

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**



**LINDEMBERGUE PEREIRA COSTA JÚNIOR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL  
VINÍLICO)/POLIPIRROL/ARGILA MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDAS  
POR ELETROFIAÇÃO**

RECIFE  
2018

**LINDEMBERGUE PEREIRA COSTA JÚNIOR**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL  
VINÍLICO)/POLIPIRROL/ARGILA MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDAS  
POR ELETROFIAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Área de concentração:** Engenharia de Materiais e Fabricação.

**Orientador:** Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves

RECIFE  
2018

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

- C837s Costa Júnior, Lindembergue Pereira.  
Síntese e caracterização de nanofibras de poli (álcool  
vinílico)/polipirrol/argila montmorilonita organofílica obtidas por  
eletrofiação / Lindembergue Pereira Costa Júnior. - 2018.  
83 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.  
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Argila. 3. Nanocompósitos. 4.  
Nanofibras. 5. Polimerização. 6. Polipirrol. I. Alves, Kleber Gonçalves  
Bezerra. (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-119

21 de fevereiro de 2018

“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL  
VINÍLICO)/POLIPIRROL/ARGILA MONTMORILONITA ORGANOFÍLICA OBTIDAS POR  
ELETROFIAÇÃO”

LINDEMBERGUE PEREIRA COSTA JÚNIOR

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA/PPGEM/UFPE

---

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

---

Prof. Dr. CÉZAR HENRIQUE GONZALEZ  
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. KLEBER GONÇALVES BEZERRA ALVES (UFPE)

---

Prof. Dr. TIAGO FELIPE DE ABREU SANTOS (UFPE)

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. GLÓRIA MARIA VINHAS (UFPE)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, força que me guia, protege, acompanha, abençoa e me afasta de presenças negativas. O Senhor sempre me leva a caminhos de luz e paz. Obrigado!

À minha mãe, Maria Verônica Queiroz, por ter sido sempre presente, cuidadosa, conselheira, amorosa em toda minha vida. A senhora é um exemplo de honestidade, lealdade e fidelidade. Te amo!

Ao meu pai, Lindembergue Pereira, que sempre me apoiou, aconselhou e presenciou minhas conquistas. Homem exemplo de foco e perseverança.

Aos meus irmãos, parceiros e companheiros desde sempre.

Ao meu orientador, prof. Dr. Kleber Alves, que confiou em minhas capacidades e me guiou durante todo o trabalho. Muito obrigado!

Ao professor Dr. Celso Pinto, pela disponibilidade do laboratório para o desenvolvimento da minha pesquisa.

A todos os professores de todas as disciplinas do PPGEM, por dedicarem suas vidas ao desenvolvimento educacional.

À UFPE/Capes pelo apoio financeiro, pois sem ele teria sido inviável minha mudança para Recife e consequente desenvolvimento dos meus estudos.

À coordenação do PPGEM, em especial a Jorge Oliveira pela sua competência.

Aos colegas de laboratório Dáfenes Rodrigues e Mauricio Aguiar que sempre se propuseram a ajudar.

Aos demais amigos, Wagner Souza, Daniel Araújo, Marilaine Lima, Elizeth Oliveira e Pater Nark que tiveram importante colaboração no meu desenvolvimento e no desse trabalho.

“A possibilidade de realizarmos um sonho é o que torna a vida interessante”

*Paulo Coelho*

## RESUMO

Realizou-se neste trabalho a síntese de nanocompósito de polipirrol/argila montmorilonita organofílica (PPy/MMTO) por polimerização *in situ*, com objetivo de preparar nanofibras através da técnica de eletrofiação. Inicialmente a argila comercial montmorilonita K10 (MMT-K10) foi submetida ao tratamento de organofilização através do uso do sal brometo de hexadecil trimetil amônio ( $C_{16}H_{33}N^+Br^-(CH_3)_3$ ) com o intuito de melhorar a interação argila/polímero. A polimerização do pirrol ocorreu em união à argila organofílica através da polimerização em emulsão. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS-NIR), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados da caracterização identificaram a organofilização da argila, e por meio do FTIR, UV-VIS-NIR e MEV foi identificada a polimerização do pirrol, confirmando a formação do nanocompósito PPy/MMTO com estrutura possivelmente intercalada. Foi possível obter nanofibras de PPy/MMTO com boa dispersão e distribuição, através da técnica de eletrofiação e estas podem ser visualizadas por imagens de MEV. Os métodos utilizados neste trabalho foram satisfatórios para o desenvolvimento do nanocompósito e das nanofibras.

**Palavras-chave:** Argila. Nanocompósitos. Nanofibras. Polimerização. Polipirrol.

## ABSTRACT

In this work the synthesis of polypyrrole/organophilic montmorillonite (PPy/MMTO) nanocomposite was carried out by in situ polymerization, in order to prepare nanofibers through the electrophying technique. Initially the commercial clay montmorillonite K10 (MMT-K10) was subjected to the organophilization treatment using the hexadecyl trimethyl ammonium bromide salt ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+\text{Br}^-(\text{CH}_3)_3$ ) in order to improve the clay/polymer. Polymerization of pyrrole occurred in conjunction with organophilic clay by emulsion polymerization. The materials were characterized by absorption spectroscopy in the infrared region (FTIR), ultraviolet-visible (UV-VIS-NIR) absorption spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results of the characterization identified the organophilization of the clay and, through FTIR, UV-VIS-NIR and MEV, the polymerization of the pyrrole was confirmed, confirming the formation of the PPy/MMTO nanocomposite with possibly interleaved structure. It was possible to obtain PPy/MMTO nanofibers with good dispersion and distribution, through the electrophying technique and these can be visualized by SEM images. The methods used in this work were satisfactory for the development of nanocomposite and nanofibers.

**Keywords:** Clay. Nanocomposites. Nanofibers. Polymerization. Polypyrrole.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Estruturas idealizadas dos compósitos de polímero-argila. ....                                                                                                                  | 17 |
| <b>Figura 2.</b> Potenciais de aplicação de nanofibras poliméricas. ....                                                                                                                         | 19 |
| <b>Figura 3.</b> Representação do cone de Taylor e da eletrofiação na configuração vertical (a) e da eletrofiação na configuração horizontal (b). ....                                           | 20 |
| <b>Figura 4.</b> Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras. Em destaque algumas <i>beads</i> . ..                                                                                        | 21 |
| <b>Figura 5.</b> Parâmetros que impactam na eletrofiação. ....                                                                                                                                   | 22 |
| <b>Figura 6.</b> Estrutura de alguns polímeros condutores. ....                                                                                                                                  | 25 |
| <b>Figura 7.</b> Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores. ....                                                                                                   | 26 |
| <b>Figura 8.</b> Modelo esquemático para o polipirrol de um polaron e um bipolaron. ....                                                                                                         | 27 |
| <b>Figura 9.</b> Estrutura neutra do polipirrol. ....                                                                                                                                            | 28 |
| <b>Figura 10.</b> Mecanismo de reação e polimerização do pirrol. ....                                                                                                                            | 30 |
| <b>Figura 11.</b> Processo de polimerização por emulsão. ....                                                                                                                                    | 32 |
| <b>Figura 12.</b> Representação da estrutura de uma molécula de surfactante. ....                                                                                                                | 34 |
| <b>Figura 13.</b> Adsorção de surfactante na interface líquido-líquido e orientação das micelas nesse sistema. ....                                                                              | 34 |
| <b>Figura 14.</b> Representação esquemática da estrutura da argila montmorillonita (argilomineral 2:1). ....                                                                                     | 38 |
| <b>Figura 15.</b> Esquema ilustrativo da representação estrutural do silicato lamelar montmorillonita. ....                                                                                      | 39 |
| <b>Figura 16.</b> Estrutura da montmorillonita. ....                                                                                                                                             | 40 |
| <b>Figura 17.</b> Esquema de troca de cátions em argila. ....                                                                                                                                    | 41 |
| <b>Figura 18.</b> Transformação da argila montmorillonita natural em organofílica. ....                                                                                                          | 43 |
| <b>Figura 19.</b> Fórmula geral para um sal quartenário de amônio. ....                                                                                                                          | 43 |
| <b>Figura 20.</b> Estrutura química do PVA. ....                                                                                                                                                 | 45 |
| <b>Figura 21.</b> Ilustração de espalhamento de raio-X por planos cristalinos e a condição de interferência construtiva. ....                                                                    | 47 |
| <b>Figura 22.</b> Esquema do processo de análise de uma amostra. ....                                                                                                                            | 49 |
| <b>Figura 23.</b> Ilustração do microscópio eletrônico de varredura. ....                                                                                                                        | 51 |
| <b>Figura 24.</b> Processo de organofilização da argila montmorillonita. ....                                                                                                                    | 54 |
| <b>Figura 25.</b> Solução de SDS-DIW (A) e solução de PPy após a adição do pirrol e do APS ao sistema (B). ....                                                                                  | 55 |
| <b>Figura 26.</b> Solução de SDS/MMTO (A) e nanocompósito PPy/MMTO (B) após a adição do monômero pirrol e do APS. ....                                                                           | 56 |
| <b>Figura 27.</b> Nanocompósito de PPy/MMTO-PVA. ....                                                                                                                                            | 56 |
| <b>Figura 28.</b> Coleta do material, através de uma agulha para o processo de eletrofiação. ....                                                                                                | 57 |
| <b>Figura 29.</b> Representação esquemática da eletrofiação na configuração horizontal. ....                                                                                                     | 57 |
| <b>Figura 30.</b> Equipamento de eletrofiação com solução de Polipirrol/Montmorillonita organofílica-Poli(álcool vinílico) – PPy/MMTO-PVA. ....                                                  | 58 |
| <b>Figura 31.</b> Nanofibras de PPy/MMTO-PVA dispersas no coletor com base coberta de papel alumínio. ....                                                                                       | 59 |
| <b>Figura 32.</b> Difratoograma de raios-X das argilas montmorillonita natural (MMTK10) e organofílica (MMTO) e do nanocompósito polipirrol/argila montmorillonita organofílica (PPy/MMTO). .... | 61 |

|                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 33.</b> Espectros de infravermelho das argilas montmorilonita natural (MMTK10) e organofílica (MMTO).....                              | 62 |
| <b>Figura 34.</b> Espectros de FTIR da montmorilonita organofílica (MMTO) e do polipirrol/montmorilonita organofílica (PPy/MMTO). ....           | 63 |
| <b>Figura 35.</b> Espectroscopia UV-Vis do polipirrol/montmorilonita organofílica (PPy/MMTO) e do polipirrol (PPy). ....                         | 64 |
| <b>Figura 36.</b> Microscopia eletrônica de varredura da argila montmorilonita natural (A) e organofílica (B).....                               | 64 |
| <b>Figura 37.</b> Microscopia eletrônica de varredura do polipirrol.....                                                                         | 65 |
| <b>Figura 38.</b> Microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito PPy/MMTO x 20000 (A) e x 40000 (B). ....                                  | 65 |
| <b>Figura 39.</b> Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de polipirrol/montmorilonita organofílica, (A) x 30000 e (B) x 100000. .... | 66 |
| <b>Figura 40.</b> Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de polipirrol, (A) x 30000 e (B) x 100000.....                              | 66 |
| <b>Figura 41.</b> Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de Polipirrol/Montmorilonita Organofílica. ....          | 68 |
| <b>Figura 42.</b> Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de PPy..                                                 | 69 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

|               |                                                        |
|---------------|--------------------------------------------------------|
| $\theta$      | Ângulo de difração                                     |
| Å             | Ångström                                               |
| PVA           | Álcool polivinílico                                    |
| UFPE          | Universidade Federal de Pernambuco                     |
| Nm            | Nanômetro                                              |
| $\mu\text{m}$ | Micrômetro                                             |
| PH            | Potencial Hidrogeniônico                               |
| eV            | Elétron-Volt                                           |
| APS           | Persulfato de Amônio                                   |
| SDS           | Dodecil sulfato de sódio                               |
| UV-vis        | Espectrofotometria na região do ultravioleta visível   |
| MO            | Microscopia ótica                                      |
| EI            | Espectroscopia de impedância                           |
| DIW           | Água deionizada                                        |
| BC            | Banda de condução                                      |
| BV            | Banda de valência                                      |
| CTC           | Capacidade de troca de cátions                         |
| $\lambda$     | Comprimento de onda da radiação emitida                |
| S             | Desvio padrão amostral                                 |
| DRX           | Difração de raios-X                                    |
| $D_{hkl}$     | Espaçamento entre os planos cristalinos de ordem (hkl) |
| FTIR          | Espectroscopia de absorção no infravermelho            |
| $\bar{x}$     | Média amostral                                         |
| MEV           | Microscopia eletrônica de varredura                    |
| MMTK10        | Montmorilonita K10                                     |
| MMTO          | Montmorilonita organofílica                            |
| n             | Ordem de difração                                      |
| PPy           | Polipirrol                                             |
| $\delta$      | Vibração de deformação angular                         |
| $\nu$         | Vibração de estiramento                                |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                   |           |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                           | <b>12</b> |
| <b>1.1</b> | <b>Objetivo Geral .....</b>                                                       | <b>13</b> |
| <b>1.2</b> | <b>Objetivos Específicos.....</b>                                                 | <b>13</b> |
| <b>1.3</b> | <b>Motivação .....</b>                                                            | <b>15</b> |
| <b>2</b>   | <b>REVISÃO DA LITERATURA .....</b>                                                | <b>16</b> |
| <b>2.1</b> | <b>Materiais Nanocompósitos.....</b>                                              | <b>16</b> |
| 2.1.1      | Nanofibras Poliméricas.....                                                       | 17        |
| 2.1.2      | A Técnica de Eletrofiação para Nanofibras.....                                    | 18        |
| <b>2.2</b> | <b>Polímeros Condutores .....</b>                                                 | <b>23</b> |
| <b>2.3</b> | <b>Polipirrol .....</b>                                                           | <b>28</b> |
| 2.3.1      | Polimerização do Polipirrol .....                                                 | 29        |
| 2.3.2      | Polimerização por Emulsão .....                                                   | 32        |
| 2.3.3      | Surfactantes .....                                                                | 33        |
| 2.3.4      | Agentes Oxidantes.....                                                            | 34        |
| <b>2.4</b> | <b>Argilas Naturais e Organofílicas .....</b>                                     | <b>36</b> |
| 2.4.1      | Argila Montmorilonita Natural.....                                                | 37        |
| 2.4.2      | Argila Montmorilonita Organofílica .....                                          | 42        |
| <b>2.5</b> | <b>Poli (álcool vinílico) – PVA .....</b>                                         | <b>44</b> |
| <b>2.6</b> | <b>Técnicas de Caracterização .....</b>                                           | <b>46</b> |
| 2.6.1      | Difração de Raio-X (DRX) .....                                                    | 47        |
| 2.6.2      | Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) .....                                      | 48        |
| 2.6.3      | Espectrofotometria na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis) .....               | 50        |
| 2.6.4      | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                   | 50        |
| <b>3</b>   | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                   | <b>53</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Preparação das Amostras .....</b>                                              | <b>53</b> |
| 3.1.1      | Organofilização da Argila Montmorilonita .....                                    | 53        |
| 3.1.2      | Para Síntese do Polipirrol .....                                                  | 54        |
| 3.1.3      | Para Síntese do Nanocompósito Polipirrol/Argila Montmorilonita .....              | 55        |
| 3.1.4      | Para o Tratamento do Nanocompósito e do Polipirrol com o Álcool Polivinílico..... | 56        |
| 3.1.5      | Preparação da Amostra para o Processo de Eletrofiação .....                       | 57        |
| 3.1.6      | Processo de Eletrofiação.....                                                     | 57        |
| 3.1.7      | Caracterização dos Materiais.....                                                 | 59        |
| <b>4</b>   | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                              | <b>61</b> |
| <b>5</b>   | <b>CONCLUSÕES.....</b>                                                            | <b>70</b> |
| <b>6</b>   | <b>SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO.....</b>                               | <b>70</b> |
|            | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                          | <b>71</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

Com o avanço da ciência e tecnologia, a cada dia surgem novos materiais com características específicas que permitem inovação e aplicação em diversos setores. Neste contexto, a indústria de um modo geral vem se desenvolvendo e se transformando, afetando a vida de todas as pessoas por causa da utilização dos novos materiais em diversas áreas, tais como: saúde, segurança, agropecuária, transporte e habitação. O desenvolvimento de produtos tecnológicos, muitas vezes, torna nossa existência mais saudável, segura e confortável (CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

No século XX foram desenvolvidos novos tipos de materiais denominados polímeros, que hoje tendem a disputar espaço na indústria de transformação. Sua versatilidade é tamanha que, desde então, eles vêm provocando mudanças no consumo e no estilo de vida das pessoas. Um dos aspectos decisivos, responsáveis pela grande disseminação no uso dos polímeros, é o econômico, pois é possível confeccionar os mais diferentes artigos e objetos de plástico com custo reduzido, portanto mais acessíveis à sociedade (MARIA, FERREIRA, 2005; CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

Conforme Zoppi (1993) nos anos 60 existiu uma elevada procura por novos materiais poliméricos com aplicações especiais. Pesquisas na área de polímeros condutores verificaram que a resistência elétrica dos polímeros tornava-se menor quando cargas condutoras, como fibras metálicas ou negro de fumo, eram incorporadas à matriz polimérica. Em alguns casos a condutividade dos polímeros condutores é comparável com a dos metais e isto desencadeou investigações em diversas áreas de pesquisa relacionadas tanto à síntese e caracterização quanto ao uso destes materiais (WAN, 2008).

Os polímeros diversamente carregados se desenvolveram com o crescimento do setor eletrônico. A alta condutividade obtida para esses materiais e o baixo custo de sua produção possibilitou a utilização em novas aplicações como a blindagem contra radiação eletromagnética, a proteção antiestática de circuitos eletrônicos e em detectores de gases poluentes na atmosfera (ZOPPI, 1993).

De acordo com Wan (2008) um dos estudos relacionados a polímeros condutores está ligado ao desenvolvimento de suas propriedades sensoriais baseados nas suas propriedades de condutividade. Com a crescente preocupação em relação às condições ambientais, o monitoramento de emissões de gases e vapores na atmosfera se tornou de grande importância.

Sensores a base de fibras, filtros e técnicas para detecção de partículas, gases e vapores são criados a partir de polímeros condutores e vem sendo aprimorados, para que tenham melhor eficiência e sensibilidade, baixo custo e pequenas dimensões, propiciando sua popularização e alocação em diversos espaços (WAN, 2008).

Outro aspecto de grande relevância aos polímeros, que recebeu considerável atenção científica e tecnológica é o seu estudo diante da tecnologia de incorporar cargas inorgânicas de dimensões manométricas, a fim de aperfeiçoar algumas de suas propriedades (XU, BRITTAIN, VAIA, 2006; CHOU *et al.*, 2006).

A transição na utilização de partículas mili e micrométricas para nanométricas proporcionou uma grande melhoria e até o surgimento de novas propriedades físicas nestes materiais. Estes nanocompósitos podem apresentar propriedades como: módulo elástico (XU, BRITTAIN, VAIA, 2006; CHOU *et al.*, 2006), resistência a solvente e ultravioleta, propriedade de barreira a gases e líquidos (BRODY, 2007; DING *et al.*, 2007), estabilidade dimensional e de resistência à chama (HACKMAN, HOLLAWAY, 2006), superiores às dos compósitos.

Além disso, muitas pesquisas tem se difundido ao longo dos anos com o objetivo de se obter diferentes tipos de materiais, principalmente os poliméricos, na forma de nanofibras através da técnica de eletrofiação (ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015; MERCANTE *et al.*, 2017). Adotar a técnica de eletrofiação para a obtenção e o processamento deste tipo de material, sugere uma nova forma de utilizar e otimizar o uso de nanocompósitos com melhores propriedades. De fato, existem diversas vantagens em se utilizar nanofibras ao invés de, por exemplo, um filme, pois as nanofibras apresentam maior sensibilidade, seletividade, melhor tempo de resposta, reprodutibilidade, etc., e podem ser utilizados em dispositivos de sensores, na área médica, filtros e entre outros (HUANG *et al.*, 2003; TEO, RAMAKRISHNA, 2006).

## **1.1 Objetivo Geral**

Realizar a preparação de uma blenda polimérica de poli (álcool vinílico)/polipirrol-argila montmorilonita organofílica e a partir deste material preparar e caracterizar, através da técnica de eletrofiação, nanofibras promissoras para sensores de gases.

## **1.2 Objetivos Específicos**

- Realizar o processo de organofilização da argila montmorilonita;
- Desenvolver nanocompósito de polipirrol/argila montmorilonita organofílica através da polimerização em emulsão do monômero pirrol;

- Sintetizar nanofibras de álcool polivinílico e nanocompósito de polipirrol/argila montmorilonita organofílica através da técnica de eletrofiação;
- Caracterizar os materiais obtidos através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difratometria de raios-X (DRX), ultravioleta visível (UV-vis) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 1.3 Motivação

Os gases e vapores podem ser tóxicos e inflamáveis, a experiência humana está repleta de acontecimentos indesejáveis, provenientes de vazamentos que geraram nuvens tóxicas e/ou explosivas. É evidente que um vazamento de gás é sempre indesejável, desde o projeto de uma instalação; mas, através do uso/tempo, fatores como fadiga, pressão, vazão, corrosão, vibração, falha operacional etc., determinam que, em algum momento, o gás, até então contido, buscará um caminho alternativo, em local inapropriado, para se expandir, podendo causar enormes tragédias, como a de Bhopal em 1984 na Índia, onde um vazamento de um pesticida da fábrica deixou 2500 mortos, milhares de feridos e 200 mil pessoas tiveram que evacuar a cidade. Essa tragédia poderia ter sido evitada caso as instalações dispusessem de detectores de vazamentos, capazes de alertar as mínimas variáveis de mistura atmosférica, indicativas da presença de gases e vapores que lá não deveriam estar (ROBERTO, AZEVEDO, SILVA, 2010).

Pouco se sabe sobre as propriedades de fibras a base de polímeros condutores e argilas montmorilonitas organofílicas. Na literatura os estudos são escassos e ainda não se tem aplicações bem definidas da utilização destes materiais em forma de fibras. Quando se fala em pesquisas de nanofibras de polímero condutor/argila para detecção de gases os estudos também são reduzidos, mas já se sabe a importância dos polímeros condutores para esta aplicação. A combinação polímero e argila possibilita uma interação com propriedades únicas, menor custo e menores impactos ambientais para o desenvolvimento de fibras.

A partir de pesquisas realizadas no laboratório de Polímeros Não Convencionais (PNC), do curso de pós-graduação em Ciências dos Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), constatou-se boa condutividade do nanocompósito de polipirrol/argila na forma de filme e foram utilizados com sucesso na detecção de sensores de gases (LIRA, 2006). Como existem poucas pesquisas científicas realizadas no âmbito de nanofibras condutoras, o grupo de pesquisa de PNC decidiu desenvolver e estudar o nanocompósito de polipirrol/argila na forma de fibra, visando o aumento da área superficial e a melhoria de suas propriedades condutoras, tornando-os mais promissores para a detecção de gases.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Materiais Nanocompósitos

Materiais nanocompósitos constituem uma nova classe de materiais que envolvem a dispersão de materiais em nano-escala em uma matriz. São combinações entre uma matriz e partículas que atuam como enchimento. Podem-se distinguir três tipos de nanocompósitos, dependendo de que maneira, e da quantidade de partículas que estão dispersas no mesmo.

Materiais que apresentam três dimensões em escala nanométrica podem ser exemplificados com as nanopartículas esféricas de sílica obtidas pelo método sol-gel *in situ*, ou pela polimerização promovida diretamente da superfície delas, entre outros. Quando duas dimensões estão na ordem de nanômetros formando materiais de formas alongadas, os nanotubos de carbono servem como exemplo. O terceiro tipo de nanocompósitos é caracterizado por apresentar uma dimensão na escala de nanômetro, por exemplo, as argilas esfoliadas ou intercaladas (LAGALY, 1999).

Nanocompósitos de polímeros são comumente baseados em matrizes de polímeros reforçadas com nano-enchimentos tais como sílica, esferolitas, zeólitas, entre outros. Nanocompósitos que apresentam uma fase ultrafina, tipicamente na faixa de 1-100 nm, apresentam melhorias em suas propriedades quando comparados com micro e macro-compósitos (MENEGETTI, QUTUBUDDI 2006).

Materiais nanocompósitos são obtidos quase exclusivamente pela intercalação do polímero dentro das galerias dos silicatos. Há uma grande variedade de argilas (silicatos lamelares) sintéticas ou naturais, que são capazes de satisfazer as condições específicas, para intercalação de polímeros. A ciência dos materiais em particular utiliza o termo nanocompósitos em duas áreas distintas: cerâmicas e polímeros (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008).

A mistura de polímeros e argilas tem sido muito estudada nas últimas décadas para a produção de materiais em nanoescala. Os nanocompósitos constituem uma classe de materiais formados por híbridos orgânicos e inorgânicos, nos quais a fase inorgânica está dispersa em nível nanométrico. Essa classe de materiais começou a ser estudada na década de 80 pelo laboratório de Pesquisa da Toyota com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida e argila (RODRIGUES *et al.*, 2007; COELHO, SANTOS, 2007; PAVLIDOU, PAPASPYRIDES, 2008).

Os nanocompósitos polímero/argila representam uma alternativa racional para polímeros convencionais, empregando uma mínima adição (<6 %) de argila originam polímeros com maior

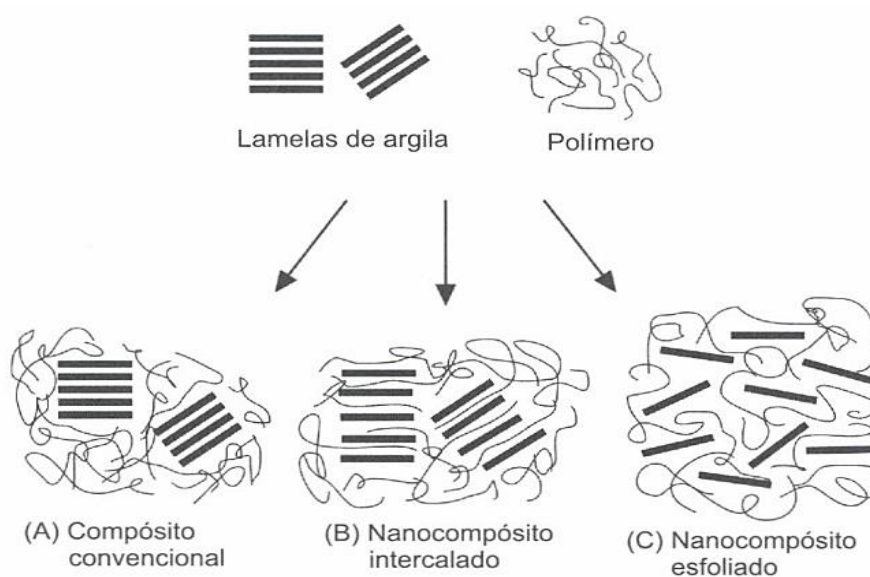
dureza, viscosidade, melhor tenacidade, maior resistência ao fogo e a ignição, peso reduzido, melhorias nas propriedades mecânicas, boa transparência, maior estabilidade térmica, grande decréscimo na permeabilidade a gases, dentre outras propriedades (GOPAKUMAR *et al.*, 2002).

Materiais polímero-argila foram divididos em três tipos gerais:

- a) Microcompósitos convencionais: a argila age como um enchimento convencional;
- b) Nanocompósitos intercalados: consiste em uma inserção regular de polímero entre as camadas de argila;
- c) Nanocompósitos esfoliados: as camadas de 1 nm de espessura são dispersas nas matrizes de polímero formando uma estrutura monolítica em microescala.

São os nanocompósitos esfoliados que conferem o maior interesse, pois estes fazem com que aumentem as interações entre o polímero e a argila, devido a esta apresentar maior área superficial de contato. A Figura 1 a seguir demonstra essas estruturas.

**Figura 1.** Estruturas idealizadas dos compósitos de polímero-argila.



Fonte: Alexandre e Dubois, 2000.

### 2.1.1 Nanofibras Poliméricas

Uma importante classe de nanomateriais são as nanofibras poliméricas, que tem atraído cada vez mais atenção nos últimos dez anos. Dentro da conotação das nanotecnologias e materiais nanoestruturados, uma nanofibra geralmente refere-se a uma fibra com um diâmetro inferior a 100 nanômetros. A partir dos anos 90, as nanofibras poliméricas vêm sendo consideradas para uso como *scaffolds* para engenharia de tecidos como cartilagens, ossos, vasos

sanguíneos arteriais, coração e nervos (ZHANG *et al.*, 2005; GUERRINI, BRANCIFORT, BRETAS, 2006).

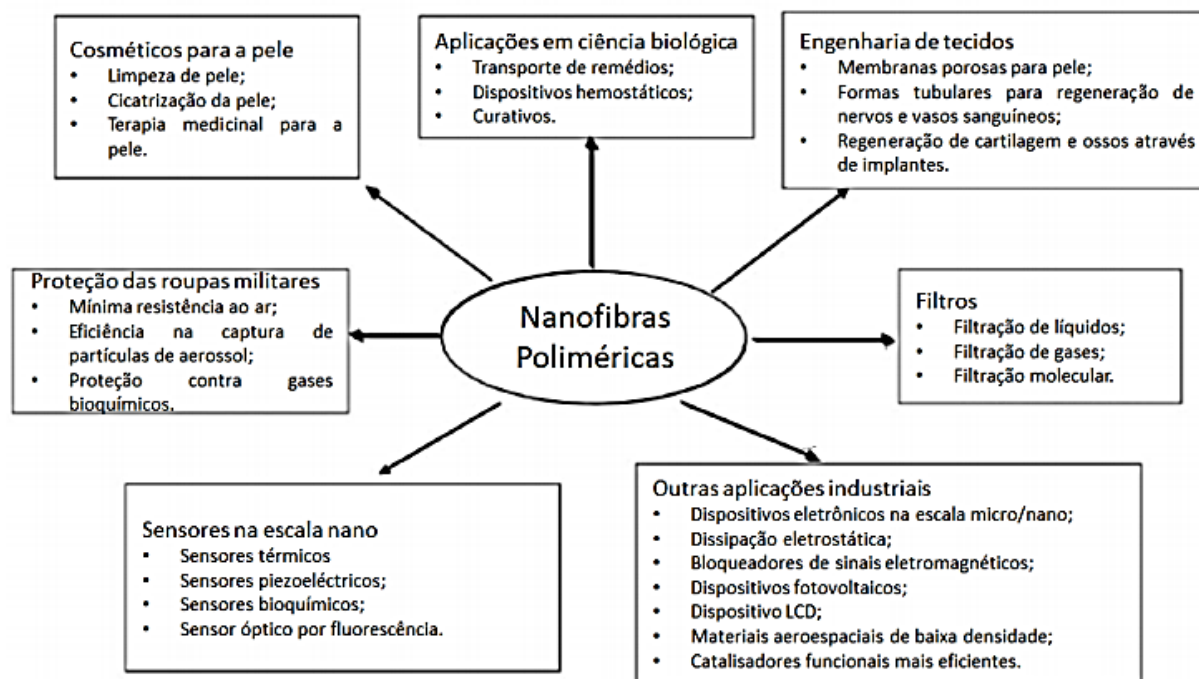
O crescente interesse nas nanofibras se deve as suas propriedades, pois quando se reduz os diâmetros das fibras elas passam a apresentar características únicas como elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, porosidade, além de apresentarem um desempenho mecânico superior a qualquer forma de material conhecido (HUANG *et al.*, 2003). Diversas aplicações de membranas poliméricas fibrosas com diâmetros na faixa de várias centenas de nanômetros são de grande interesse, tais como filtros, componentes de reforço em nanocompósitos, sensores óticos eletrônicos, matriz para a imobilização de catalisadores. Na área médica como liberação controlada de fármacos e medicamentos, curativo para a regeneração da pele, dentre outras (TRINDADE, 2010).

Juntamente com as crescentes possíveis aplicações das nanofibras, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias de ponta para sua produção em alta escala. Atualmente, a que mais se destaca é a eletrofiação, conhecida em inglês como *electrospinning* (RENEKER, YARIN, 2008), que há anos já havia sido desenvolvida, porém, apenas recentemente obteve melhorias que viabilizaram seu uso.

### 2.1.2 A Técnica de Eletrofiação para Nanofibras

Eletrofiação, ou *electrospinning*, consiste em um método capaz de formar nanofibras a partir do alongamento uniaxial de um jato viscoelástico de uma solução polimérica ou de um polímero fundido (LI; XIA, 2004). Através deste método é possível obter nanofibras cujas espessuras variam na faixa de 3 nm até 5  $\mu$ m (SUBBIAH *et al.*, 2005). A possibilidade de obtenção de nanofibras, que possuem interessantes propriedades como elevada razão de área superficial/volume, comprimento na ordem de quilômetros, diferentes morfologias e maior desempenho mecânico, tem chamado a atenção de diversas aplicações industriais (HUANG *et al.*, 2003; PERSANO *et al.*, 2013). Estas aplicações são vistas em diferentes áreas, como: remediação ambiental (ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015); biosensores alimentícios e agrícolas (MERCANTE *et al.*, 2017); transporte de remédios (HAMORI *et al.*, 2014); aplicações biotecnológicas (CORREIA *et al.*, 2013). Além disto, pode ser visto na Figura 2 diferentes áreas em que nanofibras poliméricas possuem potencial de atuação.

**Figura 2.** Potenciais de aplicação de nanofibras poliméricas.



Fonte: Adaptado de Huang *et al.*, 2003.

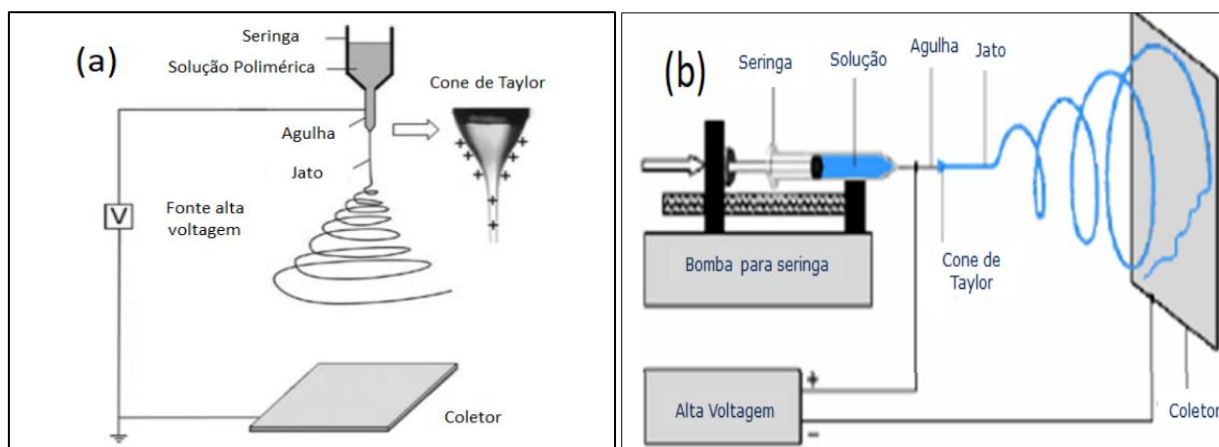
Apesar da origem da eletrofiação datar menos de 100 anos, diversos estudos antigos contribuíram para a fundamentação de tecnologias ligadas a eletrofiação. Em 1600 observa-se a descoberta por William Gilbert onde uma gota de água, sobre uma superfície seca, adquiriu um formato cônico quando um pedaço de âmbar previamente atritado se aproximou. Este foi o primeiro experimento datado sobre a influência de um campo elétrico na interface de um líquido. Este e outros estudos contribuíram para que, em 1934, Formhals submetesse a primeira patente sobre eletrofiação de plásticos nos Estados Unidos (PERSANO *et al.*, 2013).

Já na década de 60, Geoffre Ingram Taylor iniciou os estudos sobre o processo de formação dos jatos. Taylor determinou que a gota da solução polimérica na ponta do capilar deve ter um formato cônico com ângulo de  $49,3^\circ$ , para que as tensões superficiais sejam balanceadas com as forças eletrostáticas, possibilitando a formação de um jato estável (SUBBIAH *et al.*, 2005). Entretanto, somente após estudos realizados a partir da década de 90 por Reneker e colaboradores que a eletrofiação se tornou um método de baixo custo e fácil de montar e manipular, ocasionando no aumento de estudos nesta área (RENEKER, YARIN, 2008).

Na Figura 3 pode ser observado o aparato da eletrofiação tanto na configuração vertical (a) quanto na configuração horizontal (b). Nestas configurações, têm-se os três principais componentes do processo, sendo eles: fonte de alta voltagem, que apesar de comumente ser utilizada corrente contínua também pode ser utilizada corrente alternada, a qual é responsável

por criar o campo elétrico (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005); um capilar metálico, em que normalmente é utilizada uma agulha, pelo qual a solução polimérica será ejetada com fluxo controlado por ação da gravidade, como na configuração vertical (Fig. 3a), ou por uma bomba de seringa, como na configuração horizontal (Fig. 3b); e um coletor aterrado, o qual será o receptor das fibras.

**Figura 3.** Representação do cone de Taylor e da eletrofiação na configuração vertical (a) e da eletrofiação na configuração horizontal (b).



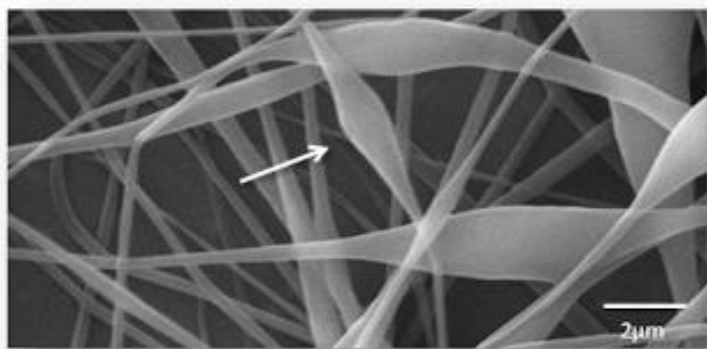
Fonte: Adaptado de Li e Xia (2004) (a) e de Ziabari, Mottaghitlab e Haghi (2009) (b).

A explicação por trás do funcionamento da eletrofiação se dá devido a um fenômeno eletrohidrodinâmico. Logo, as cargas elétricas, as quais o processo está submetido, induz o fluxo da solução polimérica. Quando o capilar é submetido a uma diferença de potencial, as cargas elétricas positivas e negativas são separadas dentro do fluido, havendo um movimento das cargas com a mesma polaridade do capilar para a superfície exposta deste material, a qual é mantida devido as tensões superficiais do fluido, o que ocasiona um aumento da densidade de cargas nesta superfície e na geração de uma força eletrostática de repulsão (COLLINS *et al.*, 2012).

Na medida em que se aumenta a diferença de potencial, a densidade de cargas é aumentada, e consequentemente, as forças eletrostáticas de repulsão também são. Quando o campo elétrico atinge um valor crítico, as forças eletrostáticas superam as tensões superficiais do fluido e um jato de solução polimérica é emitido da ponta do capilar, que agora possui o formato cônico, devido à interação das duas forças, conhecido como cone de Taylor, como pôde ser visto na Fig. 3 (a). O jato da solução polimérica passa por um processo de instabilidade e alongamento. Então, ocorre uma evaporação do solvente, deixando apenas o material polimérico no formato de fibras (HUANG *et al.*, 2003).

Apesar de a eletrofiação possuir um aparato simples, ela é um método bastante dinâmico que possibilita a obtenção de diferentes resultados a partir da realização de simples mudanças, conforme detalhamento por Li e Xia (2004) e Ramakrishna et al. (2005) de algumas dessas possibilidades. Enquanto que a partir de adições na solução polimérica podem-se obter fibras com materiais funcionais encapsuladas nela, pode-se também obter nanofibras com superfície porosa através da retirada de materiais destas nanofibras após elas serem formadas. Modificações no capilar metálico possibilitam obter fibras com fases distintas ou com o interior oco. Já modificações no coletor permitem controlar a orientação espacial das nanofibras. Pequenas modificações como estas permitem obter materiais com uma melhora nas respostas em suas aplicações. Após a realização da eletrofiação, ao estudar a morfologia das nanofibras obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, pode ser que estruturas redondas chamadas de contas ou *beads*, em inglês, sejam observadas, como pode ser visto na Figura 4.

**Figura 4.** Microscopia eletrônica de varredura de nanofibras. Em destaque algumas *beads*.



Fonte: Hudson, 2016.

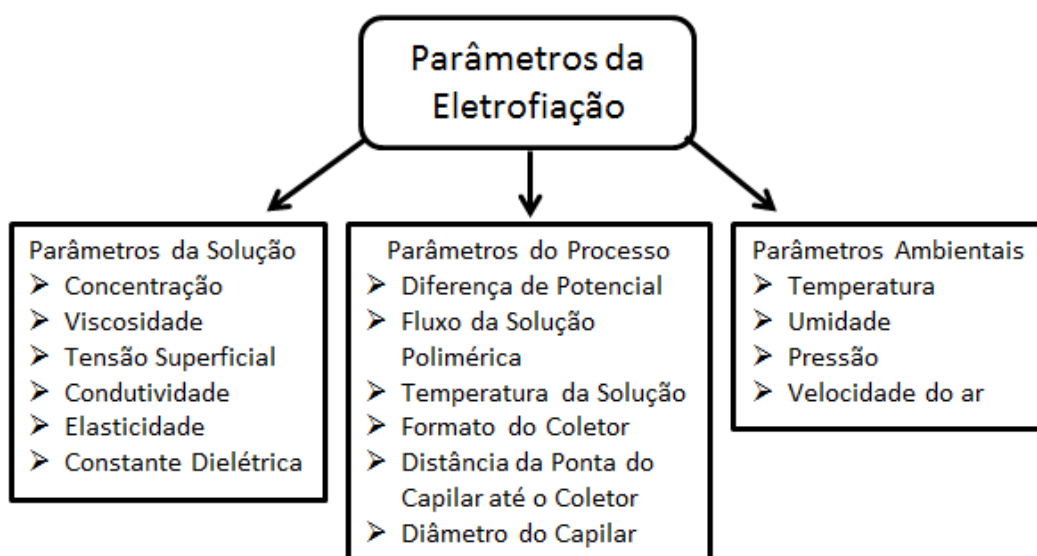
Essas estruturas são formadas durante o processo devido à tensão superficial do solvente. Como a tensão superficial tende a reduzir a razão área superficial por unidade de volume, ela tende a adquirir um formato esférico, como pode ser observado nas *beads*. Para soluções com baixas viscosidades, em que há um maior número de moléculas de solvente livre, há uma maior chance de ocorrer a formação das *beads*. Entretanto, para soluções mais viscosas, existe uma maior interação entre as moléculas do solvente e dos polímeros, o que reduzirá a tendência de formação das *beads*. Contudo, não é apenas a viscosidade da solução que define a probabilidade de formação dessas estruturas. Parâmetros como vazão e voltagem também influenciam nesta probabilidade (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

O estudo dos parâmetros utilizados no processo de eletrofiação é importante, não apenas para buscar evitar a formação de *beads*, mas para tentar controlar a espessura e a morfologia das nanofibras obtidas, e conseqüentemente, as suas propriedades. O ideal seria, através do controle

dos parâmetros, obter nanofibras com espessura consistente e controlável, controlar ou até mesmo eliminar os defeitos superficiais e obter uma única nanofibra contínua. Entretanto, observa-se na prática que o ideal não é facilmente obtido. Desta forma, é importante compreender a influência que cada parâmetro pode exercer no processo (HUANG *et al.*, 2003).

Os parâmetros da eletrofiação podem ser divididos em três classes, sejam elas: parâmetros da solução; parâmetros do processo e parâmetros do ambiente. Dentro de cada uma dessas classes existem alguns parâmetros, como pode ser visto na Figura 5. Subbiah *et al.* (2005) e Ramakrishna *et al.* (2005) descrevem como cada um deles pode afetar o processo, seja tanto positivamente quanto negativamente.

**Figura 5.** Parâmetros que impactam na eletrofiação.



Fonte: Autor

De modo geral, as forças que regem o processamento das fibras estão associadas a alguns parâmetros de processo que podem afetar a produção e morfologia das fibras, a saber: (a) a força viscoelástica, que depende da concentração, massa molecular (PM) e viscosidade, (b) tensão superficial, que depende da concentração, massa molecular e solvente, (c) força gravitacional, depende da densidade da solução e (d) força eletrostática, que dependerá do campo elétrico externo aplicado e o número de portadores de carga livres em solução (WANNATONG, SIRIVAT, SUPAPHOL, 2004).

Um desafio atual é o aumento da produtividade da eletrofiação (COSTA, 2012). Vários grupos de pesquisa tem explorado a possibilidade do uso de múltiplos *spinnerets* arranjados no sistema de deposição (BHARDWAJ, KUNDU, 2010). Nesta vertente é possível ainda encontrar

diferentes tipos de sistemas com múltiplos capilares, ou capilares concêntricos para produzir nanotubos ou nanofibras com estrutura interna e externa diferenciada (LI, XIA, 2004; RAMASESHAN *et al.*, 2007; VAKIFAHMETOGLU, 2011). Assim, diferentes tipos de estruturas podem ser obtidas na fiação de nanofibras, dependendo dos diferentes mecanismos associados ao processo, tais como nanofibras porosas devido à evaporação do solvente.

De modo geral, as nanofibras desenvolvidas encontram ou visam diversos tipos de aplicações tais como: obtenção de nanoestruturas cerâmicas, nanoeletrônica, nanofiltração e nanosensores, nanocompósitos de matriz polimérica e blendas, engenharia tecidual médica, filtração, biotecnologia, segurança e defesa, catálise, agricultura e purificação de águas (FENG, 2002).

## **2.2 Polímeros Condutores**

Os polímeros condutores são formados por cadeias contendo duplas ligações insaturadas conjugadas, permitindo assim o fluxo de elétrons em condições específicas. Os orbitais  $\pi$  podem facilmente reduzir (receber elétrons) ou oxidar (doar elétrons) formando assim um íon (AUGUSTO, 2009).

Os polímeros condutores não apresentam nenhuma condutividade no estado neutro. Sua condutividade intrínseca resulta da oxidação, redução ou dopagem da cadeia polimérica. Os agentes de carga que efetuam a redução ou a oxidação do polímero, tornando-o, de isolante para condutor são chamados de dopantes, em analogia à dopagem em semicondutores. No Quadro 1 são apresentados alguns polímeros condutores e suas condutividades máximas e o tipo de dopagem (MACDIARMID, EPSTEIN, 1989; AUGUSTO, 2009).

**Quadro 1:** Polímeros condutores e suas condutividades máximas e o tipo de dopagem.

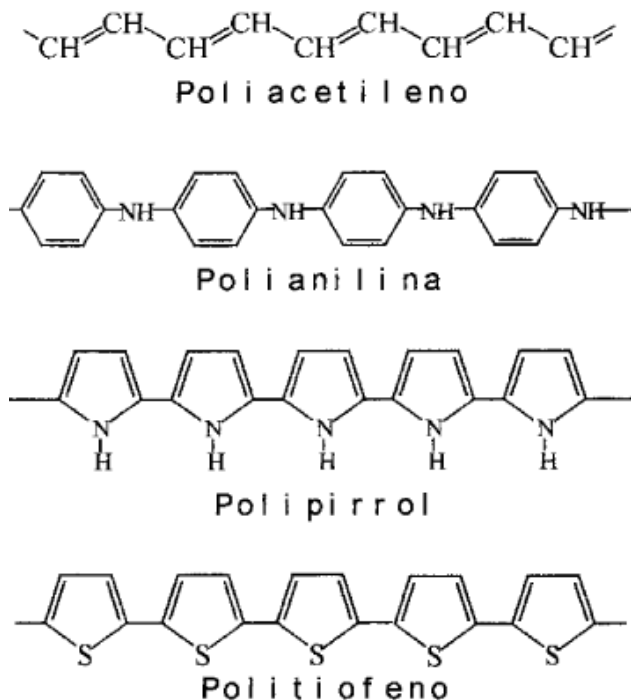
| Polímero Condutor      | Condutividade Máxima ( $S\ cm^{-2}$ ) | Tipo de Dopagem                        |
|------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|
| Polipirrol (PPy)       | 40-200                                | n (Redução do Polímero)                |
| Polianilina (PANI)     | 5                                     | p (Oxidação do Polímero)               |
| Poliacetileno (PA)     | 200-1000                              | n e p (Redução e Oxidação do Polímero) |
| Politiofeno (PT)       | 10-100                                | p (Oxidação do Polímero)               |
| Poliparavinileno (PPV) | 1-1000                                | p (Oxidação do Polímero)               |
| Poliparafenileno (PPP) | 500                                   | n e p (Redução e Oxidação do Polímero) |

Fonte: Adaptado de Augusto, 2009.

A dopagem é o processo pelo qual o polímero passa do estado isolante para condutor. A dopagem ocorre através de métodos químicos de exposição direta do polímero a agentes de transferência de carga (dopantes), em fase gasosa ou em solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. Na dopagem de um polímero, ao contrário de um semicondutor, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim nas suas “vizinhanças” e a interação impureza-cadeia gera os chamados “defeitos carregados” localizados (polarons e bipolarons), responsáveis pelo aumento da condutividade (HANSEN, 2011).

Entre os polímeros condutores mais conhecidos destacam-se o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno cujas estruturas estão representadas na Figura 6 (MACDIARMID, EPSTEIN, 1989; AUGUSTO, 2009).

**Figura 6.** Estrutura de alguns polímeros condutores.

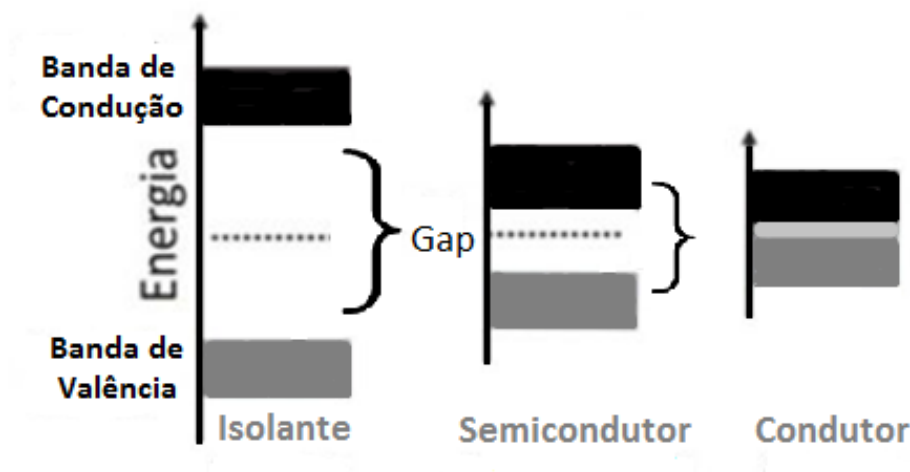


Fonte: Zoppi, 1993.

A consequência da ocorrência de reações de oxidação ou redução na cadeia polimérica é a formação de cargas deslocalizadas que podem ser positivas ou negativas, as quais são balanceadas pela incorporação de contra-íons (ânions ou cátions) denominados de dopantes (MEDEIROS *et. al.*, 2012). O modelo de bandas foi o primeiro modelo usado para explicar a condutividade dos polímeros condutores, assumindo que os elétrons oriundos na dopagem eram removidos da banda de valência e adicionados à banda de condução (MEDEIROS *et al.*, 2012).

Os níveis ocupados de mais alta energia constituem a banda de condução (BC), e os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia constituem a banda de valência (BV). Estes dois níveis de energia estão separados por uma faixa de energia proibida, a qual é chamada de *gap*. A largura do *gap* determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Na Figura 7 é apresentado um esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores (HANSEN, 2011; MEDEIROS *et al.*, 2012).

**Figura 7.** Esquema de bandas para materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: Hansen, 2011.

A condutividade dos polímeros, pelo modelo de bandas, se dá pela movimentação de elétrons na banda de condução (dopagem do tipo “*n*”, ou redução do polímero) ou pela movimentação de vacâncias na banda de valência (dopagem do tipo “*p*”, ou oxidação do polímero). Não há condução quando as bandas estão completamente cheias ou vazias (HANSEN, 2011).

Quando um elétron é removido por oxidação da banda de valência, nos polímeros conjugados, é gerado um cátion-radical. A densidade de carga localizada que surge no polímero é chamada de polaron, e faz com que ocorra uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas, causando uma distorção estrutural local, formando bandas de energia localizadas no meio do *gap* (HANSEN, 2011).

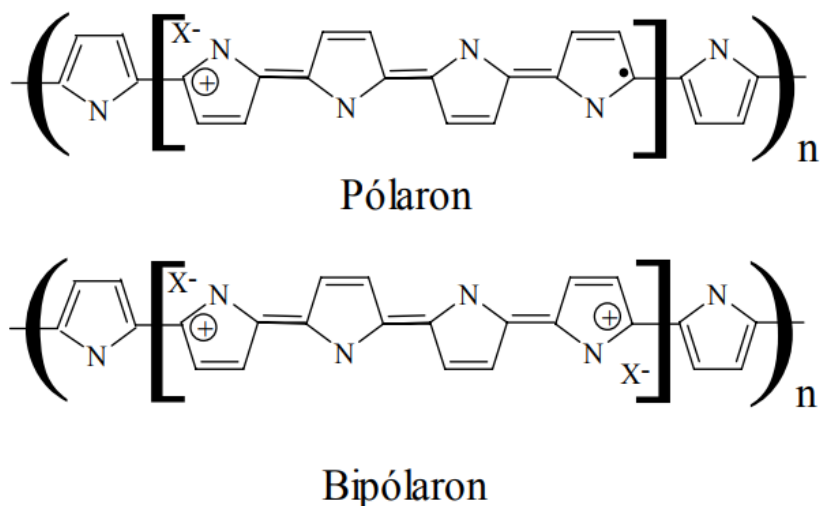
No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia, e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado no *band-gap* (FAEZ *et al.*, 2000). Ao remover um segundo elétron por oxidação, ou este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia dando origem a mais um polaron, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente, levando assim à formação de um dicátion radical ou bipolaron (HANSEN, 2011).

A formação de um “bipolaron” leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um “bipolaron” é termodinamicamente mais estável que dois “polarons” (FORNAZIER, 2009).

Quando um polaron como também um bipolaron são expostos a um campo elétrico, os mesmos podem mover-se ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, e é esta movimentação que gera a

condutividade elétrica dos polímeros condutores (HANSEN, 2011), um exemplo pode ser visto na Figura 8.

**Figura 8.** Modelo esquemático para o polipirrol de um polaron e um bipolaron.



Fonte: Fornazier, 2009.

A condutividade ocorre devido ao salto dos portadores de carga que são os polarons e os bipolarons entre as cadeias poliméricas. Três elementos contribuiriam para a mobilidade dos portadores, neste caso: o transporte ao longo da cadeia do polímero, o transporte entre duas cadeias adjacentes e o salto dos portadores entre duas partículas do polímero (MATVEEVA, 1996).

Assim, como nos semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar maior condutividade. O processo de dopagem para a maioria dos polímeros condutores, como polipirrol e politiofeno, ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Os elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e é inserido contraíons (dopantes) para balancear a carga (FAEZ *et al*, 2000).

Os mais conhecidos aceptores e doadores de elétrons, incluindo-se agentes fortes e fracos, são:  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  e  $\text{K}$ , respectivamente. Como descrito anteriormente, o processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga (FAEZ *et al*, 2000).

## 2.3 Polipirrol

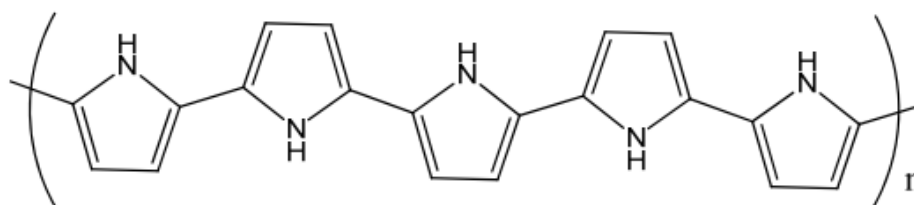
O Polipirrol (PPy) é um dos polímeros intrinsecamente condutores mais conhecidos e alvo de muitos estudos, já que apresenta favoráveis propriedades físicas, ópticas, elétricas, resistência à oxidação e excelente estabilidade química e ambiental. Além disso, comparativamente aos outros polímeros condutores, o PPy pode ser oxidado a baixos potenciais, possui síntese relativamente simples em meios aquosos ou orgânicos, e pode ser feita por via química ou eletroquímica, tornando este polímero potencial para diversas aplicações (NOGUEIRA, 2010; SOARES, 2011; HOCEVAR, 2011).

O PPy um dos polímeros condutores que mais tem atraído a atenção de pesquisadores, tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado, devido a sua alta condutividade, estabilidade química e ambiental, síntese relativamente simples em meios aquosos ou orgânicos por métodos químicos e eletroquímicos e suas propriedades ópticas e elétricas o torna potencial para diversas aplicações (LIU, OLIVEIRA, 2007; ARANTES *et al.*, 2008).

O polipirrol é um dos mais importantes da família dos polímeros condutores por duas razões: é termicamente estável e pode ser facilmente dopado sem utilização de compostos altamente tóxicos (OMASTOVÁ, MIČUŠÍK, 2012).

A condução elétrica do polipirrol, a partir da sua estrutura neutra descrita na Figura 9, depende de seu estado dopado, que cria bandas parcialmente cheias por meio das quais os elétrons livres conduzem a eletricidade. A capacidade que o PPy tem de incorporar diferentes ânions na sua estrutura polimérica durante o processo de polimerização afeta diretamente em propriedades como adesão, condutividade, morfologia, resistência mecânica e atividade química (ARANTES *et al.*, 2008), conferindo também seletividade ao íon dopante o que possibilita o uso deste material para a construção de eletrodos íon-seletivos às espécies incorporadas.

**Figura 9.** Estrutura neutra do polipirrol.



Fonte: Beaujuge e Reynolds, 2010.

Os dopantes são apenas inseridos entre as cadeias poliméricas, não fazendo parte da estrutura, o que permite sua remoção através de certo potencial elétrico, tornando a dopagem um processo reversível. Para o polipirrol, a forma oxidada torna-se condutora, enquanto a sua forma reduzida tem caráter isolante (HOCEVAR, 2011).

O PPy pode ser obtido como produto final em forma de pó preto insolúvel e infusível, devido as interações inter e intramolecular e também pela formação de ligações cruzadas, ou em forma de filme. Suas características intrínsecas permitem aplicações em dispositivos eletrônicos, baterias, capacitores, músculos artificiais, sensores, biossensores entre outros (ARANTES *et al.*, 2008; HOCEVAR, 2011; LAMY-MENDES *et al.*, 2014).

### 2.3.1 Polimerização do Polipirrol

O PPy pode ser obtido por diferentes métodos, incluindo polimerização eletroquímica em substrato condutor (eletrodo) e oxidação química em vários solventes orgânicos e em solução aquosa pelo uso de oxidantes químicos. Na polimerização química, os agentes oxidantes mais utilizados são persulfato de amônio, peróxidos de hidrogênio, além de vários sais de metais de transição (ARANTES *et al.*, 2008). A oxidação química usualmente produz polipirrol em forma de pó, enquanto a síntese eletroquímica forma filmes depositados no eletrodo de trabalho (WALLACE *et al.*, 2003; LIU, OLIVEIRA, 2007).

Existem dois métodos mais comumente empregados na produção do polipirrol, a polimerização eletroquímica e a polimerização oxidativa:

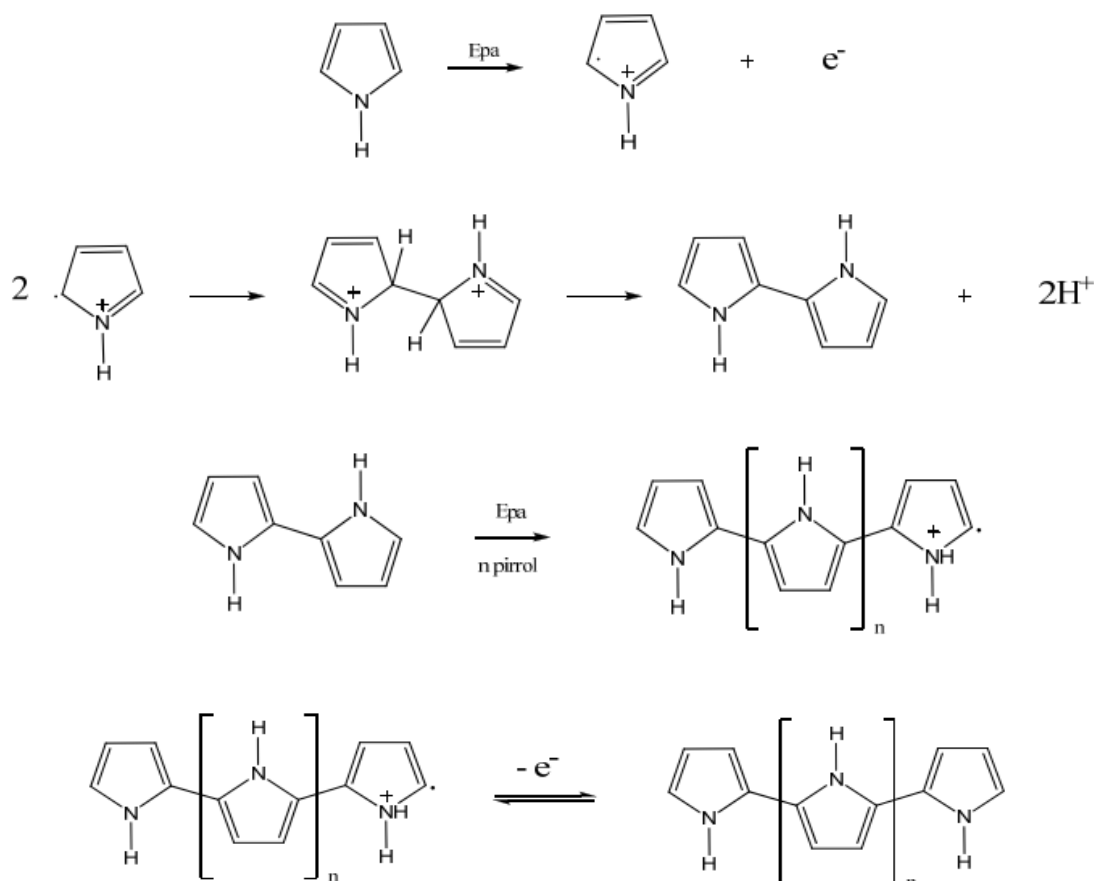
A polimerização eletroquímica é realizada através da deposição de filmes sobre eletrodos metálicos ou semicondutores. A célula química consiste de um eletrodo aonde o filme do polímero vai sendo depositado, um contra eletrodo e um eletrodo de referência. Estes são imersos em uma solução que contenha o monômero e o eletrólito (ânions dopantes). O meio pode ser aquoso ou orgânico, dependendo da solubilidade do precursor polimérico e da estabilidade do produto. As dimensões do filme formado são limitadas pela área geométrica do eletrodo e pela densidade de carga utilizada na síntese (RAO, WINTER, 2009).

De acordo com VERNITSKAYA e EFIMOV (1997) a polimerização eletroquímica apresenta duas vantagens em relação a polimerização oxidativa do pirrol, a primeira delas é a elevada condutividade elétrica do filme produzido e a segunda são conversões de 100% com a possibilidade de controle das propriedades do filme durante a polimerização. Industrialmente tal técnica é menos empregada devido à polimerização ser efetuada sobre um eletrodo, o que limita

sua aplicação industrial. Em termos de escala industrial da produção de polímero o método oxidativo é o mais utilizado devido a sua facilidade de síntese e grandes quantidades que podem ser obtidas.

A ideia mais aceita para a polimerização oxidativa do pirrol é o acoplamento de dois cátions radicais, como pode ser visto na Figura 10. Algumas etapas podem ser observadas: iniciação: A oxidação do monômero produz um cátion radical. O acoplamento de dois cátions radicais e a desprotonação produz um pirrol duplo. Este pirrol duplo é novamente oxidado e se liga a outro segmento oxidado. Propagação: A reoxidação, o acoplamento, e a desprotonação continuam para formar oligômeros e finalmente o polipirrol. O acoplamento radical entre as espécies de oligômeros do pirrol é favorecido desde que o potencial de oxidação do oligômero ou as espécies poliméricas do pirrol sejam menores que do monômero. Uma vez que os tamanhos das cadeias dos oligômeros excedam a solubilidade limite do solvente, o polipirrol precipita-se. Terminação: Esta etapa ainda não é bem definida, acredita-se que há um ataque nucleofílico na cadeia polimérica (SKOTHEIM, 2006; WALLACE *et al.*, 2009).

**Figura 10.** Mecanismo de reação e polimerização do pirrol.



Fonte: Wallace *et al.*, 2009.

Apesar da dopagem nos polímeros condutores receber a mesma nomenclatura dos semicondutores inorgânicos, seu mecanismo ocorre de forma diferenciada. O modelo clássico de bandas empregado para explicar a condução nos semicondutores, também é utilizado para descrever a condução nos polímeros, contudo, a perturbação estrutural que ocorre no processo de dopagem em cada caso é completamente diferente (WALLACE *et al.*, 2009).

Nos semicondutores inorgânicos, a dopagem envolve a inserção de impurezas na rede cristalina, o que introduz níveis eletrônicos permitidos no *gap* de energia existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) ou próximo à BC, dependendo da natureza das impurezas serem respectivamente, receptora ou doadora de elétrons. No caso dos polímeros, os dopantes não passam a fazer parte da estrutura, mas são inseridos entre as cadeias poliméricas, podendo ser removidos através da aplicação de um potencial elétrico; e este é o motivo da dopagem em polímeros poder ser um processo reversível (SCOTT *et al.*, 1984; WALLACE *et al.*, 2009).

Especificamente para o PPy o *gap* de energia ( $E_g$ ) entre as BV e BC em seu estado reduzido é de 3,2 eV, o que faz com que ele apresente uma condutividade eletrônica muito baixa. Com a oxidação da cadeia polimérica, ocorre inicialmente a formação de um cátion radical o que leva a uma distorção na rede polimérica devido à uma relaxação da geometria da rede aromática pela formação das estruturas quinóides que se estendem por quatro anéis pirrólicos. Este cátion-radical é chamado de poláron. Os níveis polarônicos gerados encontram-se semipreenchidos e apresentam-se a cerca de 0,5 eV das bandas de condução e valência. Com a perda de mais elétrons, formam-se dicátions (bipolarons), com duas cargas positivas localizadas na mesma região inicialmente distorcida (WALLACE *et al.*, 2009).

A formação do bipolaron é energeticamente favorecida, pois leva a uma maior relaxação da rede cuja distorção encontra-se agora, altamente localizada sobre os quatro anéis pirrólicos. Os níveis bipolarônicos encontram-se vazios, porém com elevados níveis de dopagem, estes níveis podem sobrepor-se, formando bandas bipolarônicas (WALLACE *et al.*, 2009).

Em determinados polímeros, que possuam baixos valores de  $E_g$ , como é o caso do politiofeno, as bandas bipolarônicas podem chegar a sobrepor as bandas de condução e valência e, nesse caso, tem-se uma situação semelhante à condução em metais (VERNITSKAYA, EFIMOV, 1997).

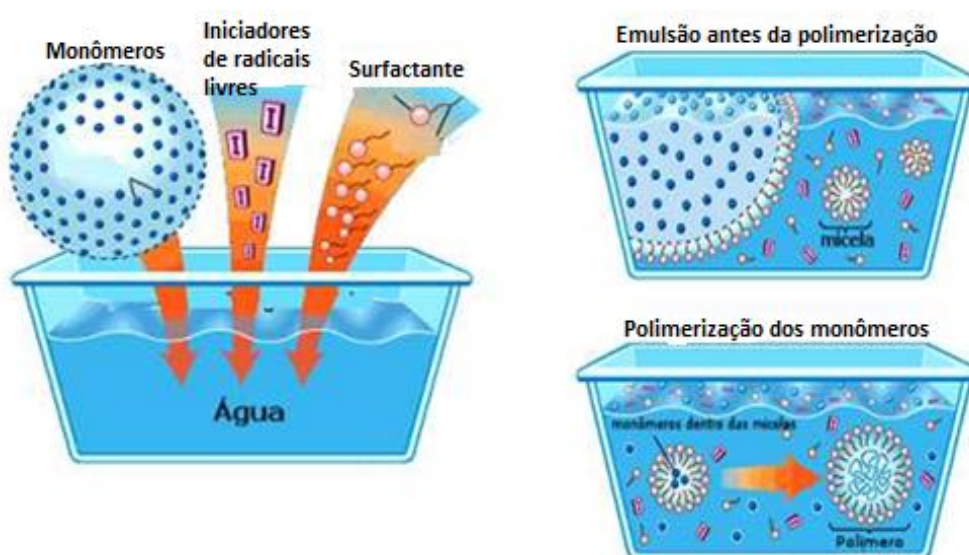
### 2.3.2 Polimerização por Emulsão

Na polimerização em emulsão, utilizada para formação do polipirrol, o monômero é insolúvel (ou pouco solúvel) no meio de polimerização, mas este é emulsificado com a ajuda de um surfactante (emulsificante). O iniciador é solúvel no meio reacional e não no monômero. Sob estas condições, o monômero está presente na mistura, sendo uma parte em forma de pequenas gotas e outra parte no interior das micelas, dependendo da natureza e da concentração do emulsificante (sabão ou detergente) (HERK, 2005).

O resultado da polimerização é um látex, emulsão aquosa de polímero, a qual pode ser usada diretamente para certas aplicações (pinturas, por exemplo). É possível, igualmente, evaporar a água deste látex e obter o polímero sólido, eventualmente em forma de pó.

Em uma polimerização em emulsão convencional, um monômero hidrofóbico, é disperso em uma fase contínua aquosa com um emulsificante graxo em água. A polimerização é usualmente conduzida com um sistema iniciador solúvel em água. Os surfactantes formam micelas, que dissolvem os monômeros, geralmente hidrofóbicos. Os iniciadores de radicais livres, quando jogados na fase aquosa, também migram para a fase micelar, iniciando a polimerização (GAO, 2002). Observam-se as reações na Figura 11.

**Figura 11.** Processo de polimerização por emulsão.



Fonte: Herk, 2005.

As vantagens deste método incluem o baixo consumo de energia (a reação pode ser feita mesmo na temperatura ambiente) e a obtenção de polímeros com grande massa molar. A maior

desvantagem é que a formulação é relativamente complexa se comparada com os outros métodos, e requer uma etapa de purificação do polímero que, algumas vezes, pode ser problemática (HERK, 2005; MACHADO, 2011).

O tamanho das partículas de polímero no látex final é geralmente muito menor que as gotículas formadas quando o monômero é emulsificado no início da reação. Os diâmetros típicos das partículas de látex são de 100 a 400 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) ao passo que os diâmetros das gotículas do monômero emulsificado são da ordem de 1.000 a 10.000 nm. Isto claramente demonstra que, na maioria dos casos, a polimerização em emulsão não é simplesmente a polimerização de gotas de monômeros como é o caso da polimerização em suspensão. Lembrar que na polimerização em suspensão o iniciador é solúvel no monômero e, por conseguinte, o iniciador procura localizar-se nas pequenas gotas de monômeros, provocando a polimerização (HERK, 2005; MACHADO, 2011).

### 2.3.3 Surfactantes

Os surfactantes são substâncias que alteram fundamentalmente as propriedades da superfície e da interface das soluções aquosas. Todos os surfactantes possuem uma característica comum, possuem uma parte da molécula polar hidrofílica, e outra parte de natureza apolar ou hidrofóbica (BORSATO, MOREIRA, GALÃO, 2004). Os surfactantes agem reduzindo a tensão superficial substancialmente, orientando sua parte hidrofílica para a fase aquosa e a sua parte hidrofóbica na direção contrária a esta fase e podem ser classificados de acordo com as cabeças hidrofílicas em aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfóteros (ROSSI *et al.*, 2006).

O surfactante possui também a função fundamental de formar micelas onde ocorrerá preferencialmente a polimerização através do mecanismo de nucleação. Contudo, uma característica importante dos revestimentos, que determinam o seu uso, é a resistência à água na forma líquida ou de vapor. Visto que a água está presente na maioria das aplicações, a tarefa do formulador é utilizar componentes de maior caráter hidrofóbico que satisfaçam as condições de custo e de processo. Neste caso, uma desvantagem da polimerização em emulsão é a necessidade de estabilização de partículas dispersas, contribuindo para a redução da energia livre proveniente das várias interfaces do sistema (GILBERT, 1995), através do uso de surfactantes. Na Figura 12 está representada a estrutura de uma molécula do surfactante.

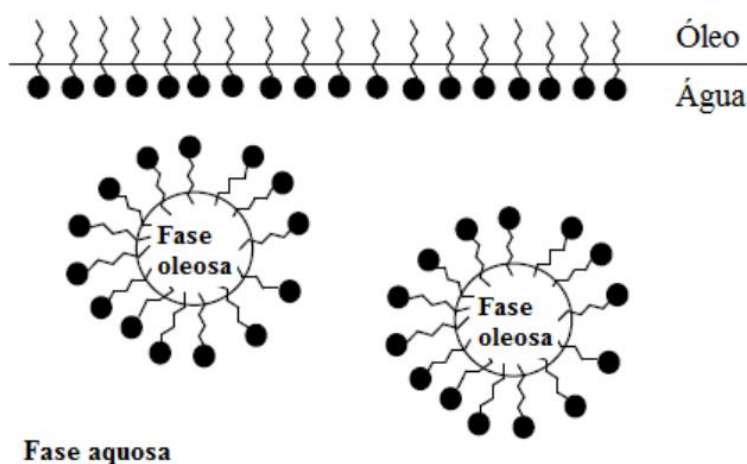
**Figura 12.** Representação da estrutura de uma molécula de surfactante.



Fonte: Autor.

Cada parte da estrutura do surfactante tem diferente solubilidade nos diversos solventes e tende a orientar a interface entre as duas fases, o grupo hidrofílico fica voltado para a parte polar (aquosa) e o grupo hidrofóbico para a parte apolar (oleosa), formando um filme interfacial cujas propriedades mecânicas estão ligadas às propriedades tensoativas. A estabilidade deste filme depende da natureza dos grupos hidrofílicos que formam o surfactante. Estes tensoativos são responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (SILVA, 2011). Na Figura 13 observa-se a adsorção de tensoativo na interface líquido-líquido e orientação das micelas nesse sistema.

**Figura 13.** Adsorção de surfactante na interface líquido-líquido e orientação das micelas nesse sistema.



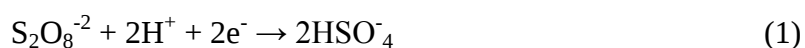
Fonte: Rossi *et al.*, 2006.

#### 2.3.4 Agentes Oxidantes

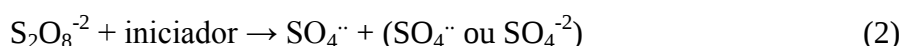
Persulfatos (especialmente dipersulfatos) são oxidantes poderosos que têm sido amplamente utilizados em muitas indústrias para iniciar reações de polimerização, clarear

piscinas, clarear cabelos e micro-gravação de placas de cobre de circuito impresso. Nos últimos anos tem aumentado o interesse em persulfato de sódio e amônio como um oxidante para a destruição de uma ampla gama de contaminantes do solo e da água subterrânea. Persulfatos são tipicamente manufaturados como sais de sódio, potássio e amônio. A forma de sódio é a mais comumente utilizada em aplicações ambientais (PHILIP, RICHARD, DAVID, 2004).

O ânion persulfato é o oxidante mais poderoso da família de compostos de peroxigênio e um dos mais potentes oxidantes utilizados em remediação. O potencial-padrão de oxidação-redução para a reação mostrada na equação (1) é 2,1 V, em comparação com 1,8 V para o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e 1,4 V para o ânion peroximonosulfato ( $\text{HSO}_5^-$ ).



Esse potencial é superior ao potencial de oxi-redução do ânion permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ), 1,7 V, mas ligeiramente inferior que o do ozônio, 2,2 V. Além da oxidação direta, o persulfato de sódio pode ser induzido para formar radicais sulfato, fornecendo, assim, mecanismos de reação de radical livre similares aos métodos de radical hidroxila gerados pela química Fenton. A geração de radicais sulfatos é uma das mais potentes espécies oxidantes aquosas com um potencial de oxi-redução estimado de 2,6 V, similar ao do radical hidroxila, 2,7 V, conforme equação (2).



Além de seu potencial oxidante, a oxidação com persulfato e radical sulfato tem várias vantagens em relação a outros sistemas oxidantes. Primeiro, é cineticamente mais rápida. Segundo, o radical sulfato é mais estável que o radical hidroxila e, conseqüentemente, capaz de transportar distâncias maiores na sub-superfície. Terceiro, o persulfato tem menos atração por orgânicos naturais do solo do que o íon permanganato (MASERE *et al.*, 2000) sendo, portanto, mais eficaz em solos altamente orgânicos. Esses atributos combina-se para fazer do persulfato uma opção viável para a oxidação química de uma ampla gama de contaminantes.

O persulfato de amônio (APS) é bastante solúvel em água, até mesmo a baixas temperaturas, utilizada como alternativa ao cloreto férrico em gravações de cobre e ao ácido crômico no preparo de soluções de limpeza de vidrarias. Sua dissolução em água é endotérmica (MARSHAL, 1891). O APS foi sintetizado primeiramente por Marshal, em 1891, através da

eletrólise de solução de ácido sulfúrico diluído, misturada com sulfato de amônio (MASERE *et al.*, 2000).

Na área de polímeros, o persulfato de amônio (APS) é geralmente empregado como iniciador radicalar em polimerizações em emulsão (DROSKE, SWANSON, 1995). Seu uso como iniciador radicalar deve-se aos radicais oriundos da reação de decomposição, que pode ocorrer por via química ou térmica e seu uso em emulsões justifica-se pela sua solubilidade em água (DROSKE, SWANSON, 1995).

O uso do APS como iniciador em suspensões é bastante limitado devido à sua pouca solubilidade em monômeros orgânicos. Caso seja desejado o uso do APS como iniciador em suspensões, primeiramente deve-se solubilizá-lo em dimetilsulfóxido (DMSO), a fim de aumentar sua solubilidade no monômero. Todavia, tal procedimento exige um cuidado especial no controle reacional devido à possibilidade de polimerização em massa, haja vista o curto tempo de meia-vida do radical quando dissolvido em DMSO e água ao mesmo tempo (MASERE *et al.*, 2000).

## **2.4 Argilas Naturais e Organofílicas**

Argilas são materiais naturais, terrosos, de granulação fina (partículas com diâmetro geralmente inferior a 2  $\mu\text{m}$ ) e formadas quimicamente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São constituídas por partículas cristalinas extremamente pequenas, de um número restrito de minerais conhecidos como argilo-minerais. Uma argila qualquer pode ser composta por um único argilo-mineral ou por uma mistura de vários deles. Além dos argilo-minerais, as argilas podem conter ainda matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, calcita, outros minerais residuais e minerais amorfos (BARBOSA, ARAÚJO, OLIVEIRA, 2006).

O pequeno tamanho das partículas e as suas estruturas cristalinas únicas fornecem aos materiais argilosos propriedades especiais, incluindo capacidade de troca catiônica, comportamento plástico quando molhado, capacidades catalíticas, comportamento de inchaço e baixa permeabilidade (GUGGENHEIM, KREKELER, 2011).

As argilas são utilizadas pelo homem desde os tempos antigos para fazer objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, estatuetas, vasos, etc.. Atualmente apresentam uso crescente em inúmeras aplicações como em fertilizantes, catalisadores, areias de fundição, tijolos refratários, adsorventes, agentes descorantes e clarificantes de óleos e gorduras, tintas, agentes de filtração, cargas para polímeros e elastômeros, papel, etc. (SANTOS *et al.*, 2002). Isso ocorre devido à variedade de argilas existentes e também às interessantes propriedades que esses

materiais apresentam, como inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, etc..

O termo genérico “silicatos lamelares” refere-se a argilas naturais. Santos (1975) define argila como uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por minerais argilosos cristalinos, mas podendo conter também minerais que não são considerados minerais argilosos (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e impurezas.

Os minerais argilosos são silicatos de alumínio/magnésio hidratados (podendo conter outros elementos como cálcio, sódio, ferro, potássio, entre outros) de estrutura cristalina laminar ou fibrosa (PERGHER, DETONI, MIGNONI, 2005). Tanto as argilas naturais quanto as sintéticas têm sido usadas para a síntese de nanocompósitos.

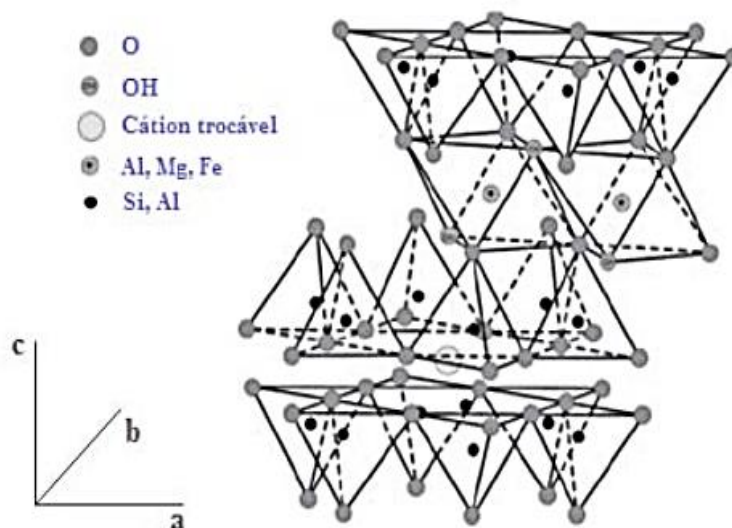
Argilas organofílicas são argilas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. As pesquisas de intercalação de moléculas orgânicas em argilas tiveram início na década de 1920, após a introdução da técnica de difração de raios X em 1913 (MERINSKA *et al.*, 2002). A intercalação de espécies orgânicas em esmectitas é um modo de se construir conjuntos inorgânico-orgânico com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede (KAKEGAWA, OGAWA, 2002).

A inserção de moléculas orgânicas faz com que ocorra expansão entre os planos d(001) da argila, e muda sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso proporciona diversas possibilidades de aplicações para as argilas.

#### 2.4.1 Argila Montmorilonita Natural

A argila montmorilonita natural pertence a família das esmectitas que compreende minerais argilosos como: beidellita, hectorita e sauconita. Descoberta em 1847 na França (Montmorillon) por Damour e Salvétat, é atualmente a argila mais utilizada como nanoenchimento. Na sua forma natural, a montmorilonita contém variadas fases de outros materiais como: zeólitas, biotita, quartzo, feldspato, zirconita e outros minerais. A estrutura da montmorilonita pode ser observada na Figura 14.

**Figura 14.** Representação esquemática da estrutura da argila montmorillonita (argilomineral 2:1).



Fonte: Faria, Constatino e Dias, 2000.

Observam-se na Fig. 14 duas folhas tetraédricas e a folha central octaédrica unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, formando a lâmina 2:1. As lâminas crescem nas direções dos eixos a e b, e estão empilhadas com alguma ordem, ao longo do eixo c. Entre as lâminas se encontram os cátions interlamelares compensadores de carga hidratados (OLIVEIRA *et al.*, 2016)

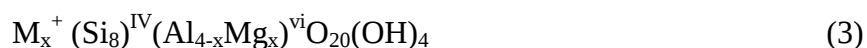
Nas esmectitas pode existir substituição isomórfica numa percentagem moderada de silício por alumínio nas posições tetraédricas (beidelitas), e a população das posições octaédricas pode ser de alumínio (montmorillonita) e outros, isoladamente ou em combinação (MERING, 1946; PERGHER, DETONI, MIGNONI, 2005).

A população das posições catiônicas é tal, que as lâminas estão desequilibradas eletricamente com uma deficiência de carga positiva, que é compensada por cátions anidros ou hidratados alojados entre as lâminas estruturais, esta carga negativa do mineral argiloso se define como capacidade de troca de catiônica (CTC) podendo estar localizada na folha octaédrica e/ou tetraédrica do mineral argiloso. O cátion  $M^+$  que balanceia a carga negativa pode ser trocado, de forma reversível, por outros cátions. O teor de cátion trocável é expresso em miliequivalentes do cátion por 100g de argila (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; PERGHER, DETONI, MIGNONI, 2005).

O espaçamento entre as lamelas varia com a natureza do cátion interlaminar, com a quantidade de água disponível e com a presença de outras moléculas polares. A sobreposição das camadas leva à formação de lacunas regulares de Van der Waals denominadas intercamadas ou

galerias. A soma da espessura de uma única camada (9,6 Å) e a lacuna intercamada representam a unidade repetitiva do material multicamada, o então chamado espaçamento-d (*d-spacing*) ou espaçamento basal. O espaçamento-d entre as unidades sílica-alumina-sílica para uma Na-montmorillonita varia 9,6 Å para a argila no estado colapsado até 20 Å quando a argila está dispersa em solução aquosa (MERING, 1946; ALEXANDRE, DUBOIS, 2000; PERGHER, DETONI, MIGNONI, 2005).

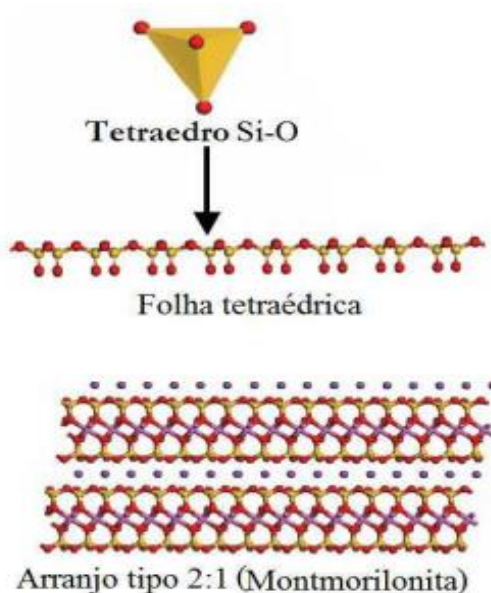
A montmorillonita tem como fórmula teórica a equação (3):



X é a carga da lâmina ( $0,6 < x < 1,2$ ). A capacidade de troca catiônica da argila montmorillonita varia de 80 a 150 meq/100g de argila, podendo ser determinada por diferentes métodos.

Esta argila possui partículas de tamanhos que podem variar de 2 µm a 0,1 µm, com tamanho médio de ~0,5 µm e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas folhas (PAIVA, MORALS, DÍAZ, 2008), na Figura 15 pode ser observada essa estrutura.

**Figura 15.** Esquema ilustrativo da representação estrutural do silicato lamelar montmorillonita.



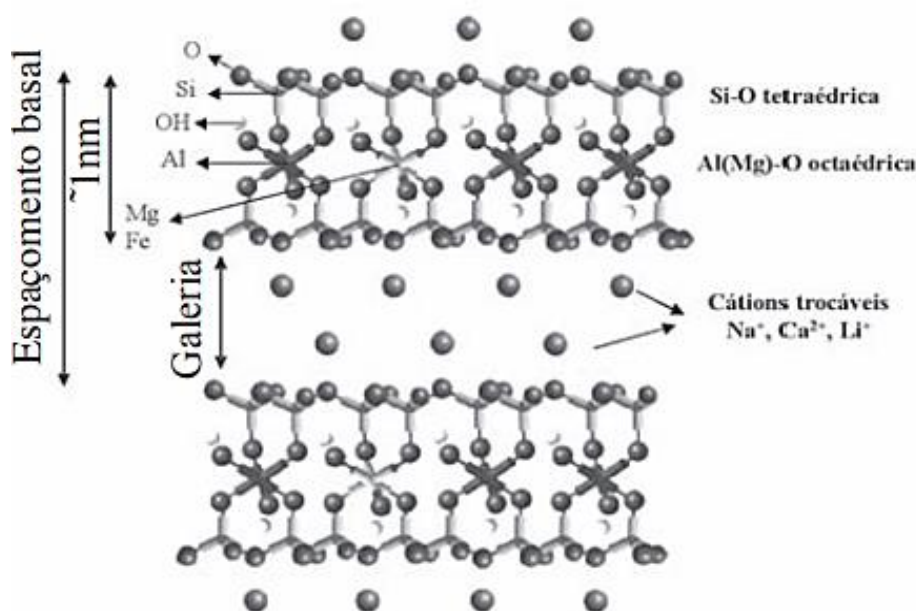
Fonte: Paiva, Morals, Díaz, 2008.

As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem e boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água.

O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a várias micra, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo atingir aproximadamente 1000 nm (SANTOS, 1989; BHARADWAJ, 2001; MERINSKA *et al.*, 2002).

O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals e entre essas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias nas quais residem cátions trocáveis como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (SANTOS, 1989; BHARADWAJ, 2001; MERINSKA *et al.*, 2002). A Figura 16 ilustra uma estrutura em camadas da montmorilonita.

**Figura 16.** Estrutura da montmorilonita.



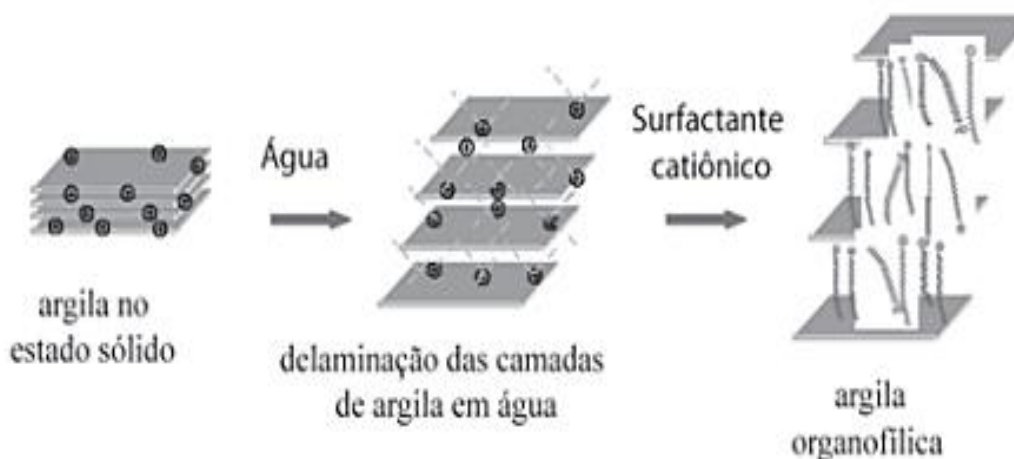
Fonte: Paiva, Morals, Díaz., 2008.

Outras propriedades interessantes da montmorilonita incluem: moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions expressa em meq/100 g que varia de 80 a 150 meq/100 g, elevada área específica (área da superfície externa das partículas), em torno de 800

m<sup>2</sup>/g, elevada capacidade de inchamento em contato com a água, que pode chegar a 20 vezes o seu volume inicial, propriedades de intercalação de outros componentes entre as camadas e resistência à temperatura e a solventes.

Em resumo, as argilas do grupo esmectita, principalmente a montmorilonita (que compõem a bentonita) são muito utilizadas na preparação das argilas organofílicas devido às pequenas dimensões dos cristais, a elevada capacidade de troca de cátions (observada na Figura 17) e a capacidade de inchamento em água que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e 100% completa. No entanto, outras argilas também são utilizadas na síntese de argilas organofílicas, como por exemplo, hectorita, fluorohectorita, sepiolita, micas sintéticas (KLAPYTA *et al.*, 2003; CHANG *et al.*, 2003).

**Figura 17.** Esquema de troca de cátions em argila.



Fonte: Barros, 2015.

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) representa a quantidade de cátions que um argilo-mineral pode absorver e trocar por outros cátions. Esta propriedade resulta do desequilíbrio de cargas elétricas provocado pelas substituições isomórficas, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas que são terminadas por grupos OH<sup>-</sup>, e da interação dos íons H<sup>+</sup> com as cargas das ligações químicas quebradas (BOSCO, VIGNADO, CARVALHO, 2006).

No caso da montmorilonita (grupos das esmectitas), a maior parte dos cátions trocáveis está localizada no espaço interlamelar, resultando em elevada CTC (80-100 meq/100g). Essa capacidade de trocar íons pelos argilominerais corresponde a uma propriedade importante, já que esses íons permutáveis influenciam significativamente nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas (BOSCO, VIGNADO, CARVALHO, 2006).

Alguns métodos de determinação da CTC são relatados na literatura, tais como o método de saturação com cloreto de bário, o método de acetato de amônio e a titulação com azul de metileno (COSTA FILHO, 2002).

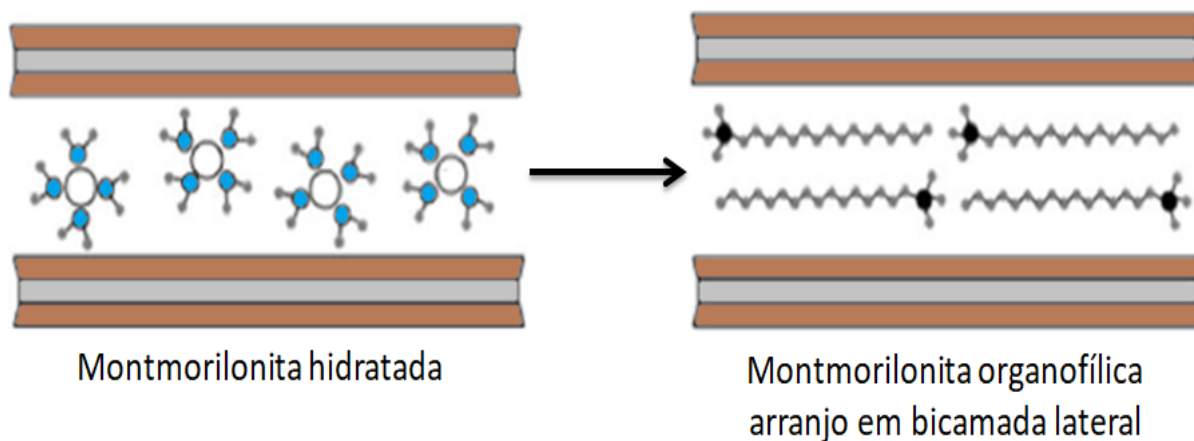
#### 2.4.2 Argila Montmorilonita Organofílica

As argilas mais utilizadas na preparação de argilas organofílicas são as bentonitas, as quais apresentam granulação muito fina, composta essencialmente por minerais do grupo da esmectitas, sendo mais comum a montmorilonita em concentrações que podem variar de 60 a 95% (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). A crescente utilização das argilas do grupo esmectita no preparo das argilas organofílicas dá-se devido às pequenas dimensões dos cristais, à elevada capacidade de troca de cátions e à capacidade de inchamento em água, que fazem com que a intercalação de compostos orgânicos utilizados na síntese seja rápida e completa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008).

A síntese de bentonitas ou montmorilonitas organofílicas pode ser feita por troca de íons. Nesta técnica, procede-se à modificação superficial da argila bentonita com a substituição de cátions trocáveis presentes nas galerias da argila, geralmente  $\text{Na}^+$ , que é mais facilmente trocável por ser monovalente, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa (PAIVA, MORALES, DÍAZ, 2008). Trocando-se os cátions interlamelares da argila por cátions orgânicos, como por exemplo, surfactantes catiônicos, o caráter da argila é modificado de hidrofílica para hidrofóbica e a argila pode ser denominada como argila organofílica, sendo capaz de adsorver compostos orgânicos (LOPES *et al.*, 2011).

Os surfactantes catiônicos intercalados na argila podem adquirir 4 diferentes orientações: monocamada lateral; bicamada lateral; pseudo-tricamada e parafina. Estas diferentes orientações são diferenciadas a partir do ângulo de difração do plano (001), e consequentemente, seu espaçamento basal (XI *et al.*, 2004; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008). No caso da argila organofílica (MMTO), o seu espaçamento basal indica que o seu arranjo é do tipo bicamada lateral, visto que esta estrutura possui espaçamento típico de  $\sim 1,8$  nm. Na Figura 18 é demonstrada a transformação da montmorilonita natural em organofílica.

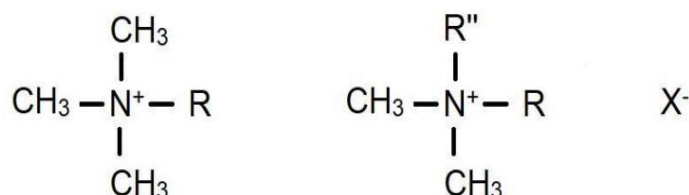
**Figura 18.** Transformação da argila montmorilonita natural em organofílica.



Fonte: Adaptado de Zhao *et al.*, 2017.

A maioria dos estudos científicos voltados para a substituição de cátions inorgânicos visando à obtenção de argilas organofílicas utilizam principalmente sais de amina primária alifática ou, mais frequentemente, o cátions amônio quartenário, de fórmula geral  $[(\text{CH}_3)_3\text{NR}]^+$  ou  $[(\text{CH}_3)_2\text{NRR}']^+$  (CARVALHO, 2011), conforme ilustrado na Figura 19.

**Figura 19.** Fórmula geral para um sal quartenário de amônio.



Fonte: Silva, 2012.

Onde R e R'' são os grupos alquílicos, ligados diretamente a um átomo de nitrogênio (N) tetravalente, através de ligações covalentes, enquanto que o ânion (X<sup>-</sup>), usualmente brometo (Br<sup>-</sup>) ou cloreto (Cl<sup>-</sup>), permanece ligado ao nitrogênio por ligações iônica (eletrostática), formando o sal (SILVA, 2012).

Uma grande diversidade de sais quartenários de amônio são utilizados para síntese de argilas organofílicas. No Quadro 2 são apresentados os sais mais utilizados para este fim.

**Quadro 2:** Cátions de sais de quaternários de amônio frequentemente utilizados para preparar argilas organofílicas.

| Cátion Quartenário              | Abreviação | Fórmula                                                                                |
|---------------------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Tetrametilamônio                | TMA        | $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$                                                            |
| Trimetil Fenilamônio            | TMPA       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                        |
| Benzil Trimetilamônio           | BTMA       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                             |
| Hexadecilpiridínio              | HDPY       | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$                           |
| Benzil Dimetil Tetradecilamônio | BDTDA      | $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{C}_{14}\text{H}_{29})(\text{CH}_3)_2$ |
| Hexadeciltrimetilamônio         | HDTMA      | $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$                                  |
| Diocetadecildimetilamônio       | DODMA      | $(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$                              |

Fonte: Park, Ayoko e Frost, 2011.

Os sais utilizados na modificação possuem grupos de hidrocarbonetos de cadeia longa (derivados geralmente de ácido graxos) ligados diretamente a um átomo de nitrogênio, onde se situa a parte catiônica da molécula. Esses compostos não são tóxicos, mas biodegradáveis, com propriedades de tensoativos ou surfactantes (BARBOSA, ARAÚJO, OLIVEIRA, 2006).

## 2.5 Poli (álcool vinílico) – PVA

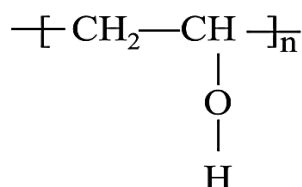
Em 1924 Hermann juntamente com Haehnel obtiveram pela primeira vez o polímero sintético hidroxilado denominado poli(álcool vinílico) (PVA), por meio da hidrólise do poli(acetato de vinila) em etanol com hidróxido de potássio (MUPPALANENI, OMIDIAN, 2013).

As propriedades básicas do poli(álcool vinílico) dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise (COSTA JR, MANSUR, 2008). O grau de hidrólise é obtido pela relação entre o percentual de hidroxilas no copolímero final, após a reação de hidrólise, e o número total inicial de radicais de ácido acético. Esse parâmetro é importante na caracterização das propriedades deste polímero. O aumento do grau de hidrólise implica em redução da solubilidade em água, devido a estabilização energética promovida pelas ligações de hidrogênio intra e intermoleculares (VICENTINI, 2009), e no aumento da adesão em superfícies hidrofílicas, da viscosidade e da resistência à tração.

A solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. O efeito da temperatura na solubilidade está vinculado à quebra das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Assim, com o aumento da temperatura, as ligações são rompidas, diminuindo as forças inter e intramoleculares, aumentando dessa forma a solubilidade. Após a dissolução, o PVA mantém-se estável em solução aquosa, mesmo em temperatura ambiente (GUERRINI, BRANCIFORT, BRETAS, 2006; COSTA JR, MANSUR, 2008; VICENTINI, 2009).

O PVA, conforme estrutura química está apresentada na Figura 20, é um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais, mecânicas e elevada resistência à passagem de oxigênio, além de ser biocombustível (ARANHA, 2001).

**Figura 20.** Estrutura química do PVA.



Fonte: Aranha, 2001.

Devido a sua versatilidade, o PVA tem sido amplamente utilizado em aplicações industriais e científicas nos mais diversos materiais, como fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide (WU, 2002), na obtenção de membranas anfifílicas para imobilização de enzimas (ZHANG, YANG, 2004) e na obtenção do poli(vinil butiral) (ZANG, SINGH, 2004). Mais recentemente, o PVA tem sido utilizado como transportador de medicamento (FATHOLLAHIPOUR *et al.*, 2015), *drug delivery*, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxicidez (MARTEN, 1985). Algumas aplicações visam alterar a permeabilidade (ZANG, SINGH, 2004), aumentar a processabilidade e a resistência térmica, a capacidade de estabilização de dispersões, a biocompatibilidade (MURA, 2005) e biodegradabilidade (MURA, 2005; OKAYA *et al.*, 1999).

## 2.6 Técnicas de Caracterização

A caracterização de materiais utiliza de técnicas instrumentais de análise visando à compreensão de diferentes aspectos relacionados à composição (massa molecular, número de oxidação, etc.) e estrutura (ligações químicas, fase cristalina, etc.) de materiais que estão diretamente ligadas as propriedades químicas e físicas dos mesmos, sendo que as propriedades físicas e químicas estão vinculadas a propriedades mecânicas, ópticas, catalíticas, entre outras. Desta forma a caracterização auxilia a determinação da possível aplicabilidade dos compostos estudados (ZARBIN, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2009).

Os instrumentos de análise química convertem informações sobre características químicas e/ou físicas de um determinado analito em informações que possam ser manipuladas e interpretadas. Os princípios de funcionamento destes instrumentos são baseados em estimular a amostra, por diferentes meios, como incidência de energia eletromagnética, calor, entre outras, de forma a produzir uma resposta do sistema em estudo, e que corresponde a fenômenos cuja natureza e magnitudes são regidas pelas leis fundamentais da química e da física. Atualmente existem variados instrumentos capazes de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre a composição e estrutura da matéria, sendo essencial a familiarização e compreensão dos princípios fundamentais de operação da instrumentação analítica moderna de modo a realizar escolhas apropriadas e empregar de forma eficiente essas ferramentas de análise (ZARBIN, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2009).

É crescente o interesse pela área de análise e caracterização de materiais devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo. Dependendo das solicitações a que este material ou sistema será submetido, a caracterização poderá abranger a avaliação de propriedades mecânicas, elétricas, bioatividade, imunogenicidade, eletrônicas, magnéticas, ópticas, químicas, térmicas e até mesmos a combinação de duas ou mais destas propriedades. Esta caracterização de propriedades visa principalmente estimar o desempenho no período de “vida útil” do material, minimizando a possibilidade de degradação e falhas indesejáveis durante a utilização do produto (ZARBIN, 2007; SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2009).

Existem várias definições para caracterização na literatura, dependendo basicamente do enfoque adotado pelo autor. Sob a óptica da Engenharia e Ciências de Materiais pode-se conceituar “A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular” (ZARBIN, 2007).

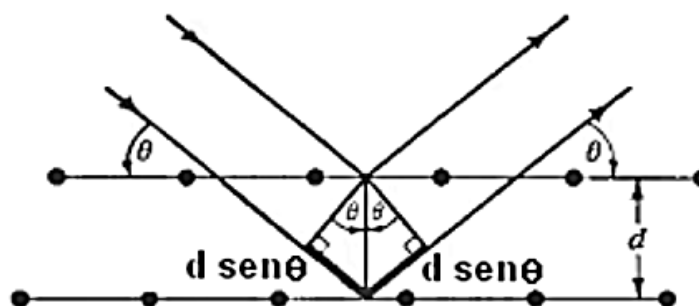
### 2.6.1 Difração de Raio-X (DRX)

A difração é um fenômeno característico do movimento ondulatório e é observável quando uma onda é “deformada” por um obstáculo que tem dimensões comparáveis ao seu comprimento de onda. O obstáculo pode ser um anteparo com uma pequena abertura, ou uma fenda, que permite a passagem de somente uma pequena fração da frente de onda (ALONSO, FINN, 1979). No caso dos raios-X, onde o comprimento de onda é da ordem de Angstroms (10-10 m), ele poderá sofrer difração apenas por estruturas cujas dimensões são da ordem das dimensões atômicas (ou do espaçamento entre átomos).

Em 1913 W. L. Bragg, ao estudar a difração de raios-x em cristais, verificou que para certas direções e comprimentos de onda, eram observados picos (máximos de intensidade) bem pronunciados de radiação espalhada (conhecidos atualmente como picos de Bragg). Bragg supôs que as ondas incidentes eram refletidas especularmente por planos paralelos de átomos do cristal, e que os raios refletidos a partir dos sucessivos planos produziria interferência construtiva sob certas condições (CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

Para que os raios refletidos de dois planos cristalinos paralelos tenham uma interferência construtiva, a diferença de caminho óptico deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, como ilustrado na Figura 21.

**Figura 21.** Ilustração de espalhamento de raio-X por planos cristalinos e a condição de interferência construtiva.



Fonte: Adaptado, Callister, Rethwisch 2016.

Observando a Fig. 21, pode-se concluir que a relação necessária para o surgimento de um pico de difração, que relaciona os parâmetros do cristal e da radiação incidente, conforme equação (5):

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

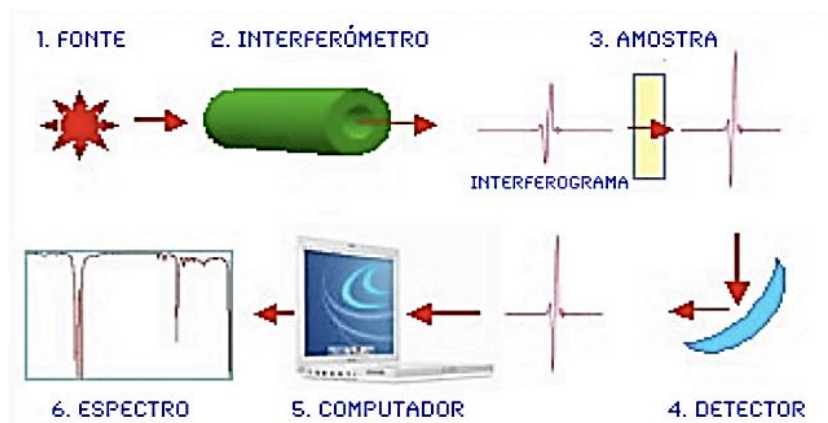
Essa é a lei de Bragg, onde  $\theta$  é o complementar do ângulo de incidência e  $n$  é conhecido como a ordem da difração. Embora a reflexão em cada plano seja especular, somente para certos valores de  $\theta$  somar-se-ão as reflexões provenientes de todos os planos paralelos. Uma informação dada pela lei (ou condição) de Bragg é que para que a difração seja possível, o comprimento de onda deve ser no máximo igual ou o dobro da distância interplanar, ou seja,  $\lambda \leq 2d$ .

### 2.6.2 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de IV através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção infravermelho ela deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração (BAKER *et al.*, 1989; CRUZ, 2000; STUART, 2007).

A espectroscopia FTIR, *Fourier Transform InfraRed* (Transformada de Fourier Infravermelho), é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado. A elevada sensibilidade e resolução, como a rapidez de registo apresentam-se como as grandes vantagens do FTIR, sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Um interferograma é o registo do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier (CILIBERTO, SPOTO, 2000; CRUZ, 2000; STUART, 2007). A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier, o esquema desta técnica está representado na Figura 22.

**Figura 22.** Esquema do processo de análise de uma amostra.



Fonte: Stuart, 2007.

O processo instrumental é normalmente composto pelas seguintes etapas:

1. A fonte: a energia infravermelha é emitida por uma fonte de corpo negro. Este feixe passa através de uma abertura que controla a quantidade de energia presente na amostra (e, consequentemente, no detector).

2. O interferômetro: o feixe entra no interferômetro onde é feita a “codificação espectral”, e o sinal resultante do interferograma sai do interferômetro.

3. A amostra: o feixe entra no compartimento da amostra que é atravessada pelo feixe ou o reflecte, dependendo do tipo de análise a ser feita. É aqui que frequências específicas de energia, características de cada amostra, são absorvidas.

4. O detector: o feixe passa finalmente para o detector para uma medição final. Os detectores utilizados são apropriados para medir o sinal especial do interferograma.

5. O computador: o sinal medido é digitalizado e enviado para o computador onde a transformada de Fourier é feita.

6. O espectro infravermelho final é então apresentado ao utilizador para interpretação e posterior manipulação.

Devido à necessidade de uma escala relativa para a intensidade de absorção, deve ser medido um espectro de fundo. Este é normalmente uma medida do feixe sem amostra, podendo ser comparado com a medição do feixe com a amostra, para determinar a percentagem de transmitância. Toda a informação espectral presente é estritamente devida à amostra. Como o espectro de fundo é uma característica do instrumento, basta ser determinado uma vez para poder ser utilizado na análise de diferentes amostras (BAKER *et al.*, 1989; CILIBERTO, 2000; CRUZ, 2000; STUART, 2007).

A espectroscopia de transmissão é o método de amostragem de infravermelho tradicional. Este método é baseado na absorção de radiação infravermelho assim que esta atravessa a amostra, sendo possível analisar amostras no estado líquido, sólido ou gasoso.

### 2.6.3 Espectrofotometria na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis)

A espectrofotometria na região do UV-Vis é uma das técnicas analíticas mais empregadas devido, principalmente, a robustez e baixo custo, além do grande número de aplicações desenvolvidas. É fundamentada na aplicação da lei de Lambert-Beer, cuja base matemática permite obter medidas de absorção de radiação por amostras em diferentes estados físicos, nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho (AMORIM, 2007; DALMÁZIO, 2007; AMARAL, 2009).

Em medidas de absorção de radiação em determinado comprimento de onda, tem-se:  $A = \text{Log}(I_0/I) = \epsilon bc$ , onde  $A$  é a absorvância,  $I_0$  é a intensidade da radiação monocromática que incide na amostra e  $I$  é a intensidade da radiação que emerge da amostra. A absortividade molar ( $\epsilon$ ) é uma grandeza característica da espécie absorvente, e sua magnitude depende do comprimento de onda da radiação incidente. O termo  $c$  é a concentração, em  $\text{mol L}^{-1}$ , da espécie absorvente e  $b$  é a distância, em cm, percorrida pelo feixe através da amostra (DALMÁZIO, 2007).

Para identificar e ou acompanhar a mudança na concentração de um polímero, em um determinado meio, pode-se fazer uso da análise de seu espectro de absorção na região do ultravioleta e visível (200 – 800 nm). A utilização de diferentes solventes permite não apenas a observação das bandas de absorção máxima como também a influência do pH em suas características de absorção (GARCÍA-GALÁN, 2008).

### 2.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas, incide sobre a amostra, provocando uma série de emissões de sinais relacionados com a interação do feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos, difratados, etc.) e de fótons (fotoluminescentes e raios-X), os quais são captados

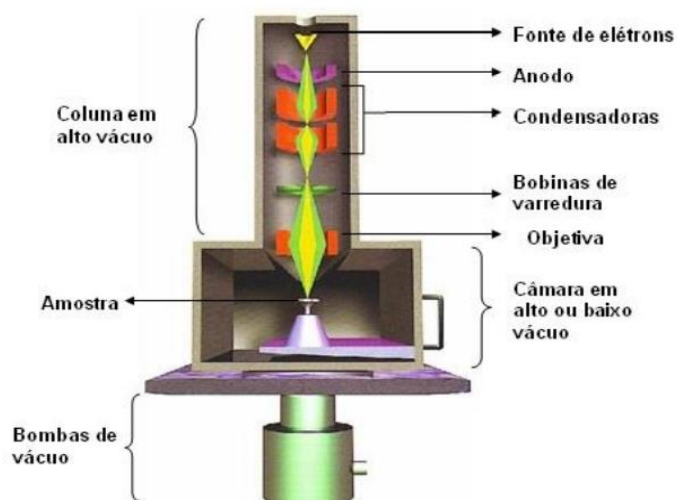
por detectores apropriados, sendo amplificados e processados num sistema analisador específico para cada tipo de sinal (EDINGTON, 1976).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons. O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto (ANINA, ISSE, MACHADO, 2007).

Para a garantia do livre caminho médio dos elétrons, é necessário um sistema de alto vácuo (933 – 1333 Pa) nas partes que compõem o equipamento. A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma variedade de sinais. Na microscopia eletrônica de varredura para a obtenção da imagem são captados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X característicos (ANINA, ISSE, MACHADO, 2007).

Os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resoluções de até 0,5 nm (SE, 30kV e aumento 600.000X), possibilidade de aumento de até 2.000.000X e são extensivamente utilizados nas pesquisas das áreas biomédicas e de materiais, nas indústrias de semicondutores, em laboratórios de pesquisas avançadas e em muitas outras aplicações. Na Figura 23 observa-se o microscópio eletrônico de varredura.

**Figura 23.** Ilustração do microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Anina, Isse, Machado, 2007.

Na análise de MEV, espécimes de metal não exigem nenhuma preparação especial, apenas cortes para caber na câmara de amostras e algum seccionamento se necessário. Espécimes sólidos não condutivos devem ser cobertos com uma camada de material condutivo, exceto quando observados com Ambiente de Vácuo Variável. Uma cobertura ultrafina de material eletricamente condutiva é depositada tanto por evaporação de alto vácuo quanto por *sputter* de baixo vácuo na amostra. Isto é feito para prevenir a acumulação de campos elétricos estáticos no espécime devido a irradiação elétrica durante a produção da imagem. Tais coberturas incluem ouro, ouro/paládio, platina, tungstênio, grafite, etc. Outra razão para a metalização, mesmo quando há condução mais do que suficiente, é para melhorar o contraste, esta situação é mais comum na operação de microscópios eletrônicos de varredura por emissão de campo (*field emission SEM*) (HANS *et al.*, 1997).

Técnicas alternativas, por exemplo, baixo vácuo MEV ambiental, permite a visualização de amostras sem metalização e sem a perda do contraste natural vindo da interação feixe-amostra. Ouro tem um alto número atômico e produz alto contraste topográfico e resolução mas a informação uma vez produzida pode ficar obscura e esconder detalhes finos da amostra sendo examinada (HANS *et al.*, 1997).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Abaixo segue a relação dos materiais utilizados no desenvolvimento desta pesquisa e seus respectivos fabricantes:

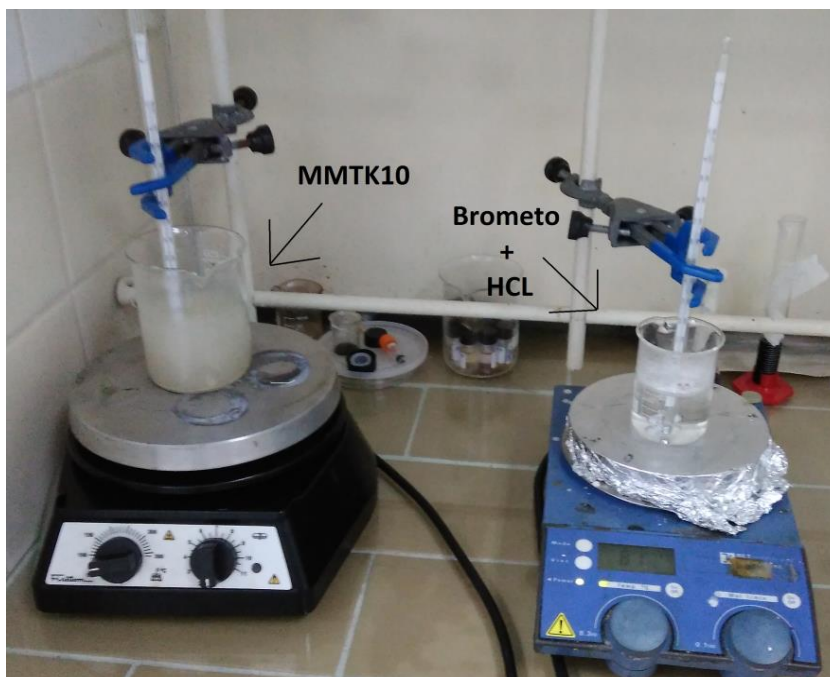
- Pirrol destilada a vácuo (VETEC);
- Argila Montmorilonita (MMT-K10) (Sigma-Aldrich);
- Poli (álcool vinílico) (VETEC);
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) (Sigma-Aldrich);
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich);
- Persulfato de amônio (APS) (Sigma-Aldrich);
- Ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna) que foi utilizada como solução diluída de concentração 0,1 mol/L;
- Água deionizada (DIW) de elevada pureza obtida através do equipamento Millipore;
- A argila MMT-K-10 é do tipo sódica natural e foi organicamente tratada para melhorar sua interação com o polímero.

#### 3.1 Preparação das Amostras

##### 3.1.1 Organofilização da Argila Montmorilonita

O procedimento de organofilização da argila montmorilonita K10 (MMTK10) foi realizado baseado em Lira (2006). Duas soluções foram preparadas em dois béqueres, uma contendo 2,5g de argila montmorilonita (MMTK10) e 162,5 mL de água deionizada (DIW), e a outra solução contendo 2,25g de brometo de hexadeciltrimetilamônio, 0,375 mL de ácido clorídrico (HCl) e 62,5 mL de DIW. Ambas as soluções foram mantidas sob agitação e aquecimento por 30 minutos, tempo necessário para a estabilização da temperatura em 80 °C. Após isto, foram misturadas e mantidas sob as mesmas condições por 2 horas. A dispersão final foi filtrada e o material foi seco por 24 horas à 60°C, obtendo a argila montmorilonita organofílica (MMTO) na forma de pó. É possível observar na Figura 24 a dispersão da argila MMTK10 e a solução do sal de amônio junto ao HCL sob agitação e aquecimento.

**Figura 24.** Processo de organofilização da argila montmorilonita.

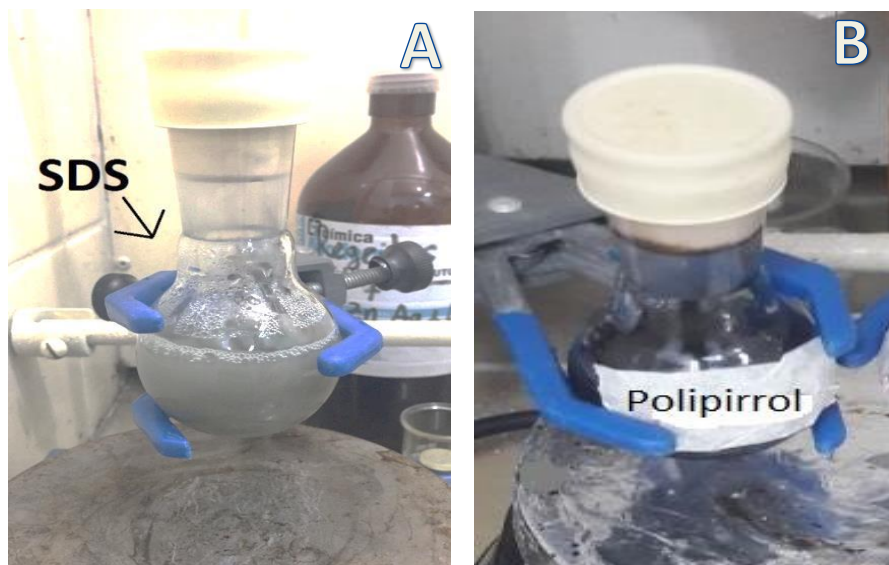


### 3.1.2 Para Síntese do Polipirrol

No desenvolvimento do polímero PPy puro e do nanocompósito PPy/MMTO utilizou-se o procedimento adaptado de (PONTES *et al.*, 2013). Todas as vidrarias utilizadas foram previamente secas em estufa, realizando a montagem dos sistemas ainda quente, a fim de reduzir a presença de umidade, para que o mesmo não reagisse com o agente oxidante utilizado.

A síntese do polipirrol foi realizada através da polimerização *in situ* do pirrol. Inicialmente 0,43g do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foi mantido sob agitação em 30 mL de água deionizada (DIW) por 2 horas em um agitador magnético para ocorrer a sua completa dissolução. Após 2 horas, foi adicionado 69  $\mu$ l do pirrol, mantendo-se sob movimentação por mais 2 horas. Após este tempo, 0,57g do agente oxidante persulfato de amônio (APS), foi adicionado a solução. A agitação foi mantida por mais 24 horas, obtendo-se então o polímero polipirrol puro. Foi adicionado metanol em excesso ao sistema do nanocompósito com o objetivo de retirar oligômeros e materiais indesejáveis do sistema através de filtragem dessa solução, posteriormente o material obtido foi seco a temperatura de 60°C em estufa por 24 horas e obteve-se a forma de pó. Na Figura 25 (A) observa-se o surfactante SDS em agitação na água deionizada para obtenção do polipirrol e na Fig. 25 (B) o polipirrol sintetizado após a introdução do monômero pirrol e do agente oxidante APS na solução de SDS.

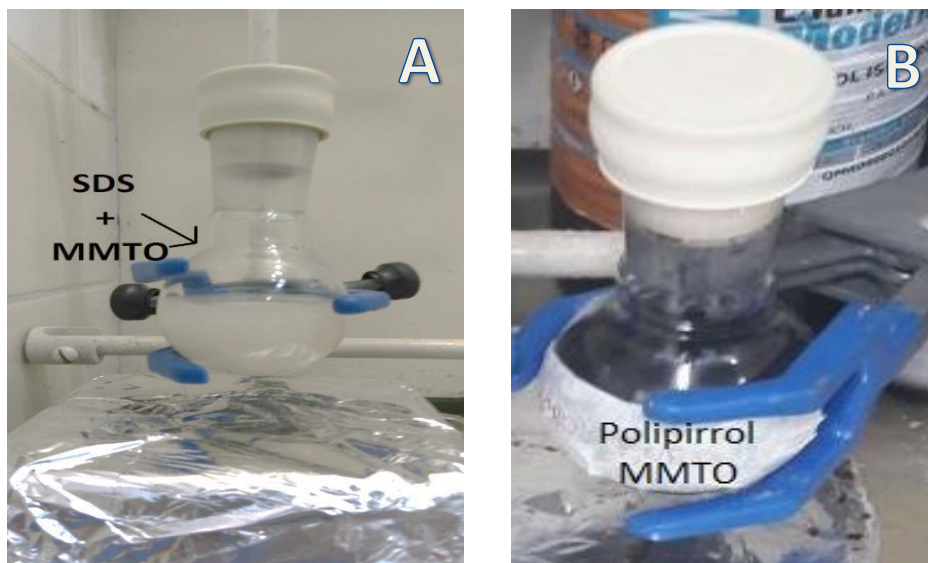
**Figura 25.** Solução de SDS-DIW (A) e solução de PPy após a adição do pirrol e do APS ao sistema (B).



### 3.1.3 Para Síntese do Nanocompósito Polipirrol/Argila Montmorilonita

A síntese do nanocompósito foi realizada através da polimerização *in situ* do pirrol. Inicialmente, 0,3g da argila montmorilonita organofílica (MMTO) e 0,43g do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foram mantidos sob agitação em 30 mL de água deionizada (DIW) por 24 horas em um agitador magnético para ocorrer a sua completa dissolução. Depois de 24 horas, foi adicionado 69  $\mu$ L do pirrol, mantendo-se sob movimento por mais 2 horas. Após este tempo, 0,57g do agente oxidante persulfato de amônio (APS) foi adicionado a solução. A agitação foi mantida por mais 24 horas, obtendo-se então nanocompósito de polipirrol e argila montmorilonita organofílica (PPy/MMTO). Para obtenção do pó utilizou-se o mesmo procedimento do polipirrol. Na Figura 26 (A) é ilustrado a solução do surfactante SDS em agitação com a argila MMTO e água deionizada para a formulação do nanocompósito PPy/MMTO e na Fig. 26 (B) o nanocompósito formado após a adição do monômero pirrol e o agente oxidante persulfato de amônio.

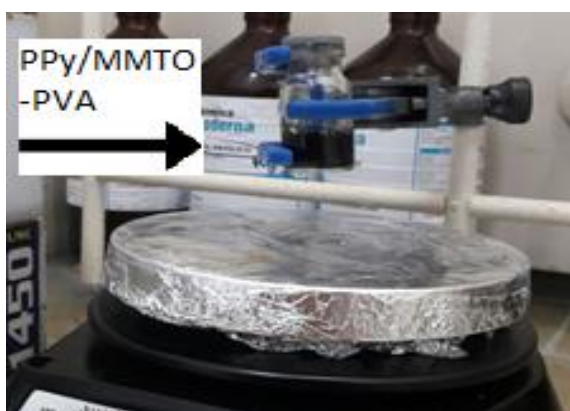
**Figura 26.** Solução de SDS/MMTO (A) e nanocompósito PPy/MMTO (B) após a adição do monômero pirrol e do APS.



### 3.1.4 Para o Tratamento do Nanocompósito e do Polipirrol com o Álcool Polivinílico

Após a realização da síntese do polipirrol e do nanocompósito (PPy/MMTO), 0,031g do nanocompósito de PPy/MMTO e PPy foram dispersas, separadamente em 2 béqueres com água deionizada, mantendo-a sob agitação por 1 hora. Após este tempo, foi adicionado 0,155g de PVA em ambas as soluções, de forma que a razão de massa do PPy/MMTO ou polipirrol - água deionizada - PVA foi de 1% - 94% - 5%, mantendo então estas dispersão sob agitação por 24 horas, como pode ser visto na Figura 27 (apenas para o nanocompósito PPy/MMTO).

**Figura 27.** Nanocompósito de PPy/MMTO-PVA.



### 3.1.5 Preparação da Amostra para o Processo de Eletrofiação

Antes de iniciar o processo de eletrofiação, foi necessário preparar a seringa com a solução do nanocompósito PPy/MMTO-PVA ilustrada anteriormente na Fig. 27 e do polímero PPy-PVA. O material foi adicionado a uma seringa de 3 mL com agulha de aço de ponta reta com diâmetro de 8,55 mm, como pode ser visto na Figura 28.

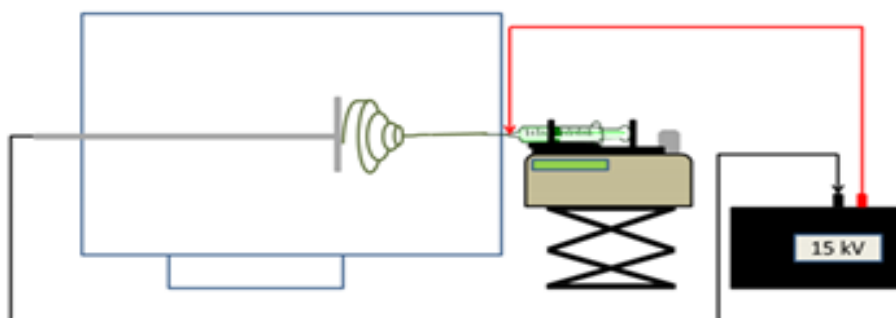
**Figura 28.** Coleta do material, através de uma agulha para o processo de eletrofiação.



### 3.1.6 Processo de Eletrofiação

O processo de eletrofiação foi realizado na configuração horizontal como mostra a Figura 29 e foi utilizado para a obtenção de nanofibras de PPy/MMTO-PVA e para nanofibras de PPy-PVA.

**Figura 29.** Representação esquemática da eletrofiação na configuração horizontal.



Após a coleta da solução através da seringa, conforme ilustrado na Fig. 28, esta foi fixada em uma bomba para seringa NE-4000 da New Era Syringe Pump, a qual foi programada uma

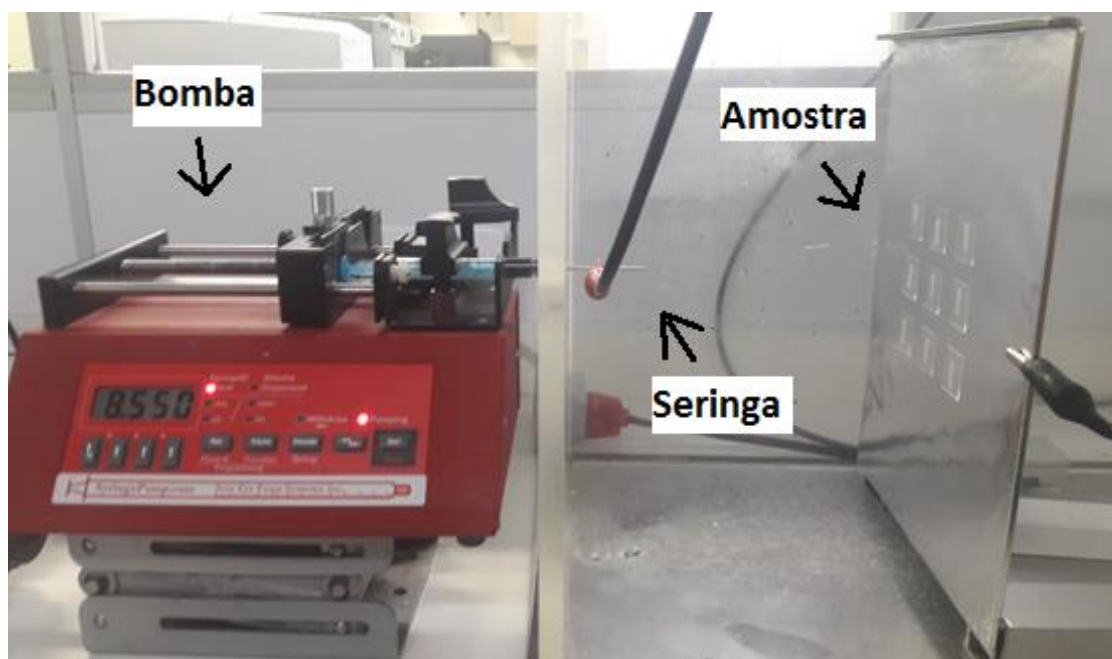
vazão de 0,200 mL/h. A alta voltagem utilizada no processo foi de 18 kV, sendo fornecida por uma fonte de fabricação própria. A distância da ponta da seringa até o aparato coletor, o qual estava coberto com papel alumínio, foi mantida em 15 cm.

A temperatura do ambiente e a umidade relativa do ar foram controladas durante o processo de eletrofiação através do uso de dois ares-condicionados e um desumidificador. Desta forma, a temperatura foi mantida em torno de 18 °C enquanto a umidade relativa em torno de 53%.

Para facilitar a retirada das nanofibras e padronizar as amostras utilizadas em uma posterior aplicação, lamínulas de vidro de 20 x 20 mm foram fixadas no papel alumínio, ocorrendo a deposição das fibras diretamente sobre estas lamínulas. O processo de eletrofiação durou 2 horas tanto para o PPy/MMTO-PVA como para o PPy-PVA.

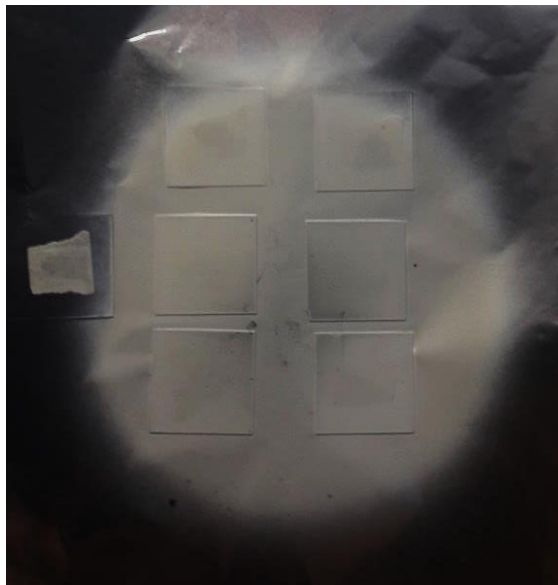
A Figura 30 ilustra o equipamento utilizado para a eletrofiação. O mesmo está disponível no laboratório de Polímeros Não Convencionais (PNC) do Departamento de Ciências dos Materiais da UFPE.

**Figura 30.** Equipamento de eletrofiação com solução de Polipirrol/Montmorilonita organofílica-Poli(álcool vinílico) – PPy/MMTO-PVA.



A Figura 31 ilustra o coletor com as nanofibras depositadas e dispersas em um papel alumínio, adicionadas de lamínulas de vidro, após 2 horas de processo de eletrofiação.

**Figura 31.** Nanofibras de PPy/MMTO-PVA dispersas no coletor com base coberta de papel alumínio.



### 3.1.7 Caracterização dos Materiais

A difratometria de raio-X foi obtida através do equipamento Shimadzu XRD modelo 7000, utilizando radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , cujo comprimento de onda é  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . As medidas para os materiais em estudo foram obtidas com passo de  $0,02^\circ/\text{min}$  em  $2\theta$  de  $2^\circ$  até  $10^\circ$ . As amostras foram utilizadas em forma de pó, que foram maceradas para garantir a menor granulometria possível.

Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro Cary 5E-UV-2600 do laboratório PNC. O ensaio foi realizado com as amostras de PPy e PPy/MMTO ainda em solução.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas pelo espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum – IRTracer-100, da Shimadzu, com varredura na região de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  até  $400 \text{ cm}^{-1}$ , através da técnica de pastilhas de brometo de potássio (KBr). As amostras de MMTK10, MMTO e PPy/MMTO utilizadas para o ensaio foram na forma de pó.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV) MIRA3 da TESCAN. As amostras de MMTK10, MMTO, PPy e PPy/MMTO foram utilizadas na forma de pó, estas foram depositadas em uma fita de carbono dupla face presas em uma porta amostra. Já as amostras de nanofibras de PPy-PVA e PPy/MMTO-PVA, as quais estavam depositadas sobre papel alumínio, foram coladas na fita de carbono.

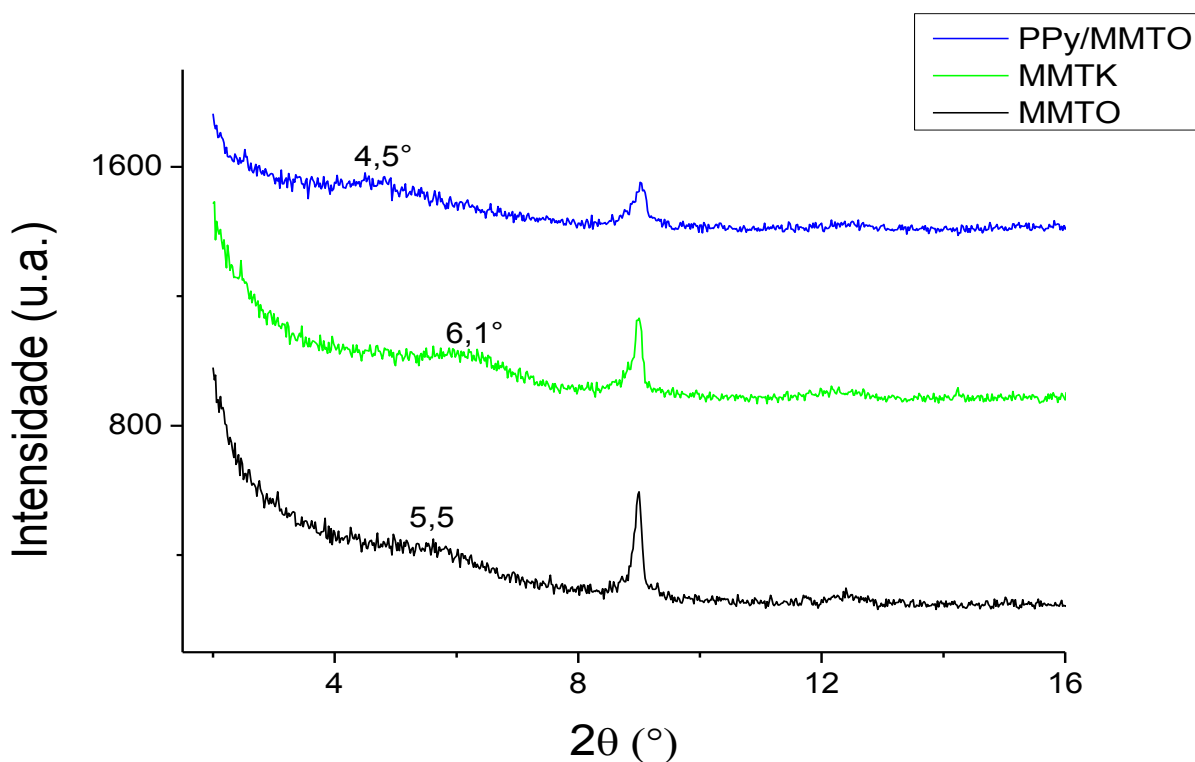
Na análise de microscopia eletrônica de varredura foi preciso metalizar (adicionar camada de ouro) as amostras. As mesmas foram preparadas nos respectivos suportes (stubs),

onde foi utilizado fita de carbono para aderência dos materiais aos stubs. As amostras foram metalizadas no Departamento de química da UFPE utilizando a metalizadora Quick Coater SC-701 da Sanyu Electron.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

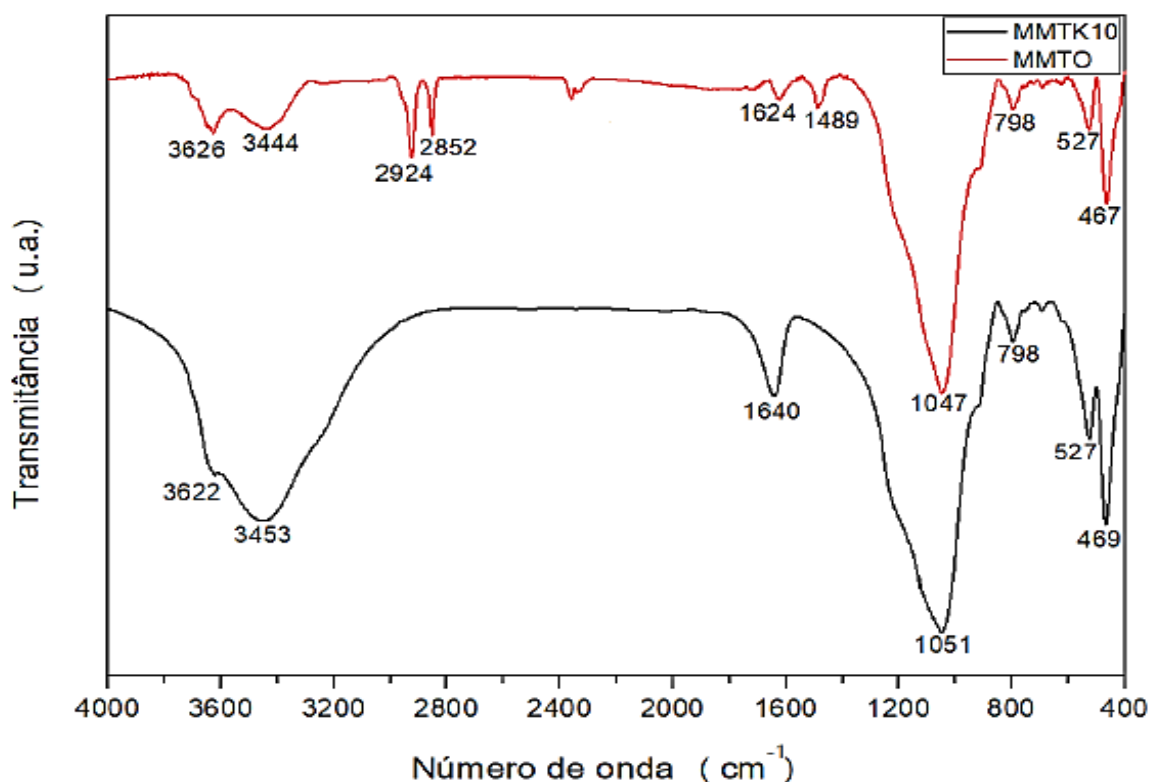
Observa-se na Figura 32 o resultado do difratograma de raios-X da argila montmorilonita natural (MMTK10), da montmorilonita organofílica (MMTO) e do nanocompósito PPy/MMTO. Nele pode ser observada a presença de picos cristalinos de difração referente aos planos (001) em  $2\theta \approx 4,5^\circ$ ,  $6,1^\circ$  e  $5,5^\circ$  para a argila PPy/MMTO, MMTK10 e MMTO. Calculando através da lei de Bragg obtém-se que o espaçamento basal  $d_{001}$  dos materiais são 1,96 nm, 1,44 nm e 1,61 nm respectivamente. O deslocamento do ângulo de difração da argila MMTK10 diminui e o espaçamento basal aumenta em relação à argila MMTO, devido à inserção das cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio (utilizado para organofilização da argila) entre as lamelas das montmorilonita (XI *et al.*, 2004). O ângulo de difração menor e o maior espaçamento basal medido do nanocompósito PPy/MMTO em relação a MMTO é por causa da intercalação do polipirrol nas camadas da argila. Os picos observados nas curvas em  $2\theta = 8,88^\circ$  é devido a presença de mica (SHAKOOR, RIZVI, HINA, 2012). Observam-se picos característicos da argila e do polímero da curva PPy/MMTO, o que confirma a formação do nanocompósito (SARMA, GUPTA, BHATTACHARYYA, 2016).

**Figura 32.** Difratograma de raios-X das argilas montmorilonita natural (MMTK10) e organofílica (MMTO) e do nanocompósito polipirrol/argila montmorilonita organofílica (PPy/MMTO).



Na Figura 33 obtiveram-se os espectros de infravermelho (FTIR) das argilas MMTK10 e MMTO. As bandas em 3622 e 3626  $\text{cm}^{-1}$ , na MMTK10 e MMTO respectivamente, é devido a vibrações de estiramento das ligações O – H, vibrações estas típicas de argilas esmectitas com altas concentrações de Al nas folhas octaédricas (MADEJOVÁ, 2003). A presença de água nas argilas pode ser vista nas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações H–O–H, em 3453  $\text{cm}^{-1}$  para a MMTK10 e 3444  $\text{cm}^{-1}$  para a MMTO, e na vibração de deformação das ligações O–H, em 1640 e 1624  $\text{cm}^{-1}$  para a MMTK10 e MMTO respectivamente (SARMA, GUPTA, BHATTACHARYYA, 2016).

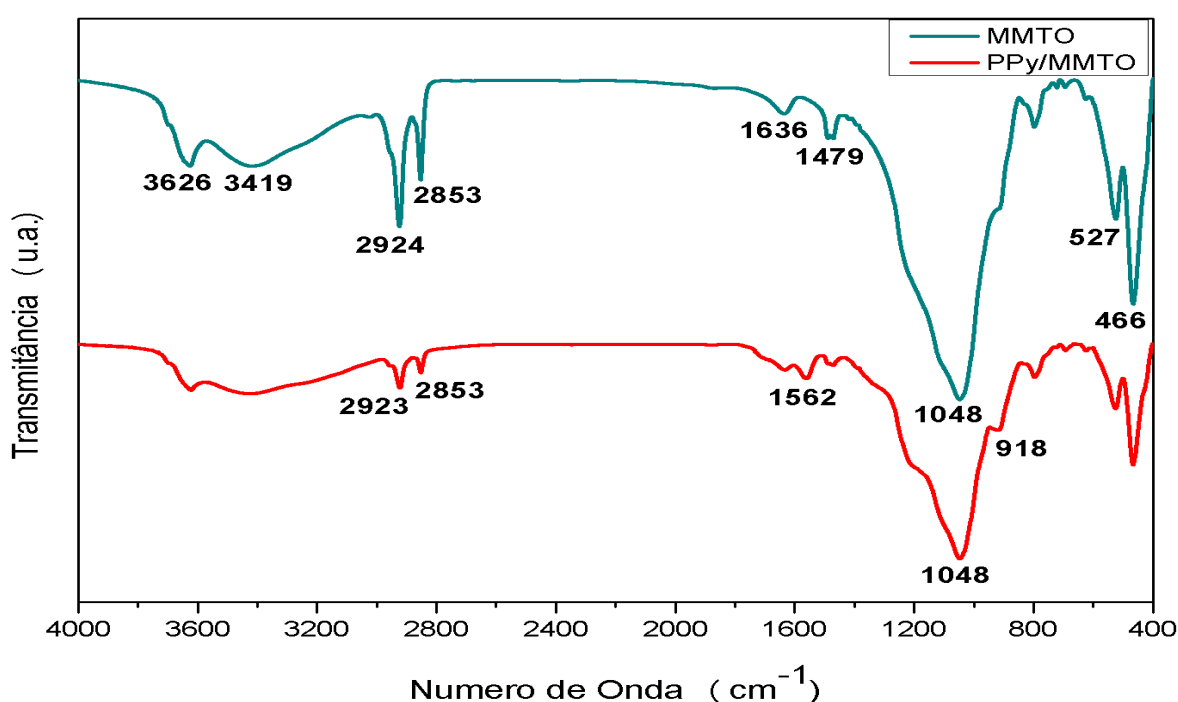
**Figura 33.** Espectros de infravermelho das argilas montmorilonita natural (MMTK10) e organofílica (MMTO).



Na Figura 34 observa-se o FTIR da argila organofílica e do nanocompósito. No espectro da MMTO foi observado o aparecimento de bandas de absorção nas regiões de 2924  $\text{cm}^{-1}$ , 2853  $\text{cm}^{-1}$  e 1479  $\text{cm}^{-1}$ . O surgimento destas bandas é devido às ligações do sal quartenário de amônio, presente entre as lamelas da argila organofílica. Em 2924  $\text{cm}^{-1}$  tem-se o estiramento simétrico das ligações C – H, referente aos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ; por sua vez, em 2853  $\text{cm}^{-1}$ , temos o estiramento assimétrico destas mesmas ligações. Já a banda em 1479  $\text{cm}^{-1}$ , ela é devida as vibrações de deformação das ligações C – H (PAIVA, MORALS, DÍAZ, 2008; PONTES *et al.*, 2013). Para o PPy/MMTO, nas bandas localizadas em 1562  $\text{cm}^{-1}$  e 1469  $\text{cm}^{-1}$  observa-se as

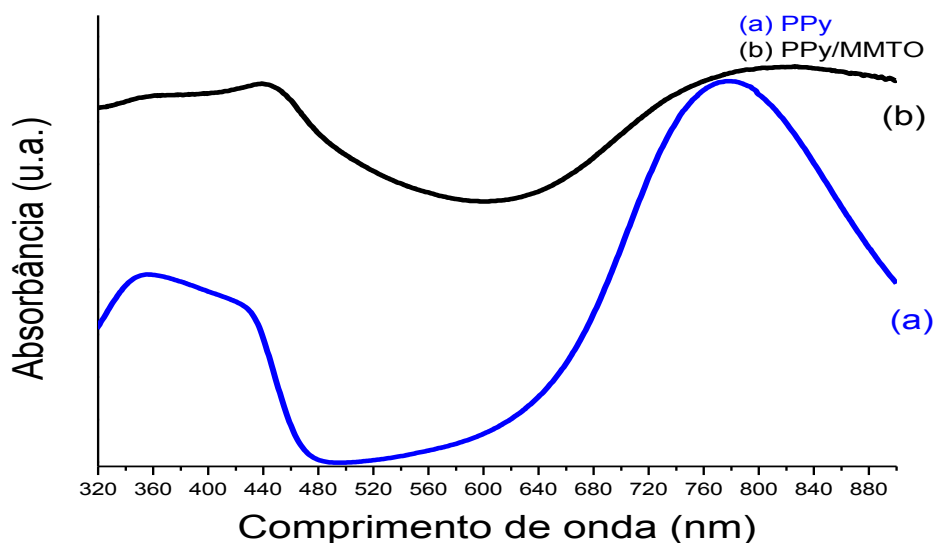
vibrações de estiramento das ligações C – C e C = C relativas ao polipirrol e e da ligação C – H, respectivamente, que confirma a presença do polímero incorporado as lamelas da argila (PONTES *et al.*, 2013). Como é possível observar, fica evidenciada que as bandas de vibrações presentes no espectro da argila MMTO também estão presentes nos espectros do nanocompósito PPy/MMTO, confirmando a presença do polipirrol e consequentemente a formação do nanocompósito.

**Figura 34.** Espectros de FTIR da montmorilonita organofílica (MMTO) e do polipirrol/montmorilonita organofílica (PPy/MMTO).



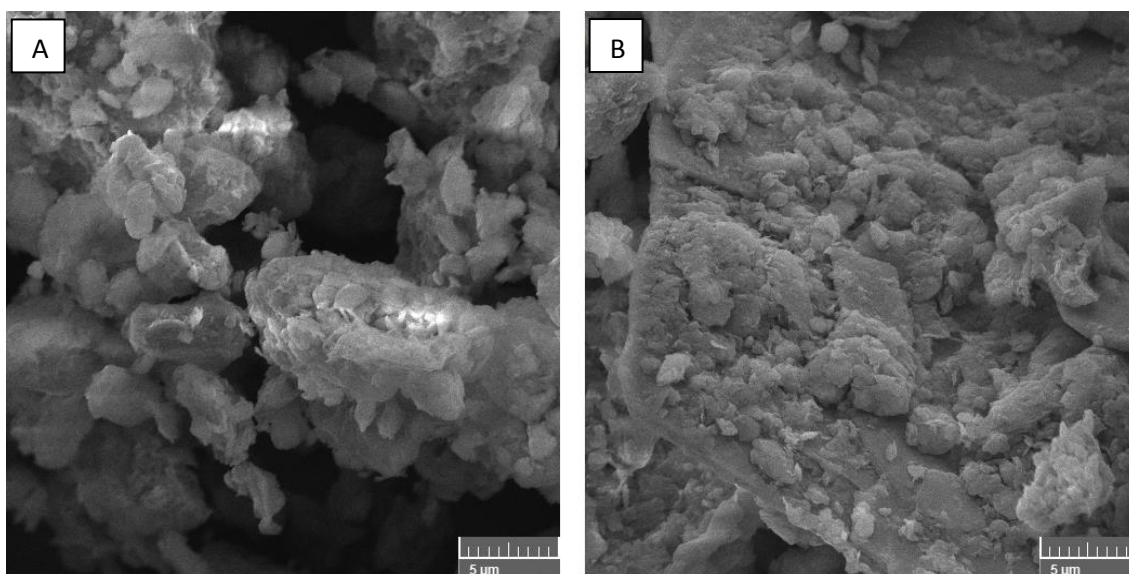
Observa-se na Figura 35 resultados do UV-Vis do nanocompósito PPy/MMTO e do polímero puro PPy. O espectro apresenta um crescimento de bandas com absorção máxima localizada no comprimento de onda de ~440 nm e ~780 nm na curva do PPy, já na curva do nanocompósito são observadas bandas com absorção máxima em ~450nm e ~800 nm. As bandas são relacionadas às transições eletrônicas das ligações  $\pi$ - $\pi^*$  envolvendo os anéis benzenóides e/ou quinóides do polipirrol, a primeira é a de mais alta energia e a segunda costuma ser atribuída a forma totalmente oxidada (condutora) do polipirrol (BRÉDAS, STREET, 1985; ARJOMANDI *et al.*, 2011). Analisando as bandas é possível afirmar que mesmo após a adição da MMTO no PPy (curva b), o material ainda continuou na sua forma condutora.

**Figura 35.** Espectroscopia UV-Vis do polipirrol/montmorilonita organofílica (PPy/MMTO) e do polipirrol (PPy).



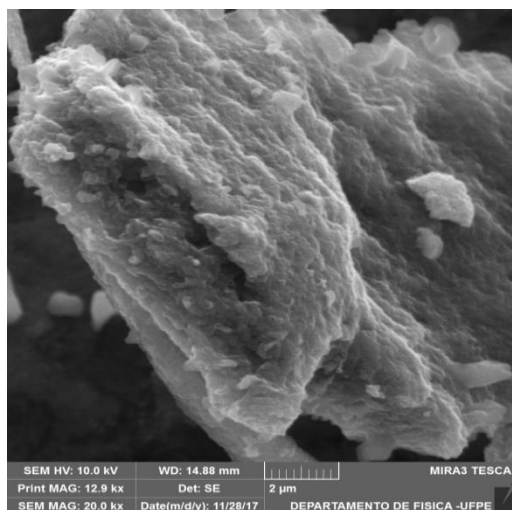
A Figura 36 mostra as imagens obtidas por MEV da argila montmorilonita antes (Fig. 48A) e após o processo de organofilização (Fig. 48B). A partir das imagens é possível verificar que a Fig. 48A revela um material aglomerado, que apresenta plaquetas com forma (largura e comprimento) irregulares da ordem de micrômetros. Na micrografia da argila organofílica MMTO (Fig. 48B) é possível perceber uma imagem mais clara com menos aglomerados e uma estrutura que difere da argila natural.

**Figura 36.** Microscopia eletrônica de varredura da argila montmorilonita natural (A) e organofílica (B).



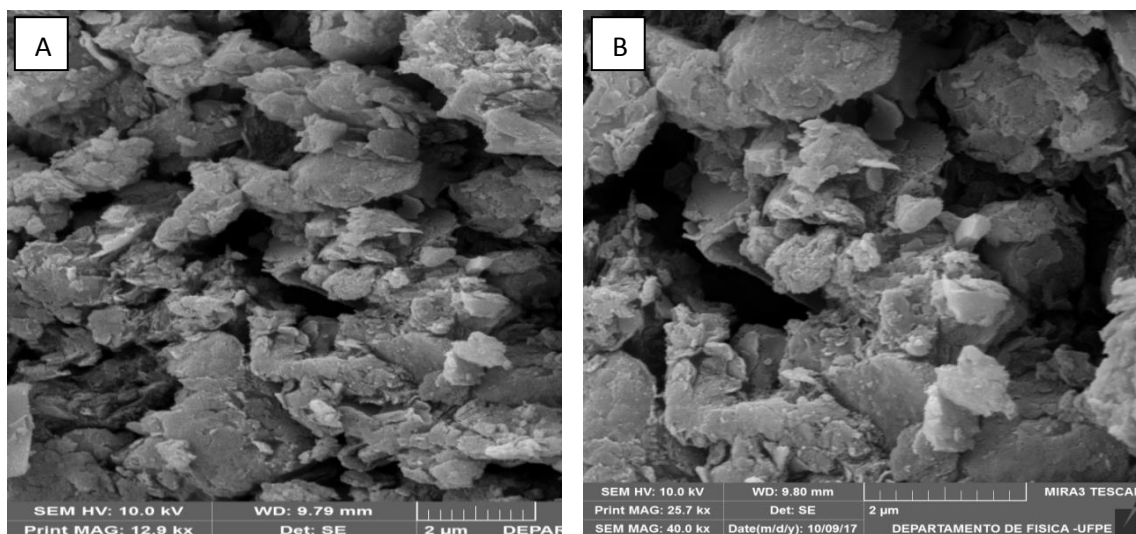
A Figura 37 mostra as imagens obtidas por MEV do polipirrol, que revela uma morfologia correspondente a uma estrutura com muitos poros e compacta (PARK *et al.*, 2003).

**Figura 37.** Microscopia eletrônica de varredura do polipirrol.



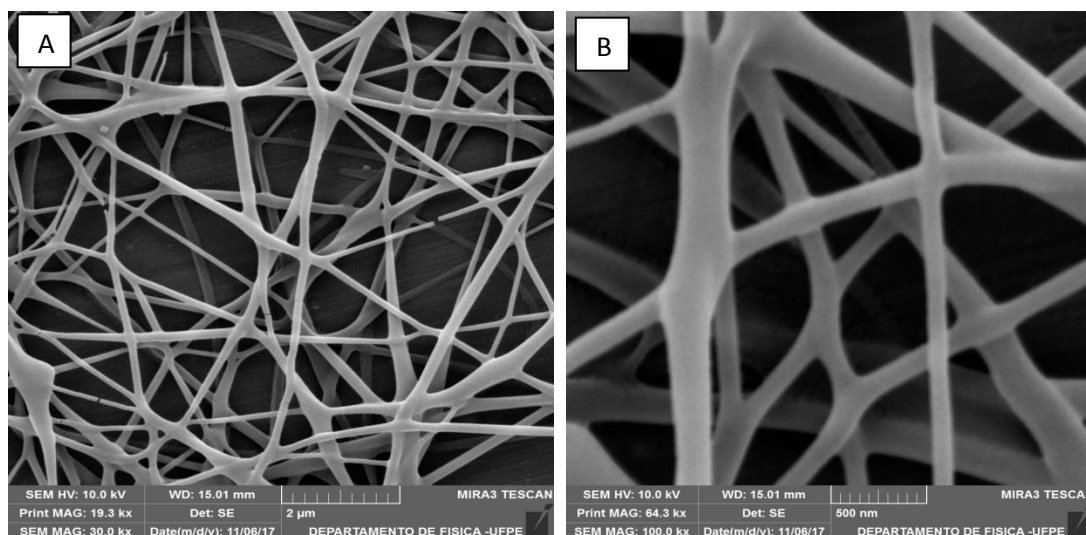
A Figura 38 (A) e (B) mostra as imagens obtidas por MEV do nanocompósito PPy/MMTO. Não é possível perceber a presença do polímero entre as lamelas da argila organofílica, visto que as informações obtidas por esse tipo de microscopia resultam em imagens com aspectos superficiais. O que pode ser observado é a presença de estruturas globulares, característica do PPy, na superfície lamelas da argila, o que nos remete a hipótese de além da intercalação do PPy, sugerida na diminuição do ângulo da difração mostrada anteriormente, pode ter ocorrido a adsorção do PPy na superfície (PARK *et al.*, 2003).

**Figura 38.** Microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito PPy/MMTO x 20000 (A) e x 40000 (B).

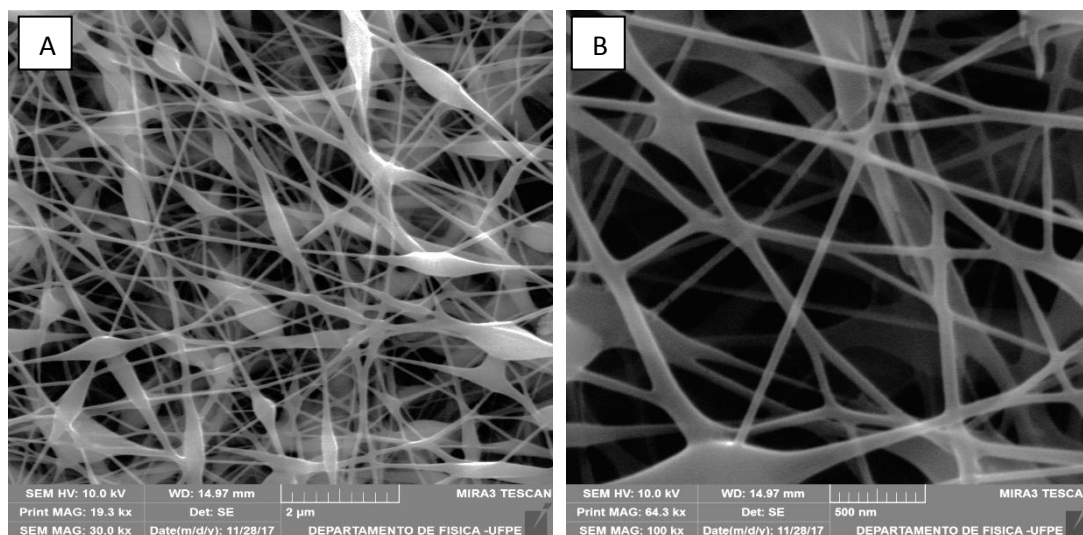


A Figura 39 (A e B) e 40 (A e B) mostra as imagens obtidas por um microscópio eletrônico de varredura para análise das nanofibras do nanocompósito de PPy/MMTO e do polipirrol puro, respectivamente. Observa-se a formação de nanofibras, bem distribuídas e bem dispersas.

**Figura 39.** Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de polipirrol/montmorilonita organofílica, (A) x 30000 e (B) x 100000.



**Figura 40.** Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de polipirrol, (A) x 30000 e (B) x 100000.



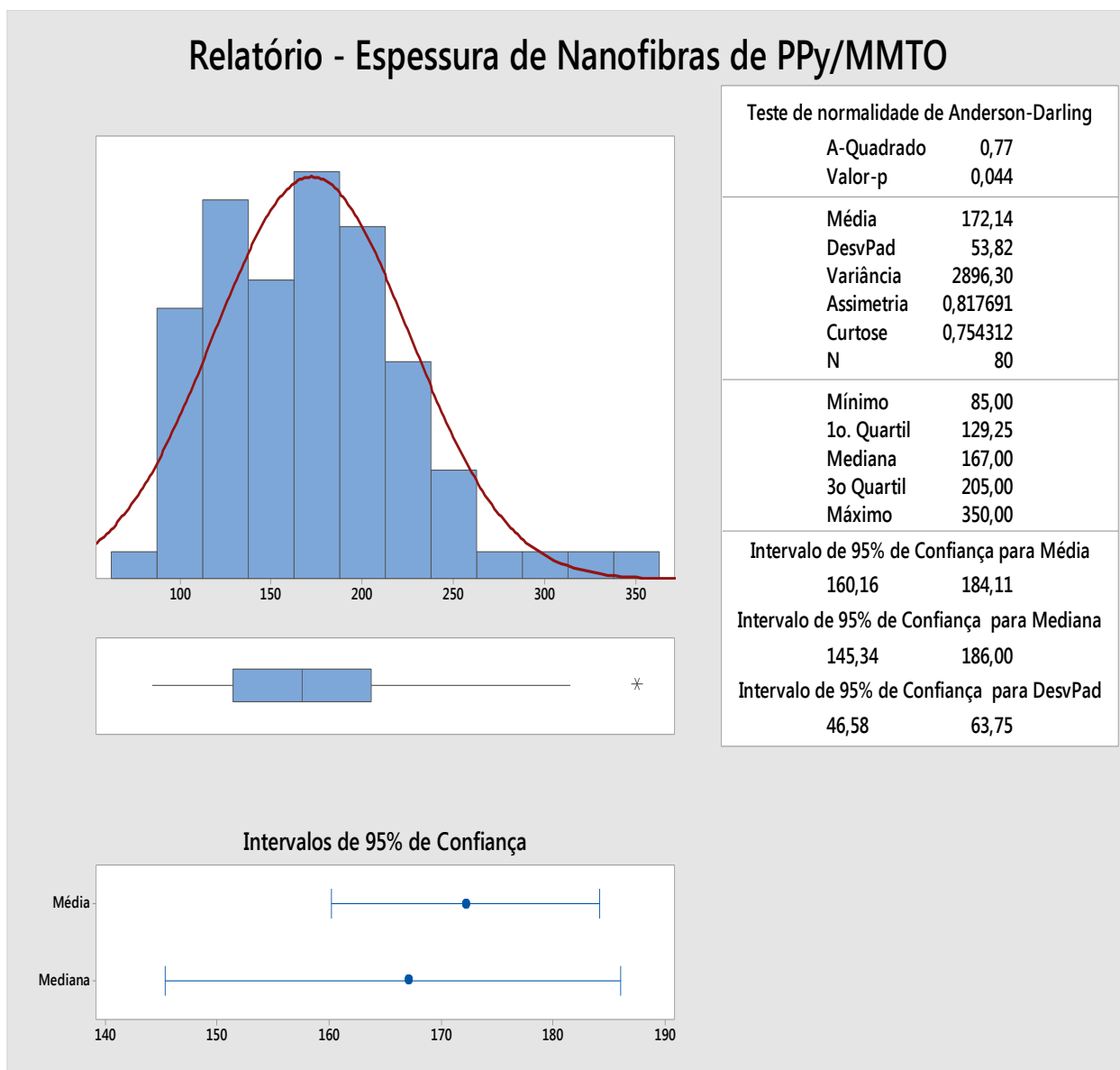
Analisando as imagens pode-se dizer que existe semelhança na distribuição das nanofibras nos dois materiais mostrados na Fig. 39 e 40, sendo que na região da Fig. 39 são observadas fibras mais compactadas e com pouca formação de *beads*, já na Fig. 40 é possível afirmar que as fibras possuem maior quantidade de defeitos e tamanhos.

A deposição das nanofibras no substrato é aleatória, com a presença de alguns pontos mais compactos. Entretanto, apesar desta diferença, é possível observar diversas semelhanças entre as regiões dos dois materiais. Na imagem das fibras do nanocompósito observa-se variação na espessura das fibras, como pode ser visto no estudo estatístico no próximo tópico, ao longo do seu comprimento, já na nanofibras do polímero a variação é mais acentuada; não existe orientação preferencial das nanofibras, fato que condiz com o método de deposição em coletor no plano utilizado; as nanofibras possuem uma superfície lisa e pode ser observada a presença de defeitos, principalmente nas fibras do polímero, como *beads* e rupturas discretas ao longo do seu comprimento.

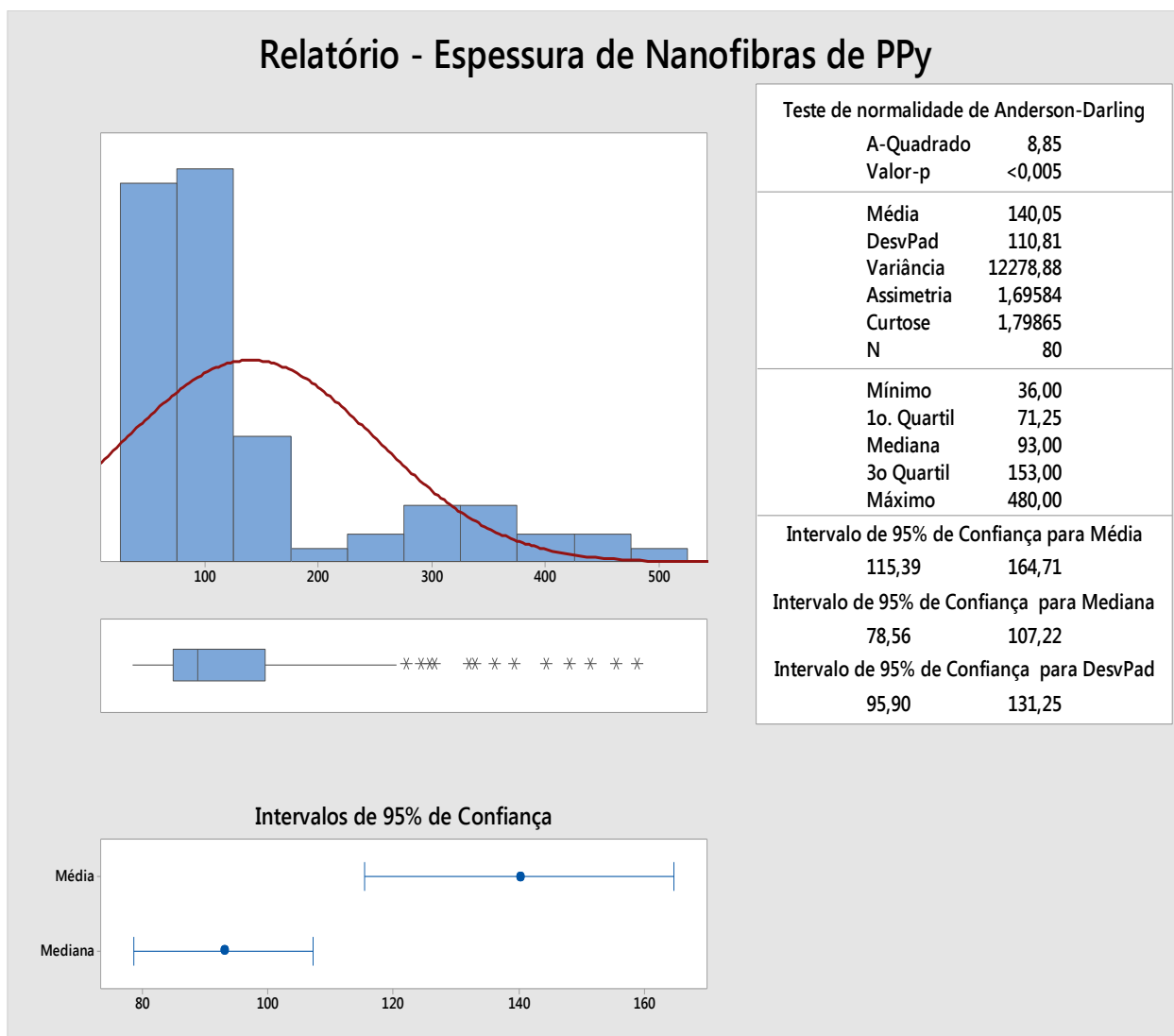
- *Estudo estatístico das nanofibras de PPy/MMTO-PVA e PPy-PVA*

Para analisar e medir as espessuras das nanofibras, utilizou-se o Software ImageJ versão 1.48, com o objetivo de observar sua variação conforme sua dispersão no coletor. Foram realizadas 80 medidas aleatórias nas nanofibras utilizando as imagens das Fig. 39A e 40A mostradas anteriormente. A espessura média ( $\bar{X}$ ) e o desvio padrão amostral (s) das nanofibras de PPy/MMTO-PVA e PPy-PVA foram de  $\bar{X} = 172,14$  e  $s = 53,82$  e  $\bar{X} = 140,05$  e  $s = 110,81$ , respectivamente. Além de realizar estes cálculos estatísticos, foi plotado um relatório onde temos informações como o histograma e a curva normal do material em estudo, conforme observados nas Figuras 41 e 42. A fim de confirmar se a distribuição desta amostra pode ser aproximada pela distribuição normal, foi utilizado o teste de Anderson - Darling. Através dele, foi observado que o p-valor das nanofibras de PPy/MMTO-PVA é igual a 0,044 e para o PPy-PVA é  $<0,005$ . Desta forma, como o p-valor encontrado foi inferior a 0,05 para ambos os materiais analisados, pode-se afirmar, a partir do estudo de Anderson – Darling, que estes dados não atendem uma distribuição normal.

**Figura 41.** Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de Polipirrol/Montmorilonita Organofílica.



**Figura 42.** Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de PPY.



Com esta confirmação da não normalidade dos dados, pode-se dizer que o fenômeno ocorrido não resulta de uma situação ao acaso e sim, com  $\approx 95\%$  de chances, de serem dos fatores-parâmetros que foram definidos no trabalho. Sendo assim, não se pode prever o comportamento futuro das espessuras das nanofibras ao utilizar a eletrofiação com os parâmetros adotados.

## 5 CONCLUSÕES

A síntese do polipirrol e do nanocompósito PPy/MMTO foram realizadas com sucesso. Para tal utilizou-se a técnica de polimerização *in situ* em meio aquoso, que forneceu maior espaçamento interlamelar, o que pode ser atribuído a uma maior introdução da cadeia polimérica do polipirrol no interior da argila montmorilonita organofílica.

As caracterizações por difração de raios-X evidenciaram a intercalação do polímero condutor entre as lamelas da montmorilonita, à medida que mostraram picos das reflexões nas direções do plano basal da mesma. Os espectros de infravermelho foram fundamentais para comprovar a obtenção do material nanocompósito, por mostrarem bandas de vibração das ligações tanto para a montmorilonita pura, quanto para a organofilizada e do polipirrol. A espectroscopia de ultravioleta visível mostrou que mesmo com a adição da argila no polímero, o polipirrol não perdeu seu estado de oxidação. A organofilização da argila mostra-se importante, mas, não essencial para a preparação do nanocompósito PPy/MMTO.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura revelaram detalhes da morfologia do nanocompósito obtido bem como da MMTO e do polipirrol, o que permitiu analisar e comparar as estruturas individuais e em conjunto.

Ficou evidente a formação de fibras após o processo de eletrofiliação, mas ainda é possível observar a formação de defeitos nas mesmas, seja por problemas na síntese ou nos parâmetros do ensaio.

## 6 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO TRABALHO

Como perspectivas para trabalhos futuros propõe-se um estudo mais detalhado em relação a preparação do material nanocompósito e do polipirrol, com o intuito do desenvolvimento de novas rotas de síntese. O segundo passo será desenvolver o material com diferentes porcentagens de argila, a fim de observar a variação deste material no efeito das propriedades do polipirrol. Pretende-se variar os parâmetros do sistema de eletrofiliação com o objetivo de conseguir fibras uniformes e livres de defeitos. Desenvolver o sensor de gás a partir das nanofibras preparadas nesta pesquisa. Testes relacionando a concentração de partículas com a sensibilidade dos sensores também poderão ser realizados com a intenção de perceber se a concentração do material de fato interfere nas respostas do sensor.

A partir destes dados poderemos inferir com maior propriedade acerca do material nanocompósito PPy/MMTO desenvolvido neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- A. C. V. COELHO, P. S. SANTOS, H. S. SANTOS. **Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão**. Quim. Nova, vol. 30, p. 1282–1294, 2007.
- A. M. VAN HERK, Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation, Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. *et al.* **Hierarchical Composite Polyaniline–(Electrospun Polystyrene) Fibers Applied to Heavy Metal Remediation**. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 7, n. 13, p. 7231–7240, 2015.
- ALONSO, M., FINN, E. J., **Física, Um Curso Universitário**. Ed. Edgard Blücher, vol. II , p. 470-471, 1979.
- AMARAL, M. C. S., Tratamento de efluente de branqueamento de pasta celulósica empregando sistema de microfiltração conjugado com biorreator de membrana. (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 339 p., 2009.
- AMORIM, C. C., Avaliação do uso de resíduos da indústria siderúrgica na descolorização de efluentes têxteis através de processos oxidativos avançados. (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 86 p., 2007.
- ANINA, B. D., ISSE, C., G., MACHADO, G., Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras. Materiais poliméricos, metálicos e semi-condutores. Porto Alegre, p. 11-20. 2007.
- ARANHA, I. B. **Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 11, nº 4 , p. 174-181, 2001.
- ARANTES, C., ROCCO LM, GERSON A, MARIA A. Dessorção Iônica e Degradação de Filmes de Polipirrol Dopado com Dodecilsulfato Induzidas por Elétrons de Alta Energia. Química Nova. Vol. 31, p. 61–65, 2008.

ARJOMANDI, J.; SHAAH, A.U.; BILAL, S.; VAN, H.; Holze, R. *In situ* de Raman e de UV-vis estudos espectroscópicos de polipirrol e poli (pirrole-2 ,6-dimetil- $\beta$ -ciclodextrina). *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* v. 78, p. 1-6, 2011.

AUGUSTO, T. Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina. Trabalho de conclusão - Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo. p. 55-58. 2009.

BAKER, MARY, VAN DER REYDEN, DIANNE, RAVENEL, NANCIE. FTIR Analysis of Coated Papers, The Book and Paper Group, 8, The American Institute for Conservation, 1989.

BARROS, A. de. Filmes de Nanocompósitos de Polímero Condutor, Nanopartículas de Argila e Nanopartículas de Ouro para Aplicação em Sensores Ambientais. Tese (Doutorado) — Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2015.

BEAUJUGE P. M. E REYNOLDS, J. R. **Color Control in  $\pi$ -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices.** *Chemical Reviews*, v. 110, p. 268, 2010.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. **Electrospinning: a fascinating fibers fabrication technique.** *Biootechnology Advances, Oxford*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

BORSATO, D.; MOREIRA, I. & GALÃO, O. F. - “Detergentes Naturais e Sintéticos: um guia técnico”, 2º edição revisada, Editora da Universidade Estadual de Londrina, 2004.

BOSCO, S. M. D.; VIGNADO, C.; CARVALHO, W. A. Adsorção de Mn(II) e Cd(II) por argila in natura e modificadas com pirrolidinaditiocarbamato de amônio. *Geochimica Brasiliensis*, v.20, n.3, p. 219-232, 2006.

BRÉDAS, J.L.; STREET, G.B. **Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers.** *Accounts of Chemical Research* v. 18, p. 309-315, 1985.

BRODY, A. L. *Food Technology*, vol. 61, p. 80-83, 2007.

C. P. F. SANTOS, D. M. A. MELO, M. A. F. MELO, E. V. SOBRINHO, **Cerâmica.** vol. 48, 308, 178, 2002.

CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 2016.

CARVALHO, M. N. Processo de remoção de compostos BTEX e fenol por adsorção multicomponente em argilas organicamente modificadas. 2011. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2011.

CHOU, C-J.; GARCIA-MEITIN, E. I.; SCHILHAB, L. ET AL. US41 Dow Chemical Company, 2006.

CILIBERTO, E., SPOTO, G. Modern Analytical Methods in Art and Archaeology. John Wiley & Sons 2000.

COLLINS, G. et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. Journal of Applied Physics, v. 111, n. 4, 2012.

CORREIA, T. R. et al. A bi-layer electrospun nanofiber membrane for plasmid DNA recovery from fermentation broths. Separation and Purification Technology, v. 112, p. 20–25, 2013.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. **Eletrofiação de polímeros em solução. parte I: fundamentação teórica. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 12-20, 2012.

COSTA, R. G. F.; OLIVEIRA, J. E.; PAULA, G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. **Eletrofiação de polímeros em solução. parte II: aplicações e perspectivas. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 30-38, 2012.

COSTA FILHO, A. P. Síntese e caracterização de nanocompósitos bentonita-ionenos alifáticos com diferentes tamanhos de espaçadores na cadeia polimérica. 2005. 283 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

COSTA JR., E. S.; MANSUR, H. S.; Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana/Poli(Álcool Vinílico) Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido. Química Nova 31, N. 6, 1460-1466, 2008.

CRUZ, A. J. A matéria de que é feita a cor. Os pigmentos utilizados em pintura e a sua identificação e caracterização, 1.os Encontros de Conservação e Restauro – Tecnologias, 2000.

D. MERINSKA, Z. MALAC, M. POSPISIL, Z. WEISS, M. CHMIELOVA, P. CAPKOVA, J. SIMONIK, Comp. Interf. 9. 529, 2002.

D. P. PARK, J. H. SUNG, S. T. LIM, H. J. CHOI, Journal of Materials Science Letters 22, 1299-1302, 2003.

DALMÁZIO, I., Aplicação da Espectrometria de Massas com ionização com electrospray no monitoramento de processos oxidativos avançados de interesse ambiental. Degradação de fármacos, avaliação de sistemas oxidativos e oxidação do isopreno. (Doutorado no Departamento de Química). – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 139 p., 2007.

DING, Y. Y.; GUI, Z.; ZHU, E. ET AL. Journal of Materials research, vol. 22, p. 3316-3323, 2007.

DROSKE, J.P.; SWANSON, L.M. Microscale emulsion polymerization. University of Wisconsin-Stevens Point, Washington, 1995.

EDINGTON, J. W., Practical electron microscopy in materials science. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven 1976.

F. S. MACHADO. Universidade Tiradentes Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Processos- PEP Condutivimetria Aplicada ao Monitoramento da Polimerização em emulsão contendo Líquidos Iônicos. ARACAJU, SE – BRASIL Junho de 2011.

FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI, F. P; KOSIMA, K, O; RUGGERI, G; PAOLI, M. Polímeros Condutores, 2000.

FARIA, D. L. A. de; CONSTANTINO, V. R. L.; DIAS, P. M. Argilas saturadas com tetra(N-metil-4-piridil)porfirina: influência das características dos filossicatos nos deslocamentos batocrômicos da banda solet. 23a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBS), 2000.

FATHOLLAHIPOUR S, ABOUEI MEHRIZI A, GHAEI A, KOOSHA M. Electrospinning of PVA/chitosan nanocomposite nanofibers containing gelatin nanoparticles as a dual drug delivery system. J Biomed Mater Res Part A:103A: 3852–3862, 2015.

FENG, J. J. The stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. *Physics of Fluids*, Melville, v. 14, n. 11, p. 3912-3926, 2002.

FORNAZIER, F, Y. Síntese, Dopagem e caracterização da Polianilina com sais de (II) e Fe (III). Tese (Mestrado na área de concentração Síntese e Caracterização de Materiais) – Universidade Federal do Espírito Santo - Centro de Ciências exatas, Vitória. 18p, 2009.

G. LAGALY. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 15, p. 1-9, 1999.

GAO, F. **Clay/polymer composites: the story.** *Materials Today*, v. 7, n. 11, p. 50–55, 2004.

GARCÍA-GALÁN, M. J.; DÍAZ-CRUZ, M. S.; BARCELÓ, D. **Identification and determination of metabolites and degradation products of sulfonamide antibiotics.** *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 27, n. 11, p. 1008-1022, 2008.

GILBERT, R. G. - “Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach”, Academic Press, 1995.

GOMES, D. A. A. Aplicação de Microemulsões na Solubilização de Frações Pesadas de Petróleo. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2009a.

GUERRINI, L.M.; BRANCIFORTI, M.C.; BRETAS, R.E.S. **Eletrofiação do Poli(álcool vinílico) Via Solução Aquosa. Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 286-293, 2006.

GUGGENHEIM, S.; KREKELER, M.P.S. The structures and microtextures of the palygorskite-sepiolite group minerals. *Development in Clay Science*. Vol. 3, p. 3-29, 2011.

H. S. MAJUMDAR, A. BOLOGNESI E AMLAN J. PAL, *Thin Solid Films*, 446, 296, 2004.

HACKMAN, I.; HOLLAWAY, L. Composites art A-Applied Science and Manufacturing, vol. 37, p. 1161- 1170, 2006.

HAMORI, M. *et al.* **Preparation and pharmaceutical evaluation of nano-fiber matrix supported drug delivery system using the solvent-based electrospinning method.** *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 464, nº 1, p. 243 – 251. 2014.

HANS-JÜRGEN KESTENBACH, NÁDIA C. P. S. NOCITE, RINALDO GREGÓRIO P, JOACHIM LAOS E JÜRGEN PETERMANN; Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura; Polímeros vol.7 no.1 São Carlos Jan./Mar. 1997.

HANSEN, B. Metodologia para produção de biossensores amperométricos enzimáticos utilizando polímeros condutores: Caso Polianilina. Tese (Mestrado em Ciências e Tecnologias dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, Porto Alegre, 2011.

HOCEVAR MA. Desenvolvimento de Biossensores Enzimáticos Amperométricos Utilizando Nanopartículas de Polipirrol. Dissertação Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.

HUANG, Z. M.; ZHANG, Z. Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites.** Composites Science and Technology, Oxford, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

HUDSON, 2016. A importância da eletrofiacão para a produção de nanomateriais. Disponível em: <<http://eb212.blogspot.com.br/2016/05/a-importancia-da-eletrofiacao-para.html>> Acesso em: Dezembro de 2017.

J. H. CHANG, Y. UK AN, D. CHO, E. P. GIANNELIS, Polymer. vol. 44, 3715. 2003.

J. MERING. On the Hydration of montmorilonita. Trans. Faraday Soc., vol. 42, p. 205-219, 1946.

LAMY-MENDES AC, BINDEWALD EH, ALBERTO M, PAPI P, MARCOLINO-JR LH, BERGAMINI MF. **Filmes de Polipirrol Aplicados no Desenvolvimento de Eletrodos Descartáveis Seletivos a Íons Fluoreto Polypyrrole.** Polímeros, vol. 24: p. 508–513. 2014.

LFBL PONTES, JEG DE SOUZA, A. GALEMBECK, CP DE MELO, *Sens. Actuat, B.* p. 1115-1121. 2013.

LI, D.; XIA, Y. **Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?** Advanced Materials, Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LI, D.; XIA, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. Nano Letters, Berkley, vol. 4, n. 5, p. 933-938, 2004.

LIRA, L., F., B., Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis. Dissertação de mestrado, UFPE. 97 p. 2006.

LIU, ANDRÉA S. AND OLIVEIRA, MARIA A. S.. **Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution.** *J. Braz. Chem. Soc.* vol.18, n.1, pp.143-152, 2007.

LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; BRAGA, R. M.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C.; PETKOWICZ, D. I. **Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio.** *Quim. Nova.* vol. 34, n.7, p. 1152-1156, 2011.

M. ALEXANDRE, P. DUBOIS. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering:R:Reports*, vol. 28, p. 1-63, 2000.

MACDIARMID, A.G; EPSTEIN, A.J. Polyanilines- a novel class of conducting polymers. *Faraday Discussions*, vol. 88, p. 317, 1989.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, n. 1, p. 1–10, 2003.

MARIA, T., P., FERREIRA., A., R., R., Plásticos: características, uso, produção e impactos ambientais. Maceió: Edufal, 51p, 2005.

MARSHALL, H.; LXXIV. Contributions from the Chemical Laboratory of University of Edinburgh, n. V.: The Persulfates. *Journal of Chemical Society.* vol .59, p.771. 1891.

MARTEN, F. L. "Vinyl alcohol polymers", in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John-Wiley, New York vol. 17, 1985.

MASERE, J.; CHEKANOV, Y.; WARREN, J.R.; STEWARD, F.D.; AL-KAYSI, R.; RASMUSSEN, J.K.; POJMAN, J.A. Gas-Free Initiator for High Temperature Free-Radical Polymerization. University of Southern Mississippi, 2000.

MATVEEVA, E. S. Residual Water as a Factor Influence the Electrical Properties of Polyaniline: The Role of Hydrogen Bonding of the Polymer With Solvent Molecules in the Formation of a Conductive Polymeric Network. *Synthetic Metals*, vol. 79, p. 127-139. 1996.

MEDEIROS, E, S; OLIVEIRA, J, E; CONSOLIN, F, N; PATERNO, L, G; MATTOSO, L, H, C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores, p. 65-66, 2012.

MERCANTE, L. A. et al. Electrospinning-based (bio)sensors for food and agricultural applications: A review. Trends in Analytical Chemistry, vol. 91, p. 91–103, 2017.

Microscópio Eletrônico de Varredura com EDS e Sistema de Nanolitografia. Disponível em: <<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>> Acesso em Novembro de 2017.

MUPPALANENI S, OMIDIAN H; Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. J Develop Drugs 2: 112. 2013.

MURA. J. - “Espectroscopia de Lente Térmica e técnicas convencionais aplicadas no estudo de biopolímeros e do PVA em função da temperatura”. Tese de doutorado., UEM, 2005.

N. KAKEGAWA, M. OGAWA, Appl. Clay Science. vol. 22. p.137, 2002.

NOGUEIRA, F.A.R. Synthesis and characterization of polypyrrole derivatives for application in electrochemical devices. 2010. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química; Biotecnologia) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

OKAYA, T.; SUZUKI, A. & KIKUCHI, K. COLL. and SURF. A: Physicochem and Eng. Asp., 153, p.123, 1999.

OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N.; BERTOLINO, L. C. C. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). Cerâmica, vol. 62, p. 272-277, 2016.

OMASTOVÁ, M.; MIČUŠÍK, M. **Polypyrrole coating of inorganic and organic materials by chemical oxidative polymerisation. Chemical Papers**, vol. 66, n. 5, p. 392–414, 2012.

P. MENEGHETTI, S. QUTUBUDDI. Synthesis, thermal properties and applications of polymer-clay nanocomposites. Thermochimica Acta, 442, p. 74-77. 2006.

P. S. SANTOS. Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Editora Edgard Blucher, S. Paulo. p. 66-68. 1989.

P. S. SANTOS. Tecnologia de Argilas Vol.1- Fundamentos; Ed. Da USP- São Paulo. 1975.

PAIVA, L. B.; MORALES, A.R.; DÍAZ, F. R. V. **Argilas organofílicas: características, metodologia de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização.** Cerâmica, vol. 54, p. 213-226, 2008.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. **Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media.** Journal of Colloid and Interface Science, vol. 354, p. 292-305, 2011.

PAVLIDOU, S. & PAPASPYRIDES, S. D. - Progr. Polymer Sci., vol. 33, p. 1119. 2008.

PERSANO, L. *et al.* **Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review.** Macromolecular Materials and Engineering, WILEY-VCH Verlag, vol. 298, n. 5, p. 504–520, 2013.

PHILIP A. B., RICHARD A. B., DAVID R., Novas Tecnologias de Ativação para Oxidação Química In Situ com Persulfato de Sódio. Conferência Internacional de Remediação de Compostos Clorados e Recalcitrantes. 2004.

R. BARBOSA, E. M. ARAÚJO, A. D. DE OLIVEIRA, T. J. A. DE MELO. **Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional.** Cerâmica vol. 52. p. 264-268. 2006.

R. K. BHARADWAJ, Macromolecules V. 9189. 2001.

RAMASESHAN, R.; SUNDARRAJAN, S.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured ceramics by electrospinning. Journal of Applied Physics, Califórnia, vol. 102, n. 12, p. 1-18, 2007.

RAMAKRISHNA, S. *et al.* An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. Singapore: World Scientific Publishing Co., 2005.

RAO, S. S.; WINTER, J. O. Adhesion molecule-modified biomaterials for neural tissue engineering. Frontiers in neuroengineering, vol. 2, n. June, p. 6, 2009.

RENEKER, D. H., & YARIN, A. L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, vol. 49(10), p. 2387-2425. 2008.

ROBERTO, J. G. S., AZEVEDO, T. R., SILVA, A. F., A importância na detecção de gases para prevenção de danos à segurança, meio ambiente e saúde: fontes de interferência em sinais 4 a 20

Ma, 2010. A importância de detecção de gases para prevenção de danos à segurança, meio ambiente e saúde: fontes de interferência em sinais 4 a 20 Ma Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/BolsistaDeValor/article/viewFile/1845/1023>>

Acesso em: Janeiro de 2018.

RODRIGUES, A.; BRASILEIRO, M. I.; ARAUJO, W. D.; ARAUJO, E. M.; NEVES, G. A. & MELO, T. J. A. - Polímeros, vol. 17, p. 219. 2007.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, vol. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

S.B.C. PERGHER, C. DETONI, M.L. MIGNONI. Materiais Laminares Pilarizados.; Ed. EDIFAPES., Erechim, Rio Grande do Sul, 2005.

SARMA, G. K.; GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. Journal of Environmental Management, vol. 171, p. 1 – 10, 2016.

SCOTT, J. C.; BREDAS, J. L.; YAHUSHI, K.; PFLUGER, P.; STREET, G. B. **The Evidence For Bipolarons In Pyrrole Polymers.** Synthetic Metals, vol. 9, p. 165–172, 1984.

SHAKOOR, A.; RIZVI, T. Z. & HINA, M. - J. Appl. Polym. Sci., 124, p. 3434, 2012.

SILVA, G. C. da. Sistema microemulsionado: caracterização e aplicação na indústria de petróleo. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Centro De Ciencias Exatas E Da Terra, Programa de Pós-graduação Em Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal/RN, 2011.

SILVA, M. A. Otimização de amostradores passivos para a determinação de pesticidas em água utilizando SPE e GC-MS. 2012. 121 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; Princípios de Análise Instrumental, 6ª ed., Bookman: São Paulo, SP, 2009.

SKOTHEIM, J. R. R. Conjugated polymers : theory, synthesis, properties, and characterization. Third Edit ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

SO, P. T. C. *et al.* Two-photon excitation fluorescence microscopy. *Annual Review of Biomedical Engineering*, v. 2, p. 399-429, 2000.

SOARES JC. Biossensores eletroquímicos fabricados a partir da imobilização da urease em filmes de polipirrol. Tese Doutorado, Universidade de São Paulo; 2011.

STUART, B.. *Analytical Techniques in Materials Conservation*. John Wiley & Sons. 2007.

SUBBIAH, T. *et al.* **Electrospinning of Nanofibers**. *Journal of Applied Polymer Science, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company*, vol. 96, n. 2, p. 557–569, 2005.

T.G. GOPAKUMAR, J.A. LEE, M. KONTOPOULOU, J.S. PARENT. **Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites**. *Polymer*, vol. 43, p. 5883-5491, 2002.

TEO, W.E. AND S. RAMAKRISHNA, A review on electrospinning design and nanofiber assemblies. *Nanotechnology*, 17 (14): p. R89-R106. 2006.

TRINDADE, R. S. Caracterização de membranas poliméricas aplicadas ao processo de microfiltração. 2010. 74 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, Porto Alegre, 2010.

VAKIFAHMETOGLU, C. Fabrication and properties of ceramic 1D nanostructures from preceramic polymers: a review. *Advances in Applied Ceramics, Beads*, vol. 10, n. 4, p.188- 204, 2011.

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole : a conducting polymer ; its synthesis , properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, vol. 66, p. 443–457, 1997.

VICENTINI, D.S.; Efeito da Incorporação de Peneiras Moleculares, Poli (Vinil Álcool), Montmorilonitas e Dióxido de Titânio em Membranas de Quitosana. Tese de doutorado - Florianópolis: UFSC /Universidade Federal de Santa Catarina [s.n.], 2009.

XI, Y. *et al.* Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 277, n. 1, p. 116 – 120, 2004.

XU, Y. J.; BRITTAIN, W. J.; VAIA, R. A. ET AL. *Polymer*, vol. 47, p. 4564-4570, 2006.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. Conductive electroactive polymers. Intelligent Materials Systems. 2a ed. CRC Press, Nova Yorque, Cap. 2, 2003.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS - Intelligent Polymer Systems. 3rd ed. Boca Raton, FL, 2009.

WAN, M. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. Beijing: Springer Science&Business Media; 2008.

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. **Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene.** Polymer International, Sussex, vol. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.

WU, C.L., *et al.* Tensile Performance Improvement of Low Nanoparticles Filled-polypropylene Composites, Composite Science and Technology, vol. 62, p. 1327-1340, 2002.

Y. ZHANG, *et al.* Journal of Materials science: Materials in Medicine. Vol. 16, p. 933. 2005.

Z. KLAPYTA, A. GAWEL, T. FUJITA, N. IYI, Clay Min. vol. 38, p. 151. 2003.

ZANG, M.; SINGH, R. Mechanical Reinforcement of Unsaturated Polyester by AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, Materials Letters, vol. 58: p. 408-412, 2004.

ZARBIN, A. J. G.; Quim. Nova. Vol. 30, No. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, Z.; YANG, J.L. Creep Resistant Polymeric Nanocomposites, Polymer, vol. 45, p. 3481-3485, 2004.

ZHAO, Q. *et al.* Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. Applied Clay Science. Modified Clays for Barriers, vol. 142, p. 2–20, 2017.

ZIABARI, M.; MOTTAGHITALAB, V.; HAGHI, A. K. Application of direct tracking method for measuring electrospun nanofiber diameter. Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 26, p. 53–62, 2009.

ZOPPI, R. A., DE PAOLI, M. A. **Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais.** Química Nova. Campinas, SP, Brasil. Vol.16, n. 6 , p. 560-569, 1993.