partir da utilização de THF como solvente, pirrol e FeCl <sub>3</sub> . ....	55
<b>Figura 23.</b> Curvas de aquecimento para os 100 segundos iniciais de síntese assistida por micro-ondas de polipirrol em três solventes distintos (THF, THF:H <sub>2</sub> O-1:1 e H <sub>2</sub> O). ....	56
<b>Figura 24.</b> Espectro de absorção no infravermelho dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF, água e THF:água-(1:1). ....	62
<b>Figura 25.</b> DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em H <sub>2</sub> O nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (D03), (b) 2,33:1 (B04), (c) 1:1 (D13), (d) 1:½ (D23), (e) 1:¼ (D33), Cif_goetita (COD: 2211652), Cif_Fe(OH) <sub>2</sub> (COD: 9002260), Cif_hematita (COD: 90155964). ....	64
<b>Figura 26.</b> DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (D01), (b) 2,33:1 (B02), (c) 1:1 (D11), (d) 1:½ (D21), (e) 1:¼ (D31), Cif_hematita (COD: 90155964). ....	65
<b>Figura 27.</b> DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF:H <sub>2</sub> O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼, Cif_FeCl <sub>2</sub> ·4 H <sub>2</sub> O (COD:7007287). ....	66
<b>Figura 28.</b> Termograma dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF, água e THF:água-(1:1) na proporção Fe:Py 2,33:1.....	68
<b>Figura 29.</b> Curva de histerese para as sínteses realizadas em THF com diferentes proporções de Fe:Py.....	70
<b>Figura 30.</b> Curva de histerese para as sínteses realizadas em água com diferentes proporções de Fe:Py.....	70
<b>Figura 31.</b> Curva de histerese para as sínteses realizadas na mistura THF:água (1:1), com diferentes proporções de Fe:Py. ....	71
<b>Figura 32.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B02 (THF_Fe:Py_2,33:1). ....	74

<b>Figura 33.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B04 (H <sub>2</sub> O_Fe:Py_2,33:1).....	75
<b>Figura 34.</b> Imagens de MEV amostra SS-B08 (THF:H <sub>2</sub> O_1:1_Fe:Py_2,33:1). .....	76
<b>Figura 35.</b> Imagens de MET e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B08 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1_Fe:Py_2,33:1). .....	79
<b>Figura 36.</b> Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em THF .....	81
<b>Figura 37.</b> Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em água.....	82
<b>Figura 38.</b> Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas na mistura de solventes THF:água na proporção de (1:1). .....	82
<b>Figura 39.</b> Fotos das amostras obtidas em THF nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ . (A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D) Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser. ....	84
<b>Figura 40.</b> Fotos das amostras obtidas em água nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ . (A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D) Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser.....	85
<b>Figura 41.</b> Fotos das amostras obtidas em THF:água (1:1) nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ . (A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D) Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser. ....	86
<b>Figura 42.</b> Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em THF..	87
<b>Figura 43.</b> Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em água.	88
<b>Figura 44.</b> Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas na mistura THF:água (1:1).....	89
<b>Figura 45.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos.....	104
<b>Figura 46.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF-água (1:1) sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos. ....	104
<b>Figura 47.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em H <sub>2</sub> O sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos. ....	105
<b>Figura 48.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (d) 1:¼.....	106
<b>Figura 49.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF:H <sub>2</sub> O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (d) 1:¼.....	106

<b>Figura 50.</b> Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compósitos de polipirrol em H <sub>2</sub> O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼.	107
<b>Figura 51.</b> Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados em THF.....	108
<b>Figura 52.</b> Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados na mistura de solventes THF:água (1:1).....	108
<b>Figura 53.</b> Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados em água.....	109
<b>Figura 54.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D01 (THF_Fe:Py_4:1). .....	110
<b>Figura 55.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D03 (THF_Fe:Py_4:1). .....	110
<b>Figura 56.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D07 (THF:H2O_1:1_Fe:Py_4:1). .....	110
<b>Figura 57.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D11 (THF:H2O_1:1_Fe:Py_1:1). .....	111
<b>Figura 58.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D13 (THF:H2O_1:1_Fe:Py_1:1). .....	111
<b>Figura 59.</b> Imagens de MEV SS-D17 (THF:H2O_1:1_Fe:Py_1:1).....	111
<b>Figura 60.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D21 (THF_Fe:Py_1:½). .....	112
<b>Figura 61.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D23 (H2O_Fe:Py_1:½). .....	112
<b>Figura 62.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D27 (THF:H2O-1:1_Fe:Py-1:½). .....	112
<b>Figura 63.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D31 (THF_Fe:Py_1:¼). .....	113
<b>Figura 64.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D33 (H2O_Fe:Py_1:¼). .....	113
<b>Figura 65.</b> Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D37 (THF:H2O-1:1_Fe:Py-1:¼). .....	113

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>Equação 1.</b>	Fator de perda.....	33
<b>Equação 2.</b>	Reação de oxidação da magnetita .....	67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Fatores de perda ( $\tan \delta$ ) de diferentes solventes, em 2,45GHz e 20°C. Adaptada de <sup>78</sup> .....	33
<b>Tabela 2.</b> Minérios de óxido de ferro que são encontrados na natureza. Adaptada de <sup>101</sup> ....	40
<b>Tabela 3.</b> Propriedades magnéticas de óxidos e oxihidróxidos a temperatura ambiente. Adaptada de <sup>101</sup> .....	43
<b>Tabela 4.</b> Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos. ....	47
<b>Tabela 5.</b> Sínteses realizadas de acordo com o planejamento.....	50
<b>Tabela 6.</b> Aspectos macroscópicos dos produtos obtidos ao final da síntese.....	59
<b>Tabela 7.</b> Rendimentos percentuais de massa das amostras após a síntese.....	60
<b>Tabela 8.</b> Percentuais de composição dos compósitos sintetizados. ....	61
<b>Tabela 9.</b> Atribuições das bandas do infravermelho para o polipirrol e PTHF.....	63
<b>Tabela 10.</b> Compilação eventos observados durante análise térmica das amostras B02, B04, B08. ....	69
<b>Tabela 11.</b> Compilação dos dados das medidas magnéticas. ....	73
<b>Tabela 12.</b> Compilação dos tamanho médios das partículas obtidas em água, THF e na mistura THF:água (1:1) .....	77
<b>Tabela 13.</b> Transições observados nos espectros na região do UV-Vis das amostras obtidas.....	83
<b>Tabela 14.</b> Percentuais de composição dos compósitos sintetizados. ....	103
<b>Tabela 15.</b> Compilação eventos observados durante análise térmica.....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\mu\text{L}$  – Microlitros

$^{\circ}\text{C}$  – Graus Celsius

Å – Angstrom

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

CAA – Centro Acadêmico do Agreste

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

cm – centímetros

CROP – *Controlled Ring Opening Polymerization*

DF – Departamento de Física

DQF – Departamento de Química Fundamental

DRX – Difractometria de raios-x

eV – Elétron-volt

g – Gramas

h – horas

H – Campo aplicado

$H_c$  – Campo coercitivo

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

IV – Infra vermelho

kOe – quilo oersted

kV – Quilovolts

LANDFOTON – Laboratório Associado de Nanodispositivos Fotônicos

LCO – Laboratório de Catálise Orgânica

LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

M – Magnetização

mA – miliampere

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

min – Minutos

mL – mililitros  
M<sub>s</sub> – Magnetização de saturação  
M<sub>r</sub> – Magnetização remanente  
PANI – Polianilina  
PCE – Polímeros condutores extrínsecos  
PCI – Polímeros condutores intrínsecos  
PET – Polietileno tereftalato  
PPP – Poli(p-fenileno)  
PPV – Poli(p-fenileno vinileno)  
PPy – Polipirrol  
PS – Poliestireno  
PTH – Polítiofeno  
PTHF – Politetraidrofurano  
PTMEG – Politetrametileno éter glicol  
PVC – Poli(cloreto de vinila)  
Py – Pirrol  
rpm – rotações por minuto  
s – segundo  
S/cm – Siemens por centímetro  
SBR - Borracha estireno-butadieno  
Tan – Tangente  
T<sub>f</sub> – Temperatura de fusão  
TGA – Análise termogravimétrica  
THF – Tetraidrofurano  
Trans-PA – Trans-poliacetileno  
T<sub>v</sub> – Temperatura de transição vítrea  
UV-vis – Ultravioleta e visível  
VSM – Magnetômetro de amostra vibrante  
W – watts

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
1.1	POLÍMEROS: BREVE HISTÓRICO	19
1.2	POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS (PCI)	20
1.3	POLIPIRROL	22
1.3.1	Estrutura e principais propriedades	22
1.3.2	Modelo de bandas aplicado aos PCIs	23
1.3.3	Dopagem do polipirrol	26
1.3.4	Fatores que Influenciam nas propriedades de condutividade elétrica do PPy	28
1.3.4.1	<i>Síntese química convencional</i>	29
1.3.4.2	<i>Síntese assistida por micro-ondas</i>	31
1.3.5	Luminescência de polímeros condutores	34
1.4	POLITETRAIDROFURANO	36
1.4.1	Compósitos de PPy e PTHF	38
1.5	ÓXIDOS DE FERRO	39
1.5.1	Compósitos de PPy-Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	44
1.6	OBJETIVOS	46
1.6.1	Objetivo Geral	46
1.6.2	Objetivos Específicos	46
<b>2</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
2.1	SÍNTESE DE PPy ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	47
2.2	CARACTERIZAÇÃO	51
2.2.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)	51
2.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	52
2.2.3	Análise Elementar	52
2.2.4	Difração e raios-X (DRX)	52
2.2.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	52
2.2.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	53
2.2.7	Espectroscopia de Absorção no UV-Vis	53
2.2.8	Espectroscopia de Luminescência	53
2.2.9	Medidas de magnetização	53
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>55</b>
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS PARÂMETROS DE SÍNTESE UTILIZADOS	55
3.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
3.2.1	Caracterização do Precipitado	61
3.2.1.1	<i>Análise Elementar</i>	61
3.2.1.2	<i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	62
3.2.1.3	<i>Difração de raios-x</i>	64
3.2.1.4	<i>Análise termogravimétrica</i>	67
3.2.1.5	<i>Análise Comportamento Magnético</i>	69
3.2.1.6	<i>Microscopia eletrônica de Varredura</i>	73
3.2.1.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	78
3.2.2	Caracterização do sobrenadante	80
3.2.2.1	<i>Espectroscopia na região do Ultra-violeta e visível</i>	80
3.2.2.2	<i>Espectroscopia de Luminescência</i>	83
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>90</b>
<b>5</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>91</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>92</b>
	<b>APÊNDICE A</b>	<b>103</b>

<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>104</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>108</b>
<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>110</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Polímeros: Breve Histórico

A ciência dos polímeros teve seu início no século XX. Por volta de 1920, o químico alemão Herman Staudinger observou que um grupo especial de substâncias possuíam propriedades coloidais específicas que estavam correlacionadas a sua massa molecular. A partir desta observação, foi desenvolvido o conceito de *macromolécula*, como princípio estrutural para alguns materiais disponíveis na época, como a borracha natural, celulose, proteínas e algumas resinas sintéticas.<sup>1</sup>

Staudinger postulou que as *macromoléculas* seriam constituídas de unidades menores chamadas de *monômeros*, e estes seriam seus “blocos de construção”. Sendo esta hipótese, a causa de vários debates e controvérsias acadêmicas entre químicos e físicos, que perduraram até o fim da década de 30.<sup>1-3</sup>

Após a proposição do conceito de *macromoléculas*, a ciência dos polímeros desenvolveu-se rapidamente, passando a ter características próprias. Nas décadas de 1930 e 1940 foram sintetizados e comercializados em larga escala os primeiros polímeros: poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliacrilatos, polietileno tereftalato de baixa densidade molar (PET), borracha estireno-butadieno (SBR) e poliamidas alifáticas (Nylon).<sup>2,4,5</sup>

Já na década de 1950, a grande inovação, foi a síntese de polímeros vinílicos, obtidos via polimerização de radicais livres. Ainda neste período foram melhoradas algumas propriedades de polímeros já conhecidos, como o polietileno tereftalato de alta densidade molar, os policarbonatos, as polituretanas, as resinas epóxi, as fibras acrílicas de poliacrilonitrila, tintas na forma de látex e novas borrachas sintéticas.<sup>4,5</sup>

Para atender as necessidades do mercado, na década de 1960, foram desenvolvidos polímeros com estrutura mais complexa que possuíam elevada resistência mecânica e química. Entre eles estão as poliimidas, os poliésteres aromáticos, as poliamidas aromáticas e os fluopolímeros (Teflon®) e também os elastômeros termoplásticos.<sup>2</sup>

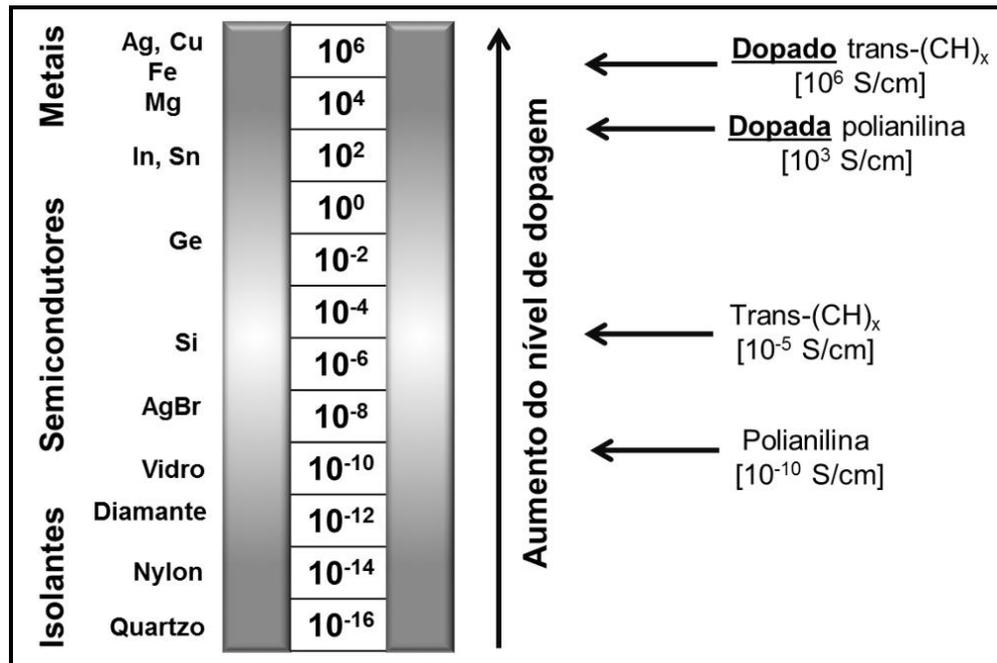
Até então acreditava-se que os polímeros eram materiais eletricamente isolantes. A primeira proposição para torná-los condutores, consistiu em incorporar cargas (partículas metálicas ou negro de fumo) na matriz polimérica, essa incorporação resultou nos polímeros condutores extrínsecos (PCE) (condutividade elétrica de  $10^{-15}$  a  $10^{-5}$  S/cm).<sup>6,7</sup> No entanto, a partir do momento em que estas partículas são inseridas na matriz polimérica isolante, o material formado pode tornar-se frágil devido a necessidade de altas concentrações de dopantes para obter-se elevadas condutividades.<sup>8</sup>

Na década de 1970, foram descobertos os “metais sintéticos” ou polímeros condutores intrínsecos (PCI).<sup>8</sup> Estes por sua vez, mantem a processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero comum, aliadas a propriedades elétricas, até então observadas apenas em metais e materiais semicondutores.<sup>9,10</sup>

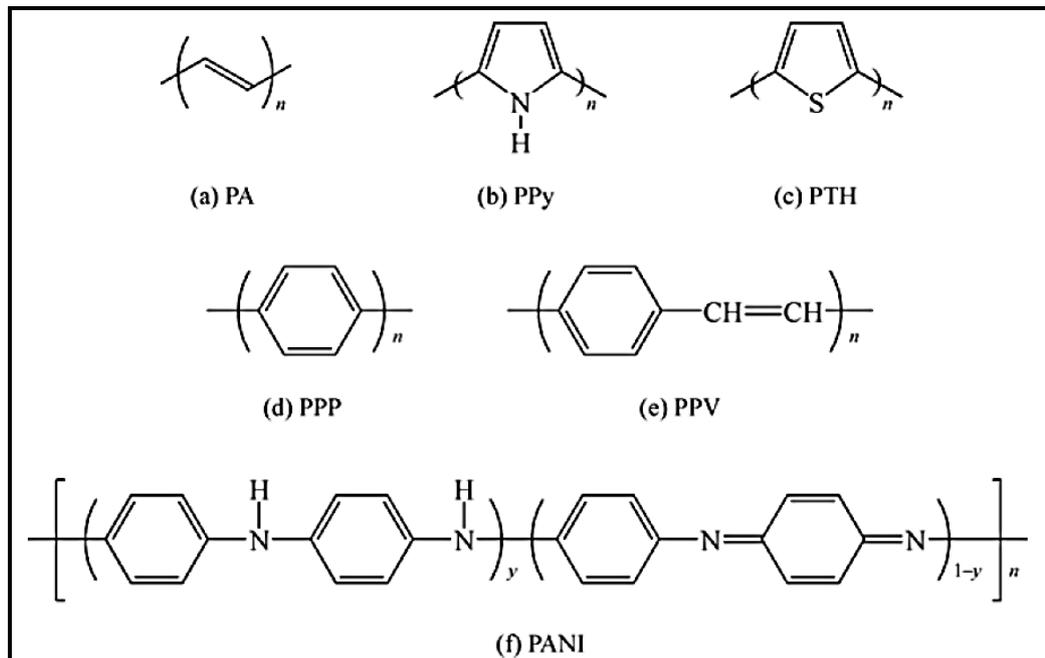
## 1.2 Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI)

O estudo de condutividade elétrica dos PCIs teve início em 1977 com a publicação do grupo da universidade da Pensilvania liderado por Hideki Shirakawa, juntamente a John Heeger e Alan MacDiarmid que sintetizaram o primeiro “metal orgânico”.<sup>11</sup> A sua condutividade poderia ser alterada cerca de 10 ordens de grandeza, mediante sua oxidação com cloro, bromo e vapores de iodo (condutividade elétrica de  $10^{-5}$  a  $10^2$  S/cm).<sup>11,12</sup> Este processo foi chamado de “dopagem”, terminologia utilizada no tratamento de semicondutores extrínsecos.<sup>13</sup> A figura 1 mostra uma comparação da condutividade elétrica entre os polímeros condutores e alguns metais.

O modelo que pode explicar a condutividade elétrica dos polímeros condutores baseia-se no fato de que o sistema possua ligações conjugadas (alternância de  $-C-C-$  e  $-C=C-$ ), resultando em elétrons  $\pi$  deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Dentre os polímeros condutores, o mais simples encontrado é o trans-poliacetileno, no entanto, existem vários outros polímeros, como é mostrado na figura 2.<sup>9,13</sup>



**Figura 1.** Comparação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com alguns materiais. Adaptada de <sup>8</sup>



**Figura 2.** Fórmulas estruturais de alguns polímeros condutores. (a) Trans-poliacetileno; (b) Polipirrol; (c) Politiofeno; (d) Poli(p-fenileno); (e) Poli(p-fenileno vinileno); (f) Polianilina. Tomada de <sup>9</sup>

O desenvolvimento da área dos polímeros condutores (“metais sintéticos”)<sup>8</sup>, desenvolveu-se rapidamente e vem ganhando espaço desde sua descoberta, tanto pela sua importância científica da compreensão deste novo fenômeno, quanto pelas aplicações tecnológicas em potencial.<sup>14,15</sup> Tais como nas áreas de sensores<sup>16–22</sup>, transistores impressos<sup>23</sup>, baterias recarregáveis<sup>24,25</sup>, diodos schottky<sup>26,27</sup>, supercapacitores<sup>28–47</sup>, blindagem eletromagnética<sup>48,49</sup>, células solares<sup>50–53</sup>, etc.

Dentre os polímeros condutores o poliacetileno é o que possui a maior condutividade elétrica alcançada, sendo esta muito próxima a do cobre ( $\sigma = 10^5$  S/cm). No entanto, pelo fato deste possuir pouca estabilidade química e dificuldade de processamento, outros polímeros condutores, como polifenilenos, politiofenos, polianilinas e polipirróis, tem sido desenvolvidos no intuito de superar estas dificuldades.<sup>12,54</sup>

Dentre os PCIs, o polipirrol mostrou-se bastante promissor e vem recebendo grande atenção devido a sua alta condutividade e estabilidade química à temperatura ambiente, fácil polimerização e dopagem, e apresentando um baixo custo de produção.<sup>10</sup>

## 1.3 Polipirrol

### 1.3.1 Estrutura e principais propriedades

O polipirrol (PPy) foi obtido pela primeira vez em 1915 por Angelo Angeli, através da oxidação do pirrol pela água oxigenada, este observou a formação de um pó preto e amorfo chamado de “pyrrole black”.<sup>55</sup> Mais tarde, em 1968, foi sintetizado eletroquimicamente pelo físico francês Dall’olio numa solução de ácido sulfúrico.<sup>55</sup> No entanto, foi apenas com o trabalho do americano A. F. Diaz em 1979, que os filmes de PPy crescidos eletroquimicamente receberam grande atenção, devido à melhores valores de condutividades, aderência ao substrato e estabilidade.<sup>56</sup> A primeira vez em foi obtido o PPy via de síntese química, foi pelo químico italiano Gran Piero Gardini em 1973.<sup>55</sup> O PPy é conhecido pela sua insolubilidade e infusibilidade, devido a suas fortes interações inter, intramoleculares e ligações cruzadas, o que tem limitado as suas aplicações.<sup>55,57</sup>

Com relação à síntese observa-se que existem duas maneiras principais de se obter o PPy: Polimerização via química e a eletroquímica. A primeira permite a produção grande quantidade, com uma maior facilidade na preparação de blendas, melhor processabilidade com um baixo custo.<sup>58</sup> A segunda permite a polimerização *in situ*<sup>59</sup> e maior condutividade elétrica, porém é limitada pela área do eletrodo.<sup>60</sup> Apesar do produto final ser o mesmo em ambas sínteses e os mecanismos de polimerização bem semelhantes, as características de morfologia, condutividade elétrica, estabilidade são diferentes e dependem da rota de síntese.<sup>10</sup>

Devido a necessidade de melhorar as propriedades de condutividade, morfologia, solubilidade e processamento do PPy, outras metodologias de síntese estão sendo desenvolvidas.<sup>10</sup> Uma rota estabelecida e que tem sido trabalhada é a síntese na presença de surfactantes, esta permite um controle maior na morfologia e tamanho das partículas, e vem sendo bastante utilizada na confecção de biosensores.<sup>61</sup>

Nos últimos anos houve o crescimento de pesquisas voltadas para rotas alternativas de síntese, mais eficientes, com menor custo e de forte perspectiva ecológica (possibilidade de poupar uso de reagentes que podem ser prejudiciais a natureza e ao ser humano). Um exemplo dessas novas metodologias é a síntese é assistida por micro-ondas.<sup>62</sup>

Atualmente, o polipirrol apresenta alto potencial tecnológico para aplicações em dispositivos eletrônicos, eletrodos de baterias recarregáveis, eletrólitos sólidos para capacitores, blindagem eletromagnética, sensores, dispositivos eletrocromáticos, membranas, etc<sup>10</sup>

### 1.3.2 Modelo de bandas aplicado aos PCIs

Em linhas gerais, os elétrons são responsáveis pela condutividade elétrica do material. O elétron na banda de condução (BC), de mais alta energia, pode se mover livremente através da rede cristalina do material em relação que a banda de valência (BV), de energia mais baixa. Neste caso para que haja condução de eletricidade, basta que seja fornecida energia suficiente para promover o elétron da BV para a BC.<sup>13</sup>

A diferença de energia entre os dois estados, BV e BC, é chamada de banda proibida ou “band gap”. Dependendo de como o *band gap* que os materiais apresentem, eles podem ser divididos em três categorias, como mostrado na figura 3: Isolantes, semicondutores e condutores.<sup>63</sup>

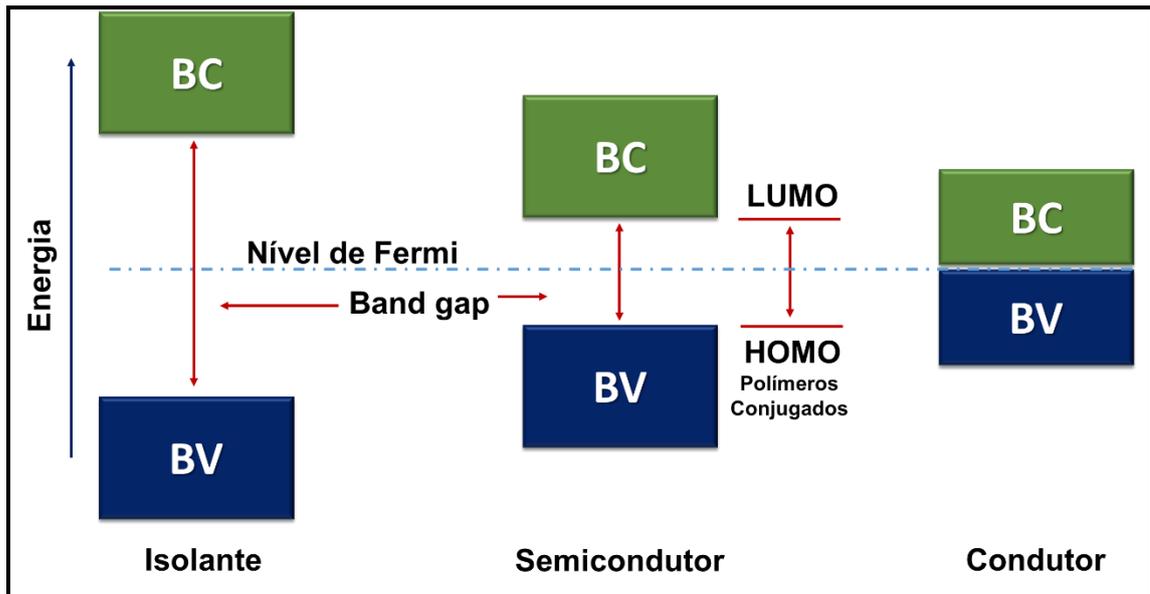


Figura 3. Estruturas de banda para materiais isolante, semicondutores e condutores. Adaptada de <sup>13</sup>

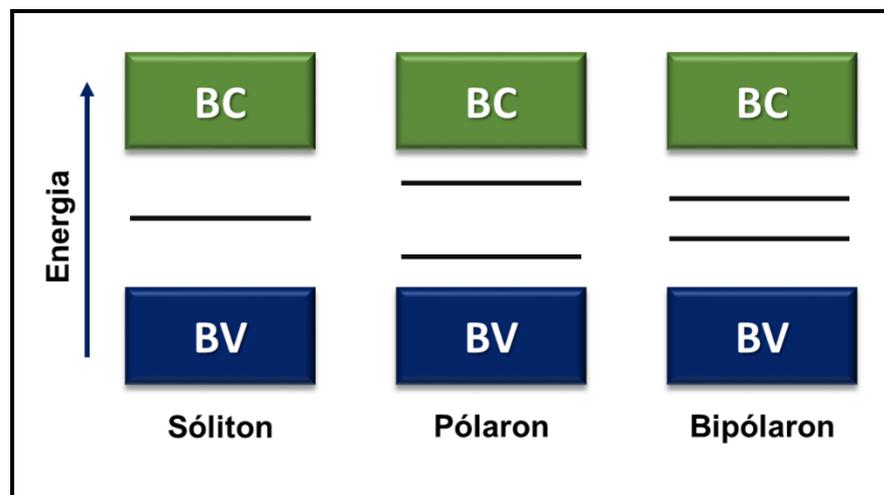
Para os metais (condutores), o nível de Fermi (energia de referência da probabilidade de ocupação dos estados eletrônicos) é parcialmente preenchido pela BV. Desta forma, os elétrons são promovidos a banda de condução mais facilmente. Para esses materiais temos como exemplos ouro, cobre, alumínio e ferro.<sup>63</sup>

No caso dos materiais isolantes como borrachas, madeira, baquelite e polímeros saturados, a energia necessária na promoção de um elétron entre a BV e BC é alta. Logo, a probabilidade de ocorrer passagem de corrente é muito baixa. No entanto, existem materiais, tais como do GaAs, ZnO e polímeros conjugados, que possuem uma largura de banda proibida e condutividade moderadas. Estes materiais possuem uma condutividade intermediária entre materiais condutores e isolantes, sendo chamados de semicondutores. <sup>13</sup>

De maneira análoga ao que é utilizado para os semicondutores inorgânicos, a sobreposição dos orbitais moleculares preenchidos de mais alta energia (**HOMO** – Acrônimo do inglês – **Highest Occupied Molecular Orbital**) dos polímeros condutores é chamado de banda de valência. Da mesma forma, o orbital molecular não preenchido de menor energia (**LUMO** – Acrônimo do inglês – **Lowest Unoccupied Molecular Orbital**) é denominado banda de condução. E a diferença de energia entre HOMO-LUMO é chamada de *band gap*.<sup>10</sup>

O *band gap* para polímeros isolantes é maior que 10 eV, o que restringe a promoção dos elétrons da BV para BC.<sup>13</sup> No caso dos polímeros condutores a energia do HOMO é aumentada ao mesmo tempo que a do LUMO é diminuída devido a deslocalização dos elétrons ao longo da cadeia. O *band gap* HOMO-LUMO para um polímero conjugado neutro (desdopado) é situado entre 3-6 eV, e se comparados aos materiais isolantes, é muito similar (entre  $10^{-7}$  e  $10^{-11}$  S/cm).<sup>13,63</sup>

Para que o polímero torne-se condutor é necessário que ocorra um processo de dopagem. Durante este processo, o aparecimento de cargas localizadas na cadeia é energeticamente favorecido, o que resulta em distorções ao longo da cadeia polimérica.<sup>64</sup> Quando há a relaxação na estrutura aromática, são criadas diferenças de energia entre a cadeia do estado fundamental e no seu estado dopado, o que proporciona o aparecimento novas bandas eletrônicas intermediárias dentro do *band gap* denominados pólarons, bipólarons e sólitons (figura 4).<sup>10,65,66</sup>



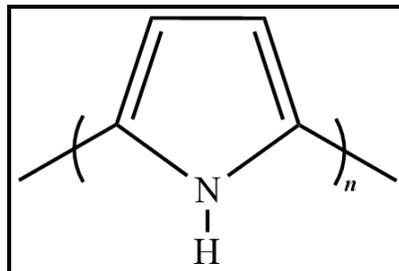
**Figura 4.** Representação da estrutura de bandas do sólton, pólon e bipólon.

O pólaron é formado quando um elétron é removido da cadeia polimérica, esta por sua vez distorce a estrutura, ocasionando a formação de um cátion radical de spin  $\frac{1}{2}$ . Ao prosseguir na retirada do segundo elétron do pólaron, ocorre a formação de um bipolaron.<sup>13</sup> Em termos energéticos, a formação do bipolaron é favorecida em relação a dois pólarons próximos. Um bipolaron é por definição um dicátion de spin zero, sendo associado a uma forte distorção na cadeia polimérica.<sup>13,64</sup>

A formação dos sólitons só acontece em moléculas que possuam degenerescência (mesma energia), por exemplo o trans-PA, entre as estruturas no estado fundamental (benzenoide) e excitado (quinoide).<sup>64</sup> Para que os pólarons e bipolarons sejam formados, é necessário que os polímeros condutores possuam estado fundamental não-degenerado, a exemplo do PPy, PANI e PPP.<sup>9</sup> Esta condição ocorre pelo fato das estruturas aromáticas (estado fundamental) e as quinônicas (estado excitado) não possuírem a mesma energia, devido a geometrias moleculares diferentes.<sup>64</sup>

### 1.3.3 Dopagem do polipirrol

A estrutura hetero-aromática e de ligações  $\pi$  conjugadas do polipirrol (figura 5) favorece, respectivamente, uma boa estabilidade química e condutividade elétrica.<sup>10</sup> No entanto, o sistema conjugado  $\pi$  na estrutura não é suficiente para que haja uma boa condutividade elétrica. É necessário que haja também a formação de cargas parciais na cadeia do PPy, o qual podem ser obtidas através processos químicos e eletroquímicos, sendo estes referidos como *dopagem*.<sup>13</sup>



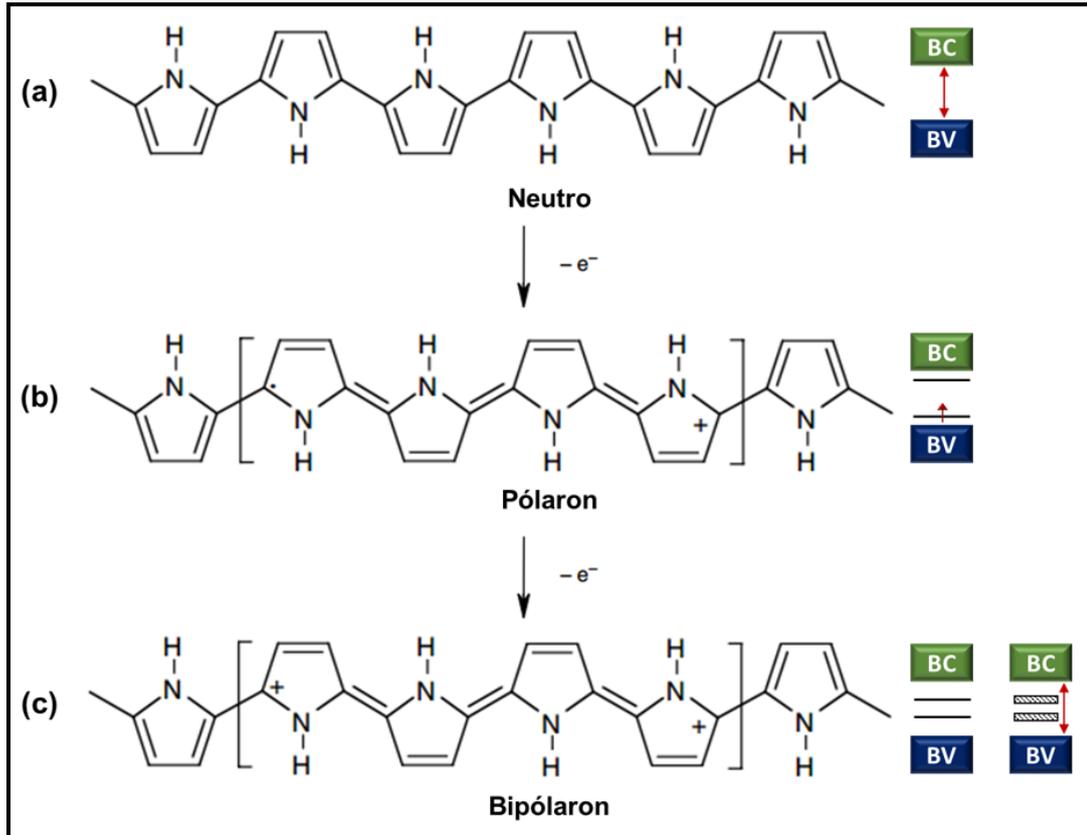
**Figura 5.** Estrutura hetero-aromática do polipirrol adaptada de <sup>9</sup>

Desta forma, a condutividade elétrica do PPy pode ser modificada de acordo com o nível de *dopagem*, desde um material isolante, quando no estado neutro, até um comportamento de bom condutor elétrico, no estado dopado.<sup>9,13</sup> Na figura 6 é possível observar a correlação entre as estruturas química e de bandas do PPy.

O PPy no estado neutro possui estrutura benzenóide (figura 6a) categorizada como isolante, apresentando um band gap de 3,16 eV<sup>59</sup>, sendo este um valor muito alto para que os elétrons sejam promovidos da BV para BC a temperatura ambiente. Ao passo que são retirados elétrons da cadeia polimérica neutra do PPy, ocorre uma deformação local da estrutura e há o surgimento de estruturas quinoidais energeticamente favorecidas.<sup>10,64,65</sup>

A combinação entre a estrutura quinoidal e a carga positiva de spin  $\frac{1}{2}$  dá origem ao pólaron<sup>64</sup> (figura 6b), que por sua vez induz a formação de dois estados intermediários entre a BV e BC do *band gap*, no qual o elétron desemparelhado ocupa o estado de menor energia.<sup>63,64</sup>

Ao prosseguir a oxidação da cadeia polimérica do PPy próximo a região do pólaron, é mais provável em termos energéticos, a formação do bipólaron (figura 6c) do que um novo pólaron.<sup>10,64</sup> Isto ocorre devido a estrutura quinoidal possuir menor energia de ionização e maior afinidade eletrônica em relação a aromática, em termos práticos a estrutura quinoidal possui mais “afinidade com cargas” em relação a estrutura aromática.<sup>13,64,66</sup>



**Figura 6.** Estruturas e diagramas eletrônicos de energia para (a) PPy neutro, (b) Pólaron, (c) Bipólaron. Adaptada de <sup>59</sup>

#### 1.3.4 Fatores que Influenciam nas propriedades de condutividade elétrica do PPy

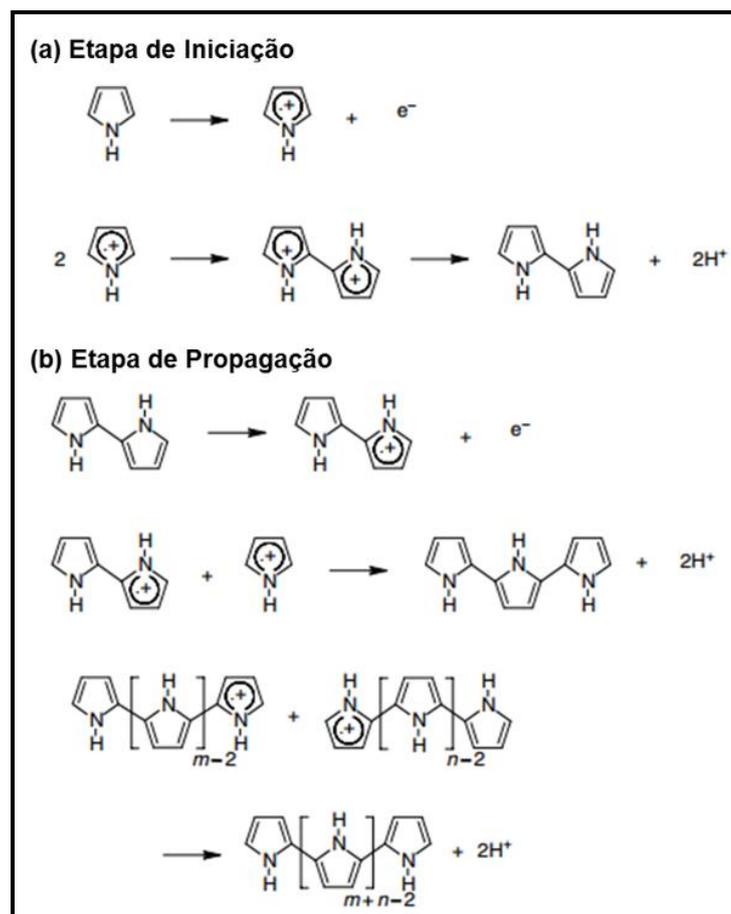
O nível de dopagem do PPy (e outros PCIs) influencia diretamente em sua condutividade elétrica. Para amostras de PPy dopadas, já foi possível se obter valores de condutividade elétrica da ordem de  $10^3$  S/cm, vale ressaltar que este valor é bem próximo a condutividade elétrica de metais como cobre e ouro ( $10^5$  S/cm).<sup>67</sup>

A condutividade elétrica dos PCIs é uma propriedade bastante influenciada principalmente por três fatores: Temperatura de síntese, o iniciador e o tipo de dopante.<sup>63,68</sup> A temperatura atua diretamente no crescimento das partículas poliméricas, isto acontece devido ao comportamento termodinâmico das partículas em solução.<sup>9,63</sup> A concentração de iniciador pode promover variações no tamanho da cadeia, e o dopante fornece os contra-íons para estabilizar as cargas geradas na cadeia polimérica.<sup>10,13,68</sup>

### 1.3.4.1 Síntese química convencional

O PPy pode ser preparado por via química ou eletroquímica pela oxidação do monômero pirrol.<sup>69-71</sup> O processo químico de polimerização é simples e não necessita de instrumentos específicos para tal. Além disso, quantidades maiores de PPy podem ser obtidas, com relação a rota eletroquímica, tanto em sínteses hidrotermais como solvotermais.<sup>10</sup>

O mecanismo de polimerização mais aceito do PPy é o acoplamento entre dois cátions radicais (figura 7), este pode ser dividido em duas etapas: a iniciação e a propagação.<sup>68</sup> Durante a iniciação, o bpirrol é formado via acoplamento de dois cátions radicais de pirrol com desprotonação (figura 7a). A etapa de propagação, os bpirróis gerados na etapa anterior tornam-se radicais originando inicialmente oligômeros e por fim o PPy (figura 7b).<sup>10</sup>

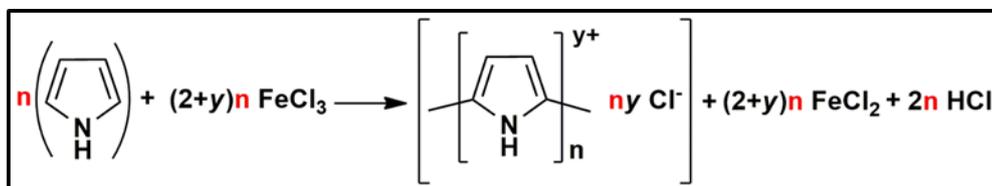


**Figura 7.** Mecanismo de polimerização do pirrol via acoplamento de dois íons radicais. Adaptada de

Dentre os sais inorgânicos utilizados ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ , etc) como agentes oxidantes no método químico de oxidação do PPy, o mais comumente encontrado na literatura é o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ).<sup>67,72</sup> Além disso, em alguns casos onde se deseja obter melhores propriedades de condutividade elétrica, este sal apresenta-se também como o melhor oxidante para síntese do PPy em meio aquoso.<sup>67,68</sup>

Na polimerização química convencional, além do  $\text{FeCl}_3$  (agente oxidante) ser o iniciador da reação, também atua como dopante (íons  $\text{Cl}^-$ ), melhorando a condutividade elétrica do PPy até certo limite de concentração.<sup>13,73</sup> Se num caso hipotético houver um excesso de oxidante, há uma grande possibilidade de ocorrer a formação de cadeias menores de polímero, devido a formação e interrupção de muitos segmentos da cadeia.<sup>13,67</sup> Caso a quantidade de oxidante seja relativamente baixa, há um crescimento da cadeia polimérica, pois não há interrupções para formação de outras cadeias.<sup>13,68</sup> Dessa maneira é possível verificar que a relação razão molar Oxidante/monômero influencia diretamente no crescimento da cadeia polimérica.

De forma geral, a síntese do PPy é realizada com a razão  $\text{Fe}^{3+}/\text{Py}$ , esta varia de 1 a 2, dependendo da propriedade desejada ao final da síntese.<sup>10,13,63</sup> No entanto, estudos apontam que a razão de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Py} = 2,33$  apresenta maior condutividade elétrica, devido ao aumento da concentração de  $\text{Cl}^-$  na estabilização da carga no segmento polimérico do PPy.<sup>68,73,74</sup> A figura 8 apresenta a proporção estequiométrica da oxidação do pirrol com  $\text{FeCl}_3$ , no qual o PPy é dopado com ânions  $\text{Cl}^-$ .



**Figura 8.** Polimerização química do PPy, onde  $y$  é o grau de oxidação do polímero. Adaptada de <sup>73</sup>

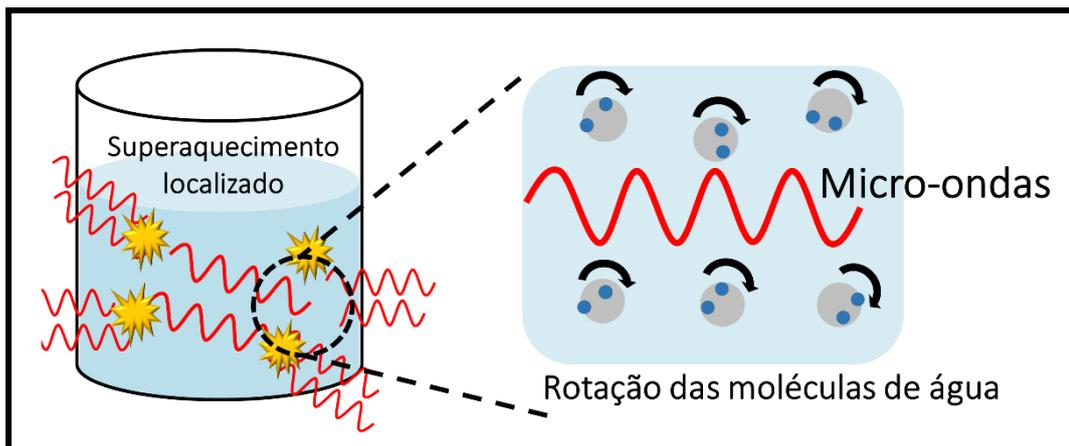
Outro fator importante no crescimento das cadeias poliméricas, é a temperatura de síntese. É comum encontrar na literatura sínteses a temperatura ambiente, devido a vantagem de processamento.<sup>10,63,67,75</sup> No entanto, para garantir um crescimento maior da cadeia polimérica, temperaturas em torno de 0°C são mais utilizadas.<sup>76,77</sup>

Embora método químico convencional apresente-se como uma maneira mais simplificada de síntese de PPy, existem alguns problemas quanto a manutenção da temperatura constante e a distribuição uniforme de calor durante o crescimento da cadeia polimérica.<sup>62</sup> Diante desta dificuldade, a técnica de síntese assistida por micro-ondas apresenta-se como uma alternativa sintética bastante interessante, pois pode possibilitar um controle maior no aquecimento, bem como a capacidade de catalisar reações.<sup>78</sup>

#### 1.3.4.2 *Síntese assistida por micro-ondas.*

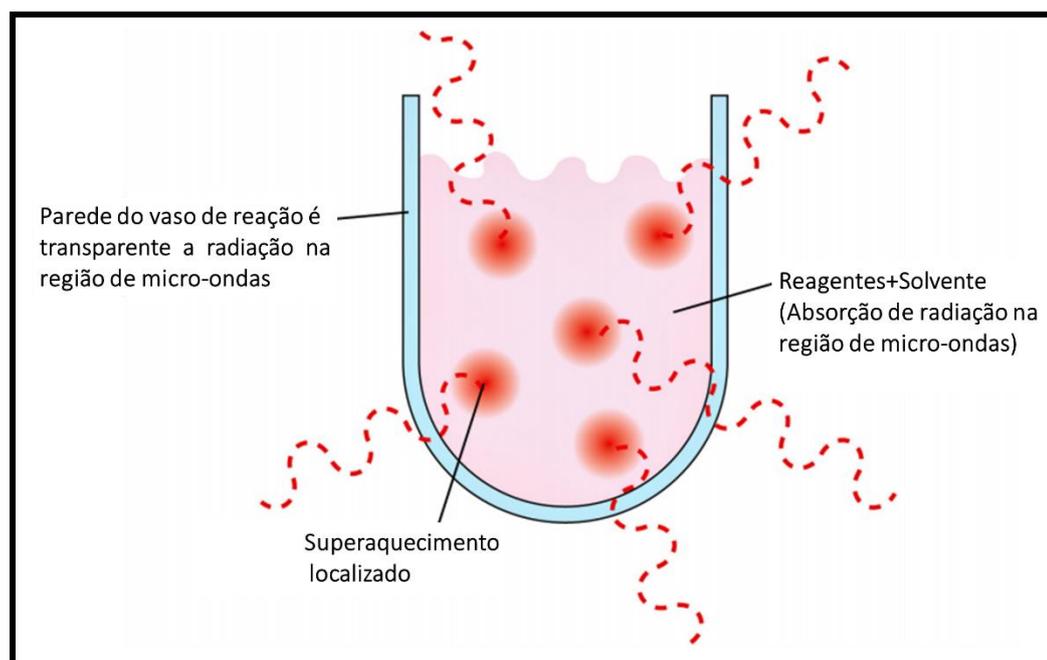
Nos últimos anos, a utilização de micro-ondas em reações químicas vem se tornando cada vez mais popular na comunidade científica, principalmente na química orgânica.<sup>79</sup> O estudos foram iniciados a partir dos trabalhos de Percy L. Spencer, ao descobrir acidentalmente que as micro-ondas poderiam ser utilizados na preparação de alimentos. Ele constatou isso ao perceber enquanto trabalhava em seus experimentos, o chocolate que havia em seu bolso havia derretido. Anos mais tarde, foram fabricados os primeiros fornos de micro-ondas domésticos.<sup>80</sup>

A característica marcante da síntese por micro-ondas é a sua alta capacidade gerar rápido aquecimento ao interagir com os dipolos das moléculas.<sup>62,78</sup> Em um sistema hidrotermal, por exemplo, a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes das moléculas de água e partículas dispersas.<sup>81</sup> Esta interação, faz com que as moléculas orientem-se na mesma direção do campo elétrico, promovendo assim, o aquecimento do meio através de fricção molecular e perda dielétrica.<sup>62,82</sup> A figura 9 demonstra a interação do dipolo da molécula de água com a radiação de micro-ondas.<sup>83</sup>



**Figura 9.** Interação da radiação micro-ondas com o dipolo da água. Adaptada de <sup>83</sup>

Quando o aquecimento é realizado pela rota convencional, as condições de refluxo são geralmente controladas pelo ponto de ebulição do solvente.<sup>82</sup> No entanto, para o aquecimento assistido via micro-ondas, o ponto de ebulição do solvente é menos significativo no controle da temperatura da reação. Uma vez que durante o aquecimento, podem ocorrer “mecanismos invertidos de transferência de calor” pelos núcleos de ebulição (figura 10) formados na superfície do líquido.<sup>84</sup> Este efeito tem sido utilizado para explicar os melhores rendimentos obtidos ao final da síntese.



**Figura 10.** representação esquemática do aquecimento por micro-ondas <sup>84</sup>

Outro fator importante que deve ser levado em consideração ao irradiar um solvente com micro-ondas, é na sua constante dielétrica.<sup>78,82</sup> Em linhas gerais, a constante dielétrica está relacionada com a capacidade da substância converter energia eletromagnética em aquecimento numa determinada frequência e temperatura, sendo estimada através do Fator de perda ( $\tan \delta$ )<sup>82</sup>, conforme a equação 1:

**Equação 1.** Fator de perda

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

A perda dielétrica ( $\epsilon''$ ) é um indicativo do quanto eficiente a radiação eletromagnética é convertida em aquecimento, já a constante dielétrica ( $\epsilon'$ ), descreve o quanto as moléculas podem ser orientadas por um campo eletromagnético. Para que o aquecimento do meio seja eficiente e rápido, o fator de perda ( $\tan \delta$ ) deve possuir valores altos. A tabela 1 traz os fatores de perda em solventes orgânicos comuns, que podem ser classificados como alto ( $\tan \delta > 0.5$ ), médio ( $\tan \delta 0.1-0,5$ ) e baixo ( $\tan \delta < 0,1$ ).<sup>78</sup>

**Tabela 1.** Fatores de perda ( $\tan \delta$ ) de diferentes solventes, em 2,45GHz e 20°C. Adaptada de <sup>78</sup>

<b>Solvente</b>	<b><math>\tan \delta</math></b>	<b>Solvente</b>	<b><math>\tan \delta</math></b>
<b>Etilenoglicol</b>	1,350	<b>1,2-dicloroetano</b>	0,127
<b>Etanol</b>	0,941	<b>Água</b>	0,123
<b>DMSO</b>	0,825	<b>Clorofórmio</b>	0,091
<b>Metanol</b>	0,659	<b>Acetonitrila</b>	0,062
<b>1,2-diclorobenzeno</b>	0,280	<b>Tetraidrofurano</b>	0,047
<b>NMP</b>	0,275	<b>Diclorometano</b>	0,042
<b>Ácido acético</b>	0,174	<b>Tolueno</b>	0,040
<b>DMF</b>	0,161	<b>Hexano</b>	0,020

A polimerização assistida por micro-ondas vem recebendo bastante atenção devido a sua capacidade de aumentar o rendimento das reações, controle e uniformidade nos resultados.<sup>62,79</sup> As reações de polimerização radicalares, por exemplo, que dependem da formação de radicais livres de unidades monoméricas, podem ter seu rendimento aumentado em até 275%, dependendo dos parâmetros utilizados no equipamento.<sup>79</sup>

A síntese de polipirrol (e outros PCIs) envolve mecanismos radicalares<sup>10</sup> que podem ser beneficiados pela utilização de micro-ondas durante a sua formação. Além das vantagens já conhecidas (alto rendimento, controle de temperatura, uniformidade nos resultados), há também a possibilidade de controlar o tamanho das cadeias poliméricas de forma mais eficiente sem necessariamente utilizar surfactantes.<sup>62</sup>

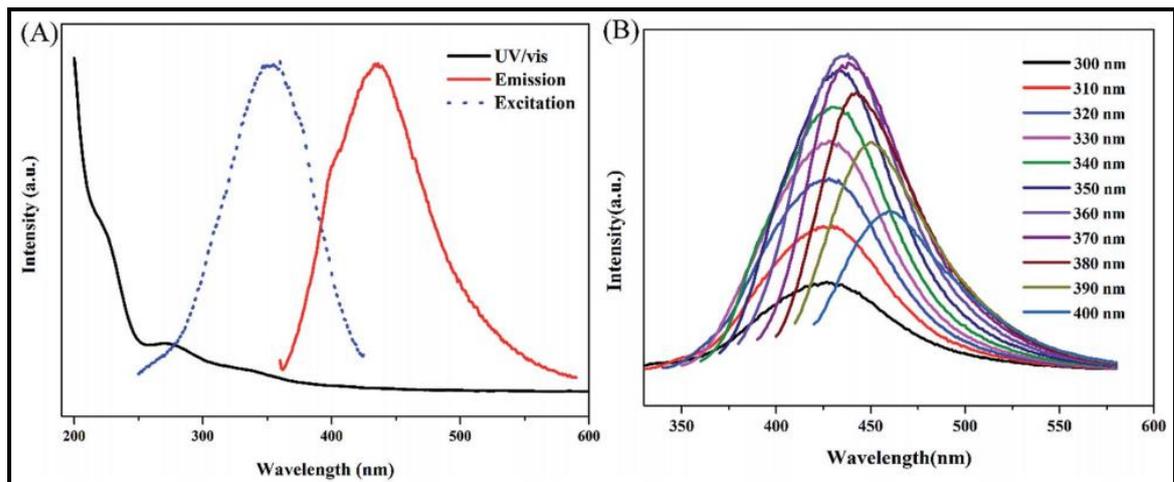
### 1.3.5 Luminescência de polímeros condutores

Além das propriedades elétricas, os polímeros condutores intrínsecos possuem um grande potencial em aplicações óticas.<sup>85,86</sup> Isto ocorre devido ao sistema conjugado  $\pi$ .<sup>10</sup> Esta característica vem sendo investigada nos últimos anos, e mostrando alto potencial de uso na área de sensores óticos e imageamento por fluorescência.<sup>86</sup>

A grande dificuldade da utilização destes sistemas em aplicações óticas, é sua baixa solubilidade em meio aquoso e orgânico.<sup>55,57</sup> No grupo dos PCIs, o polipirrol se destaca pela possibilidade de melhoramento da solubilidade e processamento.<sup>10</sup> Entre as alternativas utilizadas, destacam-se a substituição do monômero pirrol (no carbono e no nitrogênio) e o emprego de surfactantes como estabilizantes eletrostáticos.<sup>86</sup>

Dong et al 2016<sup>85</sup> sintetizaram nanopartículas de polipirrol luminescentes em meio aquoso, utilizando o ácido 3-clorobenzóico como agente dopante e estabilizante. Neste trabalho a fotoluminescência das nanopartículas é explicada de maneira análoga aos pontos quânticos de carbono por possuir estrutura conjugada semelhante, efeitos de superfície e dependência do tamanho.<sup>85</sup>

A figura 11 mostra os espectros de absorção e emissão das nanoesferas de polipirrol em meio aquoso e a dependência da emissão em função dos comprimentos de onda de excitação.<sup>85</sup> É possível perceber que há uma dependência do comprimento de onda de emissão em função da excitação, algo que é característico aos pontos quânticos de carbono.<sup>87</sup>



**Figura 11.** Espectros de absorção no UV-vis, excitação e emissão das nanoesferas de polipirrol em meio aquoso. (B) Emissão em função dos comprimentos de onda de excitação das nanoesferas de polipirrol. Adaptada de <sup>85</sup>

No entanto, para garantir uma fluorescência estável, foram utilizados agentes poliméricos controle de tamanho e estabilização das partículas <sup>85</sup>, o que pode interferir na pureza do sinal obtido.<sup>88</sup> A explicação das propriedades de luminescência das nanopartículas de polipirrol ainda está em discussão, e os trabalhos recentes demonstram pouco consenso quanto a explicação dos efeitos de luminescência.<sup>85,86</sup> Um dos resultados do presente trabalho, foi a obtenção de partículas luminescentes estáveis de polipirrol por uma rota alternativa de etapa única, sem a necessidade de adição agentes estabilizantes durante a síntese.

## 1.4 Politetraidrofurano

O politetraidrofurano (PTHF), também conhecido como politetrametileno éter glicol (PTMEG), consiste em unidades repetidas de  $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$  que podem ser obtidas através de sua polimerização por abertura de anel do tetrahidrofurano (THF), como mostrado na figura 12. O PTHF pode ser encontrado comercialmente com pesos moleculares variando de 1000 a 2000 g/mol, e são utilizados na produção de poliuretanas e poliésteres devido a suas excelentes propriedades elastoméricas.<sup>89</sup>

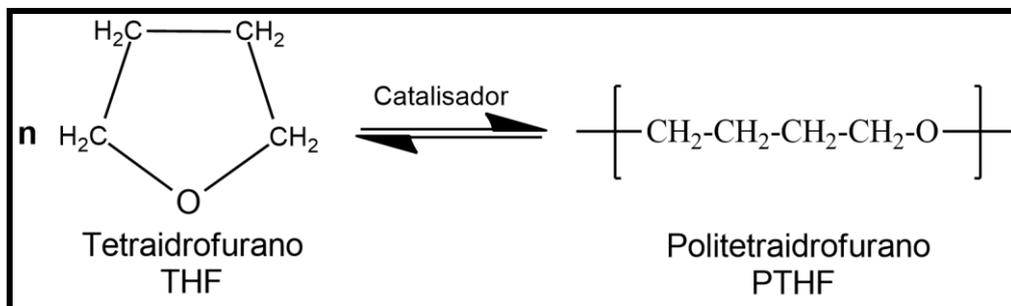
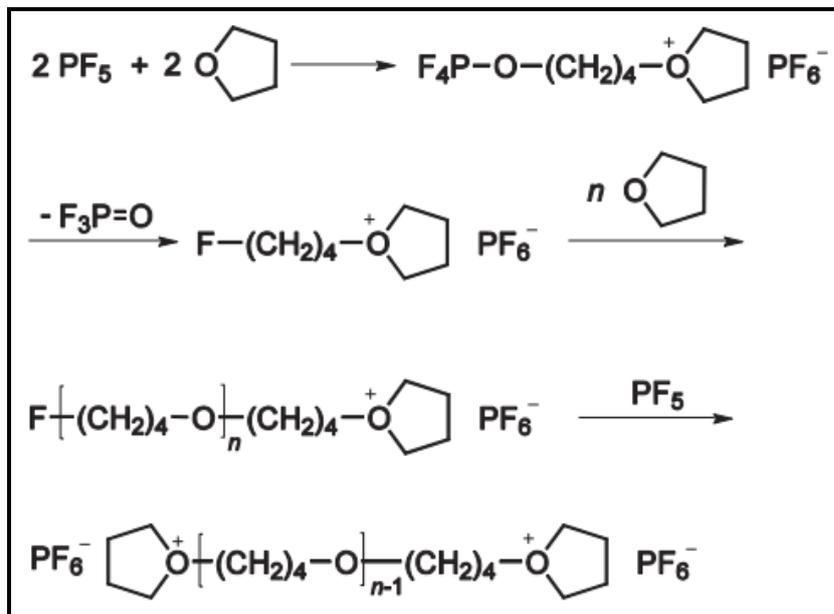


Figura 12. Reação genérica de formação do PTHF.

Um dos primeiros trabalhos sobre a polimerização do THF foi publicado no final da década de 30 por Meerwein et al.<sup>90</sup> No entanto, foi apenas a segunda guerra mundial, que foram publicados artigos de revisão com estudos mais aprofundados.<sup>89,90</sup> Para que o PTHF tenha excelentes propriedades elastoméricas, é necessário que este tenha altas massa moleculares ( $M_n = 2000-3000$  g/mol). O que por sua vez, é inviável comercialmente devido ao alto custo na produção. Por esta razão, desde os anos 60, apenas são comercializados PTHF com peso molecular 200-2000 g/mol.<sup>89,91</sup>

O PTHF pode ser sintetizado via polimerização abertura do anel controlada CROP (acrônimo do inglês “*Controlled Ring Opening Polymerization*”) do THF, a partir da utilização de iniciadores comuns como ácidos fortes protonados ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) ou ácidos de Lewis ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) (figura 13).<sup>90,92,93</sup>

A polimerização acontece em caráter livre, e portanto, a etapa de terminação pode ser apenas obtida pela adição de água e aminas. Esta é necessária na obtenção de polímeros estáveis<sup>89</sup>, caso contrário, pode ocorrer a despolimerização durante o processo de secagem. Embora a CROP seja altamente eficiente e conveniente na produção em larga escala de homopolímeros, esta não permite o controle no ajuste dos pesos moleculares, o que pode levar a uma alta polidispersidade.<sup>90,92</sup>



**Figura 13.** Mecanismo de iniciação CROP do THF pelo  $\text{PF}_5$ . Crescimento e finalização da mesma cadeia.<sup>93</sup>

O PTHF é um polímero semicristalino insolúvel em muitos solventes orgânicos como clorofórmio e acetato de etila, e solventes apolares como benzeno e tolueno. Sua aparência muda de acordo com o peso molecular: em baixos pesos moleculares é viscoso a temperatura ambiente, e com o aumento da massa molecular sua textura muda de ceras à materiais mais duros.<sup>89</sup> Da mesma forma as temperaturas de transição vítrea e fusão ( $T_V$  e  $T_F$ ) mudam, para baixos pesos moleculares ( $M_n=250\text{g/mol}$ ), o polímero possui  $T_F$  de  $-15^\circ\text{C}$  e  $T_V$  de  $-98^\circ\text{C}$ , e para o peso molecular de  $2000\text{g/mol}$  o exibe  $T_F$  de  $33^\circ\text{C}$  e  $T_V$  de  $-84^\circ\text{C}$ .<sup>94</sup> Outra propriedade importante é que o PTHF é higroscópico, sendo este estocado sob atmosfera de nitrogênio.<sup>95</sup>

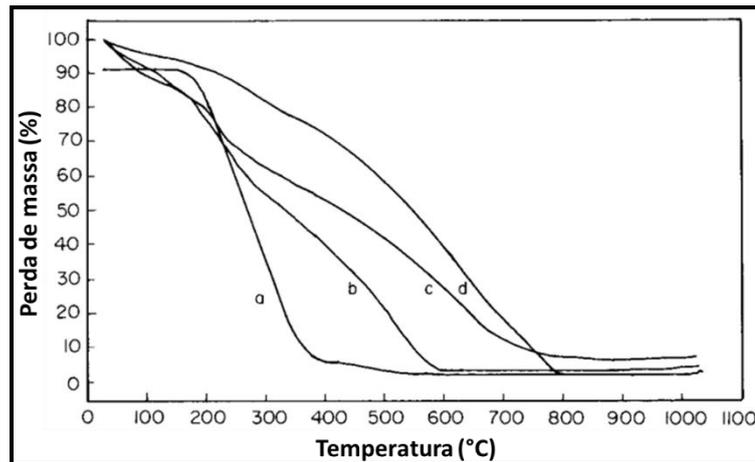
Uma das aplicações do PTHF é seu uso como componente elastomérico em poliuretanas e poliésteres. As poliuretanas com segmentos de PTHF apresentam excelentes propriedades de estabilidade hidrolítica e elastomérica, alta resistência a abrasão, e alta permeabilidade ao vapor de água, o qual é muito interessante para indústria têxtil. Outra aplicação do PTHF devido as suas propriedades elastoméricas é o seu uso em compósitos como melhorador das propriedades mecânicas dos polímeros condutores.

#### 1.4.1 Compósitos de PPy e PTHF

Como foi observado na seção anterior, o polipirrol apresenta propriedades elétricas bastante interessantes e várias aplicações tecnológicas como baterias carregáveis, telas eletrocromáticas<sup>10</sup>, janelas inteligentes<sup>10</sup>, diodos schottky<sup>26,27</sup>, sensores<sup>18,21,22</sup>, transistores de campo<sup>23</sup> etc. Embora este apresente-se como um material versátil, o polipirrol apresenta uma forte característica que é comum ao grupo dos polímeros condutores, a grande dificuldade nas propriedades mecânicas, o qual consiste como maior obstáculo em seu processamento<sup>96</sup>.

A utilização de copolímeros em bloco e enxertados, apresentam-se como uma alternativa eficiente para compensar as propriedades mecânicas deficientes dos polímeros condutores.<sup>96</sup> Existem vários métodos de se obter um compósito baseado no polipirrol. Um dos mais comuns é a utilização de um polímero isolante, com boas propriedades mecânicas, a exemplo do PTHF <sup>97</sup>, junto ao pirrol (precursor do polipirrol) e dissolvidos a nível molecular em um solvente compatível, para se obter compósitos mais uniformes<sup>98</sup>.

Kizylar et al 1999 utilizaram o método eletroquímico para sintetizar um compósito de PTHF/PPy. Eles observaram que o compósito obtido, quando comparado aos componentes separados, apresentou um ganho em suas propriedades térmicas. Embora o compósito tenha apresentado temperaturas de degradação mais baixas que o PTHF, este apresentou perdas de massa mais graduais, como mostrado na figura 14.



**Figura 14.** Termograma do (a) PTHF (b) PPy/PTHF (dopado  $\text{BF}_4^-$ ) (c) PPy/PTHF (dopado  $\text{ClO}_4^-$ ) (d) PPy/PTHF (p-tolueno sulfonato). Adaptada de Kizilar 1999.<sup>99</sup>

A utilização do PTHF como elastômero nos compósitos de PPy/PTHF apresenta-se como uma alternativa interessante e viável do ponto de vista sintético. No entanto, a maioria das sínteses empregadas utiliza a rota eletroquímica, e embora o produtos possuam várias aplicações, sua produção é limitada pela área do eletrodo, não sendo possível obter grande quantidade do produto<sup>60</sup>. O presente trabalho apresenta uma rota química alternativa que poderá superar estas dificuldades de produção em larga escala.

## 1.5 Óxidos de ferro

O elemento químico ferro é o mais abundante na crosta terrestre.<sup>100</sup> Em sua forma pura é um metal denso e magnético que possui alto ponto de fusão, boa condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão linear.<sup>100,101</sup> É encontrado comumente na natureza na forma de óxidos de ferro que podem estar combinados a outros elementos químicos. Os mais comuns são a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), Goethita ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), feroxihita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ).<sup>101,102</sup>

O átomo de ferro possui 4 elétrons desemparelhados em seu orbital 3d, apresentando um forte momento magnético. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  possuem cinco elétrons desemparelhados no orbital 3d e a espécie  $\text{Fe}^{2+}$  possui quatro.<sup>100,101</sup> Ao combinar-se com o oxigênio no estado trivalente pode ser formada a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Para o estado divalente é formada a Wüstita ( $\text{FeO}$ ), ainda existe um estado intermediário que contém  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , na proporção estequiométrica de 1:2 chamada de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).<sup>101,103</sup>

Além dessas formas, existe ainda os oxihidróxidos na forma de minerais férricos baseados num arranjo octaédrico: a goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), akagaenita ( $\beta\text{-FeOOH}$ ) e a feroxihita ( $\delta\text{-FeOOH}$ ). Arranjadas em estruturas hexagonal, cúbica e cúbicas de corpo centrado respectivamente.<sup>102,103</sup> A tabela 2 traz os arranjos espaciais das estruturas de óxido e hidróxido de ferro mencionadas anteriormente.

**Tabela 2.** Minérios de óxido de ferro que são encontrados na natureza. Adaptada de <sup>101</sup>

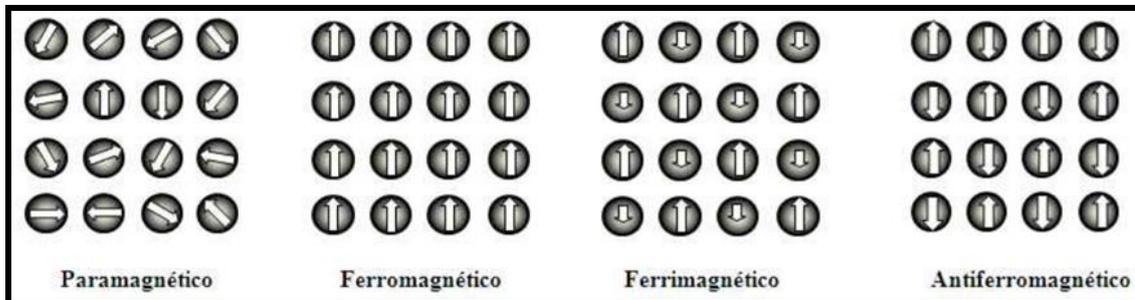
Nome	Fórmula	Simetria do Cristal
Wustita	$\text{FeO}$	Cúbico
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Cúbico
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Ortorrômbico
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cúbico
Goetita	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	Ortorrômbico
Akagaenita	$\beta\text{-FeO(OH)}$	Monoclínico
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	Ortorrômbico
Feroxihita	$\delta\text{-FeO(OH)}$	Hexagonal

### 3.6.1 Características magnéticas dos óxidos e oxihidróxidos de ferro.

Com relação as propriedades magnéticas, os materiais podem apresentar propriedades paramagnéticas, diamagnéticas e ferromagnéticas. Nos materiais paramagnéticos (Figura 15a) os momentos magnéticos atômicos não interagem entre si e na ausência de campo magnético externo estão distribuídos em direções aleatórias, resultando num momento magnético nulo.

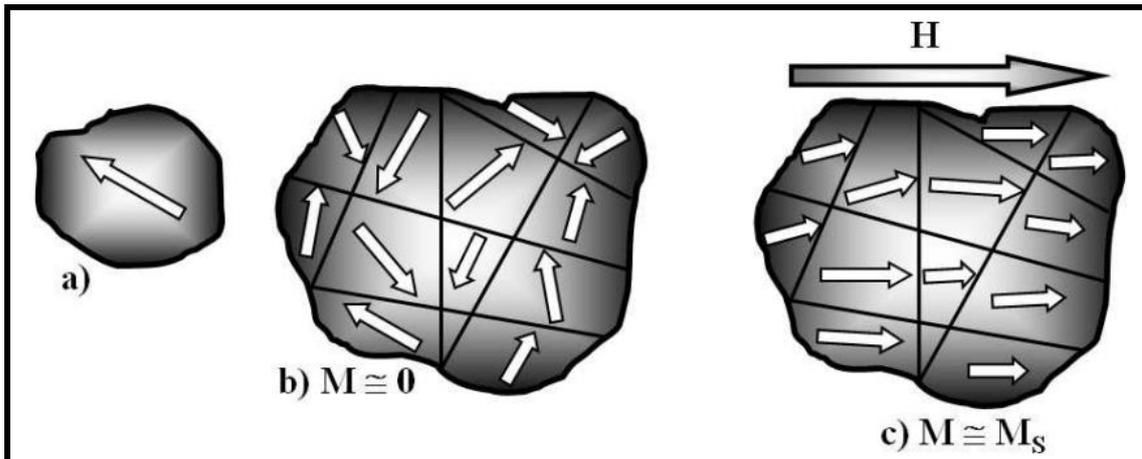
Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo ( $H$ ), a magnetização aumenta até a saturação. Se a energia de interação dos momentos magnéticos com esse campo for muito menor que a energia térmica, então a orientação dos momentos magnéticos tende a continuar aleatória e a magnetização não muda. Assim, temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a desordem dos momentos, reduzindo a magnetização.<sup>102,103</sup>

Os sistemas ferromagnéticos apresentam alinhamento paralelo dos momentos magnéticos que podem ser magnetizados permanentemente pela aplicação de um campo magnético externo (figura 15b). O sistema ferrimagnético consiste de duas subredes interpenetradas com momentos magnéticos de intensidades diferentes e antiparalelos, sua constituição possuem momentos magnéticos de sentido oposto, mas com diferentes valores, fazendo com que estes não se anulem e sempre tenha um valor de magnetização resultante (Figura 15c). Os sistemas antiferromagnéticos são semelhantes aos ferrimagnéticos, porém as duas subredes apresentam momentos magnéticos semelhantes que se alinham antiparalelamente (Figura 15c), e a resultante magnética é nula.<sup>102,103</sup>



**Figura 15.** Representação do alinhamento dos momentos magnéticos nos materiais com comportamento paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético e antiferromagnético. Adaptada de <sup>104</sup>.

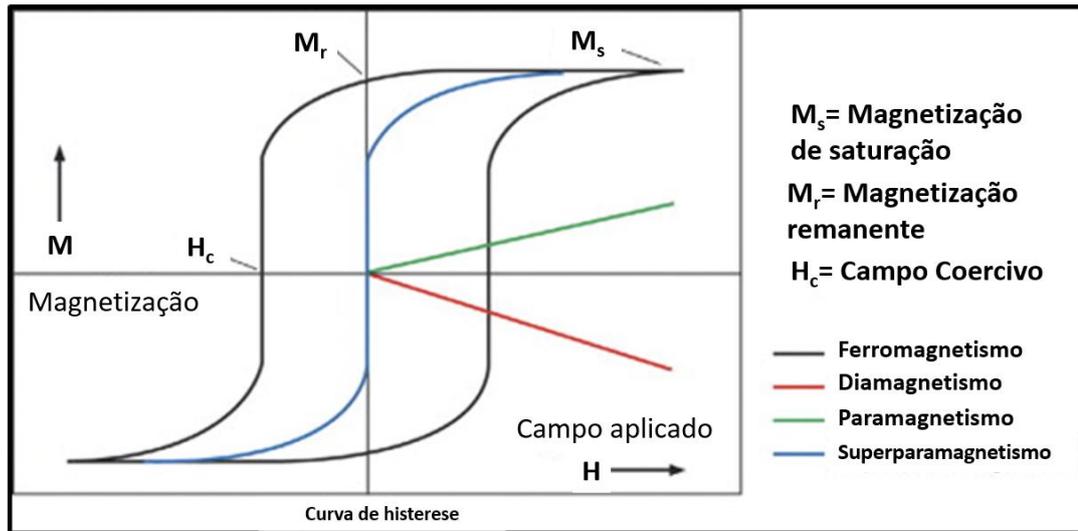
Um material pode ser formado por monodomínios ou multi-domínios. A contínua redução do tamanho de partícula pode levar à condição de monodomínio magnético (figura 16a). Um material com multi-domínios magnéticos, separados por paredes, pode apresentar uma orientação aleatória de domínios magnéticos, resultando numa magnetização nula, neste caso o material está desmagnetizado. (figura 16b). Quando o material é submetido a um campo magnético externo  $H$  seus domínios tendem a ficar alinhados com esse campo. Se alcançam a condição de alinhamento máximo, é dito que o material atingiu a magnetização de saturação,  $M_s$ , figura 16c.<sup>104,105</sup>



**Figura 16.** Representação de um material ferromagnético com multidomínios magnéticos. (a) único domínio, (b) multi-domínios na ausência de campo magnético,  $M \approx$  nula e (c) multi-domínios na presença de campo magnético. Adaptada de <sup>104</sup>

Quanto menor tamanho do cristal formado, menor será o número de domínios magnéticos. O cristal passa a ter um único domínio quando o tamanho das partículas ultrapassam valores críticos. Um cristal que possui um único domínio magnético não possui curva de histerese, sendo denominado de superparamagnético.<sup>106</sup> Isto significa que o cristal desmagnetiza completamente quando o campo é removido. As nanopartículas de óxido de ferro menores que 20 nm apresentam comportamento superparamagnético a temperatura ambiente.<sup>101</sup>

Os diferentes comportamentos dos materiais magnéticos podem ser observados através de medidas da magnetização (M) em função de um campo externo aplicado (H). Durante a realização da medida, o valor de M aumenta com o valor de H até atingir seu valor máximo, chamado de magnetização de saturação ( $M_s$ ). Quando o campo é removido, ainda existe uma magnetização não-nula chamada de magnetização remanente ( $M_r$ ). Para fazer com que a magnetização volte ao zero, um campo deve ser aplicado na direção antiparalela, sendo este chamado de campo coercitivo.<sup>104</sup> A figura 17 mostra um diagrama de curvas de histerese com comportamentos característica para um material ferromagnético.



**Figura 17.** Ciclo de histerese (magnetização em função de um campo externo aplicado) dos diferentes comportamentos magnéticos que podem ser apresentados pelos materiais. Adaptada de 105

Os cristais de óxidos de ferro formados a partir dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  podem apresentar propriedades ferromagnéticas, antiferromagnéticas e ferrimagnéticas, além de propriedades diferentes de magnetização a temperatura ambiente.<sup>101</sup> A tabela 3 mostra algumas propriedades magnéticas a temperatura ambiente dos óxidos e oxihidróxidos de ferro.

Tabela 3. Propriedades magnéticas de óxidos e oxihidróxidos a temperatura ambiente. Adaptada de 101

Mineral	Susceptibilidade inicial ( $\times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ )	Temperatura de Curie/Néel (K)	Magnetização de saturação ( $\text{Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ )	Temperatura ambiente
<b>Magnetita</b> $\text{Fe}_3\text{O}_4$	674	853	62,2	Ferrimagnético
<b>Maghemita</b> $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	632	948	63,6	Ferrimagnético
<b>Hematita</b> $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,97	948	0,28	Antiferromagnético (com pouco ferromagnetismo)
<b>Wüstita</b> $\text{FeO}$		203-211		Antiferromagnético
<b>Goetita</b> $\alpha\text{-FeOOH}$	0,5-1,5	400	0,22	Antiferromagnético
<b>Lepidocrocita</b> $\gamma\text{-FeOOH}$	0,58+- 0,02	52		Antiferromagnético

As nanopartículas de óxidos de ferro apresentam um alto potencial em aplicações nas áreas biomédicas, e estas podem ser classificadas de acordo com a sua aplicação dentro ou fora do corpo (*in vivo*, *in vitro*).<sup>107</sup> Podendo ser utilizadas em tratamentos terapêuticos como a hipertermia<sup>108</sup> e drug-targeting<sup>109</sup>, além de aplicações diagnósticas como imageamento por ressonância magnética nuclear<sup>110</sup> (RMN).<sup>111</sup> As nanopartículas de óxidos de ferro também apresentam outras potenciais aplicações, como no armazenamento de dados<sup>112</sup>, revestimentos protetores<sup>113</sup>, e na catálise.<sup>114</sup>

### 1.5.1 Compósitos de PPy-Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>

Ao longo dos anos, o interesse por compósitos de polímeros com propriedades elétricas e magnéticas vem aumentando devido ao alto potencial de aplicações nas áreas de eletrônica molecular, displays, blindagem eletromagnética, absorção de micro-ondas, baterias, etc.<sup>115</sup> Dentre os vários polímeros condutores investigados, o polipirrol tem se destacado devido as suas propriedades elétricas e óticas, além de sua fácil preparação e excelente estabilidade térmica.<sup>116</sup>

No entanto, observa-se que existe há uma grande dificuldade na preparação dos compósitos de polipirrol e óxidos de ferro. O polipirrol não pode ser moldado naturalmente e é insolúvel em solventes comuns.<sup>55,57</sup> Além disso, as partículas magnéticas naturalmente podem agregar-se devido à alta energia de superfície e sua forte interação. Desta maneira torna-se difícil preparar compósitos de polímeros magnéticos/condutores por simples mistura em solução.<sup>116</sup>

Desta maneira, para minimizar esses efeitos negativos, uma estratégia interessante seria sintetizar simultaneamente compósitos de Ppy/Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. Attia 2016 et al sintetizaram em uma única etapa, em fase aquosa, nanopartículas do compósito de PPy/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO para aplicações biomédicas. Através da utilização dos precursores cloreto férrico (FeCl<sub>3</sub>) e pirrol, juntamente ao cetoprofeno (fármaco) estabilizados por um surfactante.<sup>115</sup>

Além deste, outros trabalhos também obtiveram êxito na síntese de compósitos de polipirrol/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$  em uma única etapa<sup>117-121</sup>. No entanto, para estabilização das partículas em solução foram utilizados surfactantes, e estes em geral interferem no resultado final do compósito, pois pode interferir na pureza do produto final.<sup>88</sup>

Desta forma, para superar a necessidade da utilização de um surfactante como agente externo que deve ser adicionado durante a reação. O presente trabalho propõe uma rota de síntese alternativa em uma única etapa para compósitos de PPy/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$  no qual o próprio solvente (THF) é um precursor de um agente estabilizante de partículas em solução (PTHF).

## 1.6 Objetivos

### 1.6.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar compósitos de polipirrol-PTHF- $\text{Fe}_x\text{O}_y$  e polipirrol/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  via método solvotermal assistido por micro-ondas.

### 1.6.2 Objetivos Específicos

- Utilizar o método solvotermal assistido por micro-ondas na síntese dos compósitos de polipirrol;
- Otimizar os parâmetros de tempo e solvente utilizados na síntese assistida por micro-ondas compósitos de polipirrol;
- Avaliar o efeito dos solventes THF, água e a mistura THF:água 1:1 na estabilidade das dispersões dos compósitos de polipirrol;
- Verificar a relação entre os solventes utilizados e a formação diferentes fases cristalinas de óxidos de ferro;
- Avaliar a estabilidade térmica dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF, água e a mistura THF:água 1:1.
- Avaliar o comportamento dos comprimentos de onda de emissão dos sobrenadantes das dispersões poliméricas nos solventes utilizados na síntese.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

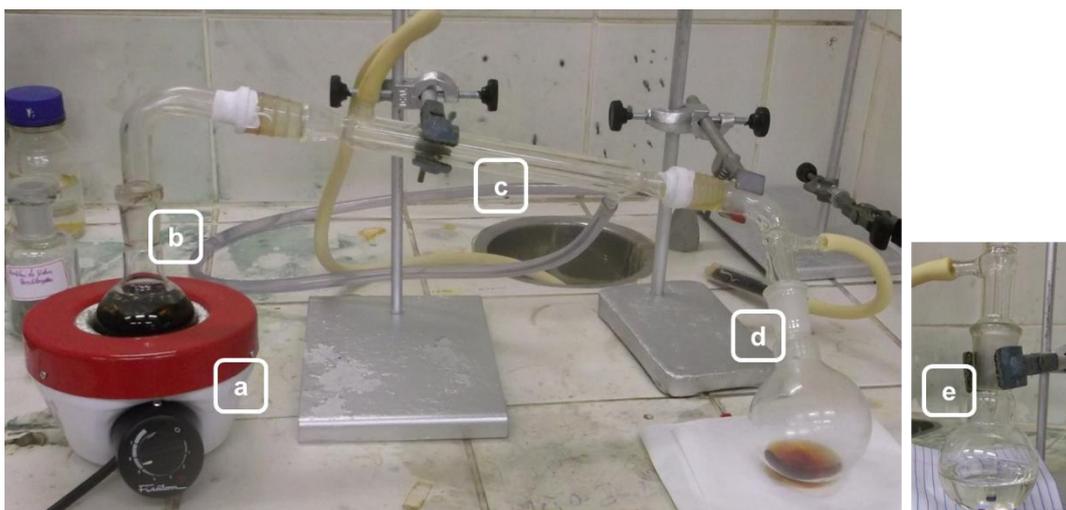
Na tabela 4 estão listados os reagentes utilizados no experimentos, bem como sua pureza e procedência.

**Tabela 4.** Especificação dos reagentes utilizados nos experimentos.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Pirrol	$C_4H_5N$	Alfa-Aesar	97
Tetraidrofurano	$C_4H_8O$	Sigma-Aldrich	98
Cloreto férrico anidro	$FeCl_3$	Acros	99
Polipirrol	$(C_4H_5N)_n$	Sigma-Aldrich	98
Etanol	$C_2H_5OH$	Dinâmica	99

### 2.1 Síntese de PPy assistida por micro-ondas

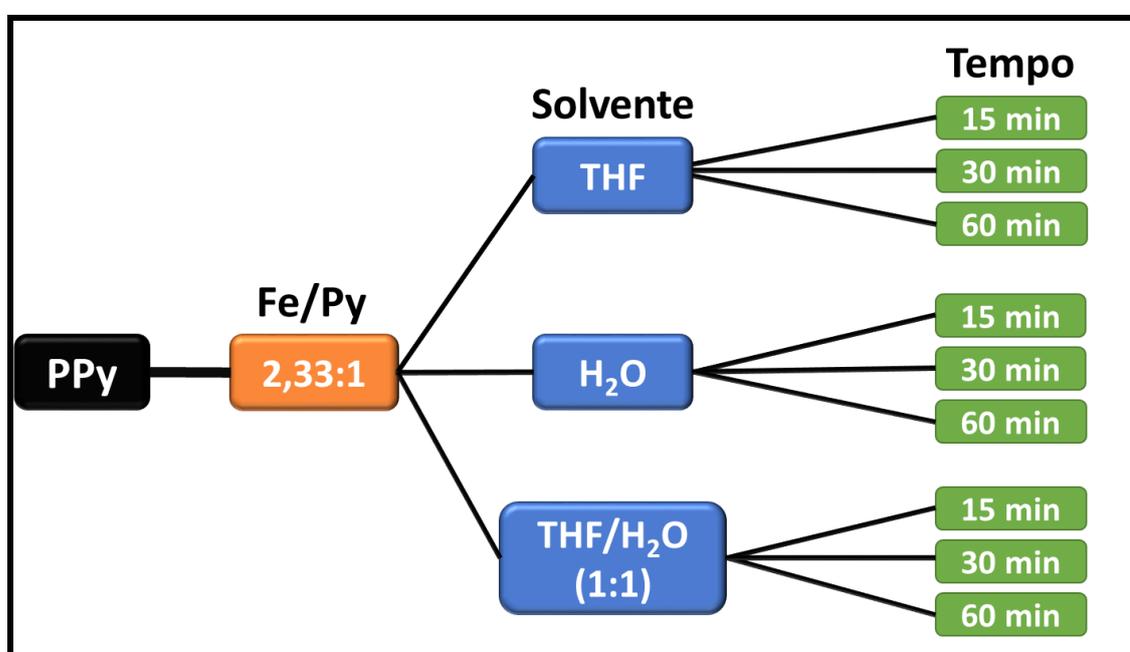
O monômero pirrol (Py) foi previamente bidestilado e armazenado na geladeira. O esquema montado para a destilação é mostrada na figura 18.



**Figura 18.** Fotografias: Esquema destilação do pirrol: (a) Manta térmica; (b) balão contendo pirrol não-destilado; (c) Condensador reto; (d) primeira extração do pirrol destilado; (e) pirrol bidestilado.

Considerando dos principais fatores que influenciam na polimerização assistida por micro-ondas, vistos no tópico 1.3.4.2, foi proposto um planejamento fatorial da síntese. A proporção de Fe/Py=2,33 foi utilizada por ser reconhecida na literatura<sup>73</sup> como a mais adequada na obtenção PPy no estado dopado.

O tempo de síntese foi variado em 15, 30 e 60 minutos. Os solventes utilizados foram THF, Água e THF/Água (1:1). As temperaturas de síntese foram realizadas acima da ponto de ebulição do solvente<sup>122</sup>, para THF, Água e THF:Água (1:1) respectivamente as temperaturas de 120°C, 150°C e 130°C. A combinação desses fatores estudados podem ser observados na figura 19.



**Figura 19.** Etapas iniciais do estudo da síntese.

Ao observar as características apresentadas após a primeira etapa de síntese, foi proposto um novo planejamento fatorial complementar figura 20. Este consta na variação da proporção Fe/Py frente aos solventes THF, Água e THF:água (1:1) para o tempo otimizado de 15 minutos.

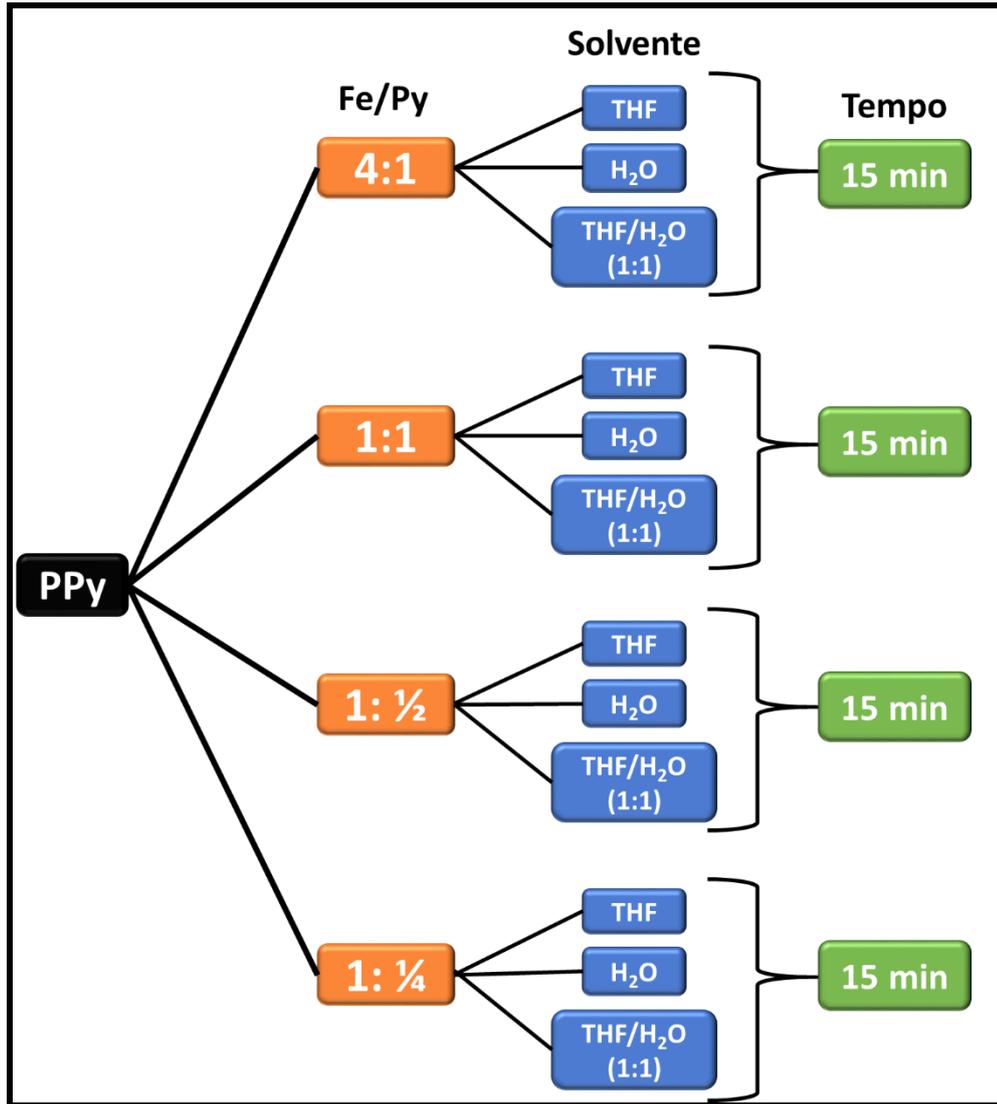


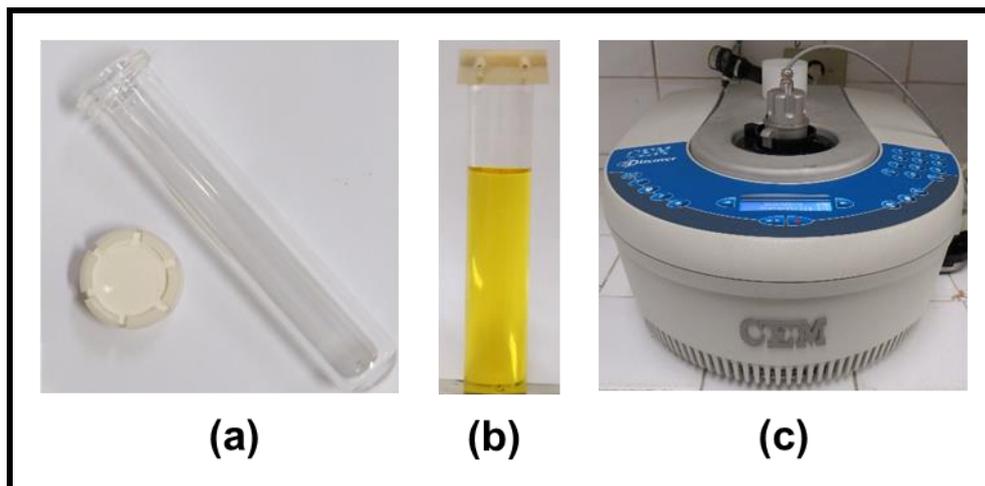
Figura 20. Etapa planejamento fatorial complementar

De acordo com as proporções estabelecidas no planejamento da síntese assistida por micro-ondas, as concentrações de Fe/Py, o solvente e o tempo foram variados, tabela 5.

**Tabela 5.** Sínteses realizadas de acordo com o planejamento.

Cód. da amostra	Proporção Fe/Py	Massa de FeCl <sub>3</sub> (g)	Volume de pirrol (µL)	Solvente		Tempo (min)	Temperatura (°C)	
				THF	H <sub>2</sub> O			
A02	2,33:1	0,06	11	8 mL		60	120	
A04	2,33:1				8 mL		150	
A08	2,33:1			4 mL	4 mL		130	
B02	2,33:1				8 mL		15	120
B04	2,33:1				8 mL	150		
B08	2,33:1			4 mL	4 mL	130		
C02	2,33:1				8 mL		30	120
C04	2,33:1				8 mL	150		
C08	2,33:1			4 mL	4 mL	130		
D01	4:1	0,104		8 mL		15	120	
D03	4:1			8 mL	150			
D07	4:1		4 mL	4 mL	130			
D11	1:1		8 mL				120	
D13	1:1		8 mL				150	
D17	1:1		4 mL	4 mL			130	
D21	1:½	0,026	5,6	8 mL				120
D23	1:½				8 mL		150	
D27	1:½			4 mL	4 mL		130	
D31	1: ¼		2,8	8 mL			120	
D33	1: ¼			8 mL	150			
D37	1: ¼	4 mL		4 mL	130			

O volume máximo de solvente adicionado ao vaso de reação foi de 8 mL, devido aos limites de segurança do equipamento. Em cada síntese, a massa de FeCl<sub>3</sub> anidro foi pesada na balança analítica com um béquer de 25 mL, em seguida foram adicionados 8 mL de solvente medido numa proveta de 10 mL. Após homogeneizar com um bastão de vidro a solução no béquer, foi adicionado o volume de Pirrol com um pipetador automático, de marca *ependorf, modelo Research plus* (0,5-10 µL). A solução foi rapidamente transferida para o vaso de reação do micro-ondas (figura 21a). A este foi adicionada uma barra magnética de agitação e a tampa de vedação (figura 21b) e em seguida levada ao micro-ondas (figura 21c).



**Figura 21.** Vaso de reação (a), Vaso de reação com os reagentes (b) e aparelho em micro-ondas em funcionamento (c).

Após o término da síntese assistida por micro-ondas do PPy, o produto formado foi centrifugado (6000 rpm) por 10 minutos e lavado 3 vezes com água e etanol. O precipitado foi levado a estufa com uma temperatura de 80°C durante 24hs. Apenas as amostras A08, B08, C08 não foram centrifugadas, e seu processo de secagem ocorreu por 6 horas, diretamente na estufa a 80 °C.

## 2.2 Caracterização

As amostras foram caracterizadas através das seguintes técnicas: Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TGA), análise elementar, difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de Absorção UV-Vis, espectroscopia de Luminescência e medidas de magnetização.

### 2.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV)

As análises de Infravermelho foram realizadas no espectrômetro da Shimadzu modelo *IR prestige-21* com transformada de Fourier no Laboratório de Química do CAA-UFPE. O software responsável pela análise dos resultados foi o *IR solution* da Shimadzu. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr. Os parâmetros utilizados na operação do equipamento foram a resolução 4cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras na faixa em números de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento da *Shimadzu*, modelo *50WS*, no Landfoton-DQF. Durante as análises foram utilizadas panelas de platina, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>. A faixa de temperatura foi de 25°C até 800°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### 2.2.3 Análise Elementar

Os teores de C, H e N foram determinados por combustão em um analisador elementar da *Perkin Elmer*, modelo 2400 Series II CHNS/O Analyser.

### 2.2.4 Difração e raios-X (DRX)

As amostras foram analisadas com um difratômetro da marca *Bruker*, modelo *D8 Advanced*, utilizando radiações de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. As medidas foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). As condições operacionais de análise foram: varredura angular  $2\theta$  de 10° a 90°, passo angular de 0,02 e tempo de passo de 3s.

### 2.2.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras estudadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram analisadas no microscópio da SHIMADZU SS-550 do Departamento de Química Fundamental (DQF). As análises foram realizadas para verificar a morfologia do compósitos de polipirrol e óxido de ferro. As amostras foram previamente metalizadas com ouro, usando o metalizador Quick Coater, modelo SC701 da Sanyu Electron.

### 2.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para investigar o tamanho médio, dispersão de tamanho das amostras de PPy, bem como informações acerca da morfologia. Para isto foi utilizado o microscópio de transmissão fabricado pela FEI, Morgagni 268D do CETENE.

Na preparação da amostra para análise foi realizada a diluição de uma gota (pipeta de Pasteur) em água ultrapura (Mili-Q) na proporção de 4:1. Em seguida, foi depositada uma gota da amostra diluída sobre uma pequena grade de cobre recoberta com uma camada de carbono ultrafino.

### 2.2.7 Espectroscopia de Absorção no UV-Vis

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos com o espectrofotômetro modelo *CHEM2000-UV-Vis* da *Ocean Optics Inc.* Durante o procedimento foram utilizadas cubetas de quartzo de caminho ótico de 1cm. A referência utilizada foi água destilada.

### 2.2.8 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de luminescência foram obtidos no fluorímetro de modulação e Correlação cruzada multifrequencial de fase, modelo *ISS K2*, com resolução de 1,0 nm, usando uma lâmpada de xenônio de 300 W como fonte de excitação. As medidas foram realizadas no DQF-UFPE.

Para realizar as análises de fotoluminescência, foi retirada uma alíquota de 0,5 mL do sobrenadante e diluída para 3mL de água destilada em uma cubeta de quartzo de quatro faces polidas.

### 2.2.9 Medidas de magnetização

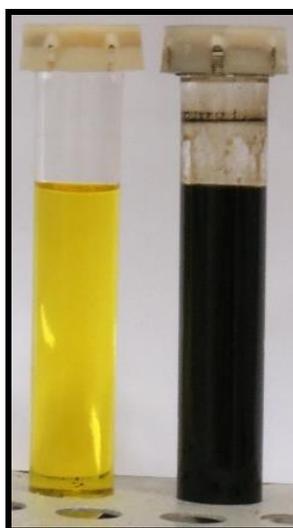
A análise do comportamento da magnetização  $M$ , em relação ao campo magnético aplicado  $H$  das amostras, foi obtida através das curvas de histerese. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente sob campo magnético aplicado de até 17 kOe usando magnetômetro de amostra vibrante (VSM) no DF-UFPE.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Considerações gerais sobre os parâmetros de síntese utilizados

Ao iniciar os estudos da síntese do copolímero de PPy-PTHF- $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , foram realizados testes para verificar se a reação entre o monômero pirrol e o cloreto férrico como oxidante ocorria tendo THF como solvente. Uma vez comprovada que a reação ocorria por evidências visuais (figura 22), foram realizados testes a fim de otimizar as condições de síntese.

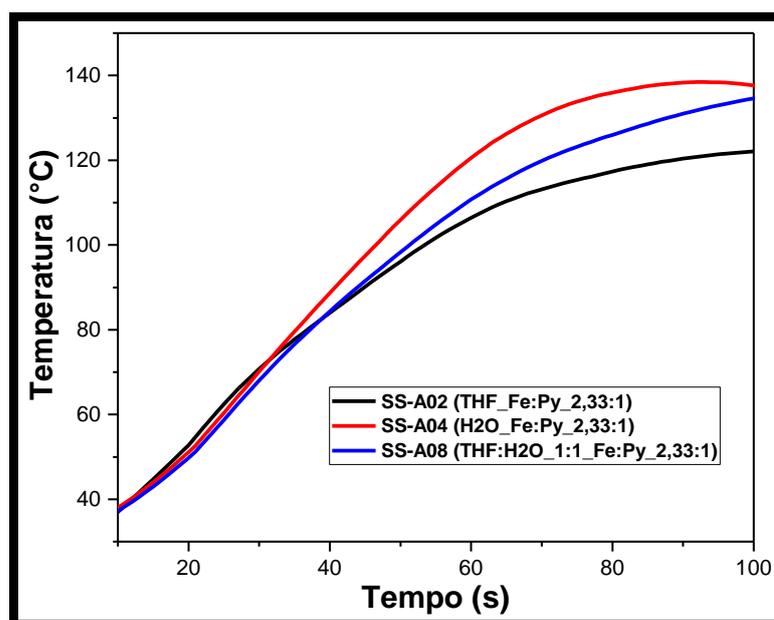


**Figura 22.** Teste inicial da síntese assistida por micro-ondas de polipirrol, a partir da utilização de THF como solvente, pirrol e  $\text{FeCl}_3$ .

O primeiro teste realizado foi a otimização taxa de aquecimento do THF pela radiação na região de micro-ondas. Uma vez que o THF possui um fator de perda baixo ( $\tan \delta$ , seção 1.3.4.2), pode dificultar o aquecimento do solvente durante a síntese. Na intenção de superar esta dificuldade, foram realizados testes complementares a partir da utilização de outro solvente maiores valores de  $\tan \delta$ . Neste caso foi utilizada água, pois além de ter um fator de perda maior em relação ao THF ( $(\tan \delta)_{\text{água}}=0,123$ ;  $(\tan \delta)_{\text{THF}}=0,0047$ ), não interferiria na síntese como doador de estruturas de carbono, a exemplo de outros solventes com valores ainda maiores de  $\tan \delta$ , como o etilenoglicol, etanol, dimetilsulfóxido e ácido acético.

Para avaliar o comportamento do sistema durante o aquecimento, foram realizadas três sínteses com sistemas diferentes: THF, água e THF:água na proporção de 1:1. As proporções de cloreto férrico para o monômero pirrol (Fe:Py-2,33:1) foram mantidas de acordo com estabelecido pela literatura <sup>73</sup> e o tempo de síntese utilizado foi de 60 minutos.

É possível observar na figura 23 a curva de aquecimento da amostra obtida a partir do software utilizado no forno de micro-ondas da empresa CEM da Discover, que a síntese em água aquece mais rápido com o tempo se comparada aos demais. Este efeito seria esperado, visto que a água possui um valor maior de  $\tan \delta$  que o THF. No entanto, foi possível observar que a mistura de THF:água-1:1 também possui uma taxa de aquecimento mais acentuada em relação THF, sendo a água adicionada um fator responsável pelo incremento na taxa de aquecimento.



**Figura 23.** Curvas de aquecimento para os 100 segundos iniciais de síntese assistida por micro-ondas de polipirrol em três solventes distintos (THF, THF:H<sub>2</sub>O-1:1 e H<sub>2</sub>O).

A motivação na escolha do cloreto férrico como oxidante e iniciador da reação, deve-se inicialmente ao fato deste ser descrito na literatura como um dos oxidantes e iniciadores mais eficazes na síntese do polipirrol.<sup>67,72</sup> Outra razão é que o  $\text{FeCl}_3$  dissolve bem em THF pelo fato de ser um ácido de Lewis.<sup>123</sup> Este é um fator crucial para a síntese de polipirrol em THF, pois se o oxidante não solubiliza bem, a reação de polimerização do pirrol pode não acontecer de maneira eficiente. Além disso, este serve de catalizador para a formação do PTHF, contribuindo na abertura do anel do tetraidrofurano, e em seguida na sua polimerização (Ver tópico 1.4).

Outro fator importante, foi a escolha do grau de hidratação do cloreto férrico. Neste trabalho foi utilizada a versão anidra, visto que foi observada uma maior solubilidade em THF. Este efeito acontece, pois os íons  $\text{Fe}^{3+}$  estão mais disponíveis a aceitar o THF como solvente quelante.

A natureza do ânion no oxidante também foi levada em consideração. Ao comparar o cloreto férrico  $\text{FeCl}_3$  ao nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), o primeiro mostra-se mais seguro na síntese assistida por micro-ondas. Pois apesar do nitrato férrico cumprir todos os requisitos citados anteriormente, em temperaturas altas, este pode ocasionar a liberação de gases dentro do vaso de reação, devido a decomposição dos íons nitrato. E desta forma podendo comprometer o funcionamento do micro-ondas devido a um possível risco de explosão.

A potência utilizada no aparelho de micro-ondas foi de 100 W. Se comparada ao que é utilizado na literatura é um valor baixo (pegar referências). No entanto, este parâmetro só seria mais importante nos casos em que a quantidade alta do volume utilizado, por exemplo 50 mL. No presente trabalho foram utilizados vasos de reação de 8 mL, logo para possíveis aumentos de potências, por exemplo 150 W e 200 W, não seriam tão significativos, pois o volume de solvente utilizado é pequeno. O mais importante para a síntese por micro-ondas, como foi reforçado anteriormente, é a natureza dielétrica do solvente <sup>82</sup>.

Além disso, o aumento de potência tem por objetivo acelerar o aquecimento da reação, uma vez que ao atingir a temperatura final desejada, o aparelho mantém seu valor constante por variações na potência. Vale ressaltar que da mesma forma que uma reação pode ser favorecida por aquecimento rápido, pode ocorrer um efeito contrário, e esta ser desfavorecida por efeitos cinético-termodinâmicos ou gerar subprodutos, principalmente mais sensíveis como reações orgânicas.<sup>122</sup>

As sínteses foram realizadas acima da temperatura de ebulição do respectivos solventes e sua mistura,  $T_{\text{THF}}=120^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{H}_2\text{O}}=150^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{T:H}}=130^{\circ}\text{C}$ . Pois para a síntese assistida por micro-ondas, exceder a temperatura de ebulição do solvente pode contribuir para uma maior formação de sítios de nucleação, e consequentemente aumentar o rendimento da reação.<sup>122</sup>

A partir do que foi observado durante a elaboração dos parâmetros da síntese assistida por micro-ondas, foi proposto um planejamento fatorial inicial (ver figura 19) para avaliar se o produto da síntese em cada solvente (e mistura) era o mesmo em tempos distintos de reação.

O tempo de síntese escolhido foi de 15 minutos, pois ao analisar os espectros na região de infravermelho, os picos apresentados no mesmo grupo de solvente possuíam praticamente os mesmo valores. O que seria um indicativo de que o produto formado poderia possuir as mesmas características em cada solvente, possibilitando assim otimizar o tempo de síntese. O espectros de infravermelho serão melhor discutidos no tópico 3.1.1.2.

Uma vez estabelecido o melhor tempo de síntese para as amostras, foi proposto um segundo planejamento fatorial complementar (Ver figura 20), com objetivo de verificar as propriedades dos produtos gerados a partir da variação da proporção Fe:Py frente aos solventes THF, Água e THF:água (1:1).

As características macroscópicas apresentadas pelos produtos formados foram bastante distintas. A sínteses em THF e água apresentaram o comportamento esperado e descrito na literatura (pó preto) para o polipirrol. No entanto, para o grupo da mistura de THF:água (1:1), a dispersões mostraram-se estáveis mesmo após 6 meses de síntese, e quando colocadas na superfície da placa de petri para secagem promoveram a formação de filmes poliméricos. Outro fator observado, foi que aparentemente a quantidade de produto formado na síntese em THF foi maior que em água, considerando-se a mesma proporção de Fe:Py. A tabela 6 mostra o aspecto dos produtos obtidos ao final da síntese.

**Tabela 6.** Aspectos macroscópicos dos produtos obtidos ao final da síntese.

Proporção Fe:Py	Solvente		
	THF	THF: H <sub>2</sub> O (1:1)	H <sub>2</sub> O
4:1			
2,33:1			
1:1			
1:½			
1:¼			

A comprovação das evidências macroscópicas relacionadas a quantidade de produto formado foram realizadas a partir do cálculo do rendimento da massa de produto (tabela 7). As amostras que foram sintetizadas em THF e THF:água 1:1 possuem uma percentagem de massa maior que a inicial, isto pode estar diretamente relacionado à formação do PTHF, pois para o cálculo de rendimento o THF não foi levado consideração, pois é o solvente da síntese.

**Tabela 7.** Rendimentos percentuais de massa das amostras após a síntese.

<b>Amostra</b>	<b>Proporção Fe:Py</b>	<b>Rendimento produto (%)</b>
D01 (THF)	4:1	133%
D03 (H <sub>2</sub> O)		69%
D07 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		155,2%
B02 (THF)	2,33:1	132%
B04 (H <sub>2</sub> O)		86,6%
B08 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		127,4%
D11 (THF)	1:1	182,5%
D13 (H <sub>2</sub> O)		33,3%
D17 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		151,4%
D21 (THF)	1:½	139,4%
D23 (H <sub>2</sub> O)		40,6%
D27 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		67,6%
D31 (THF)	1:¼	135,5%
D33 (H <sub>2</sub> O)		50%
D37 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		83,3%

### 3.2 Caracterização das amostras

Com o objetivo de organizar melhor as informações obtidas das caracterizações, esta seção foi dividida em duas partes. Na primeira estão os dados obtidos das caracterizações dos precipitados dos produtos formados, elas são análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, difração de raios-x, análise termogravimétrica, microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão, e medidas magnéticas. Na segunda parte estão as medidas obtidas a partir do sobrenadante, a espectroscopia na região do ultravioleta e visível e a espectroscopia de luminescência.

### 3.2.1 Caracterização do Precipitado

#### 3.2.1.1 Análise Elementar

A análise elementar é uma caracterização que pode ajudar a compreender a estequiometria do produto. O resultado da análise elementar dos compósitos preparados na proporção de Fe:Py- 2,33:1 estão na Tabela 8 e mostram rendimentos diferentes de acordo com o solvente utilizado.

**Tabela 8.** Percentuais de composição dos compósitos sintetizados.

Cod. Amostra	Proporção Fe:Py	C (%)	H (%)	N (%)	Total (%)	Fórmula empírica
<b>PPy (teórico)</b>	2,33:1	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
<b>B02 (THF)</b>		61,74	6,11	5,96	73,81	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N
<b>B04 (H<sub>2</sub>O)</b>		55,60	3,41	14,67	73,81	C <sub>4,4</sub> H <sub>3,24</sub> N
<b>B08 (THF:H<sub>2</sub>O-1:1)</b>		26,64	3,55	3,41	33,6	C <sub>9</sub> H <sub>14,4</sub> N

Apesar de apresentarem rendimentos iguais, as sínteses em THF e água possuem fórmulas empíricas distintas. A síntese em água apresenta boa concordância estequiométrica com o polipirrol teórico, indicando que este é um dos produtos da reação. Entretanto, para as sínteses em THF e THF-H<sub>2</sub>O-1:1 houve um aumento na quantidade de carbono e hidrogênio em relação ao teórico, o que pode estar relacionado à formação do PTHF(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O), como produto adicional formado.

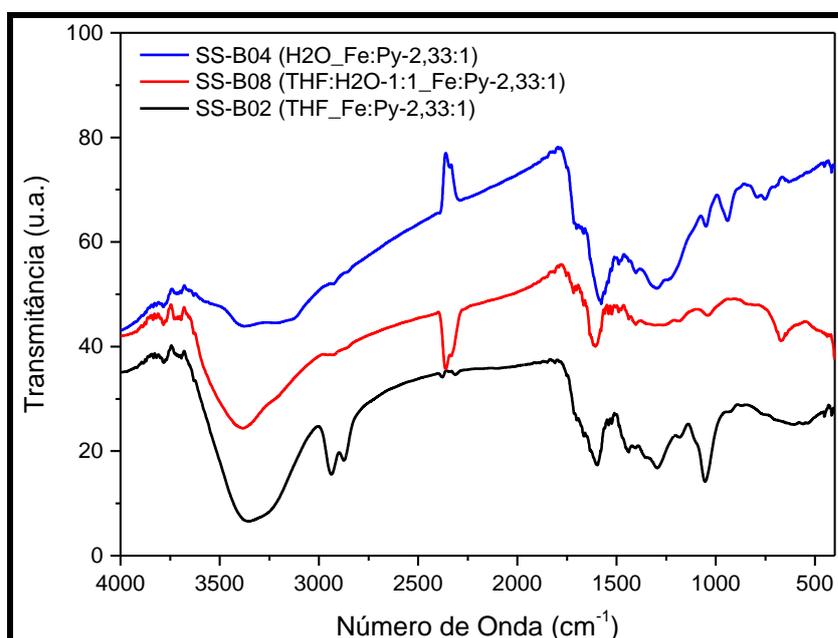
O rendimento baixo da síntese em THF:H<sub>2</sub>O-1:1 pode ser explicado pela ausência de lavagem do produto, uma vez que não foi possível precipitá-lo por centrifugação, sendo levado diretamente para a estufa para secagem. Logo o percentual restante 66,4% pode estar relacionado a espécies de ferro e água residual na estrutura.

As características de rendimento e fórmula empírica observados em diferentes solventes, praticamente se repetem para demais resultados de análise elementar das variações na proporção de Fe:Py. Estes estão alocados no apêndice A (Tabela 14).

### 3.2.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Inicialmente foi verificado se as bandas do infravermelho apresentadas para o mesmo solvente possuíam valores próximos. Pois, Isto poderia possibilitar a diminuição do tempo de reação devido as amostras possuírem propriedades semelhantes. Foi observado que o perfil, dos espectros na região do infravermelho, para mesmo solvente praticamente não se alterou frente a mudança de tempo de síntese. (Figuras 45, 46 e 47 apêndice B) A partir deste resultado, as demais sínteses, em diferentes proporções de Fe:Py, foram utilizadas para o tempo de 15 minutos.

A figura 24 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho dos compósitos de polipirrol nos solventes THF, água e THF:água-(1:1) para a proporção Fe:Py-2,33:1 e tempo de 15 minutos. Na tabela 9 são apresentados os principais valores dos das bandas de absorção no infravermelho para o polipirrol e PTHF.



**Figura 24.** Espectro de absorção no infravermelho dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF, água e THF:água-(1:1).

**Tabela 9.** Atribuições das bandas do infravermelho para o polipirrol e PTHF.

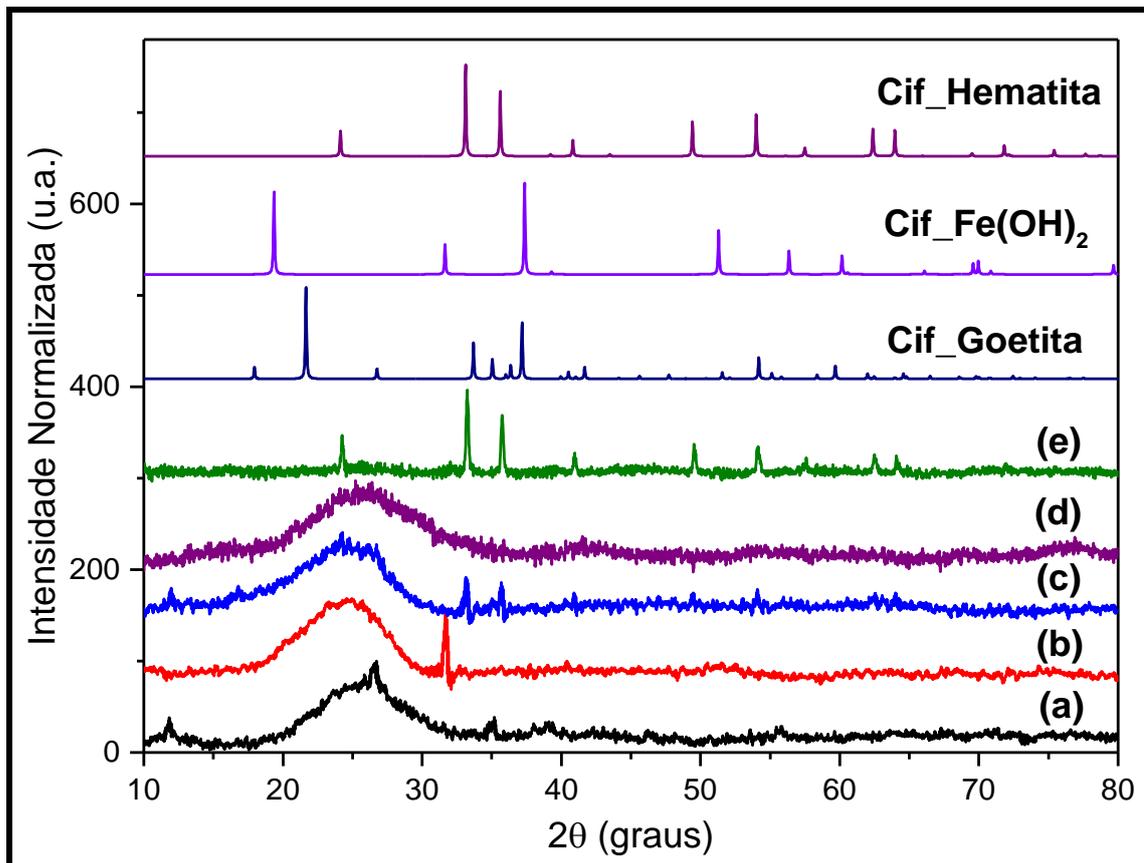
<b>Grupo</b>	<b>Frequência (cm<sup>-1</sup>)</b>
<b>N-H</b> (Estiramento amina)	3400 <sup>70,71,124</sup>
<b>CH<sub>2</sub></b> (vibração assimétrica e simétrica)	2935 e 2867 <sup>125-127</sup>
<b>C=N</b> (estrutura quinoide polipirrol)	1658 <sup>70</sup>
<b>C=C</b> (Anel aromático pirrol)	1600-1576 <sup>128</sup>
<b>C=C</b> (Estiramento ligação)	1558 <sup>70,124,129</sup>
<b>C-N-C</b> (Estiramento assimétrico anel)	1540
<b>C=C/C-C/C-N</b> (pulsção anel aromático)	1488 <sup>71,128</sup>
<b>C-N</b> (estiramento no plano)	1297 <sup>128,130</sup>
<b>C-O-C</b> (estiramento assimétrico)	1110 <sup>125-127</sup>
<b>C-H</b> (Estiramento no plano)	1034 <sup>128-130</sup>
<b>C-H</b> (wagging)	920 <sup>131</sup>
<b>C-H</b> (deformação do anel de pirrol)	784 <sup>71,131</sup>
<b>N-H</b> (fora do plano)	618 <sup>131</sup>

Os espectros referentes aos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF e THF:H<sub>2</sub>O-(1:1) são observados os picos em 2935 cm<sup>-1</sup> e 2867 cm<sup>-1</sup> referentes, respectivamente aos estiramentos assimétricos e simétricos das ligações CH<sub>2</sub> de carbonos alifáticos.<sup>125,127</sup> O que reforça a possível presença do PTHF, visto que este possui ligações desta natureza em suas cadeias.<sup>125,127</sup> Da mesma forma estes picos se repetem na mesma região para os espectros em THF:H<sub>2</sub>O-1:1. Isto pode ser reafirmado na síntese em THF pela presença do pico em 1110 cm<sup>-1</sup>, pois é referente ao estiramento assimétrico da ligação C-O-C. É plausível afirmar que houve a formação do PTHF nos solventes descritos acima, devido a ausências destes na síntese em água.

O nível de dopagem do polipirrol pode ser estimado a partir da comparação entre as intensidades das bandas benzenóides (C=C) em torno de 1600-1576 cm<sup>-1</sup>, e as bandas quinoídes (C=N) em torno de 1658 cm<sup>-1</sup>. No espectro acima, na proporção Fe:Py-2,33:1, é possível observar uma diferença considerável entre essas intensidades para os diferentes solventes. Contudo, é observado que a diferença de intensidades diminui para menores proporções de Fe:Py nas sínteses realizadas em água (figura 50, Apêndice C). Isto pode ser o indicador que o polipirrol encontra-se num estado mais oxidado, sendo confirmado pelos resultados de UV-Vis.

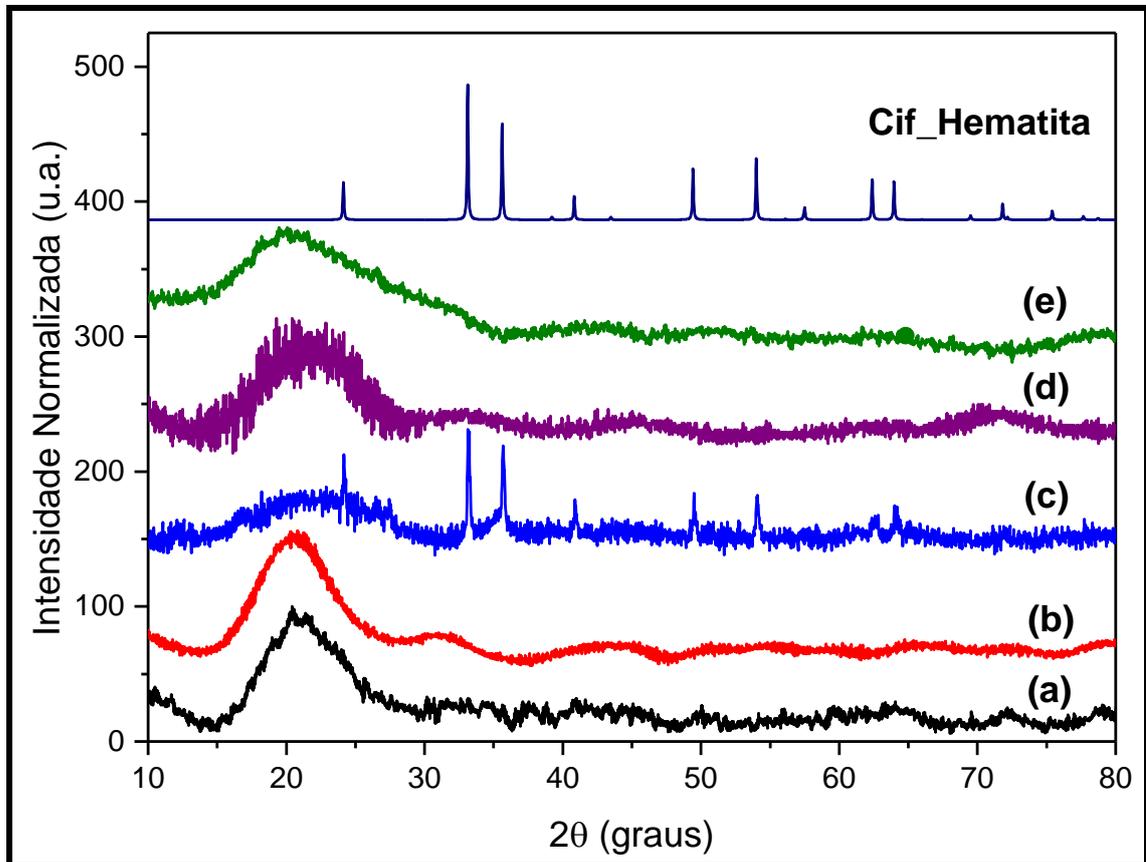
### 3.2.1.3 Difração de raios-x

Nas figuras 25, 26 e 27 são apresentados os difratogramas de raios-x dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes água, THF e na mistura THF:água 1:1, com diferentes proporções de Fe:Py. A análise dos resultados permite observar que as sínteses em água promovem um aparecimento mais pronunciado da fase cristalina identificada como sendo a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ortorrômbica (COD: 90155964). Também são observadas fases com picos minoritários, a goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) ortorrômbica (COD: 2211652) e o hidróxido de ferro II ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) (COD: 9002260). Além dos picos observados, foram observadas bandas amorfas relacionadas ao material polimérico.

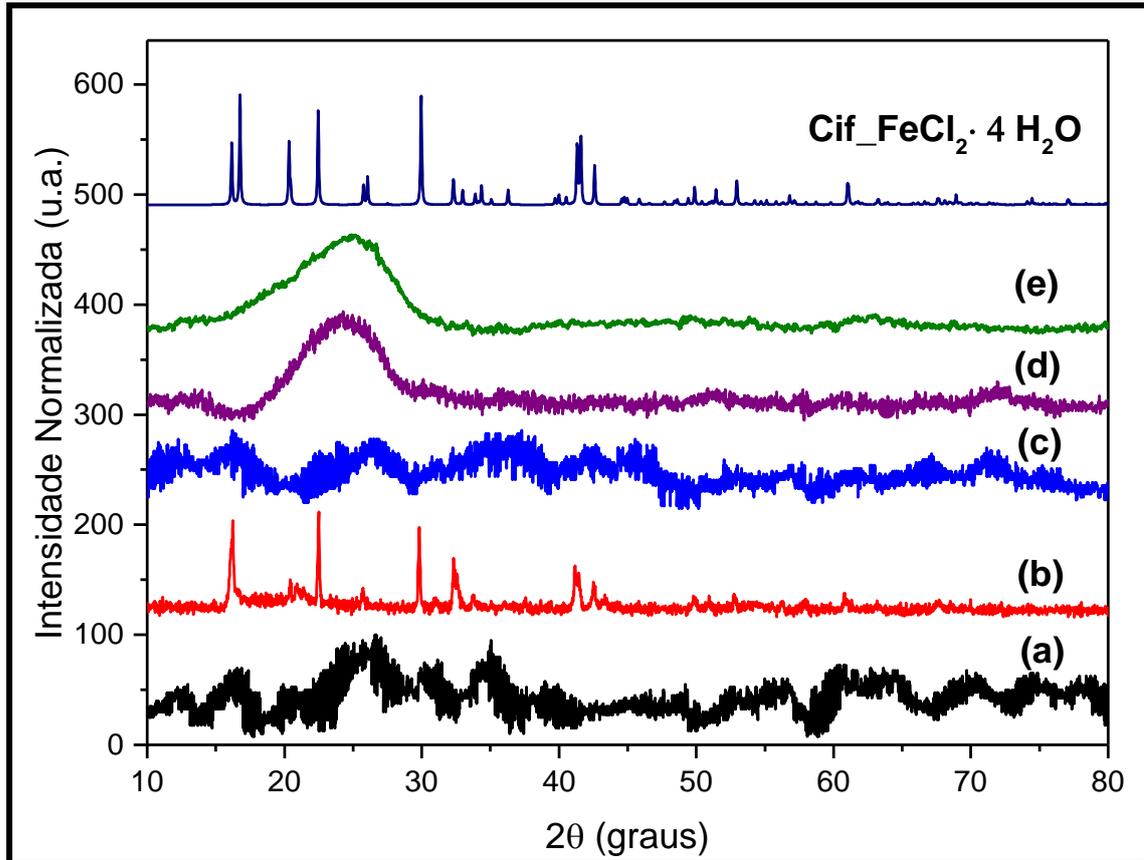


**Figura 25.** DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em  $\text{H}_2\text{O}$  nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (D03), (b) 2,33:1 (B04), (c) 1:1 (D13), (d) 1:½ (D23), (e) 1:¼ (D33), Cif\_goetita (COD: 2211652), Cif\_Fe(OH)<sub>2</sub> (COD: 9002260), Cif\_hematita (COD: 90155964).

Para as sínteses em THF e THF:água 1:1 foi observado que houve o prevailecimento de bandas amorfas referentes aos materiais poliméricos, e em apenas dois casos foram apresentados picos de difração. No primeiro caso (figura 26) foi observado na síntese em THF na proporção Fe:Py 1:1 (figura THF (C)), apresentando picos identificados como sendo da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (COD: 90155964). No segundo caso (figura 27), foi possível observar que síntese em THF:água 1:1 na proporção Fe:Py 2,33:1, os picos referentes ao cloreto de ferro II tetra hidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (COD:7007287).



**Figura 26.** DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (D01), (b) 2,33:1 (B02), (c) 1:1 (D11), (d) 1:½ (D21), (e) 1:¼ (D31), Cif\_hematita (COD: 90155964).



**Figura 27.** DRX para a síntese dos compósitos de polipirrol em THF:H<sub>2</sub>O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼, Cif\_FeCl<sub>2</sub>·4 H<sub>2</sub>O (COD:7007287).

A formação das espécies de óxido de ferro pode ser explicada pela natureza do solvente utilizado e a estabilidade termodinâmica do óxido de ferro formado. No caso da síntese em água, a fase de majoritária observada foi a hematita, e no grupo dos óxidos de ferro mais comuns (magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)) é a mais estável termodinamicamente.<sup>101,103</sup>

Durante a síntese em água são formadas espécies Fe<sup>2+</sup> decorrentes da oxidação do pirrol a polipirrol (ver figura 8), tanto que para a amostra B04 é possível visualizar picos referentes ao hidróxido de ferro II (Fe(OH)<sub>2</sub>). Desta forma era de se esperar também que estivessem sendo formados óxidos de ferro que possuem estes íons, por exemplo a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). No entanto, é necessário considerar que no vaso de reação também há a presença de oxigênio atmosférico<sup>101,103</sup>, onde este pode oxidar a magnetita ou maghemita para formação da hematita (fase mais estável), é possível visualizar melhor na equação 2 .

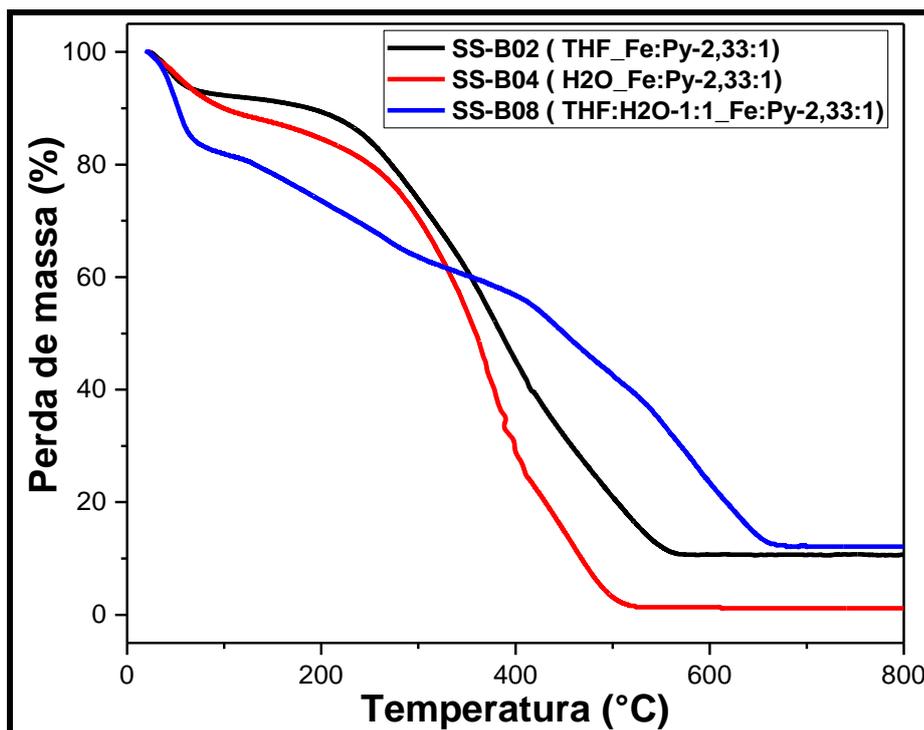
**Equação 2.** Reação de oxidação da magnetita

O mesmo efeito não foi tão pronunciado em THF e na mistura THF:água, pois provavelmente o THF, se comparado a água, pode se ligar mais fortemente aos íons ferro disponíveis em solução “protegendo” estes da ação do oxigênio atmosférico no vaso de reação. É plausível afirmar isto, pois apenas em um caso (figura 26) foi possível observar picos referentes a formação da hematita.

A presença dos picos referentes ao cloreto de ferro II tetraidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) na síntese B08 (figura 27) pode ser explicada pela ausência de centrifugação e lavagem do produto, devido ao fato da dispersão ser estável, sendo esta aquecida diretamente na estufa. A consequência direta disto é que todas espécies de ferro presentes na solução e oligômeros ficam retidos no compósito. A espécie  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser explicada decorrente da oxidação do monômero pirrol e redução da espécie  $\text{Fe}^{3+}$ .

#### 3.2.1.4 *Análise termogravimétrica*

A análise termogravimétrica permitiu avaliar a estabilidade térmica dos compósitos sintetizados. A figura 28 mostra os termogramas das amostras sintetizadas nos solventes THF, água e na mistura THF:água 1:1. É possível perceber na figura que os termogramas em água e THF possuem comportamentos parecidos. No entanto, o termograma da síntese realizada na mistura de solventes THF:água apresenta um comportamento diferenciado, pois apesar de possuir uma curva de degradação abaixo em relação aos eventos dos outros dois, este decresce mais lentamente e possui uma temperatura de degradação superior em relação as demais. O que pode ser um indicativo de que as sínteses realizadas em THF:água possuem uma estabilidade térmica maior e está de acordo com o que é observado na literatura.<sup>99</sup>



**Figura 28.** Termograma dos compósitos de polipirrol obtidos nos solventes THF, água e THF:água (1:1) na proporção Fe:Py 2,33:1.

É importante mencionar que os termogramas realizados nos mesmos solventes possuem praticamente o mesmo perfil de curva de perda de massa (Ver apêndice D). A tabela 10 apresenta os eventos térmicos observados durante a análise térmica. Todas as amostras exibem comportamentos semelhantes ao apresentar na faixa 25 a 100°C, que pode ser caracterizado como eliminação de água na estrutura.

O segundo evento térmico observado pode ocorrer em alguns casos em duas etapas, e estar relacionado a produtos de baixa massa molecular do polipirrol que podem não ter sido eliminados no processo de lavagem, bem como acontecer a temperatura de degradação do PTHF em torno de 250°C.<sup>97</sup> O terceiro evento está relacionado a degradação térmica do polipirrol geralmente ocorre na faixa de 250-480°C.<sup>99</sup> Além dos eventos conhecidos térmicos observados para o polipirrol e o PTHF, foram observados eventos acima de 480°C. Estes eventos podem estar relacionados a presença de compostos de ferro que contenham água em sua estrutura, e estes podem estar liberando moléculas de água durante uma conversão térmica<sup>103</sup> ex.: FeOOH para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O perfil apresentado no termograma das amostras sintetizadas em THF:água (ver apêndice D) pode estar diferindo das sintetizadas em THF e água pelo processo de lavagem. Pois, foi observado no difratograma de DRX que a amostra B08 (Ver figura 27) possui cloreto de ferro tetraidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) em sua estrutura, e embora não seja um oxidante forte, este pode estar promovendo o enfraquecimento na estabilidade das ligações na função éter do PTHF, conseqüentemente diminuindo a temperatura de degradação do PTHF.<sup>95</sup>

As análises térmicas obtidas apresentaram um perfil similar ao que é apresentado pela literatura<sup>95,97</sup>, porém a grande vantagem do processo de síntese assistido micro-ondas é a possibilidade da realização da síntese em uma única etapa e a produzir produto em larga escala, se comparados ao método eletroquímico.

**Tabela 10.** Compilação eventos observados durante análise térmica das amostras B02, B04, B08.

Cod. Amostra	Faixa de T(°C) perda de PTHF e água residual	Faixa de T(°C), perda de produtos baixa massa molar PPy e degradação do PTHF	Faixa de T(°C) da degradação do polipirrol	
<b>B02 (THF_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100	100-320	320-420	420-590
<b>B04 (H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100	100-420	420-550	
<b>B08 (THF:H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100	100-420	420-590	

### 3.2.1.5 *Análise Comportamento Magnético*

As figuras 29, 30 e 31 mostram as curvas de histerese obtidas respectivamente nos solventes THF, água e na mistura THF:água (1:1), com a variação na proporção de Fe:Py. De modo geral, todas as amostras apresentaram comportamento ferromagnético, com a magnetização de saturação com valores praticamente nulos na amostras B02, D21 (figura 29), D07, B08, D17, D37 (figura 31). A exceção dentre as amostras sintetizadas em THF:água (1:1), foi a D27 (Fe:Py\_1: ½), pois apresentou o valor de magnetização de saturação de 0,27 emu/g. Este valor da amostra D27 é muito próximo ao valor (tabela 3) na literatura<sup>101</sup> para a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

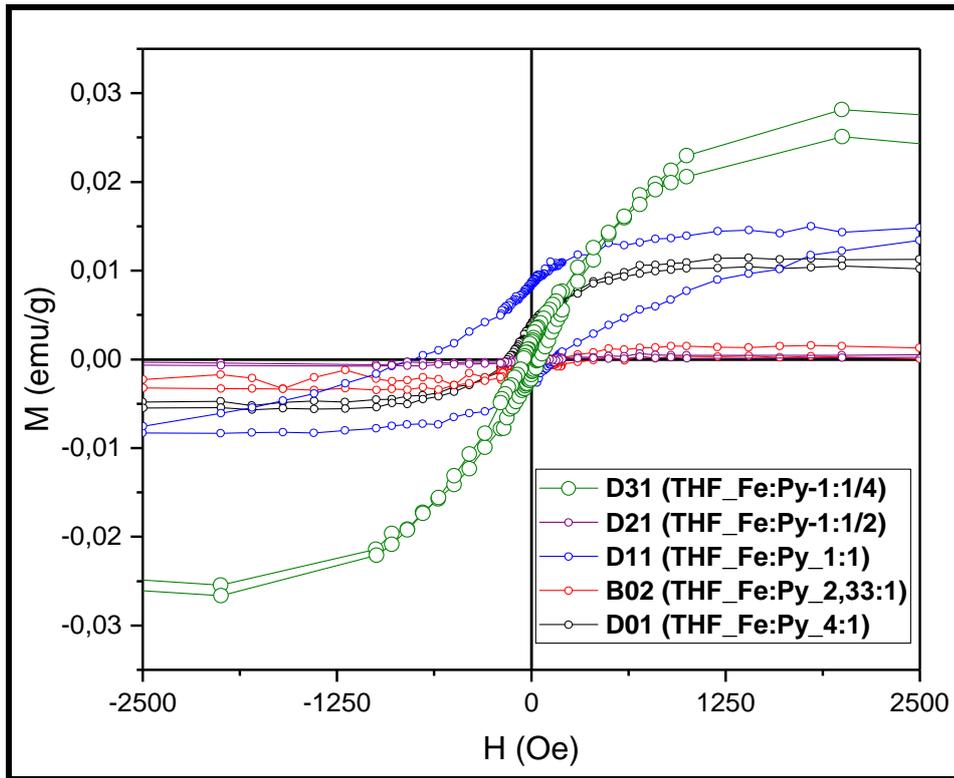


Figura 29. Curva de histerese para as sínteses realizadas em THF com diferentes proporções de Fe:Py.

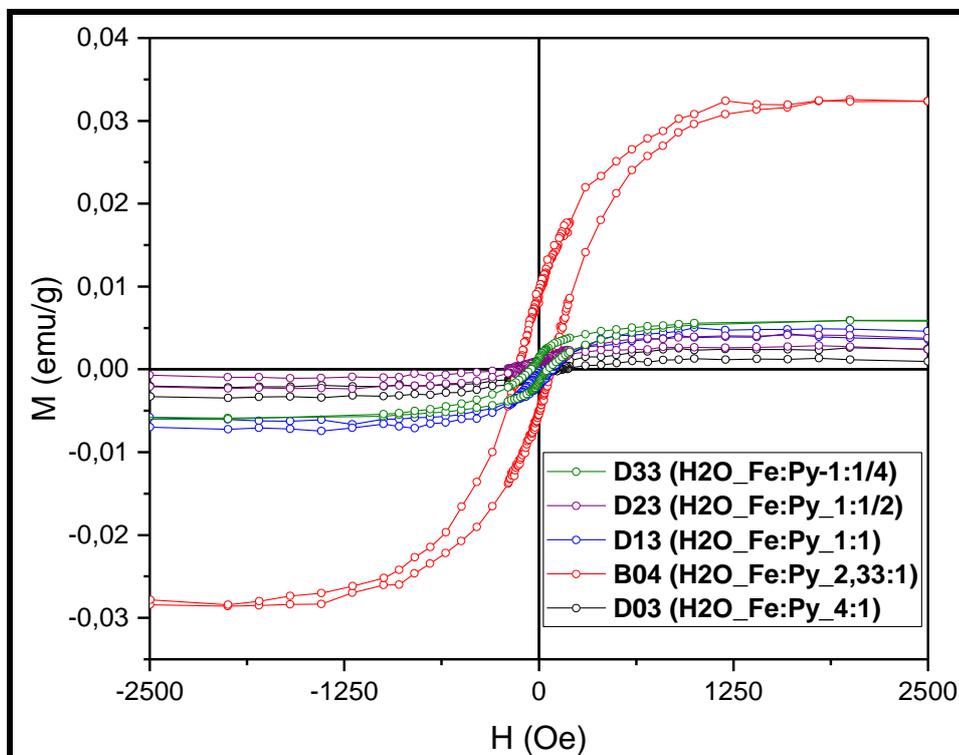
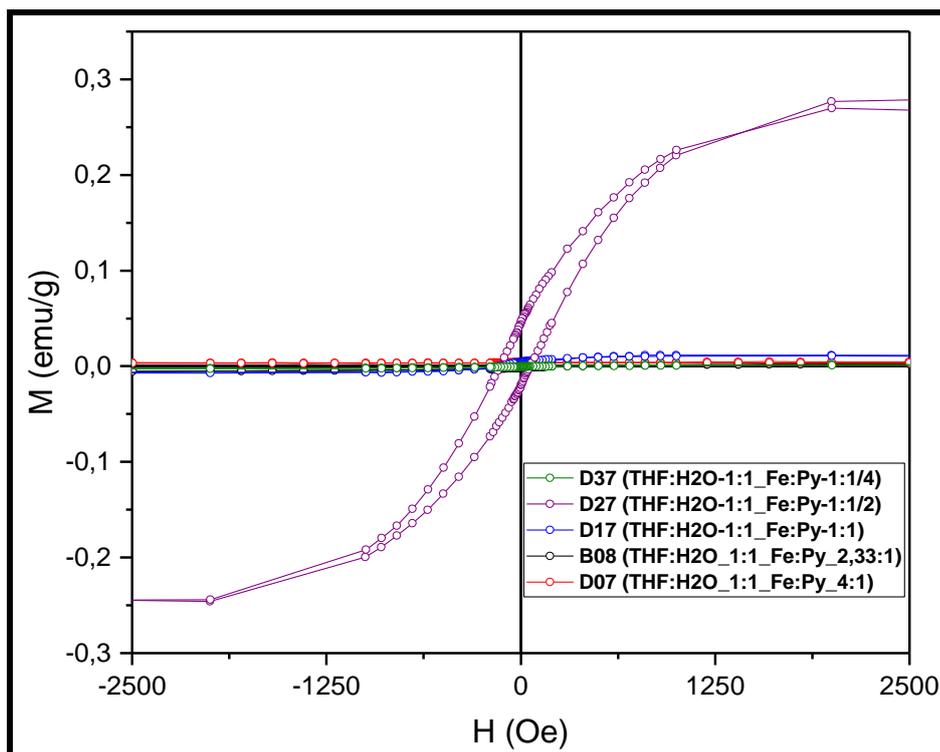


Figura 30. Curva de histerese para as sínteses realizadas em água com diferentes proporções de Fe:Py.



**Figura 31.** Curva de histerese para as sínteses realizadas na mistura THF:água (1:1), com diferentes proporções de Fe:Py.

A tabela 11 traz os a compilação dos dados de magnetização de saturação ( $M_s$ ), remanência ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ ) das amostras sintetizadas. Normalmente o que se espera é que os valores de campo aplicado na amostra sejam simétricos, no entanto o que foi observado para as amostras D01 e D23 que estes valores estão deslocados no eixo. Este fenômeno pode ser explicado devido a interação de domínios ferromagnéticos e antiferromagnéticos, que ao se alinharem ao campo aplicado, os spins de ambos podem interferir de maneira negativa abaixando o valor na magnetização de saturação e promovendo deslocamentos no eixo x curva de histerese, este efeito é conhecido como *Exchange bias*.

No caso da amostra D01 não é possível observar fase cristalina predominante no difratograma (Ver figura 26), pois este apresenta comportamento amorfo. Porém o resultado da curva de histerese aponta a existência de fases ferromagnéticas, porém o deslocamento na curva de histerese apresentado decorrente do fenômeno de *Exchange bias*, indica que possivelmente há a coexistência de fases antiferromagnéticas de espécies de ferro.

Para a amostra D23, é possível observar pelo difratograma (Ver figura 25) que a fase predominante é a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Era de se esperar que os valores da curva de histerese fossem próximos ao descrito na literatura para a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Porém, assim como para a amostra D01, foi observado um deslocamento na curva de histerese característico do fenômeno *Exchange bias*, o que pode indicar que além da fase observada podem coexistir outras fases cristalinas de ferro que tenham comportamento antiferromagnético.

Ao correlacionar o comportamento observado as curvas de histerese com os difratogramas, foi possível verificar que comportamento amorfo observado nas sínteses em THF e THF:água, não necessariamente quer dizer que as amostras não possuam espécies de ferro com comportamento ferromagnético. Pois, apesar de apresentarem valores baixos de magnetização de saturação, foi observado que o perfil das curvas de histerese apresentaram comportamento de materiais ferromagnéticos.

Inicialmente era de se esperar que ao aumentar a proporção utilizada de Fe:Py na síntese aumentasse a quantidade de polímero e óxido de ferro em solução. Porém, foi observado que em maiores concentrações, o processo de formação de uma única fase de óxido de ferro é comprometido devido ao aparecimento de outras fases indesejadas. Isto pode ser melhor observado na síntese em água, pois para maiores proporções de Fe:Py temos o aparecimento da hematita + goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e hematita +  $\text{Fe(OH)}_2$  respectivamente para as amostras D03 (Fe:Py (4:1)) e B04 (Fe:Py (1:1)). Isto pode ser explicado pelo fato da concentração dos precursores estar muito alta, promovendo assim, uma maior formação de espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  como a  $\text{Fe(OH)}_2$  e ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ).

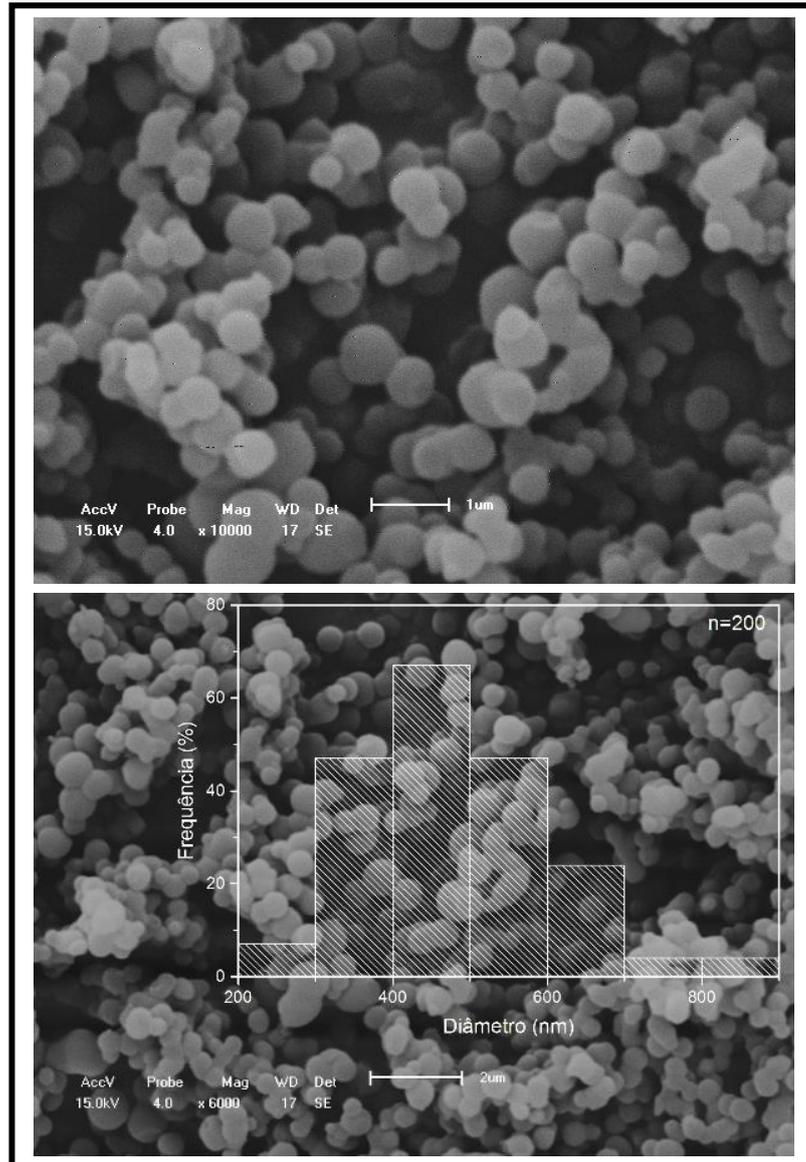
**Tabela 11.** Compilação dos dados das medidas magnéticas.

<b>Cod. Amostra</b>	<b>Ms (emu/g)</b>	<b>Mr (emu/g)</b>	<b>Hc (Oe)</b>
<b>D01 (THF_Fe:Py_4:1)</b>	0,0115	0,0037	-105,18
<b>B02 (THF_Fe:Py_2,33:1)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>D11 (THF_Fe:Py_1:1)</b>	0,015	0,0084	149,54
<b>D21 (THF_Fe:Py_1: ½)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>D31 (THF_Fe:Py_1: ¼)</b>	0,028	0,0017	51,06
<b>D07 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_4:1)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>B08 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_2,33:1)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>D17 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1:1)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>D27 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1:½)</b>	0,27	0,0389	71,81
<b>D37 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1: ¼)</b>	Valores praticamente nulos		
<b>D03 (H2O_Fe:Py_4:1)</b>	0,0026	-3,89x10 <sup>-4</sup>	127,41
<b>B04 (H2O_Fe:Py_2,33:1)</b>	0,032	0,0093	77,6
<b>D13 (H2O_Fe:Py_1:1)</b>	0,005	-5,2x10 <sup>-4</sup>	90,1
<b>D23 (H2O_Fe:Py_1: ½)</b>	0,0042	9,75x10 <sup>-4</sup>	-109,9
<b>D33 (H2O_Fe:Py_1:1)</b>	0,0053	0,0015	67,60

### 3.2.1.6 *Microscopia eletrônica de Varredura*

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para obter informações sobre a morfologia dos compósitos obtidos. A figura 32 mostra as micrografias obtidas para a síntese em THF na proporção de Fe:Py (2,33:1) que apresentam morfologia esférica bem definida. A contagem das partículas (Ver tabela 12), mostrou que as amostras apresentaram o tamanho médio  $483,28 \pm 117,20$  nm, sendo observadas características morfológicas semelhantes para as demais sínteses realizadas em THF, diferindo apenas no tamanho médio das partículas, que variaram na faixa de 450 nm a 1000 nm (Ver apêndice E).

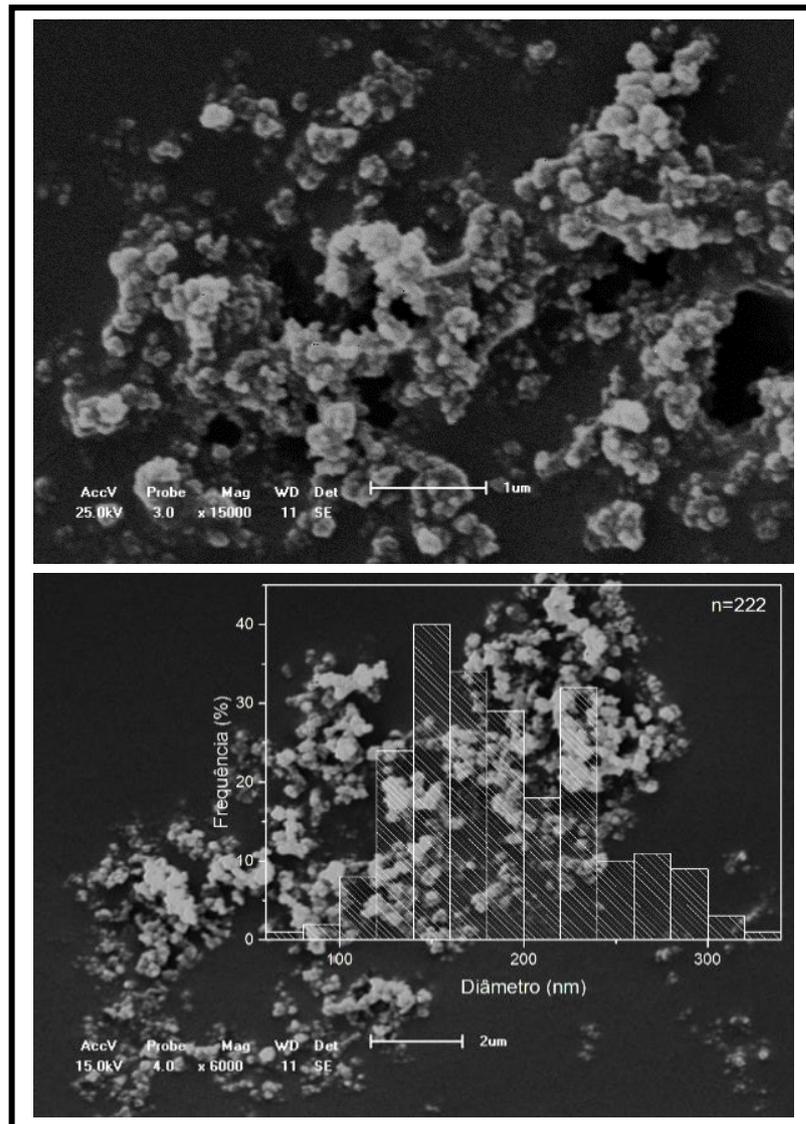
As sínteses em que foi obtido o PTHF como um dos produtos de reação, apresentaram tamanho médio de partículas maior, quando comparadas às sintetizadas em água. Isto pode estar associado a formação simultânea de dois polímeros (polipirrol e PTHF), e conseqüentemente uma maior quantidade de polímeros formada durante a síntese.



**Figura 32.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B02 (THF\_Fe:Py\_2,33:1).

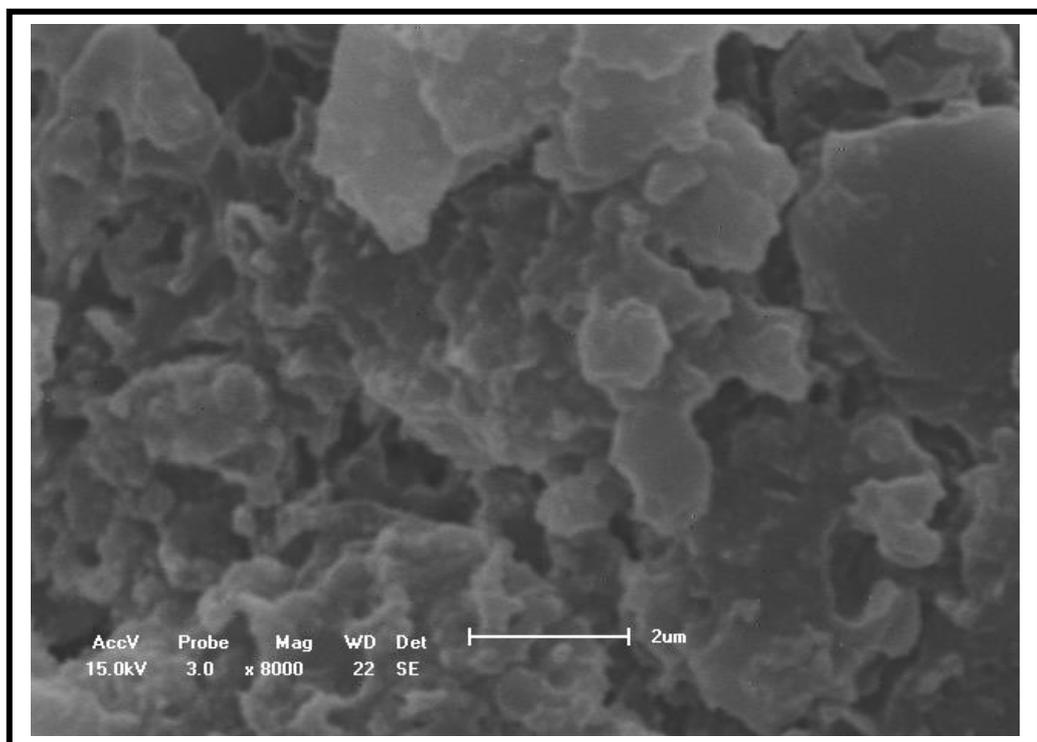
A figura 33 mostra as micrografias da síntese realizada em água para proporção de Fe:Py (2,33:1), nela foi possível perceber que a morfologia apresentada é diferente da realizada em THF, e a distribuição de tamanho das partículas é menor  $190,21 \pm 49,80$  nm. Ao visualizar a figura é possível perceber que a morfologia mudou e não mantém a mesma aparência da observada anteriormente o que se repete para as demais proporções de Fe:Py (ver apêndice E). As partículas apresentam um aspecto amorfo e aglomerado, o que seria a característica do polipirrol.

Além disso é possível observar na tabela 3 que o tamanho médio das partículas obtidas em água foram menores que as realizadas em água. O que pode ser um indicador de que a quantidade polímero formada foi menor em água do que em THF, concordando com o que já foi observado nos cálculos de rendimento da síntese e de análise elementar (ver tabela 8).



**Figura 33.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B04 (H<sub>2</sub>O\_Fe:Py<sub>2</sub>,33:1).

A figura 34 mostra a micrografia do compósito obtido na mistura de solventes THF:água (1:1) na proporção Fe:Py (2,33:1). É possível observar que a morfologia apresentada difere das observadas anteriormente, pois apresenta um aspecto de placas empilhadas, que também é observado para as demais sínteses realizadas na mesma mistura de solventes (Ver apêndice E). Para esta amostra e para a D17 não foi possível realizar o cálculo da distribuição de tamanho médio das partículas, uma vez que estas apresentaram aspecto aglomerado o que pode não corresponder ao tamanho real da partícula e sim efeitos da forma de secagem.



**Figura 34.** Imagens de MEV amostra SS-B08 (THF:H2O\_1:1\_Fe:Py\_2,33:1).

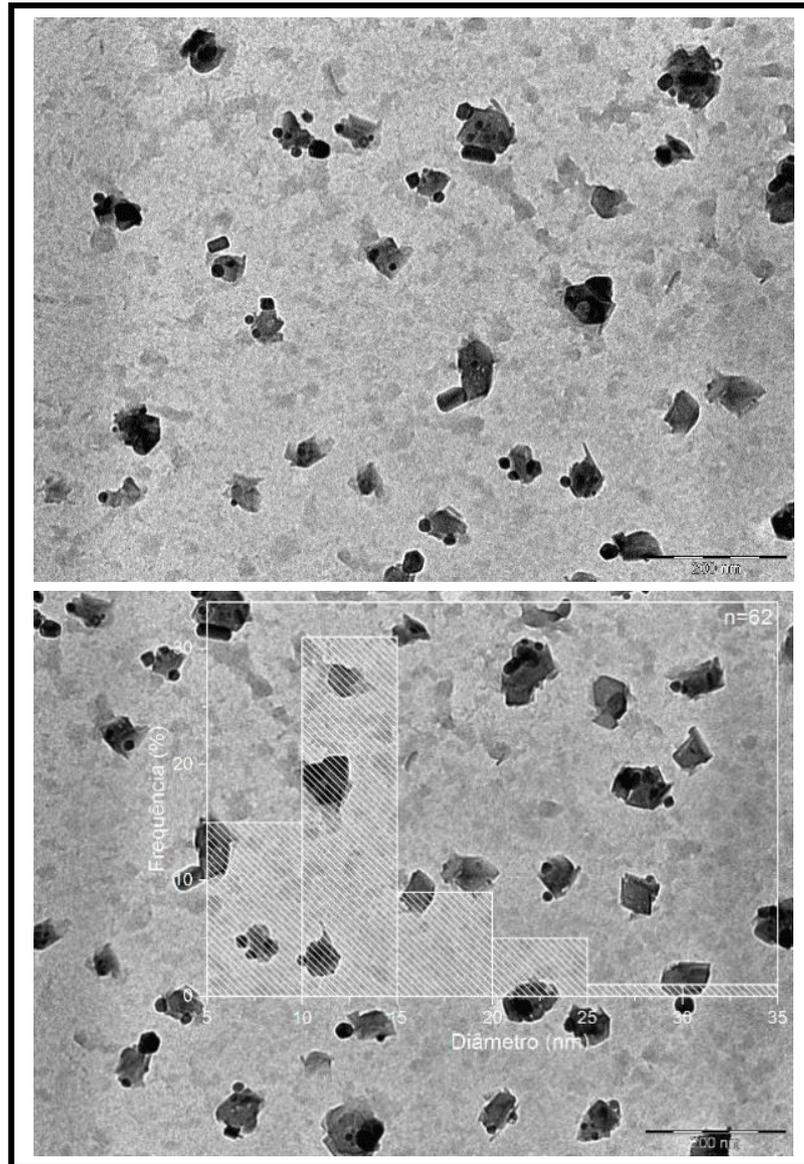
**Tabela 12.** Compilação dos tamanho médios das partículas obtidas em água, THF e na mistura THF:água (1:1)

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio (nm)</b>	<b>Número de contagens</b>
<b>B02 (THF_Fe:Py-2,33:1)</b>	483,28 ± 117,20	200
<b>B04(H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	190,21 ± 49,80	222
<b>B08 (THF:H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	Não foi possível realizar	
<b>D01 (THF_Fe:Py-4:1)</b>	726,73 ± 126,92	200
<b>D03 (H2O_Fe:Py-4:1)</b>	233,70 ± 64,75	200
<b>D07 (THF:H2O_Fe:Py-4:1)</b>	287,11 ± 65,97	203
<b>D11 (THF_Fe:Py-1:1)</b>	1093, ± 259,53	200
<b>D13 (H2O_Fe:Py-1:1)</b>	143,69 ± 35,81	205
<b>D17 (THF:H2O_Fe:Py-1:1)</b>	Não foi possível realizar	
<b>D21 (THF_Fe:Py-1:½)</b>	805,58 ± 239,64	204
<b>D23 (H2O_Fe:Py-1:½)</b>	181,05 ± 42,79	200
<b>D27(THF:H2O_Fe:Py-1:½)</b>	201,25 ± 61,45	200
<b>D31 (THF_Fe:Py-1:¼)</b>	627,99 ± 220,13	200
<b>D33 (H2O_Fe:Py-1:¼)</b>	232,67 ± 51,23	201
<b>D37 (THF:H2O_Fe:Py-1:¼)</b>	327,14 ± 81,23	207

É possível observar na tabela 12 que a distribuição de tamanho médio das partículas variou consideravelmente em diferentes solventes. Os compósitos sintetizados em água apresentaram tamanhos menores em relação as sínteses em THF. É comumente mostrado na literatura que o controle de tamanho das partículas poliméricas pode ser alcançado pela utilização de surfactantes, porém a grande dificuldade é que o processo requer grandes quantidades destes compostos, o que pode tornar a reação economicamente e ambientalmente inviável.<sup>132</sup> Desta forma, foi observado que a rota de síntese assistida por micro-ondas de única etapa dos compósitos de polipirrol, pode favorecer diferentes tamanhos médios de partículas pela mudança do solvente utilizado sem a necessidade da utilização de surfactantes.

### 3.2.1.7 *Microscopia Eletrônica de Transmissão:*

Como a amostra B08 (Fe:Py 2,33:1 THF:água (1:1)) foi a que apresentou melhor estabilidade na dispersão polimérica formada, foi realizada microscopia eletrônica de transmissão para observar o tamanho e a morfologia do presente na dispersão. Na figura 35 é possível observar as imagens de MET que as partículas obtidas são pequenas com tamanho médio de  $13,31 \pm 5,42$  nm (escala 200 nm). O que pode ser um indicador que o tamanho menor das partículas pode estar contribuindo para a estabilidade e solução. Além disso podem ser observados pontos mais escuros (densidade eletrônica maior), estes podem estar relacionados as espécies de Ferro presentes na amostra.



**Figura 35.** Imagens de MET e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-B08 (THF:H<sub>2</sub>O-1:1\_Fe:Py<sub>2</sub>,33:1).

### 3.2.2 Caracterização do sobrenadante

#### 3.2.2.1 *Espectroscopia na região do Ultra-violeta e visível*

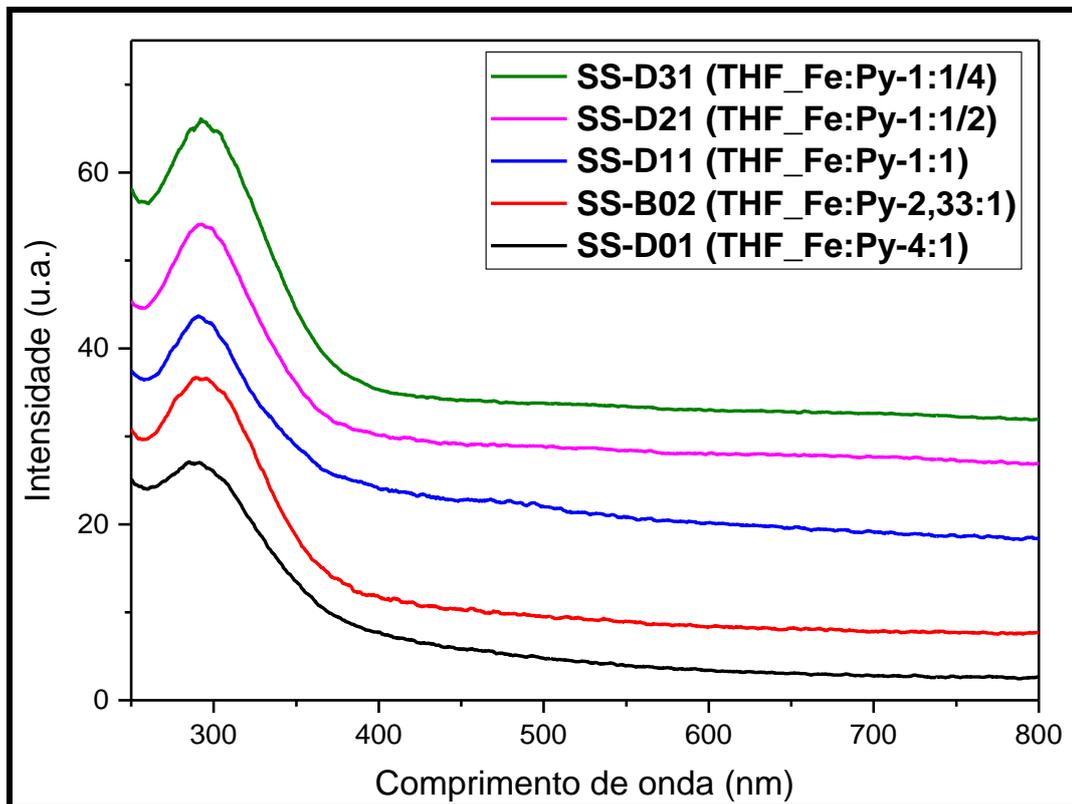
As figuras 36, 37 e 38 mostram os espectros de absorção no UV-Vis das amostras sintetizadas, respectivamente, em THF, água e na mistura THF:água (1:1) variando as proporções de Fe:Py em 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼. A tabela 13 mostra a compilação de todos os máximos das bandas de absorção presentes nos espectros de absorção na região de UV-Vis das amostras.

De forma geral podem observa-se em todas as amostras (Ver Tabela 13) bandas características do polipirrol na faixa de 280 a 294 nm, tipicamente atribuídas as transições  $\pi$ -  $\pi^*$  de anéis benzenóides.<sup>59</sup> As amostras sintetizadas em THF apresentaram bandas em torno de 290 nm, sendo observado um alargamento para maiores proporções de Fe:Py, isto pode ser associado a um aumento nas cadeias poliméricas.<sup>133</sup>

As amostras sintetizadas em água apresentaram bandas referentes as transições polarônicas<sup>130</sup> na faixa 400 a 465 nm (ver tabela 13). É possível observar também, que para menores proporções de Fe:Py, há um deslocamento da banda para maiores comprimentos de onda. Sendo este, um indicativo de que as amostras apresentam uma maior quantidade de estados quinoidais<sup>70</sup> na estrutura do polipirrol formado, que pode ser confirmado pelos espectros de infravermelho apresentados na figura 50 do apêndice C, pois as regiões quinoidais em torno de 1658  $\text{cm}^{-1}$ <sup>70</sup> ficam mais pronunciadas para menores proporções de Fe:Py.

As amostras sintetizadas na mistura de solventes THF:água (1:1) apresentaram bandas de absorção em 280 nm e na faixa 330-340 nm. Estas transições podem ser atribuídas a formação de oligômeros de polipirrol <sup>133</sup>, sendo este um indicativo de que a polimerização não ocorreu de maneira completa e por consequência podendo formar dispersões mais estáveis, pois o tamanho das cadeias poliméricas são menores. Isto corrobora com o que foi observado visualmente, pois as sínteses realizadas na mistura de solventes apresentam boa estabilidade, e mesmo após 6 meses de síntese não foi observada precipitação das partículas poliméricas.

Foi possível observar nos espectros de UV-Vis que as sínteses realizadas em água promoveram a formação de bandas polarônicas do polipirrol. Este pode ser um indicativo de que os compósitos obtidos de água (Ppy/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentem melhores propriedades condutoras em relação as sínteses realizadas em THF e na mistura THF:água (1:1). Também foi possível observar o que as difere nas características do polipirrol sintetizado em THF e na mistura THF:água é o tamanho da cadeia polimérica. Pois foi observado que os espectros de UV-Vis das amostras sintetizadas na mistura de solventes, a presença de bandas de transição referentes a oligômeros de polipirrol. Isto justificaria o fato das sínteses em água apresentarem dispersões com boa estabilidade.



**Figura 36.** Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em THF.

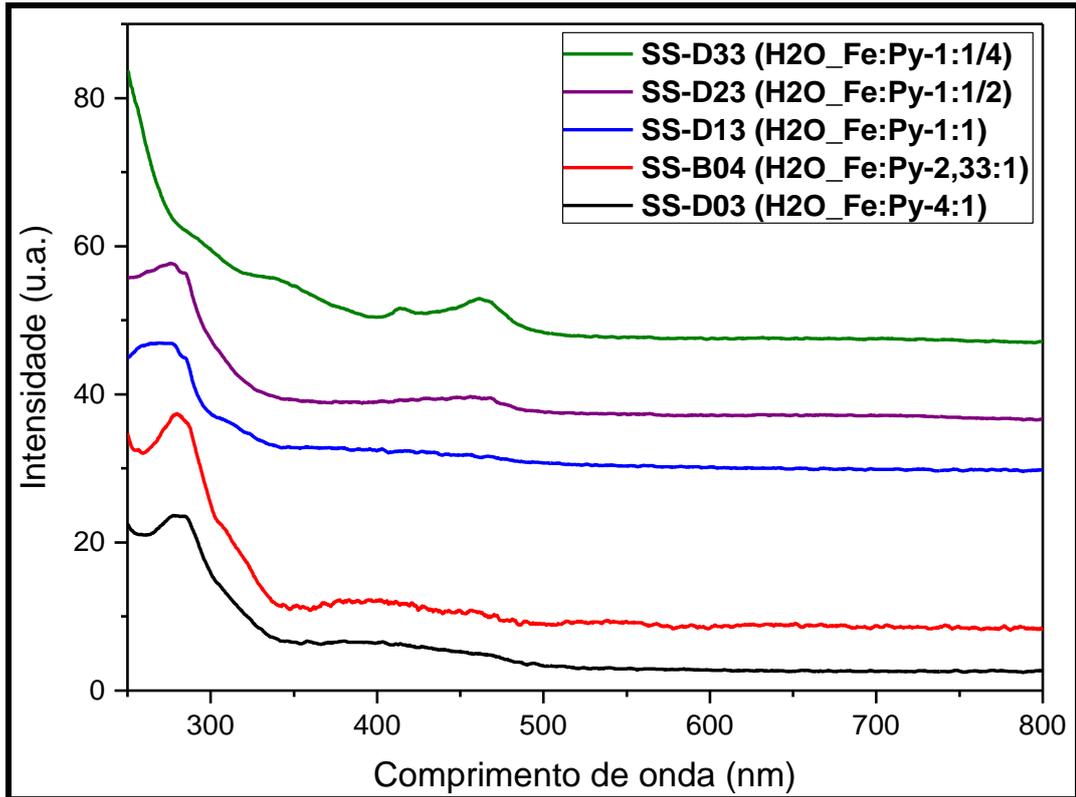


Figura 37. Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em água.

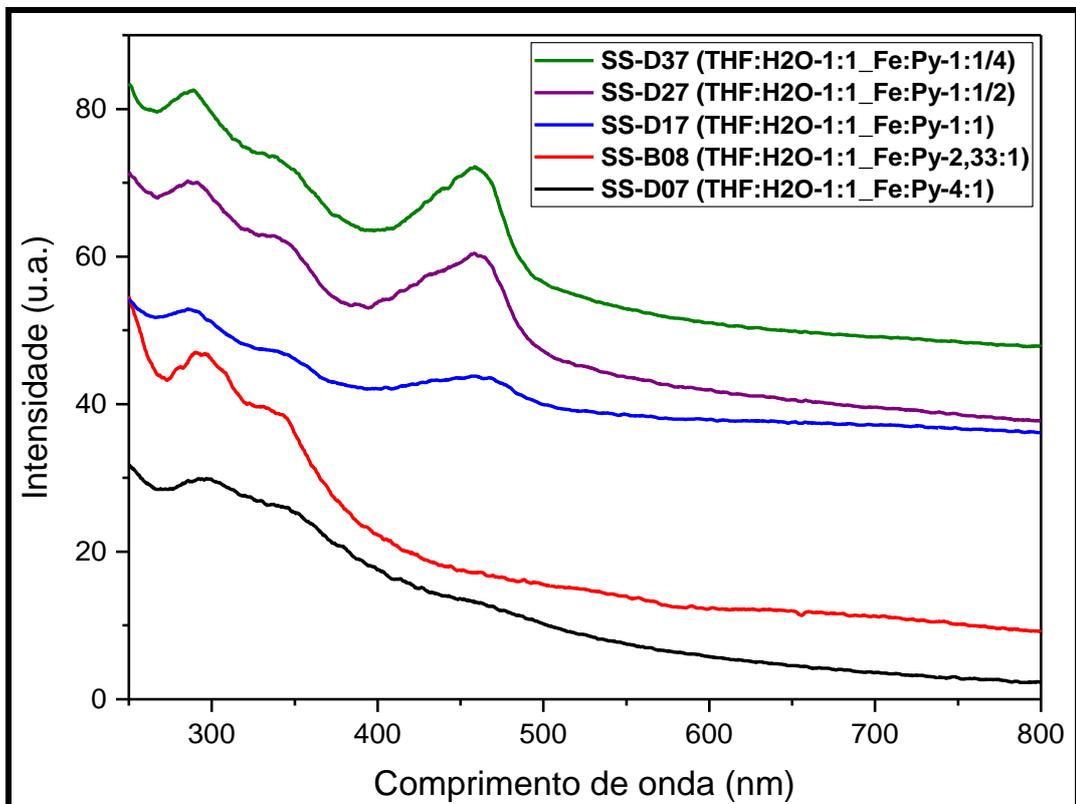


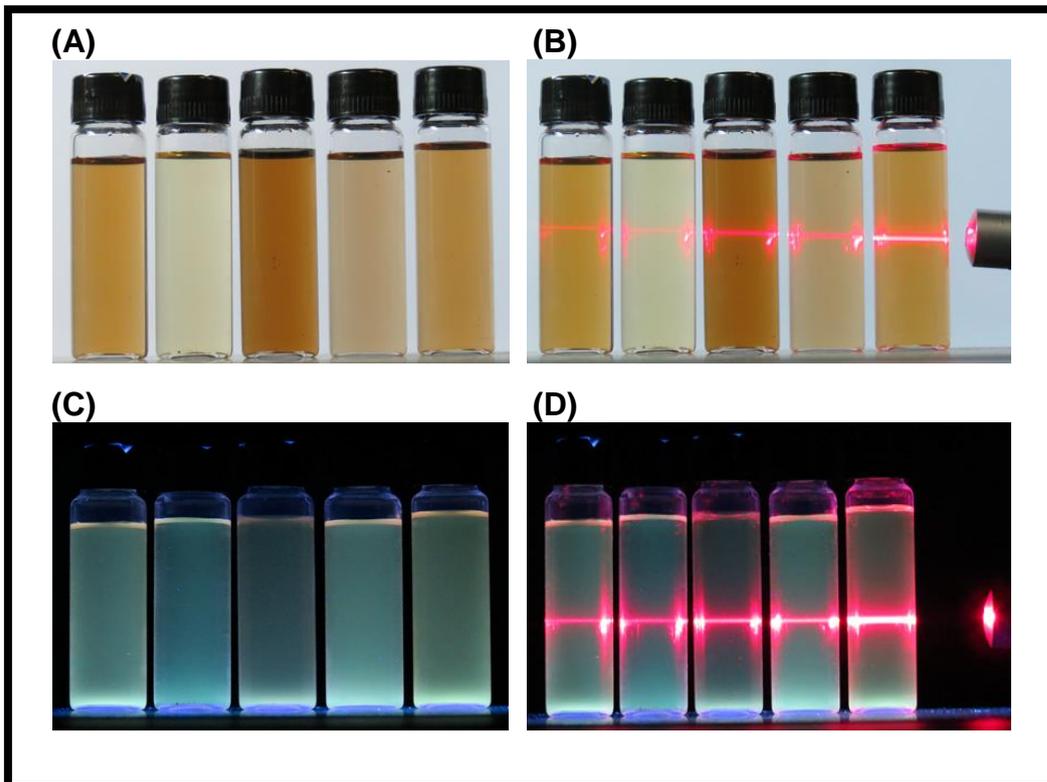
Figura 38. Espectros na região de UV-Vis dos sobrenadantes das amostras sintetizadas na mistura de solventes THF:água na proporção de (1:1).

**Tabela 13.** Transições observados nos espectros na região do UV-Vis das amostras obtidas.

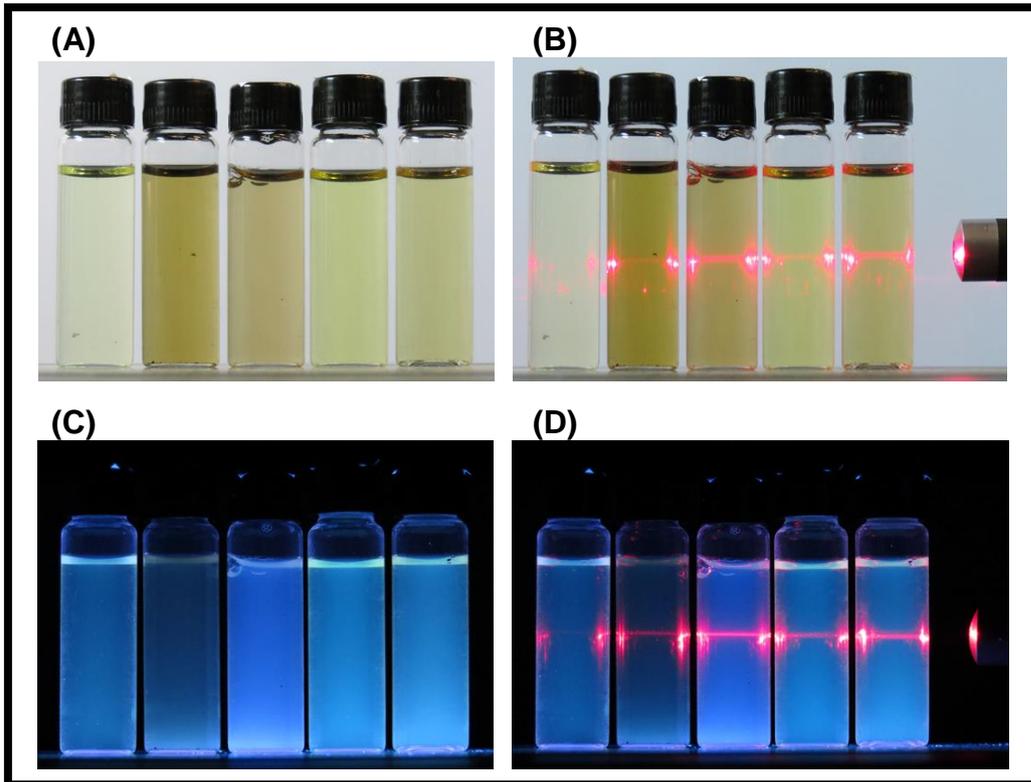
Amostra	Transição $\pi$ - $\pi^*$ (nm)	Transição $\pi$ - $\pi^*$ Cadeia oligomérica polipirrol	Transição Polaron
D01 (THF_Fe:Py_4:1)	290		
B02 (THF_Fe:Py_2,33:1)	290		
D11 (THF_Fe:Py_1:1)	290		
D21 (THF_Fe:Py_1: ½)	290		
D31 (THF_Fe:Py_1: ¼)	290		
D07 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_4:1)	280	340	
B08 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_2,33:1)	280	333	
D17 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1:1)	280	337	
D27 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1:½)	280	340	
D37 (THF:H2O-1:1_Fe:Py_1: ¼)	280	333	
D03 (H2O_Fe:Py_4:1)	294		400
B04 (H2O_Fe:Py_2,33:1)	290		400
D13 (H2O_Fe:Py_1:1)	287		400
D23 (H2O_Fe:Py_1: ½)	287		460
D33 (H2O_Fe:Py_1:1)	287	330	465

### 3.2.2.2 Espectroscopia de Luminescência

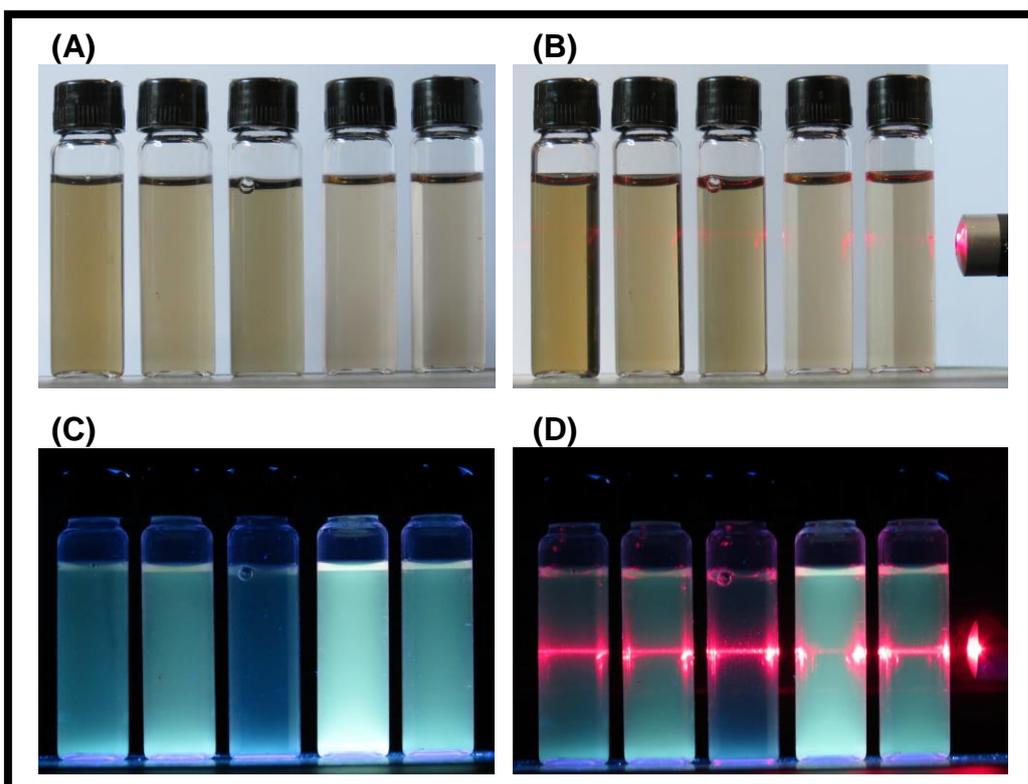
Além da boa estabilidade nas dispersões, as amostras apresentaram propriedades luminescentes. As figura 39, 40 e 41 mostram as amostras sintetizadas em THF, água e THF:água (1:1), em diferentes proporções de Fe:Py, são capazes de emitir luz após a irradiação com lâmpada na região de 365 nm, as figuras também mostram que se tratam de dispersões, devido ao efeito *Tyndall* provocado pela incidência do laser.



**Figura 39.** Fotos das amostras obtidas em THF nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ .  
(A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D)  
Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser.

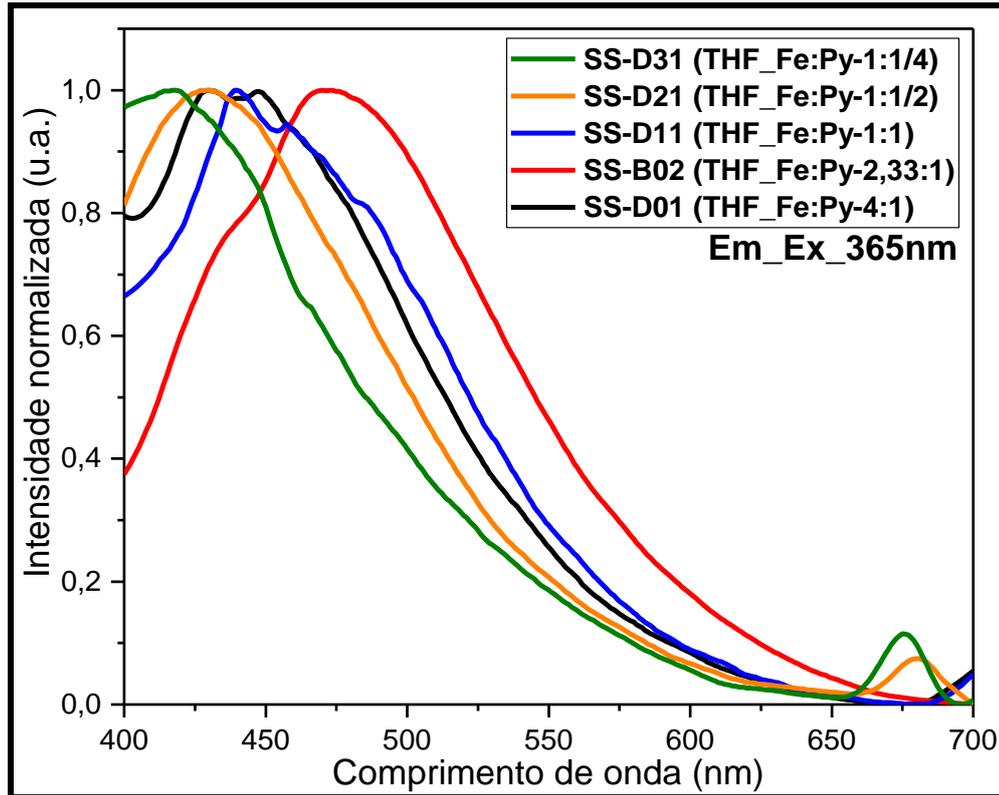


**Figura 40.** Fotos das amostras obtidas em água nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ . (A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D) Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser.



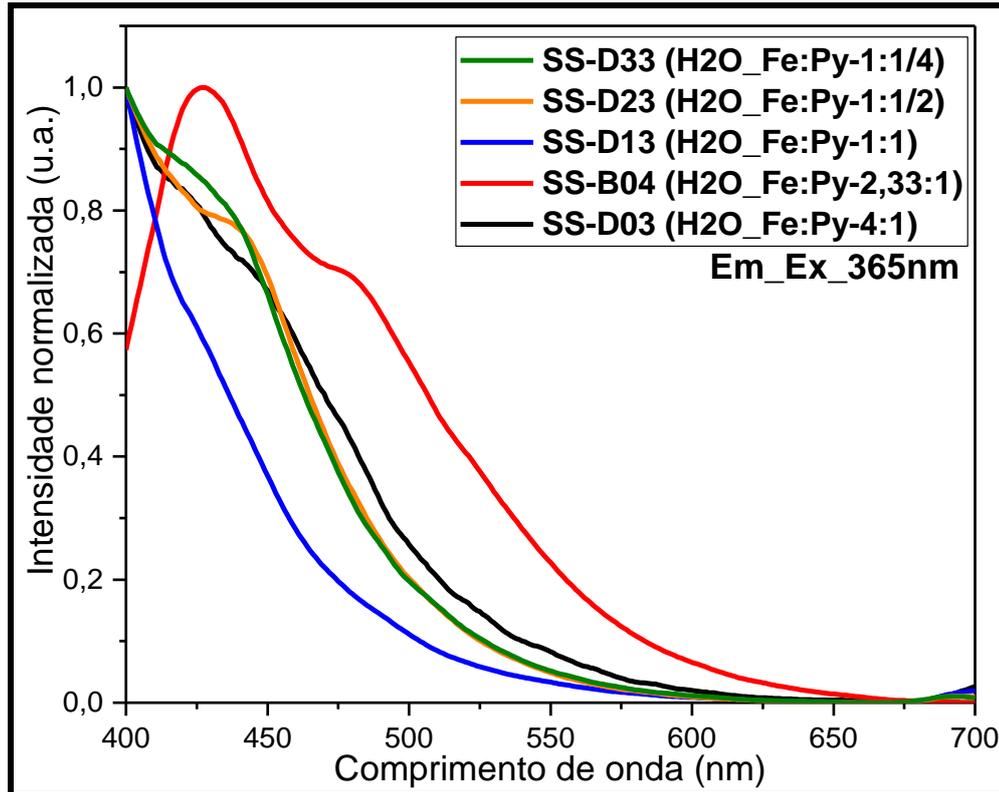
**Figura 41.** Fotos das amostras obtidas em THF:água (1:1) nas proporções Fe:Py de 4:1, 2,33:1, 1:1, 1: ½, 1: ¼ . (A) luz branca ambiente, (B) luz branca ambiente com laser, (C) Irradiada lâmpada UV 365 nm, (D) Irradiada lâmpada UV 365 nm com laser.

Nos espectros de emissão das amostras sintetizadas em THF (figura 42) é possível observar que as amostras emitem luz na região de 420 a 475 nm quando irradiadas com luz UV. As amostras apresentam deslocamento dos picos emissão para menores comprimentos de onda com o aumento da proporção de Fe:Py, o que pode estar relacionado ao aumento da cadeias poliméricas do polipirrol.<sup>85</sup> Isto corrobora com as análises de Uv-Vis, pois as amostras sintetizadas em THF apresentam bandas de absorção referentes ao polipirrol, e conseqüentemente um tamanho maior das cadeias poliméricas.



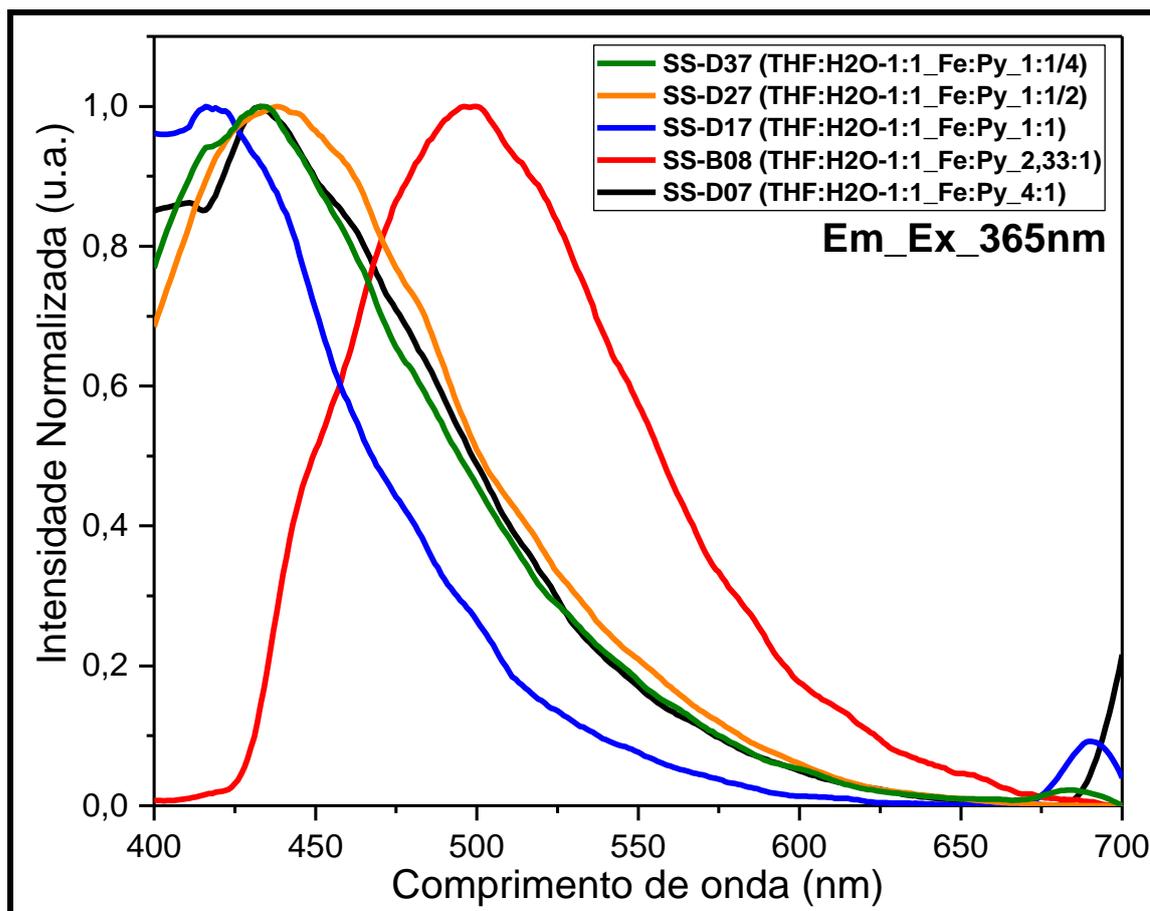
**Figura 42.** Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em THF.

Os sobrenadantes das amostras sintetizadas em água apresentaram a faixa de emissão menor que em THF, 410 a 426 nm (figura 43). Isto pode ser um indicativo de que as amostras sintetizadas em água podem possuir menores tamanhos de partículas e maior quantidade de defeitos.<sup>85,87</sup> Estas propriedades podem ser associadas a morfologia irregular apresentada e pelos menores valores de distribuição média dos tamanhos de partículas observados (Ver tabela 12, MEV) nas sínteses em água.



**Figura 43.** Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas em água.

As amostras sintetizadas na mistura THF:água (1:1) apresentaram uma faixa mais ampla de emissão, 417-500 nm, em relação as sínteses realizadas em THF e água. Isto pode ser relacionado ao fato de que a dispersão obtida na mistura de solventes pode possuir uma distribuição maior no tamanho das cadeias das poliméricas<sup>85</sup>, sendo possível confirmar pelos resultados obtidos dos espectros de absorção na região UV-Vis, pois são observadas bandas de absorção características do polipirrol (280 nm) e de oligômeros de polipirrol (330-340 nm).<sup>133</sup>



**Figura 44.** Espectros de emissão dos sobrenadantes das amostras sintetizadas na mistura THF:água (1:1).

As amostras B04, B02 e B08 apresentaram os maiores valores de comprimentos de onda de emissão e possuem a mesma proporção de Fe:Py. Isto pode estar relacionado ao fato de que a proporção inicial dos precursores é a ideal para a formação do polipirrol<sup>73</sup>, o que pode estar promovendo um maior crescimento das cadeias poliméricas deslocando bandas de emissão para maiores comprimentos de onda.<sup>85,87</sup>

A propriedade luminescente do polipirrol apresenta-se com forte potencial de aplicações que ainda estão em estudo.<sup>85</sup> O grande diferencial deste trabalho foi a obtenção de dispersões estáveis de polipirrol sem a necessidade da utilização de surfactantes, em apenas uma etapa de síntese. Além disso, a faixa da luminescência pode ser variada de acordo com o solvente utilizado durante a síntese. Estes resultados são promissores, pois podem ser utilizados como sensores de pH em sistemas biológicos.<sup>87</sup>

## 4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível desenvolver uma rota alternativa e de única etapa de síntese dos compósitos polipirrol-tetraidrofurano/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$  e polipirrol/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  através do método solvotermal assistido por micro-ondas. As sínteses foram otimizadas para o tempo de 15 minutos e realizadas nos solventes THF, água e na mistura THF:água (1:1), sendo o compósito polipirrol-tetraidrofurano/ $\text{Fe}_x\text{O}_y$  obtido nos solventes THF e na mistura THF:água (1:1), e o compósito polipirrol/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  obtido em água. Foi observado que as sínteses realizadas em THF:água (1:1) apresentaram maior estabilidade nas dispersões formadas, sendo possível superar os problemas descritos na literatura quanto da dificuldade de processamento do polipirrol. Esta melhora no processamento, pode proporcionar potenciais aplicações no desenvolvimento de dispositivos condutores poliméricos impressos.

Foram verificadas nas análises de infravermelho, as bandas características do polipirrol e PTHF nas sínteses realizadas THF e THF:água, e do polipirrol nas sínteses em água. Os resultados de difração de raios-x mostraram que as sínteses em água favoreceram a formação da hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), e as sínteses realizadas em THF e THF:água (1:1) apresentaram caráter amorfo. A presença de espécies ferromagnéticas foram confirmadas através das medidas de magnetização em função do campo aplicado, em temperatura ambiente.

As medidas de espectroscopia na região do UV-Visível mostraram todas as amostras possuíam picos de absorção característicos do polipirrol em torno de 285 nm. As amostras sintetizadas em água apresentaram bandas de transição polarônicas (400-465 nm) e a mistura de solventes apresentou bandas de absorção características de oligômeros de polipirrol (330-340 nm). Os resultados de espectroscopia de luminescência revelaram que as faixas dos comprimentos de onda de emissão do aumentaram de acordo com a seguinte ordem de solventes utilizados nas sínteses em THF (420-475 nm), água (410-426 nm) e THF:água (417-500 nm). Os resultados de luminescência são promissores, pois podem ser utilizados como sensores de pH em aplicações biológicas<sup>87</sup>, e a grande vantagem é que o método de obtenção é rápido e de única etapa de síntese.

## 5 PERSPECTIVAS

- Realizar caracterização elétrica das amostras
- Realizar estudo reológico das dispersões em THF:água para iniciar testes impressão com impressora comercial.
- Investigar o comportamento das amostras com propriedades luminescentes em diferentes valores de pH, e verificar sua aplicação em potencial como sensor.
- Expandir a síntese para outros metais nobres (ex.: Ag, Au), e avaliar a possibilidade de interação, entre os plasmons de superfície e as bandas de condução do polipirrol.
- Testar a estabilidade das dispersões obtidas na síntese em THF:água e mantém a partir da utilização de monômeros similares (ex.:furano e tiofeno).

## REFERÊNCIAS

1. Mölhaupt R. Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry. *Angew Chemie - Int Ed.* 2004;43(9):1054-1063. doi:10.1002/anie.200330070.
2. Morawetz H. History of Polymer Science. *Encycl Polym Sci Technol.* 2014;(1):1-30. doi:10.1002/0471440264.pst631.
3. Vegt a K Van Der. From Polymers to Plastics. *J Chem Inf Model.* 2006. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
4. Patterson G. *Polymer Science from 1935 – 1953 Consolidating the Paradigm.;* 1953. doi:10.1007/978-3-662-43536-6.
5. Vegt a K Van Der. From Polymers to Plastics. 2008:268. <http://www.vssd.nl/hlf/m028.htm>.
6. Narkis M, Ram A, Flashner F. Electrical properties of carbon black filled polyethylene. *Polym Eng Sci.* 1978;18(8):649-653. doi:10.1002/pen.760180808.
7. Chung KT, Sabo A, Pica AP. Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites. *J Appl Phys.* 1982;53(10):6867-6879. doi:10.1063/1.330027.
8. MacDiarmid AG. "Synthetic Metals": A Novel Role for Organic Polymers. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2001;40(14):2581-2590. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
9. Wan M. *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure.* Vol 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2008. doi:10.1007/978-3-540-69323-9.
10. Skotheim, Terje A.; Reynolds JR. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization.* Vol 1.; 2006. <https://www.crcpress.com/Conjugated-Polymers-Theory-Synthesis-Properties-and-Characterization/Skotheim-Reynolds/p/book/9781420043587>.
11. Chiang CK, Fincher CR, Park YW, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys Rev Lett.* 1977;39(17):1098-1101. doi:10.1103/PhysRevLett.39.1098.
12. Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). *J Chem Soc Chem Commun.* 1977;(16):578-580. doi:10.1039/C39770000578.
13. Kar P. *Doping Conjugated Polymers.* Vol 53.; 2013. <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1118573803.html>.

14. Heeger AJ. 25th anniversary article: Bulk heterojunction solar cells: Understanding the mechanism of operation. *Adv Mater.* 2014;26(1):10-28. doi:10.1002/adma.201304373.
15. Long Y-Z, Li M-M, Gu C, et al. Recent advances in synthesis, physical properties and applications of conducting polymer nanotubes and nanofibers. *Prog Polym Sci.* 2011;36(10):1415-1442. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.04.001.
16. Parente AH, Marques ETA, Azevedo WM, Diniz FB, Melo EHM, Filho JLL. Glucose Biosensor Using Glucose Oxidase Immobilized in Polyaniline. *Appl Biochem Biotechnol.* 1992;37(3):267-273. doi:10.1007/BF02788878.
17. Maria J, Laranjeira G, Azevedo WM De. A CONDUCTIMETRIC SYSTEM BASED ON POLYANILINE FOR h i. 1997;30:2189-2209.
18. Hossein SH, Entezanti AA. Polypyrrole Based Toxic Gas Sensors by Mass and Conductivity Measurements. *Iran Polym J.* 1999;8(3):10261263199. <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Polypyrrole+Based+Toxic+Gas+Sensors+by+Mass+and+Conductivity+Measurements#0>.
19. Jagur-Grodzinski J. Nanostructured polyolefins / clay composites : role of the molecular interaction at the interface. *Polym Adv Technol.* 2006;17(April):395-418. doi:10.1002/pat.
20. Santos JL, Li Y, Culver HR, Yu MS, Herrera-Alonso M. Conducting polymer nanoparticles decorated with collagen mimetic peptides for collagen targeting. *Chem Commun.* 2014;50:15045-15048. doi:10.1039/C4CC06056C.
21. Joulazadeh M, Navarchian AH, Niroomand M. A comparative study on humidity sensing performances of polyaniline and polypyrrole nanostructures. *Adv Polym Technol.* 2014;33(S1):1-10. doi:10.1002/adv.21461.
22. Lee JS, Jun J, Shin DH, Jang J. Urchin-like polypyrrole nanoparticles for highly sensitive and selective chemiresistive sensor application. *Nanoscale.* 2014;6(8):4188-4194. doi:10.1039/c3nr05864f.
23. Xue F, Su Y, Varahramyan K. Conducting Polypyrrole-based Field Effect Transistors Fabricated by Spin Coating and Inkjet Printing. *Mat Res Soc Symp Proc.* 2004;814:110.20.1.
24. Pan L, Qiu H, Dou C, et al. Conducting polymer nanostructures: Template synthesis and applications in energy storage. *Int J Mol Sci.* 2010;11(7):2636-2657. doi:10.3390/ijms11072636.
25. Zhang Z, Zhang J, Zhao X, Yang F. Core-sheath structured porous carbon nanofiber composite anode material derived from bacterial cellulose/polypyrrole as an anode for sodium-ion batteries. *Carbon N Y.* 2015;95:552-559. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.069.

26. Kaneto K, Takeda S, Yoshino K. Characteristics of heterojunction consisting of conducting polymers of polythiophene and polypyrrole. *Jpn J Appl Phys.* 1985;24(7):L553-L555. doi:10.1143/JJAP.24.L553.
27. Singh R, Narula AK. Junction properties of aluminum/polypyrrole (polypyrrole derivatives) schottky diodes. *Appl Phys Lett.* 1997;71(19):2845-2847. doi:10.1063/1.120151.
28. Larmat F, Reynolds JR, Qiu YJ. Polypyrrole as a solid electrolyte for tantalum capacitors. *Synth Met.* 1996;79(3):229-233. doi:10.1016/0379-6779(96)80198-6.
29. Sansinena JM, Olazabal V, Otero TF, daFonseca CNP, DePaoli MA. A solid state artificial muscle based on polypyrrole and a solid polymeric electrolyte working in air. *Chem Commun.* 1997;(22):2217-2218. doi:10.1039/a705341j.
30. Madden JD, Cush RA, Kanigan TS, Brenan CJ, Hunter IW. Encapsulated polypyrrole actuators. *Synth Met.* 1999;105(1):61-64. doi:10.1016/S0379-6779(99)00034-X.
31. Mallouki M, Tran-Van F, Sarrazin C, et al. Polypyrrole-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanohybrid materials for electrochemical storage. *J Solid State Electrochem.* 2007;11(3):398-406. doi:10.1007/s10008-006-0161-8.
32. Liu N, Ma W, Tao J, et al. Cable-type supercapacitors of three-dimensional cotton thread based multi-grade nanostructures for wearable energy storage. *Adv Mater.* 2013;25(35):4925-4931. doi:10.1002/adma.201301311.
33. De Oliveira HP, Sydlik SA, Swager TM. Supercapacitors from free-standing polypyrrole/graphene nanocomposites. *J Phys Chem C.* 2013;117(20):10270-10276. doi:10.1021/jp400344u.
34. Shinde SS, Gund GS, Kumbhar VS, Patil BH, Lokhande CD. Novel chemical synthesis of polypyrrole thin film electrodes for supercapacitor application. *Eur Polym J.* 2013;49(11):3734-3739. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.07.032.
35. Vangari M, Pryor T, Jiang L. Supercapacitors: Review of materials and fabrication methods. *J Energy Eng.* 2013;139(2):72-79. doi:10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000102.
36. Wei J, Wei S, Wang G, He X, Gao B, Zhao C. PPy modified titanium foam electrode with high performance for supercapacitor. *Eur Polym J.* 2013;49(11):3651-3656. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.08.001.
37. Yuan L, Yao B, Hu B, Huo K, Chen W, Zhou J. Polypyrrole-coated paper for flexible solid-state energy storage. *Energy Environ Sci.* 2013;6(2):470-476. doi:10.1039/c2ee23977a.
38. Zhou C, Zhang Y, Li Y, Liu J. Construction of high-capacitance 3D CoO@Polypyrrole nanowire array electrode for aqueous asymmetric

- supercapacitor. *Nano Lett.* 2013;13(5):2078-2085. doi:10.1021/nl400378j.
39. Hou Y, Chen L, Liu P, Kang J, Fujita T, Chen M. Nanoporous metal based flexible asymmetric pseudocapacitors. *J Mater Chem A.* 2014;2(28):10910-10916. doi:10.1039/c4ta00969j.
  40. Shi Y, Pan L, Liu B, et al. Nanostructured conductive polypyrrole hydrogels as high-performance, flexible supercapacitor electrodes. *J Mater Chem A.* 2014;2(17):6086. doi:10.1039/c4ta00484a.
  41. Yang P, Ding Y, Lin Z, et al. Low-Cost High-Performance Solid-State Asymmetric Supercapacitors Based on MnO<sub>2</sub> Nanowires and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes. 2014:1-6.
  42. Xiong G, Meng C, Reifengerger RG, Irazoqui PP, Fisher TS. A review of graphene-based electrochemical microsupercapacitors. *Electroanalysis.* 2014;26(1):30-51. doi:10.1002/elan.201300238.
  43. Yu C, Ma P, Zhou X, et al. All-solid-state flexible supercapacitors based on highly dispersed polypyrrole nanowire and reduced graphene oxide composites. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2014;6(20):17937-17943. doi:10.1021/am5059603.
  44. Aphale A, Maisuria K, Mahapatra MK, Santiago A. Hybrid Electrodes by In-Situ Integration of Graphene and Carbon-Nanotubes in Polypyrrole for Supercapacitors. *Nat Publ Gr.* 2015;(August):1-8. doi:10.1038/srep14445.
  45. Huang Y, Zhong M, Huang Y, et al. A self-healable and highly stretchable supercapacitor based on a dual crosslinked polyelectrolyte. *Nat Commun.* 2015;6:10310. doi:10.1038/ncomms10310.
  46. Raj CJ, Kim BC, Cho WJ, et al. Highly Flexible and Planar Supercapacitors Using Graphite Flakes/Polypyrrole in Polymer Lapping Film. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2015;7(24):13405-13414. doi:10.1021/acsami.5b02070.
  47. Tao J, Ma W, Liu N, et al. High-Performance Solid-State Supercapacitors Fabricated by Pencil Drawing and Polypyrrole Depositing on Paper Substrate. *Nano-Micro Lett.* 2015;7(3):276-281. doi:10.1007/s40820-015-0039-3.
  48. Kim MS, Kim HK, Byun SW, et al. PET fabric/polypyrrole composite with high electrical conductivity for EMI shielding. *Synth Met.* 2002;126(2-3):233-239. doi:10.1016/S0379-6779(01)00562-8.
  49. Håkansson E, Amiet A, Kaynak A. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18GHz frequency range. *Synth Met.* 2006;156(14-15):917-925. doi:10.1016/j.synthmet.2006.05.010.
  50. Murakoshi K, Kogure R, Wada Y, Yanagida S. Fabrication of solid-state dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells combined with polypyrrole. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 1998;55(1-2):113-125. doi:10.1016/S0927-0248(98)00052-X.

51. Wu J, Li Q, Fan L, et al. High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells. *J Power Sources*. 2008;181(1):172-176. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.029.
52. Xia J, Chen L, Yanagida S. Application of polypyrrole as a counter electrode for a dye-sensitized solar cell. *J Mater Chem*. 2011;21(12):4644. doi:10.1039/c0jm04116e.
53. Namvar M, Ghorashi SMB, Behjat A, Zare HR. Investigation of optical and chemical properties of poly(3-methylthiophene) and polypyrrole for solar cell fabrication. *Optik (Stuttg)*. 2013;124(17):2701-2708. doi:10.1016/j.ijleo.2012.08.096.
54. Shirakawa H. The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture) Copyright((c)) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2001;40(14):2574-2580. doi:10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2574::AID-ANIE2574>3.0.CO;2-N.
55. Rasmussen SC, State ND. EARLY HISTORY OF POLYPYRROLE: THE. 2015;40(1).
56. Diaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP. Electrochemical polymerization of pyrrole. *J Chem Soc Chem Commun*. 1979;160(14):635. doi:10.1039/c39790000635.
57. Lee JY, Kim DY, Kim CY. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. *Synth Met*. 1995;74(2):103-106. doi:10.1016/0379-6779(95)03359-9.
58. Yoshino K, Hayashi S, Sugimoto R. Preparation and Properties of Conducting Heterocyclic Polymer Films by Chemical Method. *Jpn J Appl Phys*. 1984;23(Part 2, No. 12):L899-L900. doi:10.1143/JJAP.23.L899.
59. Camurlu P. Polypyrrole derivatives for electrochromic applications. *RSC Adv*. 2014;4:55832-55845. doi:10.1039/C4RA11827H.
60. Waltman RJ, Bargon J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Can J Chem*. 1986;64(1):76-95. doi:10.1139/v86-015.
61. Xia L, Wei Z, Wan M. Journal of Colloid and Interface Science Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *J Colloid Interface Sci*. 2010;341(1):1-11. doi:10.1016/j.jcis.2009.09.029.
62. Mishra, Anuradha;Vats, Tanvi; Clark JH. *Microwave-Assisted Polymerization*. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2015. doi:10.1039/9781782623182.
63. Chandrasekhar P. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*; 1999. doi:10.1007/978-1-4615-5245-1.

64. Bredas JL, Street GB. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc Chem Res.* 1985;18(10):309-315. doi:10.1021/ar00118a005.
65. Freund MS, Deore BA. Self-Doped Conducting Polymers. *Self-Doped Conduct Polym.* 2007:1-326. doi:10.1002/9780470061725.
66. Heeger AJ. Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem Soc Rev.* 2010;39(7):2354. doi:10.1039/b914956m.
67. Nalwa. Index for Volume 8. In: Intergovernmental Panel on Climate Change, ed. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices.* Vol 1. Cambridge: Elsevier; 2001:351-355. doi:10.1016/B978-012513745-4/50094-9.
68. Ansari R. Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies. *CODEN ECJHAO E-Journal Chem.* 2006;3(4):973-4945. doi:10.1155/2006/860413.
69. Duchet J, Legras R, Demoustier-Champagne S. Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship. *Synth Met.* 1998;98(July):113-122. doi:10.1016/S0379-6779(98)00180-5.
70. Chougule M a. Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films. *Soft Nanosci Lett.* 2011;01(01):6-10. doi:10.4236/sn1.2011.11002.
71. Nam D-H, Kim M-J, Lim S-J, Song I-S, Kwon H-S. Single-step synthesis of polypyrrole nanowires by cathodic electropolymerization. *J Mater Chem A.* 2013;1(27):8061. doi:10.1039/c3ta11227f.
72. Wang L-X, Li X-G, Yang Y-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *React Funct Polym.* 2001;47(2):125-139. doi:10.1016/S1381-5148(00)00079-1.
73. Vernitskaya T V., Efimov ON, Efimov TVV and ON. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ Chem Rev.* 1997;66(5):443. doi:10.1070/RC1997v066n05ABEH000261.
74. Brezoi D. POLYPYRROLE FILMS PREPARED BY CHEMICAL OXIDATION OF PYRROLE IN AQUEOUS FeCl<sub>3</sub> SOLUTION. *J Sci Arts.* 2010;1(1):53-58. doi:10.1016/j.urolonc.2015.05.032.
75. Liang W, Lei J, Martin CR. Effect of synthesis temperature on the structure, doping level and charge-transport properties of polypyrrole. *Synth Met.* 1992;52(2):227-239. doi:10.1016/0379-6779(92)90310-F.
76. Rapi S, Bocchi V, Gardini GP. Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water. *Synth Met.* 1988;24(3):217-221. doi:10.1016/0379-6779(88)90259-7.
77. Myers RE. Chemical oxidative polymerization as a synthetic route to electrically conducting polypyrroles. *J Electron Mater.* 1986;15(2):61-69.

- doi:10.1007/BF02649904.
78. Kappe CO. Controlled Microwave Heating in Modern Organic. *Angew Chemie-International Ed.* 2004;43:6250-6284. doi:10.1002/anie.200400655.
  79. Lidström P, Tierney J, Wathey B, Westman J. Microwave assisted organic synthesis—a review. *Tetrahedron.* 2001;57(45):9225-9283. doi:10.1016/S0040-4020(01)00906-1.
  80. Ameta SC, Punjabi PB, Ameta R, Ameta C. *Microwave-Assisted Organic Synthesis: A Green Chemical Approach.*; 2014.
  81. Dallinger D, Kappe CO. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. *Chem Rev.* 2007;107(6):2563-2591. doi:10.1021/cr0509410.
  82. Bogdal D. *Microwave-Assisted Organic Synthesis, 1st Edition Procedures, One Hundred Reaction.*; 2006. [http://store.elsevier.com/Microwave-assisted-Organic-Synthesis/D\\_-Bogdal/isbn-9780080446219/](http://store.elsevier.com/Microwave-assisted-Organic-Synthesis/D_-Bogdal/isbn-9780080446219/).
  83. Lee G, Lee W, Lee H, Lee CY, Eom K, Kwon T. Self-assembled amyloid fibrils with controllable conformational heterogeneity. *Sci Rep.* 2015;5:16220. doi:10.1038/srep16220.
  84. Brittany H. Microwave Synthesis: Chemistry at the speed of light. 2002:1-296.
  85. Dong B, Yang M, Ge S, Cao Y, Li B, Lu Y. Synthesis and photoluminescence modulating of polypyrrole fluorescent nano-spheres/dots. *RSC Adv.* 2016;6(28):23737-23745. doi:10.1039/C6RA01468B.
  86. Alizadeh N, Akbarinejad A. Soluble fluorescent polymeric nanoparticles based on pyrrole derivatives: synthesis, characterization and their structure dependent sensing properties. *J Mater Chem C.* 2015;3(38):9910-9920. doi:10.1039/C5TC01982F.
  87. Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J Mater Chem C.* 2014;2:6921-6939. doi:10.1039/C4TC00988F.
  88. Yao TJ, Wu J, Cui F, Sun KN, Cui TY. One-Step Preparation of Polypyrrole Nanoparticles by a Reactive-Template Method. *Adv Mater Res.* 2013;669:331-334. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.669.331.
  89. Olabisi O. *Handbook of Thermoplastics.*; 1997. <http://www.loc.gov/catdir/enhancements/fy0647/97000058-d.html>.
  90. Matyjashewski K. *Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications.* Vol 25.; 1996. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15003161> \n <http://cid.oxfordjournals.org/lookup/doi/10.1093/cid/cir991> \n <http://www.scielo.cl/pdf/udecada/v15n26/art06.pdf> \n <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84861150233&partnerID=tZ0tx3y1>.

91. Chen Y, Zhang G, Zhang H. Control of molecular weight in tetrahydrofuran polymerization initiated by heteropolyacid. *J Appl Polym Sci.* 2001;82(2):269-275. doi:10.1002/app.1848.
92. Kubisa P, Penczek S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers. *Prog Polym Sci.* 1999;24(10):1409-1437. doi:10.1016/S0079-6700(99)00028-3.
93. Nuyken O, Pask SD. Ring-opening polymerization-An introductory review. *Polymers (Basel).* 2013;5(2):361-403. doi:10.3390/polym5020361.
94. Wetton RE, Williams G. Dielectric relaxation in polytetramethylene oxide. *Trans Faraday Soc.* 1965;61(1):2132. doi:10.1039/tf9656102132.
95. Davis A, Golden JH. Degradation of polytetramethylene oxide. I. Thermally-induced. *Die Makromol Chemie.* 1965;81(1):38-50. doi:10.1002/macp.1965.020810104.
96. Ünür E, Toppare L, Yagci Y, Yilmaz F. Synthesis and characterization of thiophene-capped polytetrahydrofuran conducting copolymers. *Mater Chem Phys.* 2005;91(2-3):261-268. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.10.051.
97. Kang Y, Lee MH, Suh Bong Rhee. Preparation and properties of polypyrrole/poly(tetrahydrofuran) composites. *Synth Met.* 1992;47(2):157-166. doi:10.1016/0379-6779(92)90383-T.
98. Nair S, Natarajan S, Kim SH. Fabrication of electrically conducting polypyrrole-poly(ethylene oxide) composite nanofibers. *Macromol Rapid Commun.* 2005;26(20):1599-1603. doi:10.1002/marc.200500457.
99. Kizilyar N, Toppare L, A. ◆nen, Ya?ci Y. Synthesis of conducting PPy/pTHF copolymers. *J Appl Polym Sci.* 1999;71(5):713-720. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990131)71:5<713::AID-APP5>3.0.CO;2-X.
100. Silver J. *Chemistry of Iron.* 1st ed. Springer-science+Business Media; 1993. <http://link.springer.com/book/10.1007/978-94-011-2140-8>.
101. Faivre D. *Iron Oxides: From Nature to Applications.* Vol 1. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH; 2016.
102. Schwertmann, U. ; Cornell RM. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization.* Vol 56. (Schwertmann U, Cornell RM, eds.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH; 2000. doi:10.1002/9783527613229.
103. Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides.* 2nd ed. Wiley-VCH Verlag GmbH; 2003.
104. Hubert Alex, Schäfer R. *Magnetic Domains.* Vol 40.; 1998. doi:10.1049/sqj.1970.0020.

105. Arruebo M, Fernández-Pacheco R, Ibarra MR, Santamaría J. Magnetic nanoparticles for drug delivery. *Nano Today*. 2007;2(3):22-32. doi:10.1016/S1748-0132(07)70084-1.
106. Bertotti G. Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers. 1998:558. <http://books.google.com/books?id=B7xZctzCPfgC&pgis=1>.
107. Lu AH, Salabas EL, Sch??th F. Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chemie - Int Ed*. 2007;46(8):1222-1244. doi:10.1002/anie.200602866.
108. Goya GF, Lima E, Arelaro AD, et al. Magnetic hyperthermia with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: The influence of particle size on energy absorption. *IEEE Trans Magn*. 2008;44(11 PART 2):4444-4447. doi:10.1109/TMAG.2008.2003508.
109. Arias JL, Reddy LH, Couvreur P. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanocomposite for magnetic drug targeting to cancer. *J Mater Chem*. 2012;22:7622. doi:10.1039/c2jm15339d.
110. Kenouche S, Larionova J, Bezzi N, et al. NMR investigation of functionalized magnetic nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as T1-T2 contrast agents. *Powder Technol*. 2014;255:60-65. doi:10.1016/j.powtec.2013.07.038.
111. Akbarzadeh A, Samiei M, Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Res Lett*. 2012;7(1):144. doi:10.1186/1556-276X-7-144.
112. Palimi MJ, Rostami M, Mahdavian M, Ramezanzadeh B. A study on the corrosion inhibition properties of silane-modified Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle on mild steel and its effect on the anticorrosion properties of the polyurethane coating. *J Coatings Technol Res*. 2015;12(2):277-292. doi:10.1007/s11998-014-9631-6.
113. Reddy AC. Reduction of Vibrations and Noise using Nylon- 66 / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Gear Box in Lathe. 2015;4(9):1490-1494.
114. Jagadeesh R V, Surkus A-E, Junge H, et al. Nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. *Science*. 2013;342(6162):1073-1076. doi:10.1126/science.1242005.
115. Attia MF, Anton N, Khan IU, et al. One-step synthesis of iron oxide polypyrrole nanoparticles encapsulating ketoprofen as model of hydrophobic drug. *Int J Pharm*. 2016;508(1-2):61-70. doi:10.1016/j.ijpharm.2016.04.073.
116. Yuvaraj H, Woo MH, Park EJ, Jeong YT, Lim KT. Polypyrrole/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetic nanocomposites synthesized in supercritical fluid. *Eur Polym J*. 2008;44(3):637-644. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.01.007.
117. Zhao B, Nan Z. Preparation of stable magnetic nanofluids containing

- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PPy nanoparticles by a novel one-pot route. *Nanoscale Res Lett.* 2011;6(1):230. doi:10.1186/1556-276X-6-230.
118. Yuan J, Müller AHE. One-dimensional organic-inorganic hybrid nanomaterials. *Polymer (Guildf)*. 2010;51(18):4015-4036. doi:10.1016/j.polymer.2010.06.064.
119. Pailleret A, Hien NTL, Thanh DTM, Deslouis C. Surface reactivity of polypyrrole/iron-oxide nanoparticles: Electrochemical and CS-AFM investigations. *J Solid State Electrochem.* 2007;11(8):1013-1021. doi:10.1007/s10008-007-0262-z.
120. Turcu R, Bica D, Vekas L, et al. Synthesis and Characterization of Nanostructured Polypyrrole-Magnetic Particles Hybrid Material. *Rom Reports Phys.* 2006;58(3):359-367.
121. Wang C, Xu H, Liang C, et al. Iron Oxide@Polypyrrole nanoparticles as a Multifunctional Drug Carrier for Remotely Controlled Cancer Therapy with Synergistic Anti-Tumor Effect-Supporting Information. *ACS Nano.* 2013;(8):1-11.
122. Tierney JP. *Microwave Assisted Organic Synthesis*. 1st ed. CRC Press; 2005.
123. Laszlo P. Catalysis of organic reactions by inorganic solids. *Acc Chem Res.* 1986;19(4):121-127. doi:10.1021/ar00124a004.
124. Rao CRK, Muthukannan R, Adriel Jebin J, Antony Raj T, Vijayan M. Synthesis and properties of polypyrrole obtained from a new Fe(III) complex as oxidizing agent. *Indian J Chem - Sect A Inorganic, Phys Theor Anal Chem.* 2013;52(6):744-748.
125. Liu F, Yao M, Run M. Synthesis and Characterizations of Poly ( trimethylene terephthalate ) - b -poly ( tetramethylene glycol ) Copolymers. *Int J Polym Sci.* 2013;2013. doi:10.1155/2013/156289.
126. Sariibrahimoglu K, Yang W, Leeuwenburgh SCG, et al. Development of porous polyurethane/strontium-substituted hydroxyapatite composites for bone regeneration. *J Biomed Mater Res - Part A.* 2015;103(6):1930-1939. doi:10.1002/jbm.a.35327.
127. Kricheldorf, Hans R.; Nuyken, Oscar; Swift G. *Handbook Of Polymer Synthesis*. Vol 1.; 2005. <https://www.crcpress.com/Handbook-of-Polymer-Synthesis-Second-Edition/Kricheldorf-Nuyken-Swift/p/book/9780824754730>.
128. Almeida LP. *Conducting Polymers*. Vol 1.; 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
129. Davidson RG, Turner TG. An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion. *Synth Met.* 1995;72(2):121-128. doi:10.1016/0379-6779(94)02332-S.

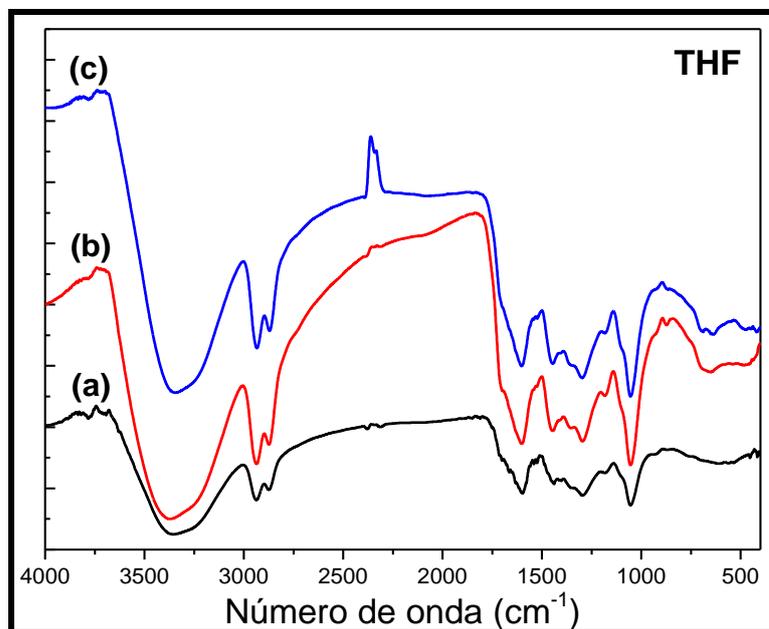
130. Wu TM, Chang HL, Lin YW. Synthesis and characterization of conductive polypyrrole with improved conductivity and processability. *Polym Int.* 2009;58(9):1065-1070. doi:10.1002/pi.2634.
131. Qie L, Yuan L-X, Zhang W-X, Chen W-M, Huang Y-H. Revisit of Polypyrrole as Cathode Material for Lithium-Ion Battery. *J Electrochem Soc.* 2012;159(10):A1624. doi:10.1149/2.042210jes.
132. Kim SW, Cho HG, Park CR. Fabrication of unagglomerated polypyrrole nanospheres with controlled sizes from a surfactant-free emulsion system. *Langmuir.* 2009;25(16):9030-9036. doi:10.1021/la9007872.
133. Zhao Y, Yang X, Tian J, Wang F, Zhan L. A facile and novel approach toward synthetic polypyrrole oligomers functionalization of multi-walled carbon nanotubes as PtRu catalyst support for methanol electro-oxidation. *J Power Sources.* 2010;195(15):4634-4640. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.023.

## APÊNDICE A

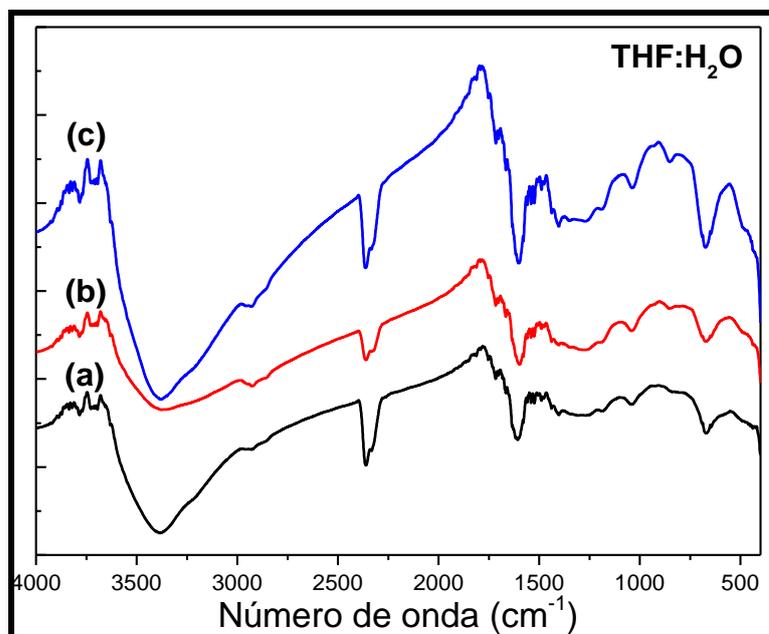
Tabela 14. Percentuais de composição dos compósitos sintetizados.

Cod. Amostra	Proporção Fe:Py	C (%)	H (%)	N (%)	Total (%)	Fórmula
PPy (teórico)	2,33:1	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
B02 (THF)		61,74	6,11	5,96	73,81	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N
B04 (H <sub>2</sub> O)		55,60	3,41	14,67	73,81	C <sub>4,4</sub> H <sub>3,24</sub> N
B08 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		26,64	3,55	3,41	33,6	C <sub>9</sub> H <sub>14,4</sub> N
PPy (teórico)	4:1	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
D01 (THF)		54,23	4,76	7,45	66,44	C <sub>8,5</sub> H <sub>8,9</sub> N
D03 (H <sub>2</sub> O)		47,43	2,92	12,91	63,26	C <sub>4,3</sub> H <sub>3,14</sub> N
D07 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		7,69	2,7	2,77	13,16	C <sub>3,23</sub> H <sub>13,5</sub> N
PPy (teórico)	1:1	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
D11 (THF)		49,84	4,26	7,16	61,26	C <sub>8,1</sub> H <sub>8,3</sub> N
D13 (H <sub>2</sub> O)		47,09	2,77	12,7	62,56	C <sub>4,3</sub> H <sub>3</sub> N
D17 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		15,82	4,32	2,77	22,91	C <sub>6,7</sub> H <sub>21,6</sub> N
PPy (teórico)	1:½	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
D21 (THF)		54,46	4,57	8,26	67,09	C <sub>7,7</sub> H <sub>4,5</sub> N
D23 (H <sub>2</sub> O)		52,23	3,13	13,95	69,31	C <sub>4,7</sub> H <sub>3,1</sub> N
D27 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		55,7	3,74	11,58	71,02	C <sub>5,6</sub> H <sub>4,5</sub> N
PPy (teórico)	1:¼	73,84	4,64	21,52	100	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> N
D31 (THF)		51,42	4,84	6,07	62,33	C <sub>9,9</sub> H <sub>11</sub> N
D33 (H <sub>2</sub> O)		46,3	3,05	12,42	61,82	C <sub>4,4</sub> H <sub>3,4</sub> N
D37 (THF:H <sub>2</sub> O-1:1)		12,43	2,93	1,65	17,01	C <sub>8,6</sub> H <sub>24,25</sub> N

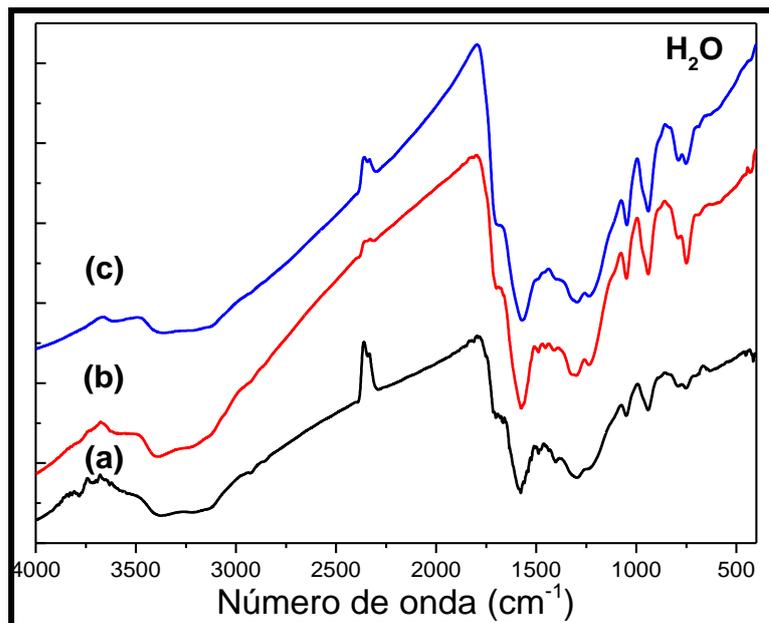
## APÊNDICE B



**Figura 45.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em THF sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos.

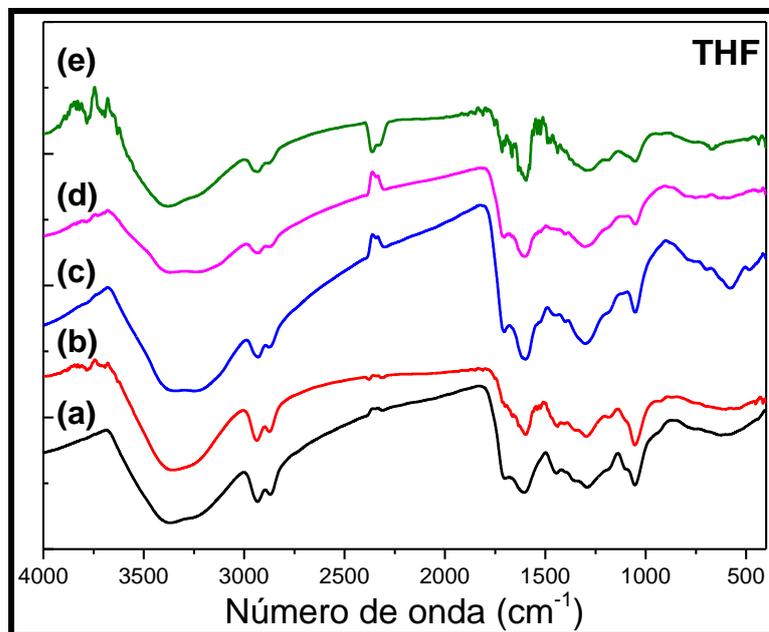


**Figura 46.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em THF-água (1:1) sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos.

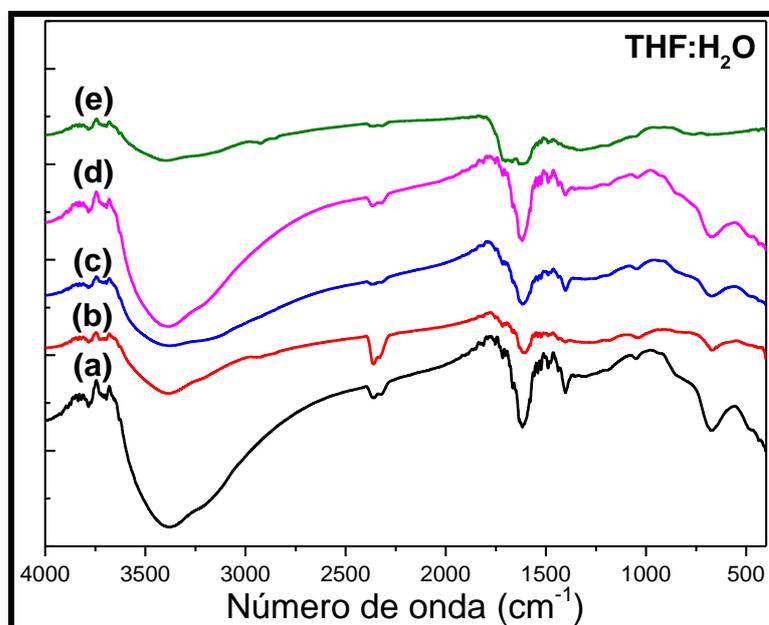


**Figura 47.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em  $\text{H}_2\text{O}$  sob (a) 15 (b) 30 e (c) 60 minutos.

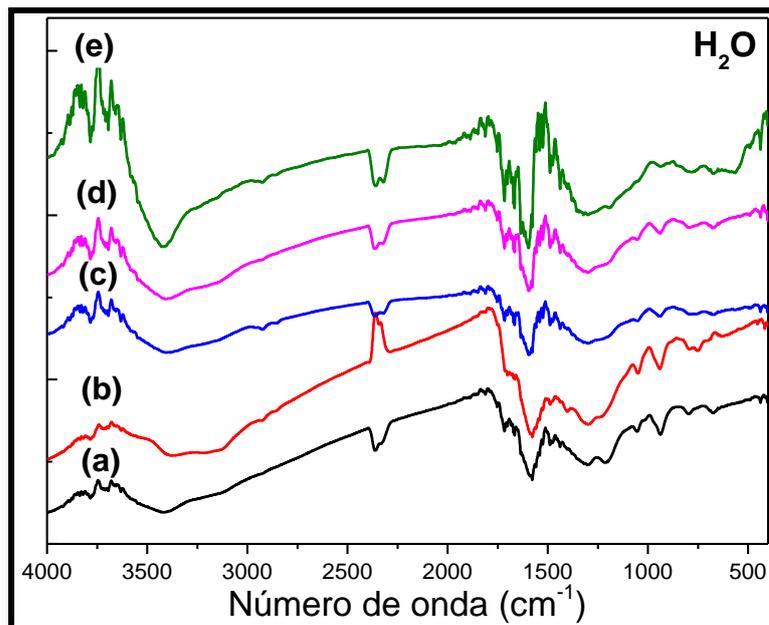
## APENDICE C



**Figura 48.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em THF nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼.



**Figura 49.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em THF:H<sub>2</sub>O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼.



**Figura 50.** Espectros de absorção no infravermelho para a síntese dos compostos de polipirrol em H<sub>2</sub>O (1:1) nas proporções Fe:Py de (a) 4:1 (b) 2,33:1 (c) 1:1 (d) 1:½ (e) 1:¼.

## APENDICE D

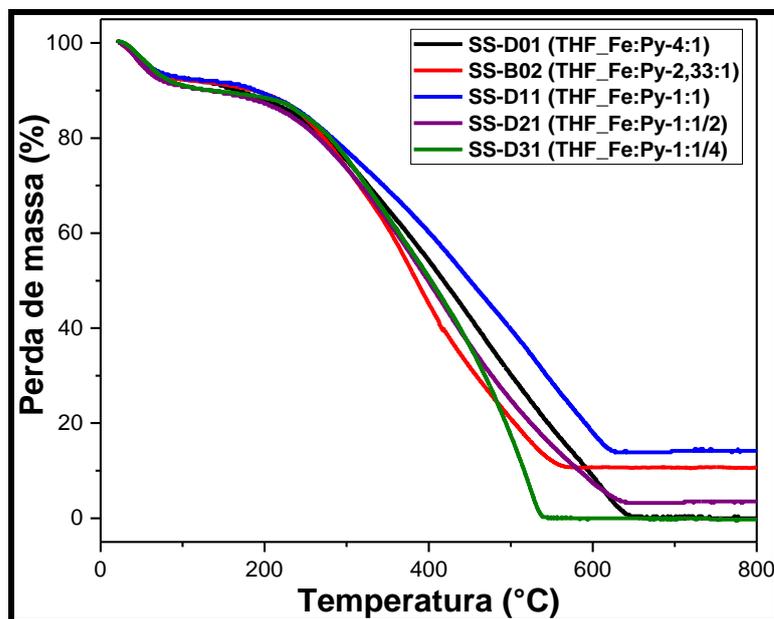


Figura 51. Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados em THF.

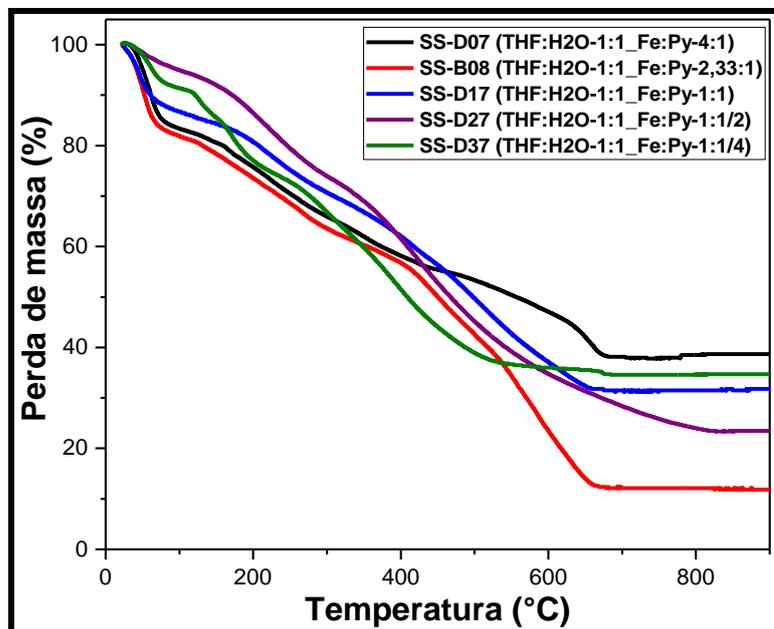


Figura 52. Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados na mistura de solventes THF:água (1:1).

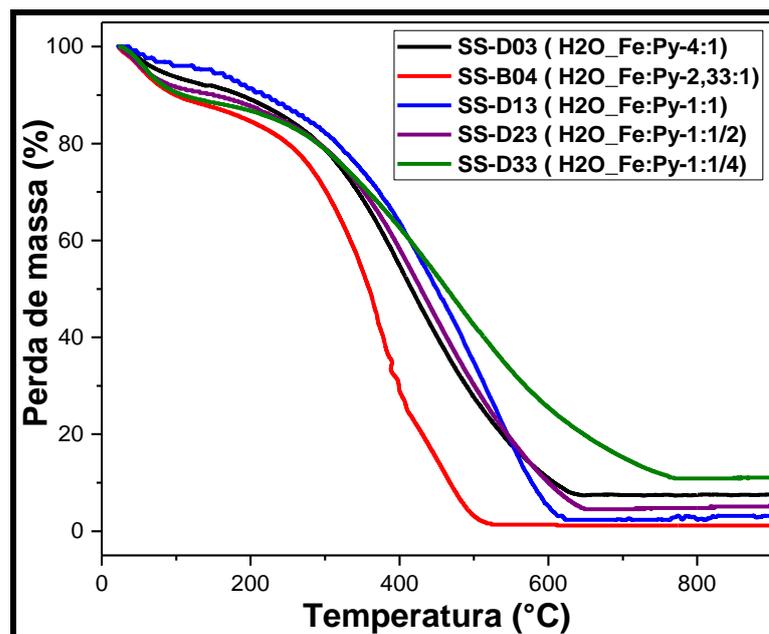
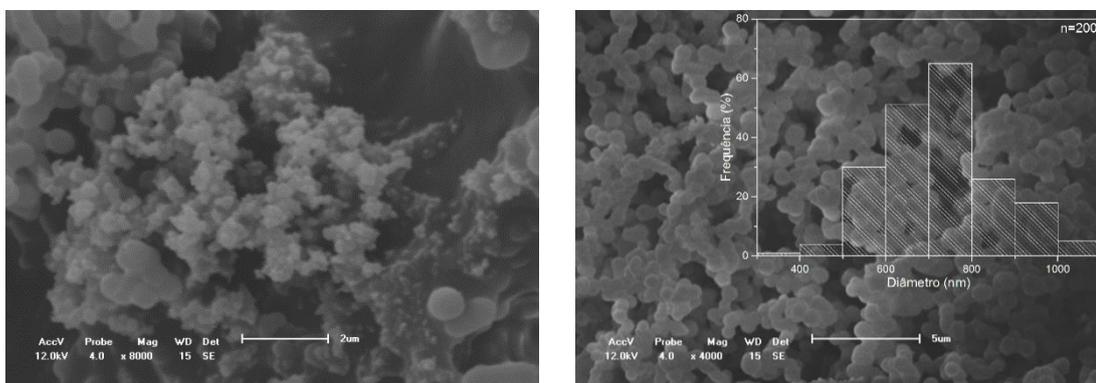


Figura 53. Termograma dos compósitos de polipirrol sintetizados em água.

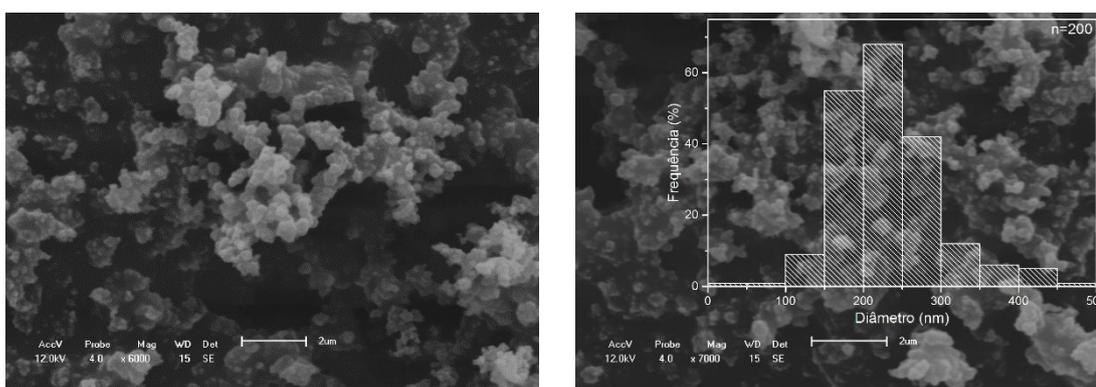
Tabela 15. Compilação eventos observados durante análise térmica.

Cod. Amostra	Faixa de T(°C) perda de PTHF e água residual		Faixa de T(°C), perda de produtos baixa massa molar PPy e degradação do PTHF		Faixa de T(°C) da degradação do polipirrol	
<b>B02 (THF_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100		100-320		320-420	420-590
<b>B04(H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100		100-420		420-550	
<b>B08 (THF:H2O_Fe:Py-2,33:1)</b>	25-100		100-420		420-590	
<b>D01 (THF_Fe:Py-4:1)</b>	25-40	40-100	100-320		320-470	470-590
<b>D03 (H2O_Fe:Py-4:1)</b>	25-100		100-200		200-400	400-650
<b>D07 (THF:H2O_Fe:Py-4:1)</b>	25-100		100-300		300-460	460-680
<b>D11 (THF_Fe:Py-1:1)</b>	25-40	40-100	100-210		210-480	480-650
<b>D13 (H2O_Fe:Py-1:1)</b>	25-100		100-250		250-620	
<b>D17 (THF:H2O_Fe:Py-1:1)</b>	25-40	40-100	100-210		210-480	480-630
<b>D21 (THF_Fe:Py-1:½)</b>	25-45	45-100	100-200		200-640	
<b>D23 (H2O_Fe:Py-1:½)</b>	25-100		100-160	160-240	240-650	
<b>D27(THF:H2O_Fe:Py-1:½)</b>	25-80	80-100	100-300		300-600	
<b>D31 (THF_Fe:Py-1:¼)</b>	25-60	60-100	100-240		240-340	340-544
<b>D33 (H2O_Fe:Py-1:¼)</b>	25-100		100-325		325-460	460-770
<b>D37 (THF:H2O_Fe:Py-1:¼)</b>	25-100		100-170		170-400	400-560

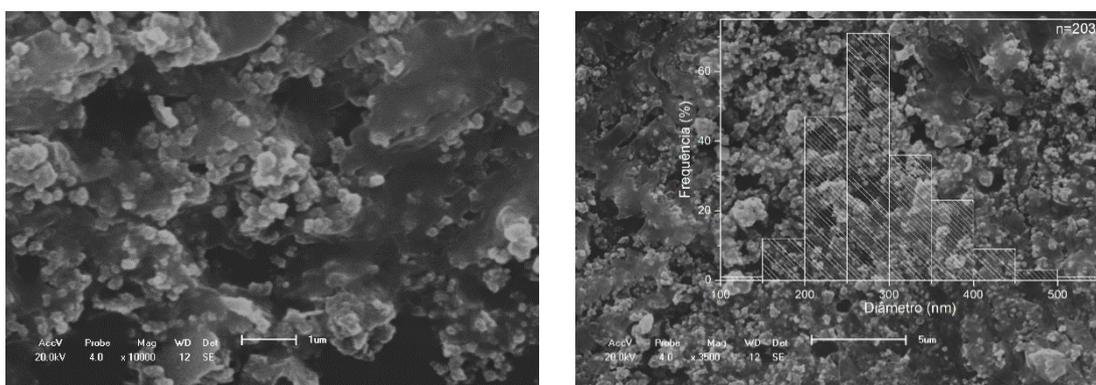
## APÊNDICE E



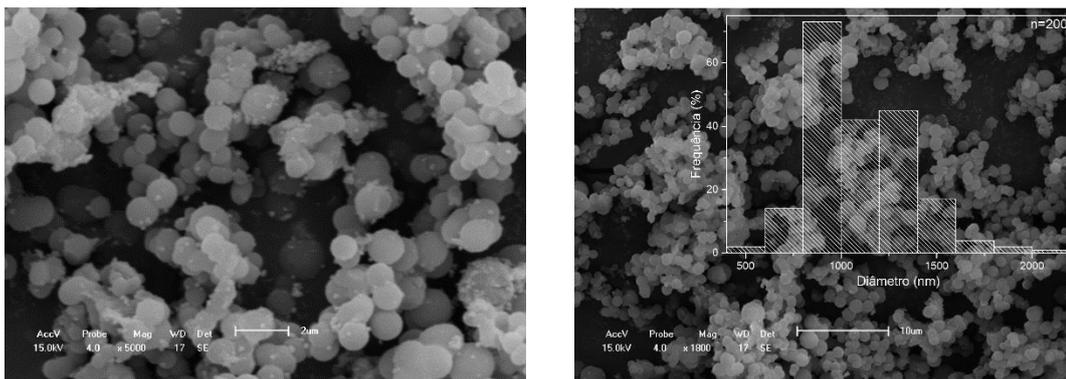
**Figura 54.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D01 (THF\_Fe:Py\_4:1).



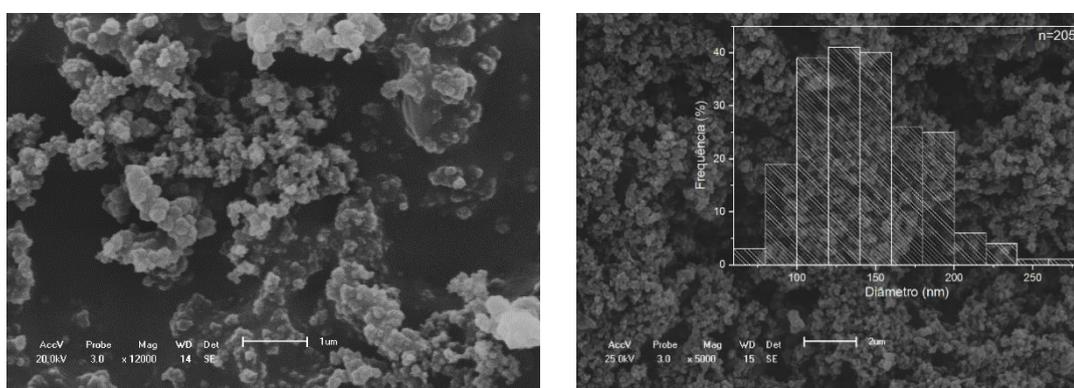
**Figura 55.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D03 (THF\_Fe:Py\_4:1).



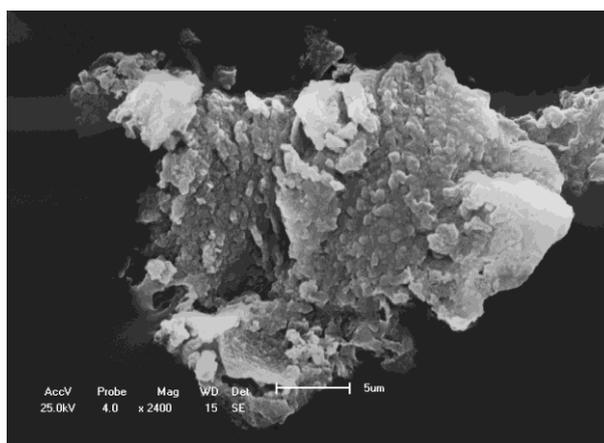
**Figura 56.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D07 (THF:H2O\_1:1\_Fe:Py\_4:1).



**Figura 57.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D11 (THF:H<sub>2</sub>O\_1:1\_Fe:Py\_1:1).



**Figura 58.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D13 (THF:H<sub>2</sub>O\_1:1\_Fe:Py\_1:1).



**Figura 59.** Imagens de MEV SS-D17 (THF:H<sub>2</sub>O\_1:1\_Fe:Py\_1:1).

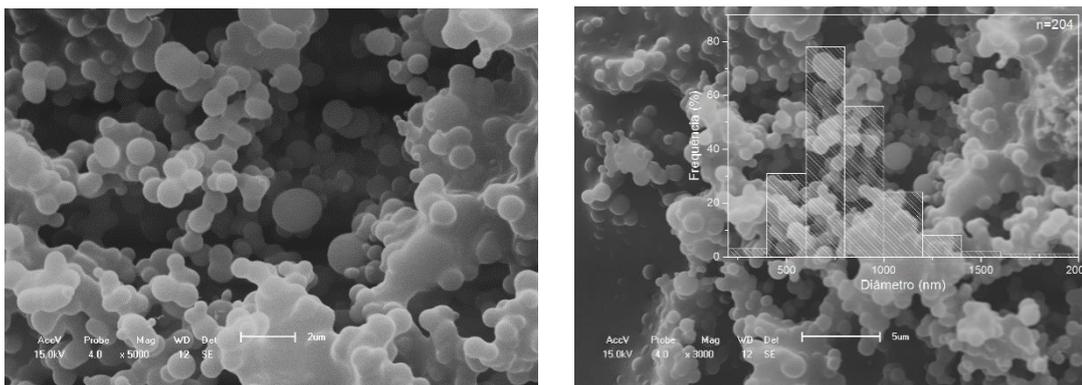


Figura 60. Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D21 (THF\_Fe:Py<sub>1</sub>:1:½).

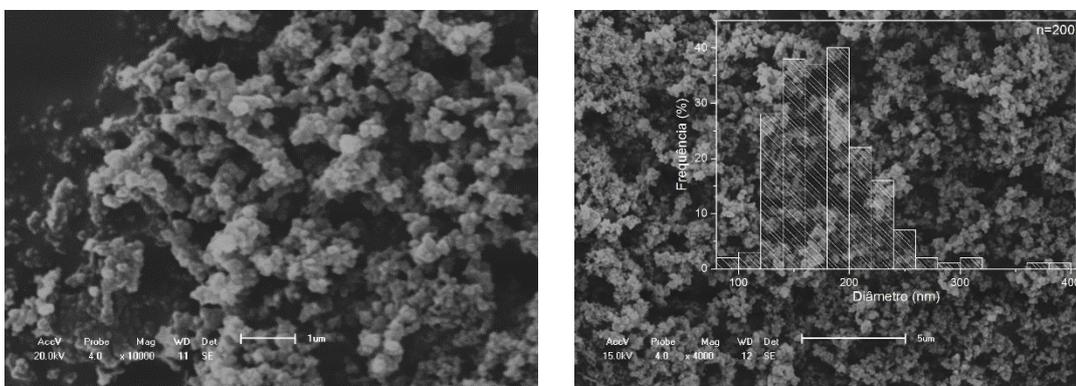


Figura 61. Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D23 (H<sub>2</sub>O\_Fe:Py<sub>1</sub>:1:½).

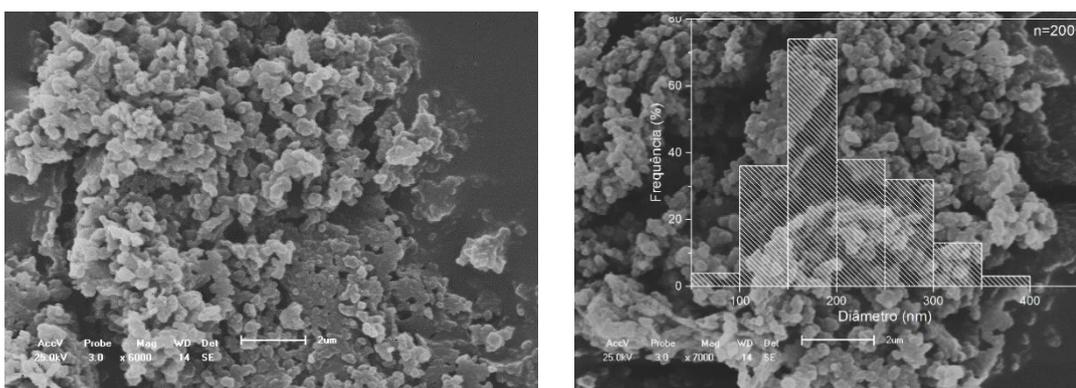
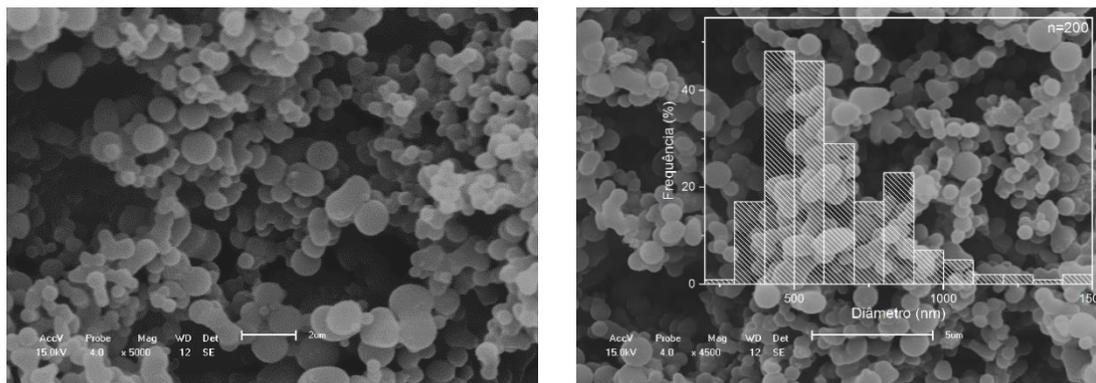
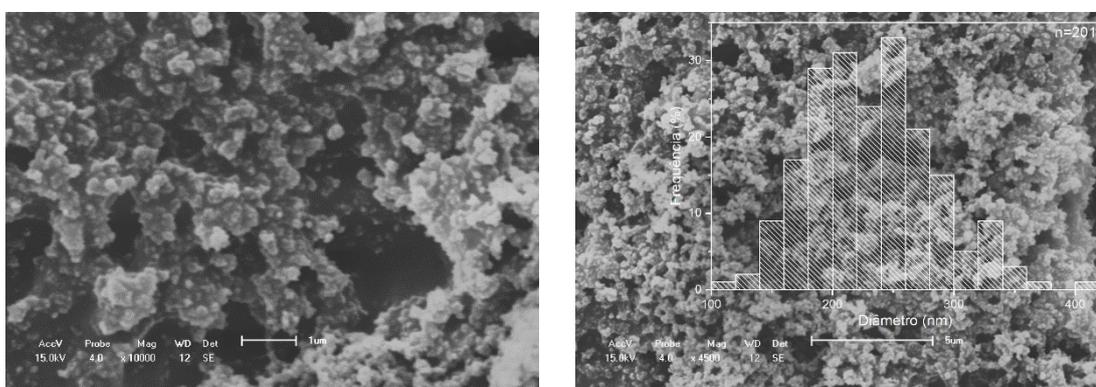


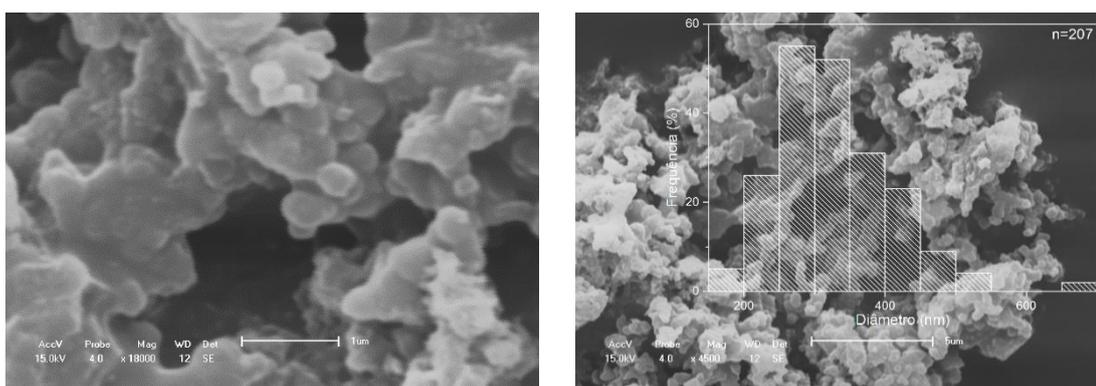
Figura 62. Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D27 (THF:H<sub>2</sub>O-1:1\_Fe:Py-1:½).



**Figura 63.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D31 (THF\_Fe:Py\_1:¼).



**Figura 64.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D33 (H2O\_Fe:Py\_1:¼).



**Figura 65.** Imagens de MEV e histograma com distribuição do diâmetro médio das partículas para a amostra SS-D37 (THF:H2O-1:1\_Fe:Py-1:¼).