



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

ADRIEL ROBERTO FERREIRA DE LIMA

**PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
MULTIFUNCIONAIS DE POLIANILINA/ YVO_4 DOPADO COM TERRAS
RARAS**

Recife
2019

ADRIEL ROBERTO FERREIRA DE LIMA

**PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
MULTIFUNCIONAIS DE POLIANILINA/YVO₄ DOPADO COM TERRAS
RARAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof^o. Dr. Kléber Gonçalves Bezerra Alves

Coorientador: Prof^o. Dr. Celso Pinto de Melo

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

L732p Lima, Adriel Roberto Ferreira de.

Preparação e caracterização de compósitos híbridos multifuncionais de polianilina/ γVO_4 dopado com Terras raras / Adriel Roberto Ferreira de Lima - 2019.

110folhas, Il.; Tab.; Abr.; Sigl.; Símb. e Med.

Orientador: Prof^o. Dr. Kléber Gonçalves Bezerra Alves.

Coorientador: Prof^o. Dr. Celso Pinto de Melo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.

Inclui Referências Apêndices.

1. Engenharia Mecânica. 2. Compósito. 3. Polianilina. 4. Ortovanadato de ítrio. 5. Elevador de frequência. 6. Sensores. I. Alves, Kléber Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Melo, Celso Pinto de (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-160

ADRIEL ROBERTO FERREIRA DE LIMA

**PREPARAÇÃO E CARATERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS
MULTIFUNCIONAIS DE POLIANILINA/YVO4 DOPADO COM TERRAS
RARAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica, Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 28/ 01/ 2019

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profª. Drª. Nadège Sophie Bouchonneau da Silva (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Fauston Fred da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal da Paraíba

Profº. Dr. Gilvaldo Gentil da Silva (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos meus filhos Jamilly e Lucas, legítimos representantes de uma geração ávida por conhecimento e novas experiências.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo por dar significado a minha existência, fazendo-me contemplar o belo, admirar a natureza e conhece-la em suas minúcias.

A minha esposa Luciana por caminhar junto e ser co-participante deste empreendimento.

Aos familiares e amigos por emprestarem suas vidas no compartilhamento deste projeto.

Ao prof. Dr. Kléber Alves, meu orientador, quem me fez acreditar que seria possível.

Aos professores doutores César Andrade (Bioquímica-UFPE) e Flávio José (PPGEM-UFPE) pelas contribuições ao projeto na fase de qualificação.

Ao IFPE campus Caruaru, na pessoa da diretora Prof. Dra. Elaine Rocha, por assegurar-me um tempo de qualidade para o exercício desta pesquisa.

À equipe do laboratório de Polímeros Não Convencionais (PNC-DF-UFPE) chefiada pelo prof. Dr. Celso de Melo, pela paciência e empenho em conduzir-me nos primeiros passos.

À equipe do BSTR (DQF-UFPE) chefiada pelo prof. Dr. Severino Júnior, representada na pessoa do Dr. Leonis da Luz, por jamais ter medido esforços para garantir o desenvolvimento da pesquisa naquelas instalações.

Ao prof. Dr. Marcus de Araújo (DEMEC – UFPE) pela importante contribuição na obtenção das imagens termográficas de um dos compósitos desenvolvidos.

Aos técnicos de laboratório envolvidos na etapa de caracterização do material pesquisado, dentre os quais destaco Sérgio Santos (MEV – DF – UFPE) e Elaine Silva (Central Analítica – DQF – UFPE).

“Embora a meta da ciência possa ser diferenciada de outras metas e avaliações epistemológicas distintas de outras avaliações, a atividade científica encerrada na busca dessa meta não pode estar separada de outras atividades que servem a outros objetivos” (CHALMERS, 1994, p. 152)

RESUMO

Buscando atender um anseio contemporâneo por novos materiais com características multifuncionais, apresentamos neste trabalho, o desenvolvimento de dois compósitos híbridos, orgânico/inorgânico, baseados em polianilina e ortovanadato de ítrio (YVO_4) co-dopado com Érbio e Itérbio trivalentes. Ambos, com propriedades elétrica e ótica, sensíveis à vapores de HCl e NH_3 . Empregamos as técnicas de polimerização micelar e por emulsão para síntese da polianilina utilizada em cada compósito respectivamente. Para caracterização dos compósitos empregamos as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de impedância, Espectroscopia de fotoluminescência, Imagens termográficas e Curva de corrente vs tensão elétrica. O primeiro compósito consiste de nanofibras processadas com álcool polivinílico (PVA) através da técnica de eletrofiação. Medimos a variação da impedância desse material quando exposto ao vapor de HCl e registramos uma diminuição significativa no seu valor. Também registramos um forte aumento da luminescência do compósito quando irradiado com laser de 980 nm durante a exposição ao mesmo vapor. Verificamos ainda que durante luminescência, o material alcança elevada temperatura, próxima de $100^\circ C$, sem sofrer alterações em suas características físicas macroscópicas. O segundo compósito consiste de uma membrana de Poliestireno recoberta com polianilina oxidada pelo ortovanadato de ítrio. Através das medidas elétricas do material confirmamos sua característica de condutor ôhmico. Medimos seu comportamento ôhmico quando exposto ao vapor de NH_3 e registramos uma acentuada elevação no valor da resistência. Da mesma forma medimos a luminescência do material quando exposto ao mesmo vapor e registramos uma diminuição significativa da intensidade. Confirmamos que tanto o comportamento elétrico quanto ótico, observados nos 2 compósitos, são reversíveis, uma vez que as medidas foram realizadas em ciclos sucessivos de adsorção/dessorção do gás. A pesquisa aponta para possíveis aplicações na área de sensoriamento, como também abre caminho para investigações em outras áreas de aplicação tais como remediação de sistemas aquosos e esterilização de microrganismos patogênicos.

Palavras-chave: Compósito. Polianilina. Ortovanadato de ítrio. Elevador de frequência. Sensores.

ABSTRACT

In order to meet a contemporary longing for new materials with multifunctional characteristics, we present in this work the development of two organic / inorganic hybrid composites based on polyaniline and yttrium orthovanadate (YVO_4) co-doped with trivalent Erbium and Ytterbium. Both with electrical and optical properties, sensitive to HCl and NH_3 vapors. We used micellar and emulsion polymerization techniques to synthesize the polyaniline used in each composite, respectively. In order to characterize the composites, we used the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), Infrared Absorption Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Impedance Spectroscopy, Photoluminescence Spectroscopy, Thermal Imaging and Current vs. Electric tension Curve. The first composite consists of nanofibers processed with PVA through the electro-spinning technique. We measured the impedance variation of this material when exposed to HCl vapor and recorded a significant decrease in its value. We also recorded a strong increase in luminescence of the composite when irradiated with 980 nm laser during exposure to the same vapor. We also verified that during luminescence the material reaches high temperature, close to $100^\circ C$, without altering its macroscopic physical characteristics. The second composite consists of a polystyrene membrane coated with polyaniline oxidized by yttrium orthovanadate. Through the electrical measurements of the material we confirm its characteristic of ohmic conductor. We measured its ohmic behavior when exposed to NH_3 vapor and recorded a marked increase in the resistance value. In the same way we measured the luminescence of the material when exposed to the same vapor and recorded a significant decrease of the intensity. We confirm that both the electric and optical behavior, observed in the two composites, are reversible, since the measurements were carried out in successive gas adsorption/desorption cycles. Thus, the research indicates possible applications in the area of sensing, but also opens the way for investigations in other areas of application such as remediation of aqueous systems and sterilization of pathogenic microorganisms.

Keywords: Composite. Polyaniline. Yttrium orthovanadate. Up conversion. Sensors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema ilustrativo do nível de energia do elétron de uma molécula orgânica de bifenil. (a) Estado fundamental, molécula do tipo "benzóide" (b) Estado ionizado, molécula do tipo "quinóide".....	30
Figura 2 –	Ilustração para representar a formação de Bipolaron e a propagação de Sóliton no Poliacetileno.....	31
Figura 3 –	Estequiometria da oxidação da anilina utilizando Persulfato de amônio	32
Figura 4 –	Esquema do processo de polimerização da anilina	33
Figura 5 –	Estrutura química da polianilina	34
Figura 6 –	Esquema de polimerização micelar da anilina utilizando SDS	35
Figura 7 –	Representação do deslocamento de Stokes	38
Figura 8 –	Mecanismo de transferência de energia do ligante (T1) para o íon Lantanídeo (N1)	39
Figura 9 –	Demonstração do processo de emissão Anti-Stockes num cristal diamante	40
Figura 10 –	Diagrama dos níveis de energia para emissão UC em sistemas co-dopados com Er ³⁺ e Yb ³⁺	42
Figura 11 –	Parte superior: diagrama esquematizando síntese do compósito PAni-YVO ₄ (Er2%,Yb8%)-PVA	50
Figura 12 –	Esquema do aparato utilizado para eletrofiação	52
Figura 13 –	Parte superior: diagrama esquematizando síntese do compósito PAni-YVO ₄ (Er2%,Yb8%)-PVA. Parte inferior: imagem da solução (A) antes e (B) depois da primeira agitação por 24 horas.....	50
Figura 14 –	Esquema do aparato utilizado para eletrofiação	54

Figura 15 –	Esquema ilustrativo de montagem do aparato para medida de impedância	55
Figura 16 –	Ilustração do aparato para medida de fluorescência na presença de vapor.....	56
Figura 17 –	Ilustração do tratamento térmico empregado à membrana de PS	58
Figura 18 –	Imagens em sequência da reação de poli condensação ...	56
Figura 19 –	Imagem do pó obtido após a primeira calcinação (a). Após adição de KCl e segunda calcinação (b).	58
Figura 20 –	Esquema ilustrativo do aparato para recobrimento do PS. a) antes b) depois da polimerização	59
Figura 21 –	Imagem de uma membrana real antes (a) e depois do recobrimento (b).....	59
Figura 22 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras produzidas no método I. (a) 300X, (b) 4000X	63
Figura 23 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras produzidas através do método II, amostra 1. (a) 1000X, (b) 10.000X com distribuição de diâmetros.....	65
Figura 24 –	Imagens de microscopia eletrônica das produzidas através do método II, amostra 2, com indicação das contas. (a) 1000X, (b) 10.000X	67
Figura 25 –	Imagens de microscopia eletrônica das fibras produzidas através do método II, amostra 3 com destaque para formação de fitas. (a) 1000X, (b) 10.000X.....	68
Figura 26 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura das NF_PYP. (a) 5000X, (b) 15.000X com distribuição de diâmetros e indicação de formação de fitas.	70
Figura 27 –	Imagem de microscopia eletrônica de varredura do tamanho de partícula do YVO ₄ [Er 2%; Yb 8%] com distribuição de tamanhos	71

Figura 28 –	Espectroscopia de absorção no UV-visível para PAni e PYP	72
Figura 29 –	Espectroscopia de Infravermelho. (a) da PAni sintetizada. (b) da NF_PYP sintetizada	73
Figura 30 –	Medidas de espectroscopia de impedância das NF_PYP: em ambiente livre, sem vapor (a), submetidas ao vapor de HCl de 0 a 10 KHz (b), na faixa de 0 à 100 Hz (c), retorno ao ambiente livre, sem vapor, na faixa de 0 a 100 Hz(d).....	77
Figura 31 –	Espectro de fotoluminescência da NF_PYP com laser de 980 nm em diferentes potências.....	78
Figura 32 –	Espectro de fotoluminescência da NF_PYP excitada com laser de 980 nm em 2500mW, com e sem exposição ao vapor de HCl.....	79
Figura 33–	Espectro de temperatura para amostras expostas ao laser de 980 nm com respectivas imagens termográficas. NF_PP (a), NF_PYP (b), NF_HPY (c), NF_HP (d)	81
Figura 34 –	Imagem de MEV da NW_PS. a) 5000X com distribuição de diâmetros b) 80000X.....	83
Figura 35 –	Imagem de MEV da NW_PS após tratamento com plasma de ar. a) 5000X com distribuição de diâmetros b) 80000X.....	84
Figura 36 –	Imagem de MEV da PAni_YVO4 (Ln). a) 5000X b) 105000X.....	85
Figura 37 –	Imagem de MEV da NW_[PS]PAni_Y*. a) 20000X b) 50000X.....	86
Figura 38 –	DRX do pó obtido da PAni_YVO4(Ln).....	87
Figura 39 –	Espectro de FTIR do YVO4(Ln), PAni_YVO4(Ln) e NW[PS]PAni_Y*	89
Figura 40 –	Curva de corrente vs tensão (I-V) para NW[PS]PAni_Y*...	90

Figura 41 –	Comportamento da corrente elétrica em função da tensão durante o ciclo 1 de exposição ao vapor de NH ₃ . Imediatamente exposto (A). Após 2 minutos de exposição (B). Imediatamente após retirado (C). Após 2 minutos da retirada do vapor (D).....	91
Figura 42 –	Comportamento da corrente elétrica em função da tensão durante o ciclo 2 de exposição ao vapor de NH ₃ . Imediatamente exposto (A). Após 2 minutos de exposição (B). Imediatamente após retirado (C). Após 2 minutos da retirada do vapor (D).....	91
Figura 43 –	Variação da resistência elétrica da NW[PS]PAni_Y* na presença de amônia.....	92
Figura 44 –	Fotoluminescência da NW[PS]PAni_Y* exposta ao fluxo contínuo de NH ₃	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tabela 1: Compósitos de PAni aplicados como sensor de gás	24
Tabela 2 –	Comparação entre alguns compósitos utilizados como sensor de gás	25
Tabela 3 –	estados de oxidação da Polianilina	32
Tabela 4 –	Propriedade dos reagentes utilizados na síntese das NF_PYP	45
Tabela 5 –	Quantidade de reagentes utilizados nos métodos de teste para obtenção da solução polimérica	46
Tabela 6 –	Amostras obtidas através do método II de síntese	46
Tabela 7 –	Descrição dos reagentes e suas quantidades para síntese da polianilina	48
Tabela 8 –	Equipamentos utilizados para caracterização das NF_PYP	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APS	Persulfato de amônio
BC	Banda de condução
BNC	Conector “Bayonet Neill Concelman”
BV	Banda de valência
DDP	Diferença de potencial
DMF	Dimetilformamida
DNA	Ácido desoxirribonucleico
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectro de infravermelho por transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
HUD	“Head up display”
ICT	Transferência de carga intermolecular
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NIR	Próximo ao infravermelho
NC_PYP	Nanocompósito de Polianilina com ortovanadato de ítrio e álcool polivinílico
NF_PYP	Nanofibras de Polianilina com ortovanadato de ítrio e álcool polivinílico
NW_[PS]PAni_Y*	Membrana de poliestireno recoberta com polianilina oxidada pelo ortovanadato de ítrio dopado com lantanídeos
NW_PS	Membrana de poliestireno
PAni	Polianilina
PAni_YVO ₄ (Ln)	Polianilina oxidada pelo ortovanadato de ítrio dopado com lantanídeos

p/v	Peso por volume
PET	Politereftalato de etileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PMMA	Polimetilmetacrilato
PPI	Polipirrol
PS	Poliestireno
PVA	Álcool polivinílico
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
UC	“Up Conversion”
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
vs	versus

LISTA DE SÍMBOLOS

$(C_2H_4O)_n$	Álcool polivinílico
$(NH_4)_2S_2O_8$	Persulfato de amônio
$[n]S_2O_8$	Óxido a base de enxofre
Al	Alumínio
$C_{12}H_{25}NaO_4S$	Dodecil sulfato de sódio
$C_6H_5NH_2$	Anilina
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
$Er(NO_3)_3$	Nitrato de érbio
Er^{3+}	Érbio trivalente
Et_3N	Trietilamina
Gd	Gadolínio
HCl	Ácido clorídrico
KBr	Brometo de potássio
KCl	Cloreto de potássio
La	Lantânio
Lu	Lutécio
$NaYF_4$	Tetrafluoreto de ítrio e sódio
NF_PP	Nanofibras de polianilina com PVA
NF_HP Y	Nanofibras de PVA com YVO_4 (Er 2%; Yb 8%)
NF_HP	Nanofibras de PVA
Sc	Escândio
V_2O_5	Óxido de vanádio (V)
Y	Ítrio
$Y(NO_3)_3$	Nitrato de ítrio

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de itérbio
Yb^{3+}	Itérbio trivalente
YVO_4	Ortovanadato de ítrio
$\text{YVO}_4(\text{Er } 2\%; \text{Yb } 8\%)$	Ortovanadato de ítrio co-dopado com 2% de érbio e 8% de itérbio
$\text{YVO}_4(\text{Ln})$	Ortovanadato de ítrio dopado com lantanídeos
λ	Comprimento de onda

LISTA DE UNIDADES DE MEDIDA

°C	Grau célsio
μA	Microampere
μL	Microlitro
μm	Micrômetro
cm ⁻¹	Por centímetro
CPS	Ciclos por segundo
eV	Elétron-volt
g	Gramma
GΩ	Giga ohm
h	Hora
Hz	Hertz
kHz	Quilohertz
kV	Quilovolt
kΩ	Quilo ohm
M	Molar
mg	Miligrama
min	Minuto
mL	mililitro
mm	Milímetro
mmol	Milimol
mW	Miliwatt
MΩ	Mega ohm
nm	Nanômetro
rpm	Rotação por minuto

s	Segundo
S.cm ⁻¹	Siemens por centímetro
Ton.	Tonelada
V	Volt
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
1.1	OBJETIVO GERAL	26
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26
2	REVISÃO DE LITERATURA	28
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	28
2.2	MECANISMO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS	28
2.3	A POLIANILINA (PANI)	31
2.4	MATERIAIS COMPÓSITOS	35
2.5	COMPÓSITO HÍBRIDO	36
2.6	COMPÓSITO DE PANI	36
2.7	FOTOLUMINESCÊNCIA	37
2.7.1	Emissões Anti-Stokes	37
2.7.2	O efeito “Up Conversion”	40
2.7.3	Uso do YVO4 dopado com Terras Raras na emissão UC	43
2.8	ASSOCIAÇÃO DA PANI COM YVO4 DOPADO COM LANTANÍDEOS	43
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PANI-YVO4(ER 2%; YB 8%)-PVA	45
3.1.1	Materiais	45
3.1.2	Pré testes de produção	46
3.1.3	Síntese do YVO4 (Ln)	46
3.1.4	Síntese da PANi	48
3.1.5	Síntese das NF_PYP	51
3.1.6	Caracterização	52
3.2	PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE POLIESTIRENO RECOBERTAS COM PANI OXIDADA POR YVO4(LN)	56
3.2.1	Materiais	56
3.2.2	Preparação da membrana de Poliestireno (NW_PS)	57
3.2.3	Síntese da NW_[PS]PAni_Y*	58
3.2.4	Caracterização	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62

4.1	PRÉ TESTES	62
4.2	ANÁLISE DA NF_PYP	69
4.2.1	Morfologia	69
4.2.2	Absorção em UV-visível (UV-Vis)	71
4.2.3	Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	73
4.2.4	Espectroscopia de impedância (EI)	74
4.2.5	Fotoluminescência	78
4.2.6	Comportamento Térmico	80
4.3	ANÁLISE DA NW_PANI[PS]_Y*.....	82
4.3.1	Morfologia	82
4.3.2	Difração de raios X (DRX)	87
4.3.3	Absorção na região do Infravermelho (FTIR)	88
4.3.4	Comportamento elétrico	89
4.3.5	Fotoluminescência (FL)	93
5	CONCLUSÕES	96
6	PERSPECTIVAS	98
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL	109
	APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO NOS ANAIS DO 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS EM OUTUBRO/2017	110

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais que agreguem o maior número de funcionalidades com baixos custos de produção e eficiência energética, tem sido um dos principais objetivos da ciência aplicada nos últimos anos (TRASSIN, 2016). Materiais que apresentam comportamentos incomuns, tais como: sensibilidade a variação de temperatura, de pressão ou de deformação, capacidade para detectar um problema, memorizar processos repetitivos, e iniciar uma apropriada ação para preservar a integridade estrutural enquanto continua a realizar suas funções básicas, são chamados de “materiais inteligentes” (SYNYTSKA, et al., 2012) (GALANTAI, et al., 2012). Numa definição simples, material inteligente é aquele que possui propriedade funcional de sensor e/ou atuador. A exemplo disso temos ligas com memória de forma (YASUHIRO, et al., 2016), cristais piezelétricos utilizados como sensores de vibração e ultrassom (KALIAPAN; MENZEL, 2015), fibras óticas na transmissão de dados (HECHT, 2012), fluidos eletro e magneto reológicos aplicados para o amortecimento de vibrações através da variação do campo elétrico ou magnético (GHAFFARI, et al., 2015), substâncias orgânicas utilizadas para monitorar taxas de elementos no sangue, liberar fármacos, mapear tumores e auxiliar na destruição de células cancerígenas (SIEGEL, 2014).

O emprego da nanotecnologia no desenvolvimento de materiais elevou significativamente o alcance nas aplicações destes (KIS, et al., 2002). Isso porque ela torna possível manipular estruturas em escala atômica e molecular atribuindo-lhes funções coordenadas que responderão com enorme eficiência no plano macroscópico. As aplicações vão desde a computação quântica até a medicina biomolecular (HE, et al., 2014). Já tornou-se uma realidade a introdução de dispositivos eletrônicos em roupas (SUH, et al., 2014), o que se denomina tecidos inteligentes (CHOI, et al., 2013), vidros que escurecem sob a incidência de luz solar, fachadas de vidro que também funcionam como células fotovoltaicas (LUGO-LOREDO, et al., 2014), tintas capazes de detectar microfissuras em uma estrutura (NELSON, 2012), entre outras.

Uma das classes de materiais investigados nesta pesquisa é a dos polímeros condutores intrínsecos. Enquanto a maioria dos polímeros convencionais (PET, PS,

PTFE entre outros) tem condutividade inferior a 10^{-13} S.cm⁻¹, os polímeros condutores representam uma classe de materiais poliméricos com propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas interessantes, tais como: estabilidade química, processabilidade, eletrocromismo, condutividade elétrica e reversibilidade em seus processos eletroquímicos, que os capacitam para diversas aplicações possíveis. Essa nova classe de materiais, denominada também de “Metais Sintéticos”, pode combinar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante aos metais ou semicondutores inorgânicos.

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs) têm como característica a presença de ligações π conjugadas em sua estrutura, ou seja, alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia, requisito necessário para o processo de condução (MATTOSO, et al., 1994). Há algum tempo, PICs, tais como a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPI) tem atraído bastante atenção de pesquisadores devido às diversas aplicações tecnológicas (MACDIARMID, 2002), devido a suas propriedades as quais podemos destacar: estabilidade ambiental, facilidade de processamento, elevada condutividade e baixo custo. Desde que a incorporação desses polímeros em revestimentos orgânicos oferece uma eficiente proteção de ligas metálicas contra corrosão (SELVARAJ, et al., 2010), a síntese de novos compósitos híbridos orgânico/inorgânico tem atraído bastante atenção devido ao fato dos mesmos exibirem propriedades físicas distintas dos dois ou mais constituintes na forma isolada (CARUSO, et al., 1998).

A PAni já foi utilizada em compósitos híbridos empregados no sensoriamento de diferentes gases. Os exemplos descritos na Tabela 1 tem em comum o fato da propriedade elétrica da PAni se destacar como elemento sensível.

Tabela 1: Compósitos de PANi aplicados como sensor de gás

Compósito	Gás	Referência
ZnO/PAni	NH ₃	(DHINGRA, et al., 2013)
PS-PAni	Etanol, HCl e NH ₃	(YANGA & LIAU, 2009)
PAni/Fe/Al	CO	(DIXIT, et al., 2005)
PAni/TiO ₂	NH ₃ , Tolueno, Etanol, Acetona, Tricloro metano, Etil acetato	(QI, et al., 2014)
PAni/Pd	Metanol	(ATHAWALE, et al., 2006)
PAni/Cu	Clorofórmio	(SHARMA, et al., 2002)
PAni/Au/Al ₂ O ₃	Acetona	(DO & WANG, 2013)
PAni/SnO ₂	Etanol, Acetona	(GENG, et al., 2007)

Fonte: O Autor

Outros elementos que merecerão nossa atenção neste trabalho são os Terras Raras: elementos químicos que podem funcionar como elevadores de frequência (DANTELE, et al., 2014). Geralmente incorporados numa rede cristalina, os lantanídeos absorvem energia de baixa radiação e emitem radiação no espectro de luz visível (CUI, et al., 2012). Tal propriedade fotoluminescente tem atraído bastante atenção dos pesquisadores na área de engenharia de materiais (MAHATA, et al., 2014).

Em 2011, pesquisadores demonstraram o primeiro caso de transferência eficiente de energia de poli-ligantes para íons de Térbio trivalentes, através de uma solução de siloxano reticulado. Após uma reação de hidrólise com HCl, a solução passava a emitir luz verde intensa quando excitada na região do UV (254 nm) (WANG, et al., 2011). Outro importante trabalho, publicado em 2012, demonstrou que a PANi dopada com Terras Raras apresentava elevação de sua condutividade e emissão fluorescente. Os pesquisadores adicionaram à PANi-EB (não condutora) diferentes quantidades de íons Terras Raras trivalentes, obtendo amostras de Eu-PAni (Európio com Polianilina), Tb-PAni (Térbio com Polianilina) e Y-PAni (Ítrio com Polianilina). As medidas confirmaram que o aumento na proporção dos íons aumentou a condutividade da amostra. A presença dos íons também resultou em um significativo aumento da fluorescência da PANi em 410 nm (ZHANG, et al., 2012).

A proposta de um material compósito é combinar as diferentes propriedades dos elementos que o constituem. Assim, um mesmo material pode desempenhar mais de uma função por conta de suas diversas propriedades. Trabalhos recentes tem revelado o potencial promissor de materiais multifuncionais em áreas tais como optoeletrônica (CAI, et al., 2017) e mecânica (CHO, et al., 2018), dentre outras.

Na tabela 2 apresentamos alguns exemplos de compósitos pesquisados nos últimos 5 anos e apresentados como sensores de gases. Existem aqueles cuja propriedade elétrica é explorada para o sensoriamento enquanto outros exploram a propriedade ótica como elemento sensor.

Tabela 2: Comparação entre alguns compósitos utilizados como sensor de gás

Compósito	Morfologia	Gás analito	Sensor		Referência
			Elétrico	Ótico	
ZnO/PAni	Pastilha	NH ₃	X		(DHINGRA, et al., 2013)
PAni/TiO ₂	Membrana	NH ₃ , Tolueno, Etanol, Acetona, Tricloro metano, Etil acetato	X		(QI, et al., 2014)
PAni/Au/Al ₂ O ₃		Acetona	X		(DO & WANG, 2013)
Argila/ Quitosana/Európio	Filme	Et ₃ N, HCl		X	(YANG, et al., 2016)
Bodipy-TPA-R	Filme	HCl		X	(ZHANG, et al., 2016)
RbTPE	Solução	HCl, NH ₃		X	(YANG, et al., 2016)

Fonte: O autor

É consistente afirmar que a associação da Polianilina com Terras Raras pode proporcionar o desenvolvimento de materiais cujas propriedades elétricas e óticas possam ser exploradas para sensoriamento de gases tais como HCl e NH₃, algo bastante incomum nas pesquisas recentes. O HCl é um produto primário da queima de combustíveis e pela incineração de plásticos que contém cloro. O HCl não só danifica a troposfera diminuindo o ozônio ali presente, como também se torna fonte de chuvas ácidas. Já o NH₃ é um gás exalado na decomposição de matéria orgânica

animal. Esse gás é resultado da atividade biológica das bactérias pseudomonas na decomposição dos aminoácidos presentes na proteína animal.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar nanocompósitos híbridos de polianilina e ortovanadato de Ítrio dopado com Terras Raras (PAni)/ $YVO_4(Ln^{3+})$, testando os mesmos como sensores de gases.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar nanocompósito de PAni- $YVO_4(Er\ 2\%;\ Yb\ 8\%)$ -PVA através da técnica de polimerização micelar *in situ*;
2. Sintetizar nanofibras de PAni- $YVO_4(Er\ 2\%;\ Yb\ 8\%)$ -PVA (NF_PYP) através da técnica de eletrofiação;
3. Caracterizar morfologia dos materiais obtidos, bem como sua absorção na faixa do UV-Vis-NIR e na região do infravermelho;
4. Caracterizar impedância elétrica e fotoluminescência do material obtido;
5. Examinar o comportamento da impedância elétrica e fotoluminescência das NF_PYP quando submetidas ao vapor de HCl;
6. Examinar o comportamento térmico das NF_PYP durante a fotoluminescência através de imagens termográficas;
7. Testar síntese da Polianilina com oxidação direta pelo $YVO_4(Ln)$;
8. Sintetizar membrana de Poliestireno (NW_PS) através das técnicas de eletrofiação, tratamento térmico e plasma de ar;
9. Recobrir membrana de Poliestireno com PAni- $YVO_4(Ln)$ através da técnica de polimerização em emulsão;
10. Caracterizar morfologia, planos de difração de raio X, absorção na região do infravermelho, curva de corrente vs tensão elétrica, e fotoluminescência da membrana obtida;

11. Examinar o comportamento elétrico da membrana recoberta (NW_[PS]PAni_Y*), quando exposta ao vapor de NH₃;
12. Examinar o comportamento fotoluminescente da membrana recoberta (NW_[PS]PAni_Y*), quando exposta ao vapor de NH₃.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para que se possa compreender as bases deste trabalho, faremos a seguir uma breve exposição de temas fundamentais, tais como: história dos polímeros condutores, mecanismo de condução, o caso da polianilina, materiais compósitos, compósito híbrido, compósito contendo polianilina, fotoluminescência e associação da polianilina com o ortovanadato de ítrio dopado com Terras Raras [YVO₄(Ln)].

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Embora a ideia de que sólidos orgânicos pudessem apresentar elevada condutividade elétrica tenha sido proposta na década de 1940, somente em 1976, por acidente, no Laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, ocorreu a descoberta dos polímeros condutores de forma intrínseca. Na ocasião, um estudante ao tentar sintetizar o poliacetileno, utilizou uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior que a necessária e produziu um lustroso filme prateado. Pouco tempo depois se observou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme tornava-se uma folha metálica dourada tendo sua condutividade elétrica aumentada sensivelmente (FAEZ, et al., 2000).

As pesquisas seguintes concluíram que polímeros tais como o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno podem passar do estado de isolante a condutor elétrico através do processo de oxidação ou redução. O polímero neutro isolante é convertido num par iônico que consiste em um cátion ou ânion polimérico e o seu contra-íon (forma reduzida do oxidante ou oxidada do redutor). Quando um agente oxidante é utilizado, o processo é denominado dopagem tipo p enquanto o agente redutor realiza uma dopagem tipo n. Os primeiros processos de dopagem conseguiam alcançar condutividades da ordem de $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para o poliacetileno (BRÊDAS; STREET, 1985).

2.2 MECANISMO DE CONDUÇÃO EM POLÍMEROS

A condução de carga numa cadeia polimérica está relacionada com a densidade de impurezas bem como dos defeitos estruturais presentes no polímero. Na ausência de defeitos químicos ou físicos, o transporte se dá pelas interações

elétron-elétron ou elétron-fónon (energia vibracional associada a rede cristalina) (SKOTHEIN; REYNOLDS, 2007).

Os polímeros, onde ocorre o deslocamento de elétrons na cadeia por reações de Redução ou Oxidação (REDOX) com a vizinhança (impurezas adicionadas), são denominados Polímeros Condutores Intrínsecos ou simplesmente polímeros REDOX. Quando a oxidação de um polímero é realizada em meio ácido ocorre a protonação, ou seja, prótons (H^+) se distribuem ao longo da cadeia polimérica (INZELT, 2008).

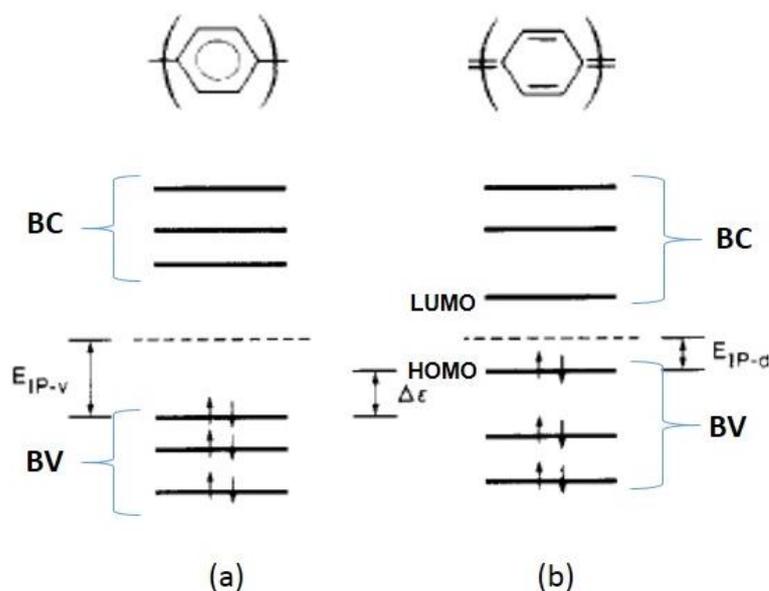
Assim como em cristais semicondutores inorgânicos, os polímeros possuem em sua rede um nível de energia ocupado por elétrons, denominado banda de valência (BV) e um nível de energia, vazio, para onde poderá ser transportado elétrons, denominado banda de condução (BC). O tamanho da diferença entre as bandas de valência e condução é o que vai determinar a condição de condutor ou isolante para o polímero. Deve-se observar, no entanto, que uma banda de energia corresponde ao conjunto de vários níveis discretos de energia associados aos orbitais eletrônicos. Assim, no estudo dos semicondutores orgânicos, ao considerarmos um elétron na banda de valência, passamos a tratar a energia de vários orbitais dentro da banda, onde esse elétron pode transitar. O orbital denominado HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Ocupado de Maior energia), é aquele ocupado pelo elétron antes de saltar para banda de condução. Já na banda de condução, o orbital LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (Orbital Molecular Desocupado de Menor energia) é aquele de menor energia dentro da banda que se encontra vazio.

O processo de dopagem a fim de tornar um polímero condutor, consiste simplesmente em tornar a diferença entre BV e BC o menor possível, de tal modo que o elétron do HOMO mova-se para o LUMO.

BRÊDAS e STREET (1985) ilustram o processo de ionização da molécula orgânica Bifenil (Figura 1). Quando em seu estado fundamental a molécula apresenta geometria do tipo “benzoide”. Já no estado ionizado, a molécula possui geometria do tipo “quinoide”, o que causa a distorção na rede cristalina proporcionando o transporte de carga.

A figura 1-a ilustra os níveis de energia orbital de uma molécula orgânica em seu estado fundamental, onde E_{IP-v} corresponde à diferença de energia entre o estado fundamental e o estado ionizado. Na figura 1-b temos a representação da molécula em estado de ionização. Note que o orbital de maior energia (HOMO) dentro da banda de valência se eleva enquanto o orbital menos energético (LUMO) dentro da banda de condução diminui, tornando a diferença entre eles menor. Isto ocorre pelo emprego de uma energia para distorcer a geometria molecular a qual denominamos E_{dis} . Como se pode perceber na figura, a diferença de energia associada a um elétron no orbital de maior energia na passagem do estado fundamental para o estado ionizado ($E_{IP-v} - E_{IP-d}$) é definida como $\Delta\epsilon$. Logo, quando $\Delta\epsilon > E_{dis}$ temos favorecida a permanência do estado ionizado na molécula orgânica. O surgimento do íon radical na cadeia polimérica é denominado "Polaron". A energia de ligação de um polaron é definida pela diferença entre $\Delta\epsilon$ e E_{dis} ($\Delta\epsilon - E_{dis}$). Por exemplo, a energia de ligação para o polaron do Polipirrol é de 0,12 eV.

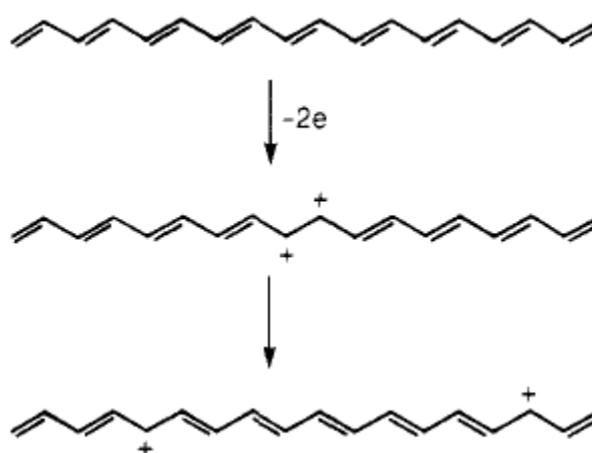
Figura 1: Esquema ilustrativo do nível de energia do elétron de uma molécula orgânica de bifenil. (a) Estado fundamental, molécula do tipo "benzóide" (b) Estado ionizado, molécula do tipo "quinóide"



Fonte: adaptado de BRÊDAS, J. L.; STREET, G.B., 1985

Quando dois íons se formam na cadeia polimérica tem-se um Bipolaron. Neste caso a interação dos íons com a rede é maior que a repulsão Coulombiana o que preserva a integridade da cadeia. Como está ilustrado na figura 2, se as duas cargas se propagarem ao longo da cadeia sem alterar a energia de distorção da rede (E_{dis}), forma-se uma espécie de onda solitária, a que se denomina Sóliton (BRÊDAS; STREET, 1985).

Figura 2: Ilustração para representar a formação de Bipolaron e a propagação de Sóliton no Poliacetileno



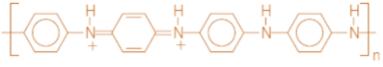
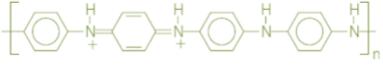
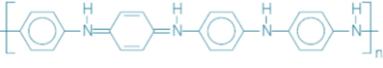
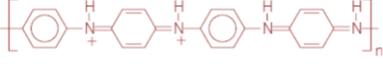
Fonte: BRÊDAS; STREET, 1985

2.3 A POLIANILINA (PANI)

Desde que descoberta suas propriedades de condução elétrica nos anos de 1980, a PANi, dentre os polímeros condutores, vem se destacando nos últimos anos por sua versatilidade nas mais diversas aplicações, das quais destacamos eletrodos para componentes eletrônicos (CHAUDHARI, et al., 2012), dispositivos para blindagem eletromagnética (SUCHEA, et al., 2015), revestimentos anticorrosivos (LU, et al., 2003), sensores de gás (FRATODDI, et al., 2015), atuadores na remoção de DNA (MEDINA-LLAMAS, et al., 2014), remoção de corantes orgânicos em meios aquosos por atividade fotocatalizadora (BAJAJ, et al., 2013), dentre outras.

A PANi apresenta diferentes estados de oxidação e protonação conforme demonstrado na Tabela 3 (FAEZ, et al., 2000).

Tabela 3: Principais estados de oxidação da Polianilina

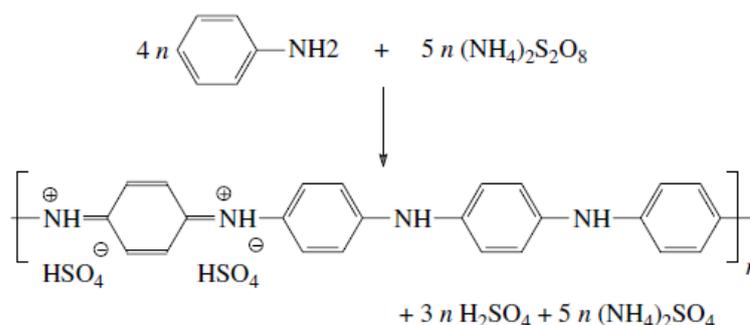
Estado de Oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante Completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora Parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante Completamente oxidada

*Os valores numéricos referem-se aos comprimentos de onda (em nanômetros) em que a absorção é máxima.

Fonte: FAEZ et al (2000)

Para obtenção da PANi é utilizado oxidante do tipo $[n]S_2O_8$, em meio ácido. A acidez e o pH do meio reacional têm forte influência na oxidação da anilina. A obtenção de polímero com condutividade $> 10^{-3} S.cm^{-1}$ ocorre em meio fortemente ácido com $pH < 2,5$. Nestas condições, a polimerização oxidativa da anilina é uma reação em cadeia. A reação tem uma fase inicial lenta, período chamado de indução, onde os produtos de baixo peso molecular são formados, seguida de uma fase exotérmica de rápido crescimento da cadeia polimérica de PANi (figura 3) (SAPURINA; STEJSKAL, 2008).

Figura 3: Estequiometria da oxidação da anilina utilizando Persulfato de amônio

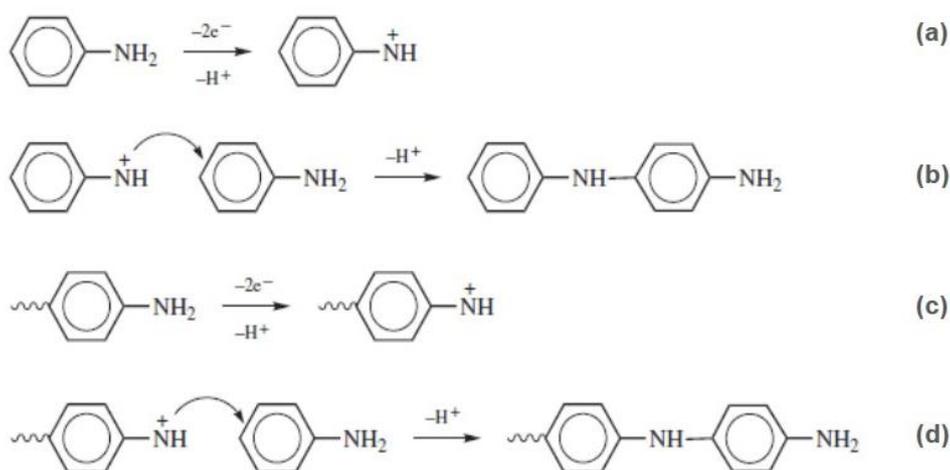


Fonte: SAPURINA; STEJSKAL, 2008

Inicialmente a anilina perde dois elétrons e um próton para formar um íon nitrênio (figura 4-a) que ataca subsequentemente a anilina por substituição eletrofílica (figura 4-b) de modo que a propagação seja realizada de forma

semelhante por oxidação da amina primária final de uma crescente cadeia de polímero (figura 4-c), seguido por substituição eletrofílica (figura 4-d). O processo tem sido referido como polimerização em cadeia por reativação, para destacar o fato de que no final da cadeia formada, depois de cada adição de anilina, a mesma deve ser reativada com um íon nitrênio obtido por oxidação e protonação. O produto final da polimerização consiste numa cadeia carregada com carga positiva no estado de Sal de Esmeraldina apresentado na figura 3 (ODIAN, 2004).

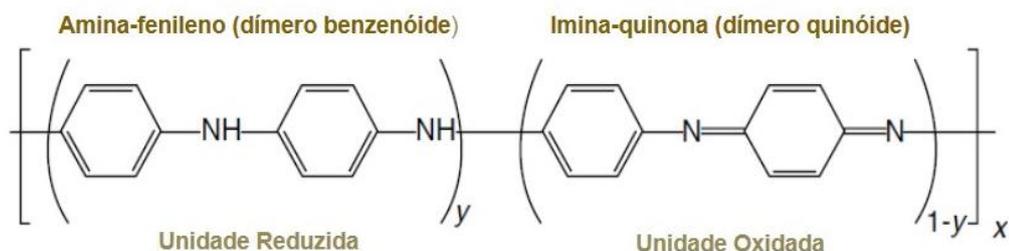
Figura 4: Esquema do processo de polimerização da anilina



Fonte: ODIAN, G., 2004

A estrutura da PANi apresenta unidades repetitivas representadas na figura 5, a amina-fenileno (dímero benzenóide), unidade reduzida (y), e a imina-quinona (dímero quinoide), unidade oxidada (1-y). A quantidade destas unidades na cadeia determina o estado de oxidação da PANi. No estado leucoesmeraldina existem apenas unidades reduzidas enquanto no estado pernigranilina, apenas unidades oxidadas. No estado em que a PANi é condutora, sal de esmeraldina, ocorre a presença das duas unidades, todavia com a protonação dos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=) presentes no dímero quinoide.

Figura 5: Estrutura química da polianilina

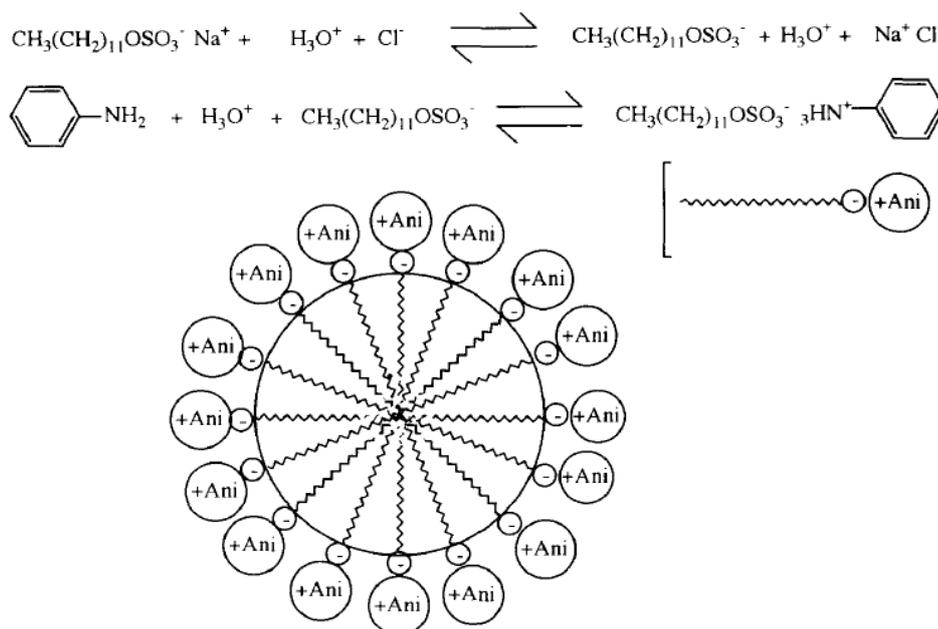


Fonte: (SKOTHEIN, T.A.; REYNOLDS, J.R, 2007)

Dentre os agentes oxidantes, o persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ é um dos mais utilizados na síntese da polianilina (MAC DIARMID, et al., 1987), embora outros oxidantes como dicromato de potássio (BAYRAMOGLU, 2011), cloreto de ferro (III) (BLÁHA, et al., 2011), peróxido de hidrogénio (WANG Y., 2007) e óxido de vanádio (LI, et al., 2009) também já tenham sido empregados com sucesso na obtenção do estado de sal esmeraldina.

Os métodos empregados neste trabalho para obtenção da PANi foram, o de polimerização em emulsão direta (ÖSTERHOLM, et al., 1994), e através de micelas formadas por um surfactante (KURAMOTO; GENIÈS, 1995). Na técnica de polimerização micelar, o surfactante age como nanoreatores durante a oxidação da anilina (Figura 6).

Figura 6: Esquema de polimerização micelar da anilina utilizando SDS



Fonte: KURAMOTO; GENIÈS, 1995

Kuramoto e Geniès (1995) descrevem o esquema de polimerização micelar da anilina utilizando o SDS (Dodecil Sulfato de Sódio). Através da figura 6 é possível entender como ocorre a formação da micela. A anilina solubiliza no surfactante que forma micelas com um núcleo hidrofóbico e uma interface hidrofílica (KIM, et al., 2000). A estabilidade das micelas se dá por forças coulombianas. É na superfície das micelas onde ocorre o processo de oxidação da anilina e posterior formação das cadeias poliméricas. Comprovou-se que a utilização do SDS contribui para aceleração da polimerização da PAni (YU, 2003).

2.4 MATERIAIS COMPÓSITOS

Um material compósito é aquele formado por mais de uma fase que exhibe proporcionalmente as propriedades de cada uma, tendo contudo uma melhor combinação destas (CALLISTER, 2000). Assim, um mesmo material pode apresentar propriedades que só poderiam ser observadas separadamente em materiais distintos.

Vale ressaltar a existência de uma variedade de compósitos naturais tais como: a madeira, formada por fibras de celulose envolvidas por lignina, e o osso, formado por colágeno recoberto de apatita.

É importante destacar que em um material compósito, cada fase deve ser quimicamente diferente, além de possuir uma interface entre elas, o que exclui a maioria das ligas metálicas e muitos materiais cerâmicos. Na maioria dos casos estes materiais são compostos por duas fases, uma contínua chamada Matriz, a qual envolve a segunda, denominada geralmente fase dispersa (CALLISTER, 2000).

Em geral, os polímeros são utilizados como materiais da fase Matriz, pois é desejável que o material compósito seja dúctil. Como exemplo de compósitos de matriz polimérica destacam-se a fibra de vidro, a fibra de carbono e a fibra aramida.

2.5 COMPÓSITO HÍBRIDO

Quando uma fase matriz é composta por dois ou mais tipos de fibras diferentes, o compósito é denominado híbrido. Este apresenta melhor combinação global de propriedades quando comparado ao tipo que contém apenas um tipo de fibra em sua matriz. Talvez o exemplo mais popular deste material seja o híbrido vidro-carbono que consiste na incorporação de fibras de vidro e de carbono no interior de uma resina polimérica resultando num material com alta resistência e baixo custo de produção. Alguns materiais compósitos híbridos são reforçados com uma mistura de particulados e fibras (MATTHEWS; RAWLINGS, 1994) tais como novos materiais empregados em caneleiras de jogadores que contêm fibra de vidro com micropartículas de sílica e cimento (TORRES, 2013).

2.6 COMPÓSITO DE PANI

A maioria dos métodos empregados para obtenção de compósitos contendo PANi são geralmente baseados em dois tipos de processo: (i) uma etapa de polimerização em que as reações REDOX e a formação de partículas ocorrem simultaneamente, ou (ii) na polimerização *in situ*, onde partículas previamente sintetizadas são misturadas ao monômero seguida por transformação química ou eletroquímica de polimerização (SEN, et al., 2016).

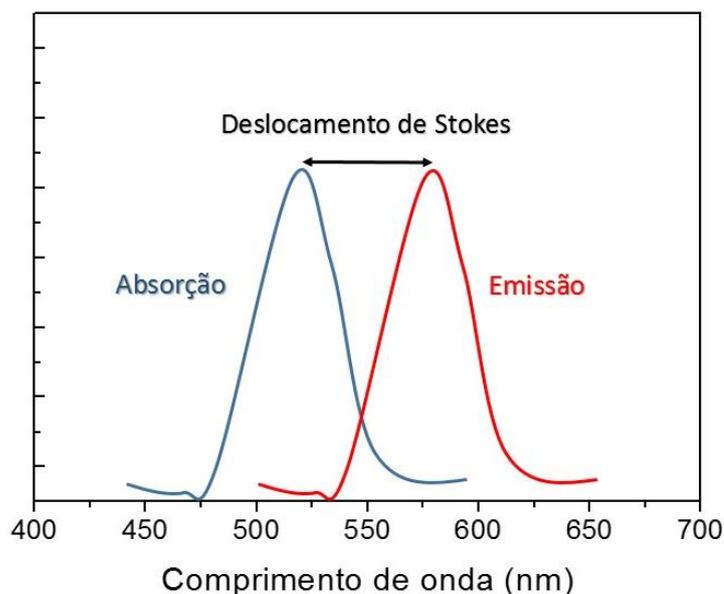
2.7 FOTOLUMINESCÊNCIA

Abordaremos neste tópico a teoria que fundamenta a propriedade ótica do material desenvolvido com a pesquisa.

2.7.1 Emissões Anti-Stokes

Em 1852, George Gabriel Stokes observou uma fluorescência numa solução de quinina quando submetida à radiação UV. Em 1922, o físico indiano C.V. Raman publicou em seu trabalho sobre Difração Molecular da Luz aquilo que posteriormente viria a ser conhecido como espalhamento inelástico da luz. Quando um sistema, seja uma molécula ou átomo, absorve um fóton, ele ganha energia e entra em um estado de excitação. Uma maneira para o sistema relaxar é emitir um fóton, perdendo assim a sua energia (outro método seria a perda de energia na forma de calor). Quando o fóton emitido tem menos energia do que o fóton absorvido, esta diferença de energia é denominada deslocamento de Stokes (Figura 7). Quando o fóton emitido possui energia maior temos uma emissão anti-Stokes (AUZEL, 2004).

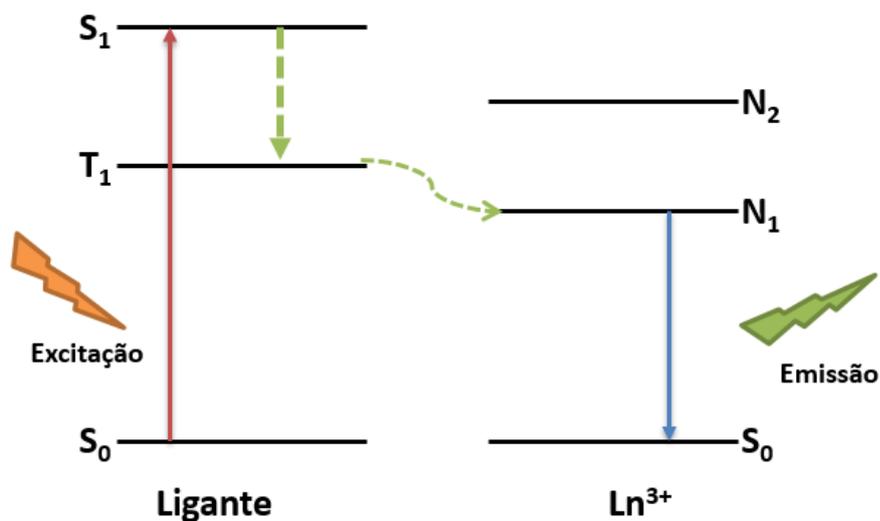
Até a década de 1960 pouco se conhecia sobre as emissões anti-Stokes senão pelas definições de termoluminescência, onde armadilhas na estrutura cristalina eram esvaziadas por excitação de energias da ordem de kT , e super excitação, onde um elétron já excitado pelo estado de absorção era levado a um nível ainda maior (AUZEL, 2004).

Figura 7: Representação do deslocamento de Stokes

Fonte: O Autor

Em 1942, Weissman e colaboradores estudando as propriedades de derivados de dibenzoilmetano com os íons trivalentes de Al, Sc, Y, La, Gd e Lu, foram os primeiros a reportarem a fotoluminescência de compostos contendo íons lantanídeos (III). Foi observado um deslocamento de Stokes em que, excitando no ultravioleta (comprimento de onda onde os ligantes absorviam), havia uma emissão característica do íon lantanídeo (III) central. O processo de transferência de energia entre um ligante, chamado de sensibilizador (o qual pode ser um íon ou molécula), e um íon lantanídeo (chamado de ativador), ficou conhecido como “efeito antena” e é composto por uma série de três etapas: na primeira, o sensibilizador é excitado por uma fonte externa, em seguida a energia absorvida pelo sensibilizador é transferida para o ativador por um processo eletrônico de conversão interna (intramolecular) e, por fim, o ativador emite a radiação característica do mesmo. Este processo de transferência de energia é ilustrado na figura 9, na qual se mostra um mecanismo de transferência de energia em que o ligante é excitado do seu estado fundamental singlete (S_0) para o estado singlete excitado (S_1), que então decai de forma não radiativa para o estado tripleto (T_1). Em seguida, o elétron é transferido por conversão interna para o estado excitado do metal (N_1), de onde decai para o estado fundamental do metal, com a emissão de radiação (de MELO, et al., 2013).

Figura 8: Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o íon Lantanídeo (N_1)

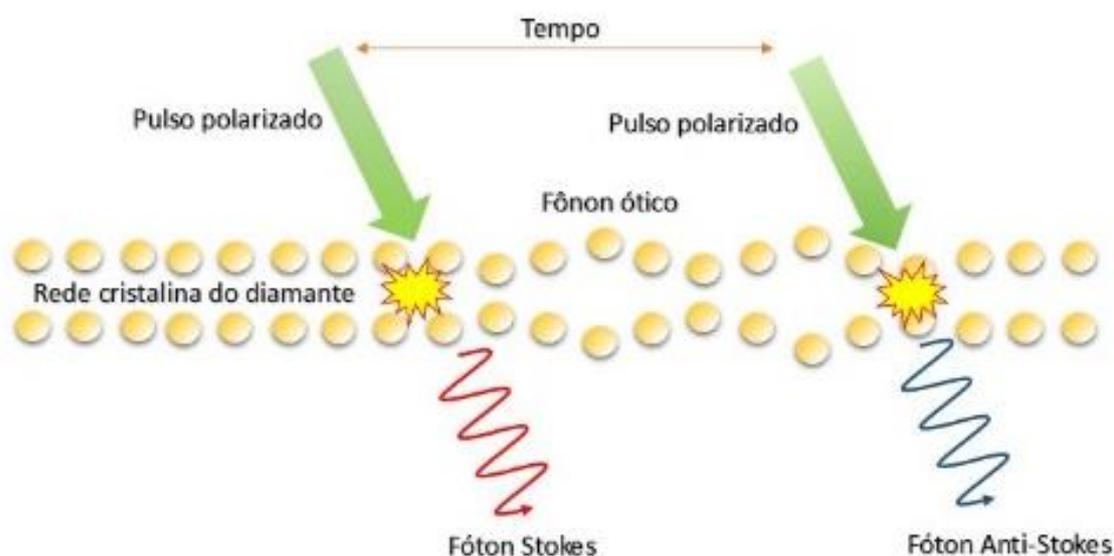


Fonte: (de MELO, et al., 2013)

A explicação da física moderna para uma emissão anti-Stokes está na existência de fônons que correspondem a energia vibracional de uma estrutura cristalina. Quando o fóton absorvido consegue liberar fônons da estrutura cristalina, então o fóton emitido tem maior energia (LEE, et al., 2012) (SANTORI; BEAUSOLEIL, 2012).

LEE *et al* (2012) demonstraram a emissão Anti-Stokes em uma rede cristalina (figura 8) fazendo incidir sobre um diamante um pulso polarizado de 808 nm e após um tempo um segundo pulso, de mesmo comprimento, polarizado ortogonalmente em relação ao primeiro. No primeiro pulso observou-se a emissão de um fóton Stokes e após o segundo pulso constatou-se a emissão de um fóton Anti-Stokes (LEE, et al., 2012).

Figura 9: Demonstração do processo de emissão Anti-Stockes num cristal diamante



Fonte: SANTORI; BEAUSOLEIL, 2012

2.7.2 O efeito “Up Conversion”

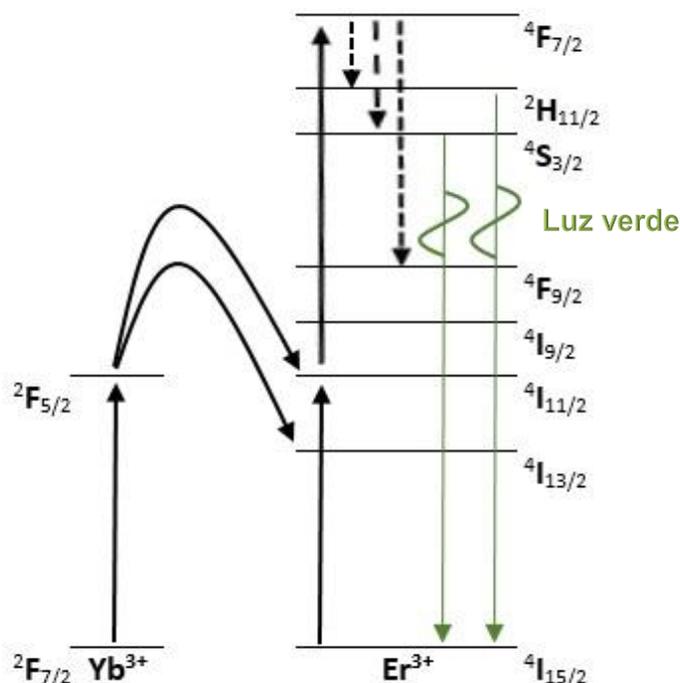
“*Up-conversion*” (UC) fluorescência é um processo de anti-Stokes que absorve dois ou mais fótons de ondas longas e, em seguida, emite um fóton de onda curta (MAO, et al., 2014).

As pesquisas aplicadas ao efeito UC utilizam radiação de absorção no espectro próximo ao infravermelho (NIR) com emissões que podem chegar até o azul. Tradicionalmente os cristais utilizados são fluoretos e oxi-fluoretos dopados com terras raras que funcionam como ativadores. Os fluoretos tais como NaYF_4 possuem estrutura hexagonal e apresentam características favoráveis a novos arranjos químicos (CUI, et al., 2012) (ZHANG, et al., 2011). Contudo, os óxidos veem tornando-se uma alternativa a emissão de UC com vantagem sobre os fluoretos por apresentarem melhor cristalinidade, melhor estabilização química e dispersão aquosa mais fácil (DANTELE, et al., 2014).

No presente trabalho utilizamos um par de íons ativadores de Yb^{3+} e Er^{3+} cujo mecanismo de emissão UC é descrito a seguir.

Neste sistema os processos de transferência de energia estão relacionados com a ocorrência de relaxação não radiativa, energia de fónon da estrutura cristalina do ligante e emissão UC. Como descrito por Zhang *et al* (ZHANG, et al., 2010), elétrons excitados no infravermelho em 980 nm saltam do nível de energia $^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}) para $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) e daí para os níveis $^4I_{11/2}(Er^{3+})$ e $^4I_{13/2}(Er^{3+})$. Já nos íons de Érbio, elétrons saltam do estado fundamental $^4I_{15/2}(Er^{3+})$ para $^4I_{11/2}(Er^{3+})$, e deste para o nível $^4F_{7/2}(Er^{3+})$, decaindo, em seguida, não radiativamente, para os níveis $^2H_{11/2}(Er^{3+})$ e $^4S_{3/2}(Er^{3+})$, quando então decaem destes níveis para o estado fundamental emitindo luz verde. A presença do Yb^{3+} contribui para aumentar a eficiência da emissão UC devido seu alto coeficiente de absorção e ocupação do nível $^4I_{11/2}(Er^{3+})$, o que favorece mais elétrons dos íons de Er^{3+} saltarem para o nível $^4F_{7/2}$ (figura 10). Para garantir que o estado $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} tenha sempre uma boa ocupação, a proporção do Yb^{3+} deve ser maior em relação ao Er^{3+} (ZENG, et al., 2005). Um estudo recente otimizou a relação de proporcionalidade em 8% de Yb^{3+} para 2% de Er^{3+} associados ao ortovanadato de ítrio (YVO_4) alcançando uma eficiente taxa de transferência de energia (SHYICHUK, et al., 2016).

Figura 10: Diagrama dos níveis de energia para emissão UC em sistemas co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: adaptado de ZENG, et al., 2005

A associação de polímeros com nanocristais para efeito UC se dá pelo fato dos polímeros apresentarem excelentes propriedades mecânicas, boa transmissão dentro do espectro de luz visível e baixo custo de produção, o que os torna atraentes matrizes para os nanocristais dopados com terras raras.

O emprego da nanotecnologia para obtenção do efeito UC aumentou significativamente o número de possíveis aplicações além de conferir maior eficiência ao mecanismo de emissão. Os recentes estudos apresentam técnicas que melhoram ainda mais o efeito UC em nano estruturas tais como o mecanismo core-shell (CUI, et al., 2012) (ZHANG, et al., 2011), técnica de recozimento (DANTELE, et al., 2014), concentração de terras raras (SOBCZYK, 2012) e testes com novos polímeros (MA, et al., 2015).

As pesquisas envolvendo emissão UC em nanomateriais apontam para aplicações tais como triagem de alto desempenho em Engenharia genética e diagnóstico médico, bio-sondas, reconhecimento e separação de moléculas alvo

(GAO, et al., 2004), sensores químicos e biológicos, melhoramento de Lasers e amplificadores luminosos (SCHEIFE, et al., 2004), painéis fotovoltaicos (RICHARDS, 2006), telas transparentes para desenvolvimento de “Head Up Display” (HUD) (HSU, et al., 2014), dentre outras.

2.7.3 Uso do YVO_4 dopado com Terras Raras na emissão UC

Entre os ligantes sensibilizadores relatados para luminescência UC, tem se dado considerável atenção ao ortovanadato de ítrio (YVO_4) devido às suas potenciais aplicações em muitas áreas tais como no desenvolvimento de células solares (de WILD, et al., 2011), biosensores multifuncionais (SHI, et al., 2013), bioimagem para exames diagnósticos (LIM, et al., 2009) e na remoção de corantes orgânicos por atividade fotocatalizadora (WANG, et al., 2014).

O YVO_4 é um óxido cujo sistema cristalino é tetragonal de corpo centrado com os seguintes parâmetros de rede: $a = b = 0,71192 \text{ nm}$, $c = 0,62898 \text{ nm}$ (JEONG, et al., 2007). Nesta estrutura o Y^{3+} é propenso a ser substituído por outros íons de Terras Raras trivalentes sem compensação de carga. Dentre os íons ativadores estudados, o Yb^{3+} e o Er^{3+} são considerados os melhores íons elevadores de frequência, e quando associados ao YVO_4 são classificados como promissoras partículas para emissão UC. Neste sistema onde o YVO_4 é dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} , íons Yb^{3+} atuam como um sensibilizador que pode aumentar a absorção e transferir eficientemente a energia de excitação para íons Er^{3+} . Isso é devido ao fato do coeficiente de absorção do Yb^{3+} ser muito maior do que o do Er^{3+} para um comprimento de onda de excitação de 980 nm. Além disso, o $YVO_4 [Er^{3+}; Yb^{3+}]$ possui estabilidade química e não é tóxico (CHENG, et al., 2014). Quando comparado ao $NaYF_4$, uma solução de nanopartículas de YVO_4 dispersas em meio aquoso mostrou muito melhor desempenho no efeito UC, do que nanocristais do fluoreto (MIALON, et al., 2010).

2.8 ASSOCIAÇÃO DA PANI COM YVO_4 DOPADO COM LANTANÍDEOS

A proposta de unir as propriedades elétricas da PANi com as propriedades óticas do ortovanadato de ítrio (YVO_4) em um único material ainda não foi muito explorada. Há trabalhos que relatam a possibilidade de associação desses

elementos com o objetivo de degradar corantes orgânicos em meios aquosos por atividade fotocatalizadora (BAJAJ, et al., 2013). Tal atividade se dá pela ativação do elétron no orbital 3d do Vanádio quando submetido à luz visível (MOHAMED, et al., 2012). Para Bajaj *et al*, por ser uma matriz condutora, a polianilina melhora ainda mais a eficiência fotocatalítica de um compósito a base de vanadato (BAJAJ, et al., 2013). Contudo, segundo Shiraishi *et al*, a atividade fotocatalítica do YVO_4 concorre com sua atividade fotoluminescente. Assim, quando a concentração da dopagem de terras raras aumenta, a atividade fotocatalizadora diminui (SHIRAISHI, et al., 2015).

Quanto a atividade fotoluminescente de emissão “*up conversion*” produzida por compósito a base de polímero e óxido, foi identificado na literatura um trabalho associando o polimetilmetacrilato (PMMA) com o óxido de ítrio (Y_2O_3) dopado com érbio trivalente (Er^{3+}), onde se confirmou que nano cristais incorporados numa matriz polimérica tendem a preservar suas propriedades óticas (ANDERS, et al., 2012).

Quanto ao uso da PANi para obtenção do efeito UC não foram localizados trabalhos com tal proposta. Todavia a polianilina é empregada em pesquisas sobre fotoluminescência (“*down conversion*”) onde está associada com fluoretos na composição de materiais multifuncionais (YIN, et al., 2015) e como material foto condutor sob a incidência de luz UV (GRIESSER, et al., 2012).

Por tudo já exposto até aqui, concluímos que um trabalho voltado para elaboração de um compósito contendo PANi e YVO_4 parece interessante, promissor e de enorme potencial inovador no desenvolvimento de novos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho resultou no desenvolvimento de dois materiais distintos. O primeiro constituído de nanofibras de polianilina e ortovanadato de ítrio co-dopado com érbio e ytérbio, processados com PVA. O segundo, formado por fibras de poliestireno recobertas com polianilina oxidada pelo $YVO_4(Ln)$. A escolha do poliestireno se deu pelo fato de planejarmos um material que não fosse hidrossolúvel e apresentasse fases bem definidas em sua camada externa, já que o PVA era solúvel em água e revestia a PANi e o ortovanadato.

3.1 PREPARAÇÃO DAS NANOFIBRAS DE PANI- YVO_4 (ER 2%; YB 8%)-PVA

Todas as etapas de preparação que vão desde os reagentes utilizados até a caracterização do material obtido, são descritas a seguir.

3.1.1 Materiais

Para o preparo das NF_PYP utilizamos os reagentes ácido clorídrico (HCl – Dinâmica, Brasil), dodecil sulfato de sódio (SDS – $C_{12}H_{25}NaO_4S$ – Sigma Aldrich, EUA), persulfato de amônio (APS – $(NH_4)_2S_2O_8$ – Sigma Aldrich, EUA), álcool polivinílico (PVA – $(C_2H_4O)_n$ – Sigma Aldrich, EUA), ortovanadato de ítrio co-dopado com érbio e itérbio (YVO_4 [Er 2%; Yb 8%], sintetizado em laboratório) e o monômero anilina ($C_6H_5NH_2$ – Nuclear, Brasil) purificada por destilação à vácuo. Na tabela 3 são listadas algumas propriedades desses reagentes.

Tabela 4: Propriedade dos reagentes utilizados na síntese das NF_PYP

Reagente	Peso (g/mol)	Molecular	Densidade (g/cm ³)	Pureza (%)
Anilina	93,1		1,0217	99
SDS	288,4		1,01	99
APS	228,2		1,98	98
HCl	36,5		1,49	37
PVA	44,05		1,19	98
YVO_4	203,8		4,22	*Ni

*Ni – Não informado

Fonte: O Autor

3.1.2 Pré testes de produção

Até chegar no processo de síntese considerado ideal, realizamos alguns testes para síntese da PANi e produção das fibras, adotando inicialmente dois métodos para obtenção da solução polimérica, como descrito na Tabela 5.

Tabela 5: Quantidade de reagentes utilizados nos métodos de teste para obtenção da solução polimérica

Reagente	Método I	Método II
	Quant. (mmol)	Quant. (mmol)
SDS	1,39	2,29
APS	1,75	0,092
HCl	408	1020
Anilina	2,19	0,46
PVA	7% (p/v)	10% (p/v)

Fonte: O Autor

Para as amostras obtidas através do método II produzimos fibras fazendo variar a taxa de infusão e a distância entre a agulha e a placa coletora, como descrito na tabela 6.

Tabela 6: Amostras obtidas através do método II de síntese

Amostra	Distância (cm)	Taxa de infusão (mL/h)
1	12	0,3
2	18	0,3
3	8	0,1

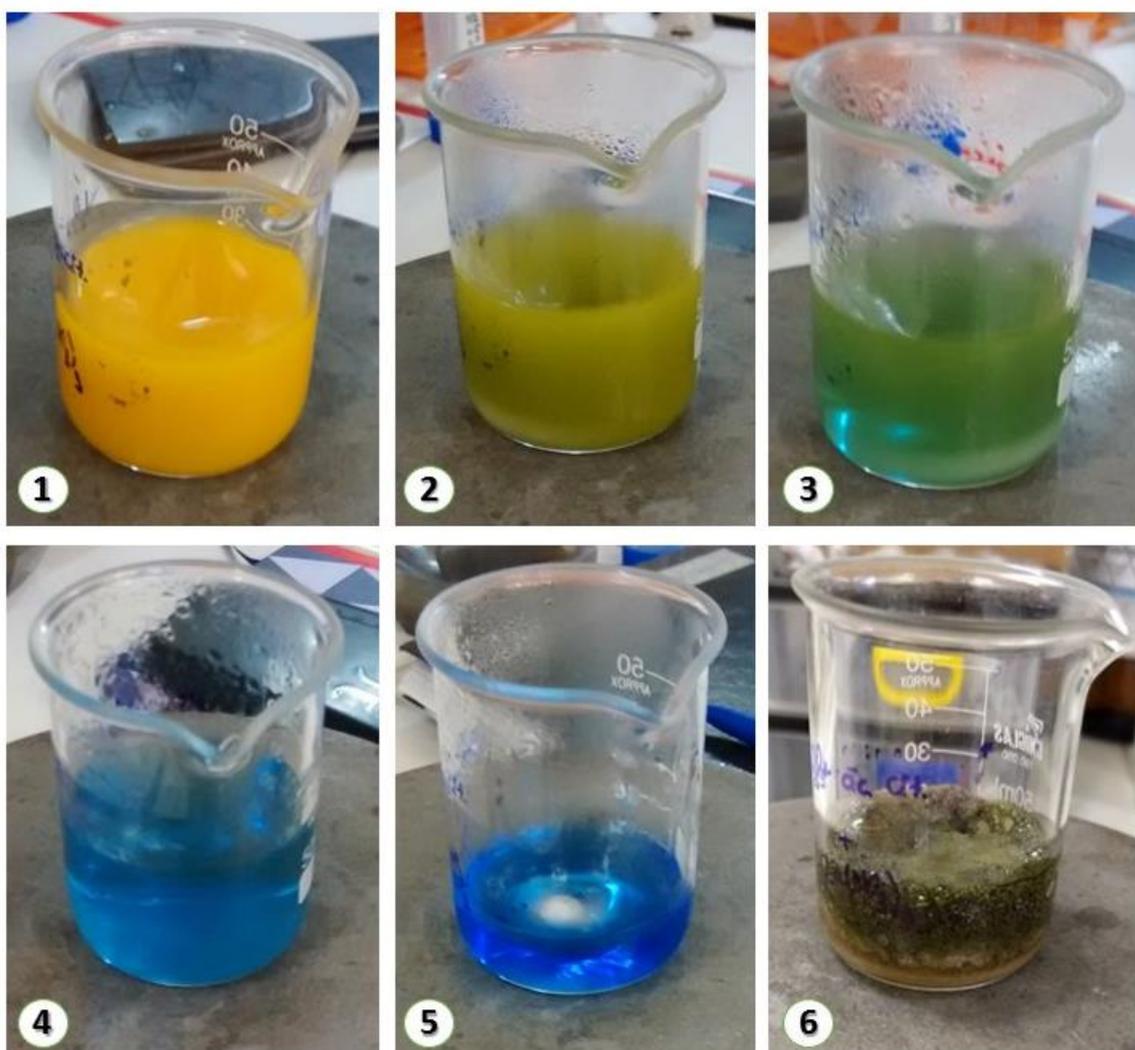
Fonte: O Autor

3.1.3 Síntese do YVO₄ (Ln)

Obtivemos o YVO₄ [Er 2%; Yb 8%] através da técnica descrita por Kolesnikov *et al.* fazendo a dopagem com Er³⁺ e Yb³⁺ (KOLESNIKOV, *et al.*, 2016). Primeiro preparamos 3mL da solução estoque de Ln(NO₃)₃ obtida pela adição de 2,7 mmol de Y(NO₃)₃ + 0,24 mmol de Yb(NO₃)₃ + Er(NO₃)₃ em 3mL de água deionizada ultra purificada. Em seguida, para obter a REAÇÃO 1, misturamos a solução estoque de Ln(NO₃)₃ a 3 mmol de ácido cítrico (C₆H₈O₇) solubilizado em 3mL de água ultra purificada. Em um béquer a parte contendo 10mL de água ultra pura sob agitação, adicionamos 0,5 mmol de V₂O₅ seguido de 2,5 mmol de ácido cítrico (C₆H₈O₇)

solubilizado em 10mL de água ultra pura, para obter a REAÇÃO 2. Ao béquer da reação 2 adicionamos o conteúdo da reação 1, mantendo sob agitação e aquecimento de 100°C, adicionando em seguida 77 μ L de etileno glicol. A reação de poli condensação inicia, resultando em um polímero citrato na forma de gel (Figura 11).

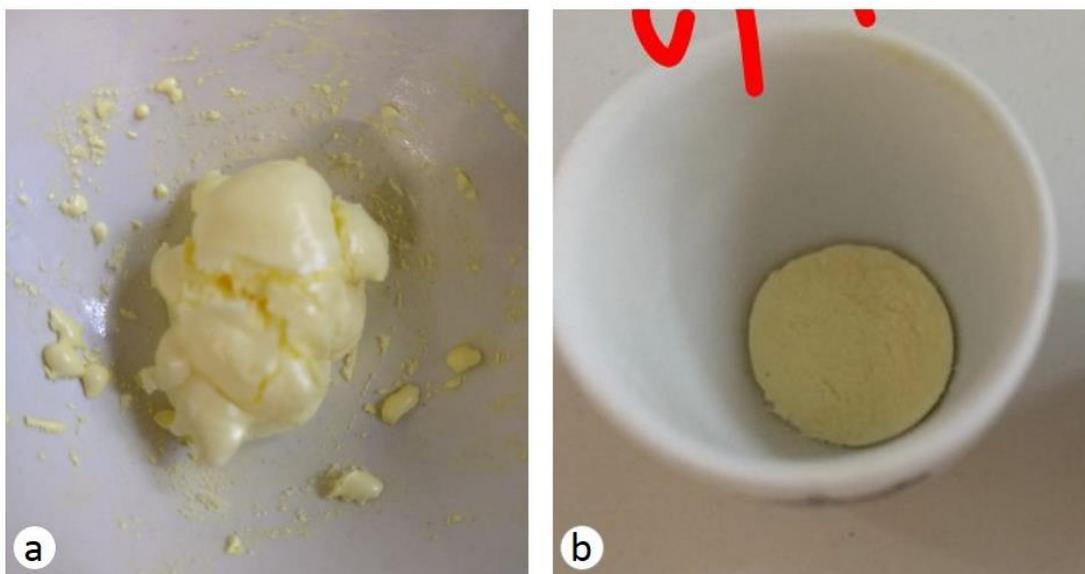
Figura 11: Imagens em sequência da reação de poli condensação



Fonte: O Autor

Levamos o gel para calcinar a 600°C por 1h a fim de remover os componentes orgânicos. Finalmente, maceramos o pó amorfo obtido, com adição de cloreto de potássio (KCl) na relação de peso 1:1, e depois calcinamos pela segunda vez a 950°C por 12h (figura 12).

Figura 12: Imagem do pó obtido após a primeira calcinação (a). Após adição de KCl e segunda calcinação (b).



Fonte: O Autor

3.1.4 Síntese da PANi

Sintetizamos a polianilina através do método de polimerização por oxidação química no sistema micelar (KURAMOTO; GENIÈS, 1995). Para obtenção do compósito, empregamos a técnica de polimerização *in situ* (SEN, et al., 2016). No diagrama apresentado na figura 13 (blocos azuis) descrevemos as etapas do processo para obtenção da PANi. Nesta fase adotamos os reagentes descritos na tabela 7.

Tabela 7: Descrição dos reagentes e suas quantidades para síntese da polianilina

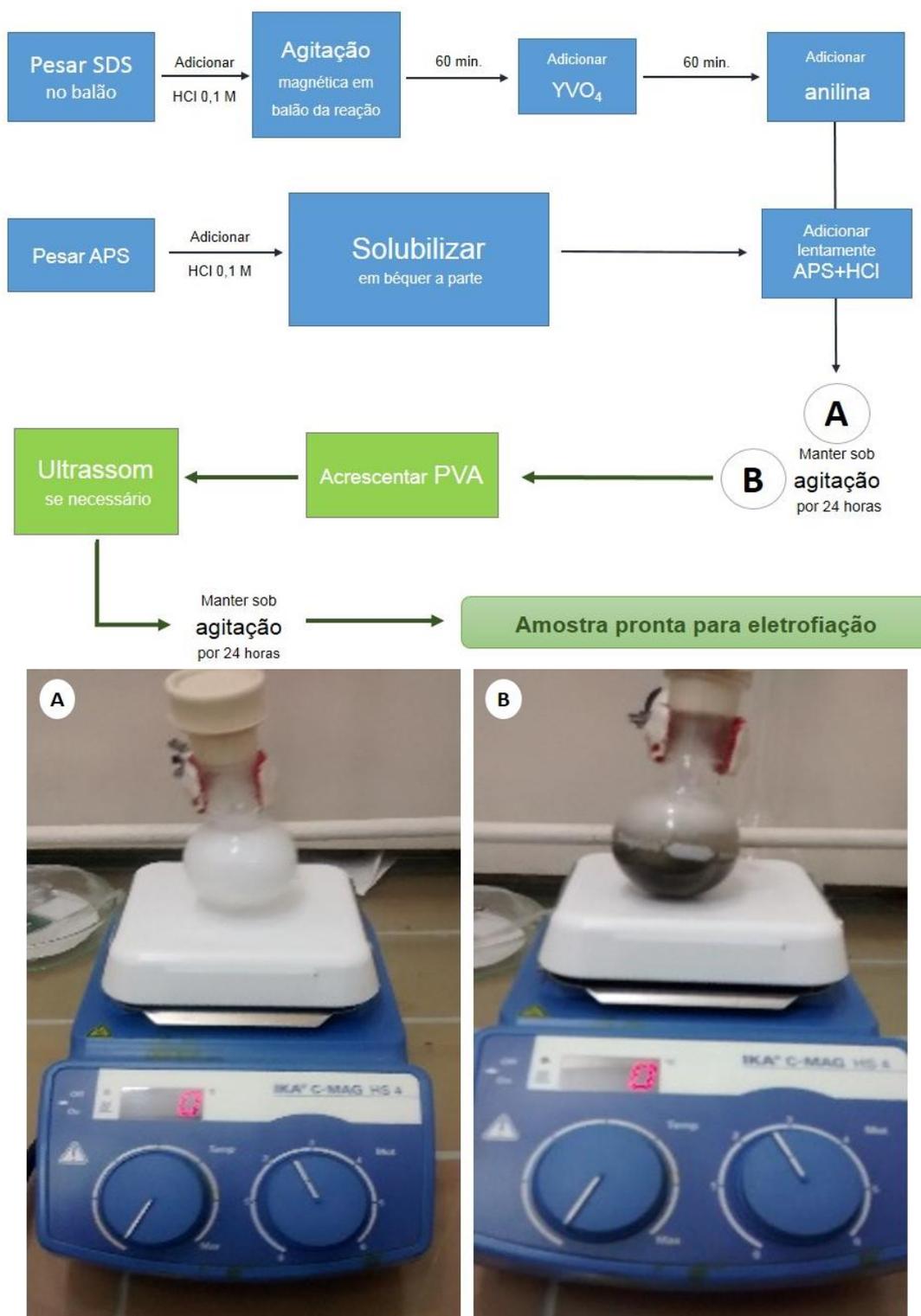
Reagente	Quant. (mmol)
SDS	2,29
APS	0,092
HCl	1020
Anilina	0,46

Fonte: O Autor

Inicialmente, em um balão de 50 mL com fundo redondo, colocamos 2,29 mmol de SDS e em seguida adicionamos 23 mL de HCl 0,1 M. Os componentes foram agitados por 60 min. para formação das micelas. Após este tempo

adicionamos o YVO_4 [Er 2%; Yb 8%], obtido pela técnica de combustão (BARROS, et al., 2006), na proporção de 1% (p/v) da solução e mantivemos sob agitação por mais 60 min. Em seguida adicionamos $4,6 \times 10^{-1}$ mmol de anilina ao balão da reação e mantivemos sob agitação por mais 60 min. Finalmente adicionamos lentamente $9,2 \times 10^{-2}$ mmol de APS dissolvido em 2mL de HCl 0,1 M.

Figura 13: Parte superior: diagrama esquematizando síntese do compósito PAni-YVO₄(Er2%,Yb8%)-PVA. Parte inferior: imagem da solução (A) antes e (B) depois da primeira agitação por 24 horas.



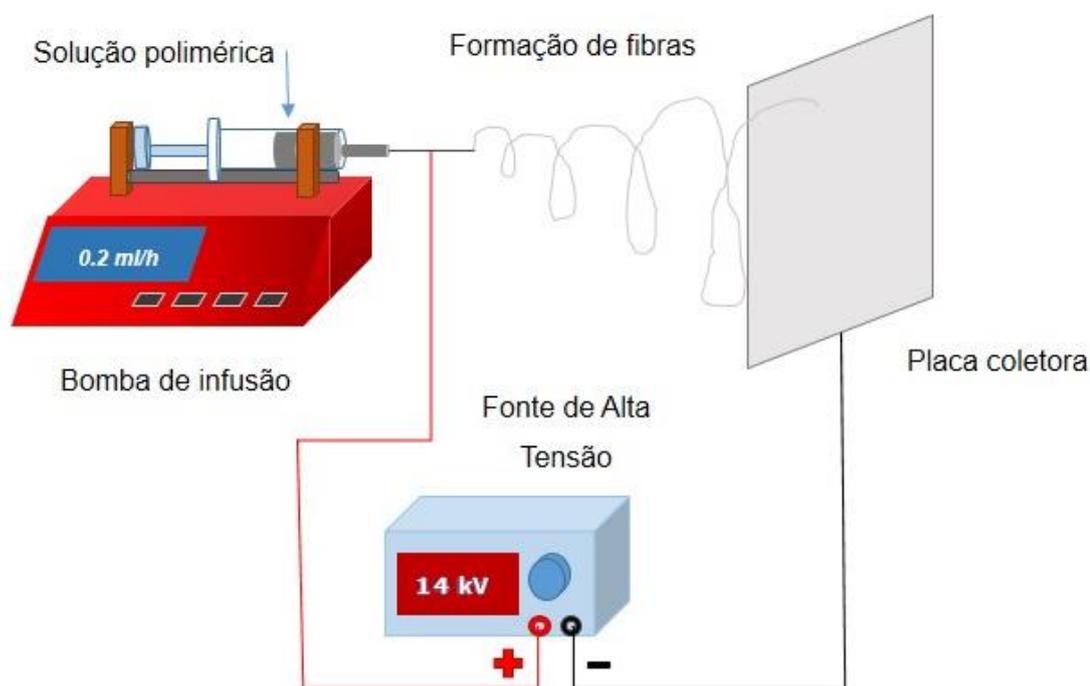
Fonte: O Autor

No início da reação a solução apresentou-se com aspecto transparente, no entanto, após 24 horas adquiriu uma coloração esverdeada bem escura (característica da forma Sal esmeraldina). Para fins de caracterização, realizamos uma síntese sem adição do ortovanadato de ítrio.

3.1.5 Síntese das NF_PYP

Após síntese da PAni, adicionamos à solução o PVA na proporção de 6% (p/v) (ZHANG, et al., 2005). Em seguida mantivemos a reação por 24 horas sob agitação magnética (blocos verdes da figura 13). Após este tempo, retiramos uma alíquota da solução para caracterização e submetemos a amostra à técnica de eletrospinação para preparação das nanofibras (ZHANG, et al., 2005). Para realização da técnica utilizamos, uma seringa de 3 mL com agulha de 25 x 0,7 mm com extremidade reta, uma bomba de infusão (New era pump systems, Inc. NY, USA) e uma fonte de alta tensão contínua (0 a 24 KV) de fabricação manual. Colocamos na seringa 1 mL da solução PAni-YVO₄[Er 2%; Yb 8%]-PVA e a instalamos na bomba de infusão calibrada numa taxa de 0,2 mL/h. As nanofibras foram produzidas através de uma DDP de 14,0 KV numa distância de 12 cm entre a agulha e a placa metálica coletora (figura 14). A produção ocorreu a 18°C de temperatura e umidade relativa do ar em 55%.

Figura 14: Esquema do aparato utilizado para eletrofição



Fonte: O Autor

3.1.6 Caracterização

Os equipamentos utilizados para caracterização das NF_PYP estão descritos na tabela 8.

Tabela 8: Equipamentos utilizados para caracterização das NF_PYP

Medida	Fabricante - Equipamento
Microscopia Eletrônica de Varredura	TESCAN - Mira 3
Absorção no UV-Vis	SHIMADZU - UV-2600
Absorção no Infravermelho	PERKIN ELMER – Spectrum 100 SHIMADZU – IRTracer-100
Espectroscopia de impedância	SOLARTRON – SI 1260
Fotoluminescência	HORIBA SCIENTIFIC – FL-1057 DMC equipment - LASER TOOL
Imagem termográfica	FLIR – T450sc

Fonte: O Autor

Para obtenção das imagens de MEV recortamos as amostras de fibra sobre o papel alumínio em formato retangular e depositamos em suporte de alumínio, presas por fita de carbono dupla face. Em seguida metalizamos as amostras em atmosfera

de ouro utilizando um Sputter Coater marca/modelo Bal Tec (SCD-050 Liechtenstein). As condições de análise obtidas em câmara evacuada foram, uma distância de trabalho que variou entre 1,73 e 14,5 mm e uma tensão entre 10 e 20 KV. Para auxílio na análise das imagens e medida do diâmetro médio das fibras utilizamos o software ImageJ (National Institutes of Health, USA).

Obtivemos os espectros de absorção na região ultravioleta visível (UV-Vis) das amostras com passo de 2,0 nm e faixa de varredura de 200 a 1000 nm. Realizamos as medidas utilizando cubetas de quartzo com um caminho ótico de 10 mm. Para o preparo das amostras diluímos um volume de 100 μ L da solução coloidal em 2 mL de água deionizada que utilizamos como referência.

Para espectroscopia de Infravermelho (FTIR) foi necessário obter PAni em pó. Assim, diluímos a solução coloidal em abundante quantidade de Metanol (10:1) a fim de que as micelas fossem quebradas e o nanocompósito precipitasse (KIM, et al., 2000). Em seguida, dispersamos o precipitado decantado novamente com Metanol e centrifugamos (4000 rpm por 5 min.). Após centrifugação levamos o precipitado à dissecadora por 24 horas. Para efetuar a medida, separamos as amostras, cada uma, maceramos com KBr e prensamos em pastilhas (2 Ton.).

Obtivemos os espectros de impedância através da aplicação de uma voltagem alternada de 0,1 V numa faixa de frequência de 1Hz à 10 KHz em uma amostra de fibra depositada sobre uma lâmina de vidro com terminais conectados com uso de tinta de prata. Instalamos terminais do tipo BNC na tampa de vedação de um recipiente de vidro. Em cada terminal soldamos fios com garras do tipo “jacaré” na extremidade. Utilizamos as garras para prender a lâmina de vidro nos contatos da tinta de prata. Realizamos a conexão com o analisador de impedância através dos conectores BNC (figura 15). As medidas foram efetuadas com e sem a presença de HCl no interior do recipiente.

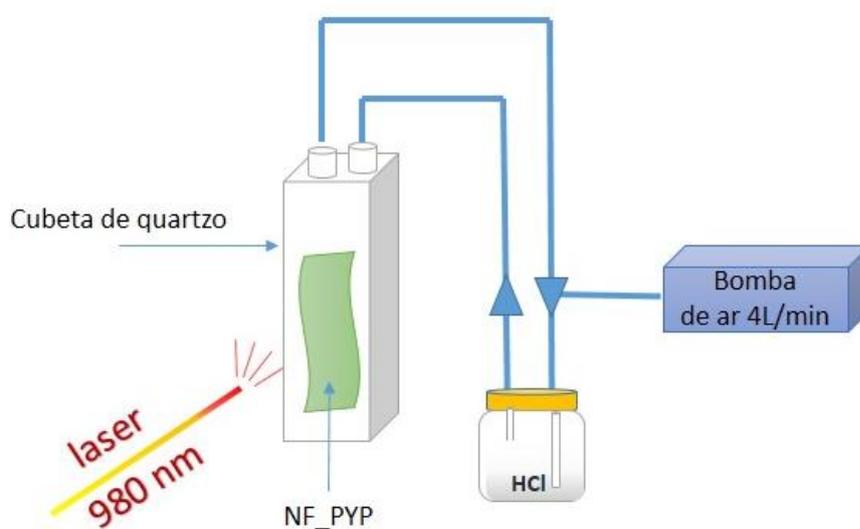
Figura 15: Esquema ilustrativo de montagem do aparato para medida de impedância



Fonte: O Autor

Obtivemos os espectros de fotoluminescência excitando a amostra de NF_PYP com radiação de comprimento de onda $\lambda=980$ nm, cuja potência variou de 500 a 3000 mW. O espectro analisado compreende a faixa de 510 nm à 570 nm, com incrementos de 0,2 nm. O tempo de integração do sinal foi de 0,5 s. O fluorímetro foi calibrado com fenda de entrada e saída do sinal no tamanho de 1 nm. Medimos a fluorescência do material com e sem a presença de vapor de HCl 0,1M em fluxo contínuo de 4 L/min. O aparato utilizado para as medidas está ilustrado na figura 16.

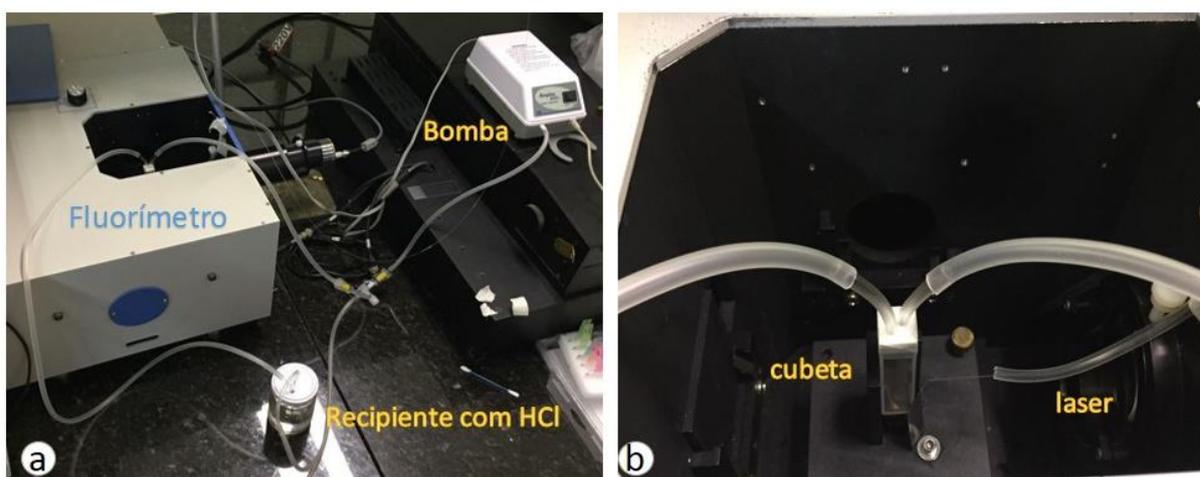
Figura 16: Ilustração do aparato para medida de fluorescência na presença de vapor



Fonte: O Autor

Colocamos uma amostra da NF_PYP no interior de uma cubeta de quartzo com entrada e saída de ar canalizado por dutos interligados a uma bomba de ar e recipiente contendo HCl. O fluxo de ar foi direcionado através de válvulas. Instalamos a cubeta no fluorímetro e efetuamos as medidas de fluorescência. Na figura 17 temos a imagem real da montagem para realização das medidas.

Figura 17: Imagem da medida de fluorescência da NF_PYP na presença de vapor de HCl. (a) Visão panorâmica. (b) Interior do fluorímetro.



Fonte: O Autor

Colhemos imagens termográficas durante a radiação, utilizando câmera térmica com resolução de imagem 320x240 pixels, e espectro para infravermelho de 7,5 a 13 μm , em intervalos de 15 segundos. Além da NF_PYP, produzimos pela mesma técnica de eletrofiação, fibras contendo apenas polianilina com PVA (NF_PP), apenas $\text{YVO}_4[\text{Er}2\%;\text{Yb}8\%]$ com PVA (NF_HPY) e apenas PVA (NF_HP). As fibras foram submetidas ao laser de 980 nm com potência de 2500 mW, posicionado a 10 mm da amostra, num ambiente com 60% de umidade relativa e temperatura de 25°C (figura 18).

Figura 18: Imagem do monitoramento térmico do material quando exposto ao laser de 980 nm



Fonte: O Autor

3.2 PREPARAÇÃO DA MEMBRANA DE POLIESTIRENO RECOBERTAS COM PANI OXIDADA POR $YVO_4(LN)$

Todas as etapas de preparação que vão desde os reagentes utilizados até a caracterização do material obtido, são descritas a seguir.

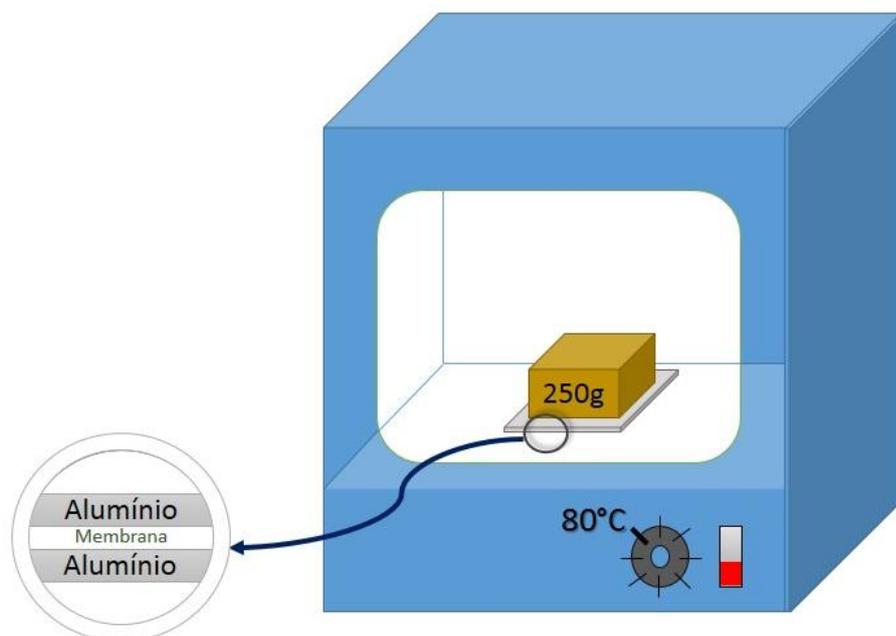
3.2.1 Materiais

Utilizamos os reagentes: poliestireno (MW~280.000 by GPC, Sigma Aldrich, USA), N, N-dimetilformamida (DMF – Dinâmica, Brasil), ácido clorídrico (HCl – Dinâmica, Brasil), ortho vanadato de ítrio co-dopado com érbio e itérbio (YVO_4 [Er 2%; Yb 8%], sintetizado em laboratório) e o monômero anilina ($C_6H_5NH_2$ – Nuclear, Brasil) purificada por destilação à vácuo.

3.2.2 Preparação da membrana de Poliestireno (NW_PS)

Solubilizamos PS em DMF na concentração de 20% (p/v). Em seguida inserimos 2 mL da solução numa seringa de 3 mL com agulha 18G de extremidade reta, e submetemos à técnica de eletrofiação para preparação da membrana (ZHANG, et al., 2005). Para realização da técnica, utilizamos uma bomba de infusão e uma fonte de alta tensão contínua. Ajustamos a bomba de infusão numa taxa de 0,5 mL/h. Produzimos a membrana através de uma DDP de 17,0 KV numa distância de 15 cm entre a agulha e a placa metálica coletora aquecida por luz infravermelha. O aquecimento da placa foi uma medida encontrada para secagem rápida da membrana em formação, evitando aglomerados de fibras. As condições foram 17°C de temperatura e umidade relativa do ar em 50%. Após formação de uma membrana sobre uma folha de alumínio localizada na placa coletora, deixamos secar por 8 h em temperatura ambiente. Posteriormente colocamos a membrana de PS entre duas folhas de alumínio formando um sanduíche e mantivemos em estufa à 80°C por 24 h, comprimida por um corpo de massa 250 g. Empregamos este tratamento térmico para facilitar a descamação da membrana na folha de alumínio (ver figura 19). Em seguida, cortamos a membrana em discos com diâmetro de 22 mm e a destacamos das folhas de alumínio. Submetemos os discos a um tratamento com plasma de ar durante 3 minutos utilizando o PDC-002 plasma cleaner (Harrick, U.S.A.) (ALCARAZ-ESPINOZA, et al., 2015).

Figura 19: Ilustração do tratamento térmico empregado à membrana de PS

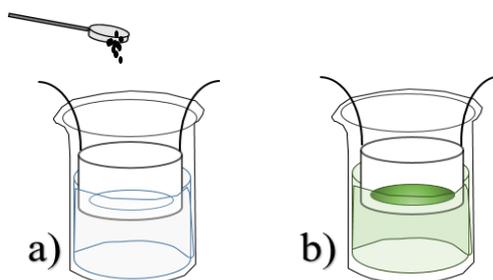


Fonte: O Autor

3.2.3 Síntese da NW_[PS]PAni_Y*

Em um béquer de 50 mL, colocamos 15 mL de uma solução de HCl a 1 M sob agitação magnética. Colocamos um disco da membrana de PS imerso na solução e fixado através de um dispositivo. Adicionamos 0,32 mmol de anilina. Após 15 minutos seguidos pela adição de 29,2 mg do YVO_4 [Er 2%; Yb 8%] solubilizado em 5 mL de HCl 1M com auxílio de vórtex. Mantivemos sob agitação por 24 horas enquanto ocorria a polimerização e o recobrimento do PS (figura 20).

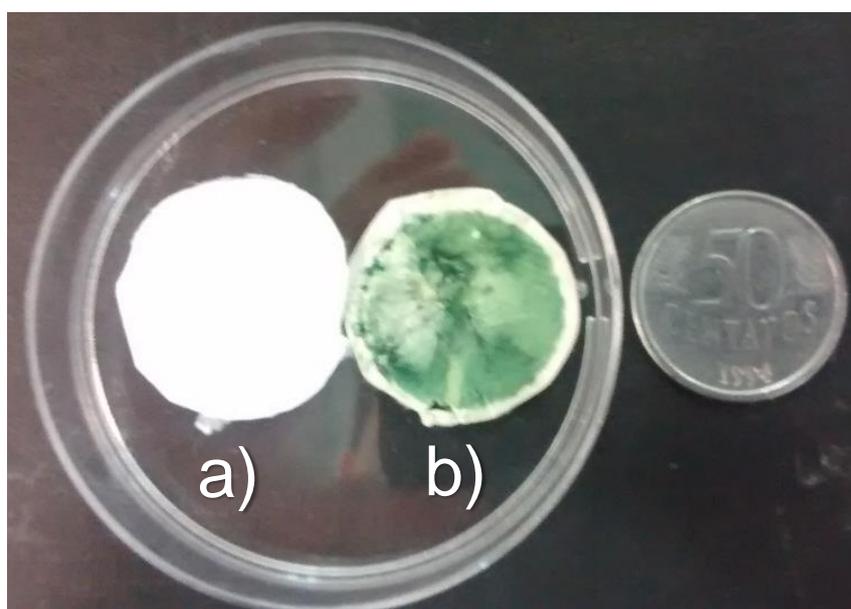
Figura 20: Esquema ilustrativo do aparato para recobrimento do PS. a) antes b) depois da polimerização



Fonte: O Autor

Após a polimerização da anilina retiramos a membrana de PS recoberta com PANi e YVO_4 [Er 2%; Yb 8%] que passamos a denominar NW_[PS]PANi_Y*, lavamos com água deionizada seguida de metanol e levamos ao dessecador por 24 horas (figura 21).

Figura 21: Imagem de uma membrana real antes (a) e depois do recobrimento (b)



Fonte: O Autor

Para fim de caracterização, sintetizamos a PAni com YVO_4 [Er 2%; Yb 8%] em outro béquer sem a fibra de PS. O pó obtido foi lavado com água deionizada, metanol, e em seguida posto para secar em temperatura ambiente. Denominamos essa amostra como PAni_ YVO_4 (Ln).

3.2.4 Caracterização

Estudamos a morfologia das estruturas com o auxílio das imagens de MEV obtidas no TESCAN-Mira 3 (Czech Republic). Determinamos o padrão de difração do cristal pela medida de DRX através do difratômetro Rigaku SmartLab. A amostra foi medida na faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ usando radiação Cu-K α (1,5405Å) no modo passo, com uma largura de passo de 0,02 deg e tempo de varredura do passo de 1,0s. Registramos o espectro de absorção na região do infravermelho (FTIR) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} (Modelo Spectrum 400, Perkin Elmer – USA).

Analizamos o comportamento elétrico do material através de medidas da função corrente vs tensão elétrica contínua, utilizando o eletrômetro Source Meter Keithley model 2400. Depositamos a NW[PS]PAni_Y* sobre uma lâmina de vidro e fizemos dois terminais nas extremidades da fibra, distantes 1 cm, utilizando tinta de prata. A tensão elétrica aplicada, variou de 0 à 10 V em intervalos de 1V. Realizamos as medidas elétricas com a amostra imediatamente exposta ao vapor estático de amônia (M1), após 2 minutos de exposição (M2), imediatamente após retirado vapor (M3) e após 2 minutos da retirada do gás (M4). Realizamos 2 ciclos de medidas em sequência sem purgar o sistema, tomando como valor de referência da resistência elétrica R_0 , aquele medido antes da primeira exposição ao vapor. Aplicamos uma interpolação linear aos resultados de cada medida com o objetivo de obter uma reta cuja inclinação correspondesse à resistência elétrica do material.

Estudamos a luminescência nas amostras de NW_[PS]PAni_Y* através das medidas de fluorescência com o fluorímetro Horiba Scientific – FL-1057 (Scotland). Submetemos uma amostra à radiação de comprimento de onda $\lambda_{exc}=980$ nm para avaliar a emissão UC na presença de amônia, adotando a mesma metodologia empregada com a NF_PYP (figuras 14 e 15). Inicialmente medimos a luminescência da amostra em ambiente livre de qualquer vapor. Em seguida medimos a luminescência sob fluxo contínuo de vapor de amônia, imediatamente (NH_3), após 1

minuto (+ 1 min.), 2 minutos de exposição (+ 2 min.), e finalmente após retirada imediata do gás (retirado) mantendo-se um fluxo de ar puro. Realizamos uma sequência de 2 ciclos de medida sem purga entre os ciclos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

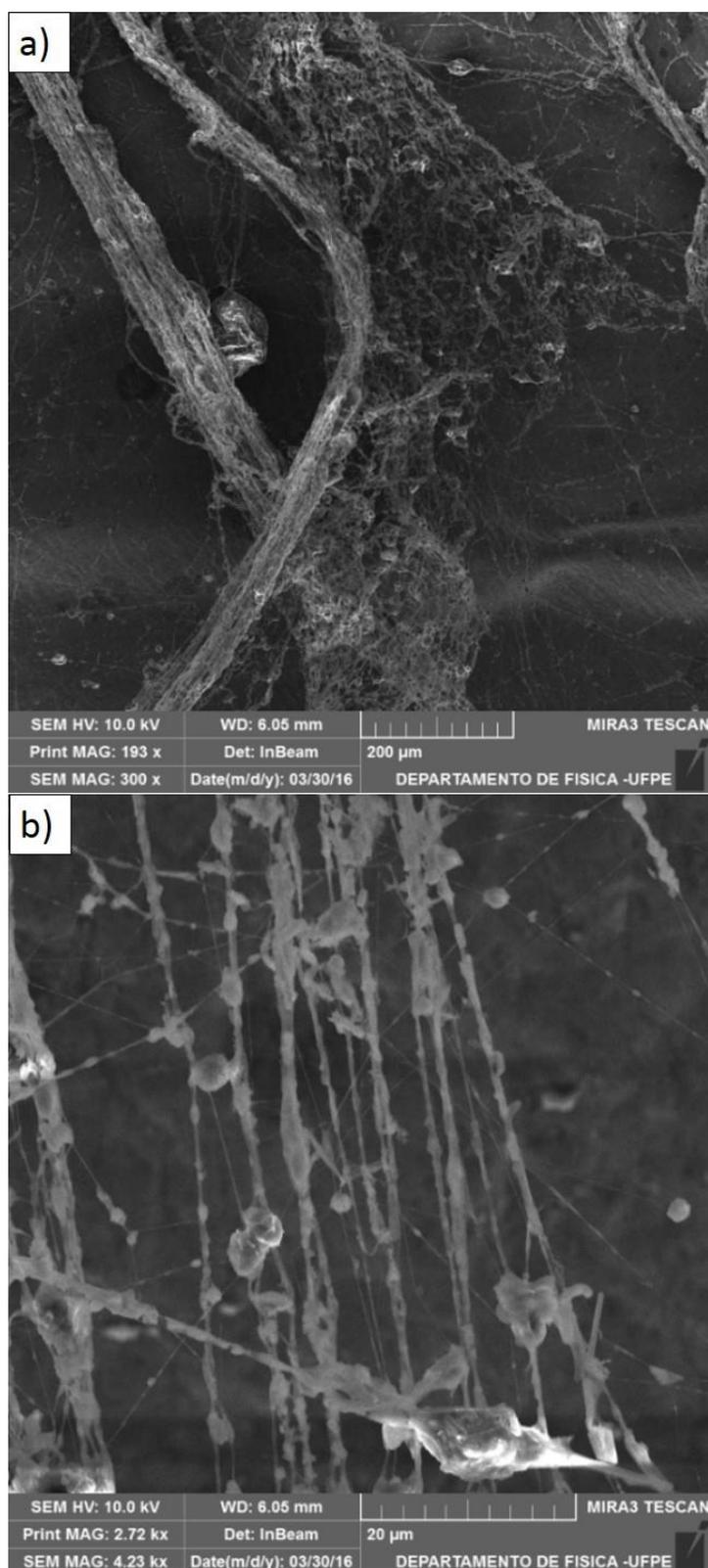
Uma vez caracterizados, passamos à etapa de análise dos resultados de cada material bem como a discussão sobre suas aplicações como sensor de gás.

4.1 PRÉ TESTES

Como já mencionado anteriormente, empregamos uma série de testes para obtenção das melhores condições para produção das fibras. O método I adotada para síntese resultou na produção das fibras apresentadas na figura 22.

Figura 22: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras produzidas no método I.

(a) 300X, (b) 4000X



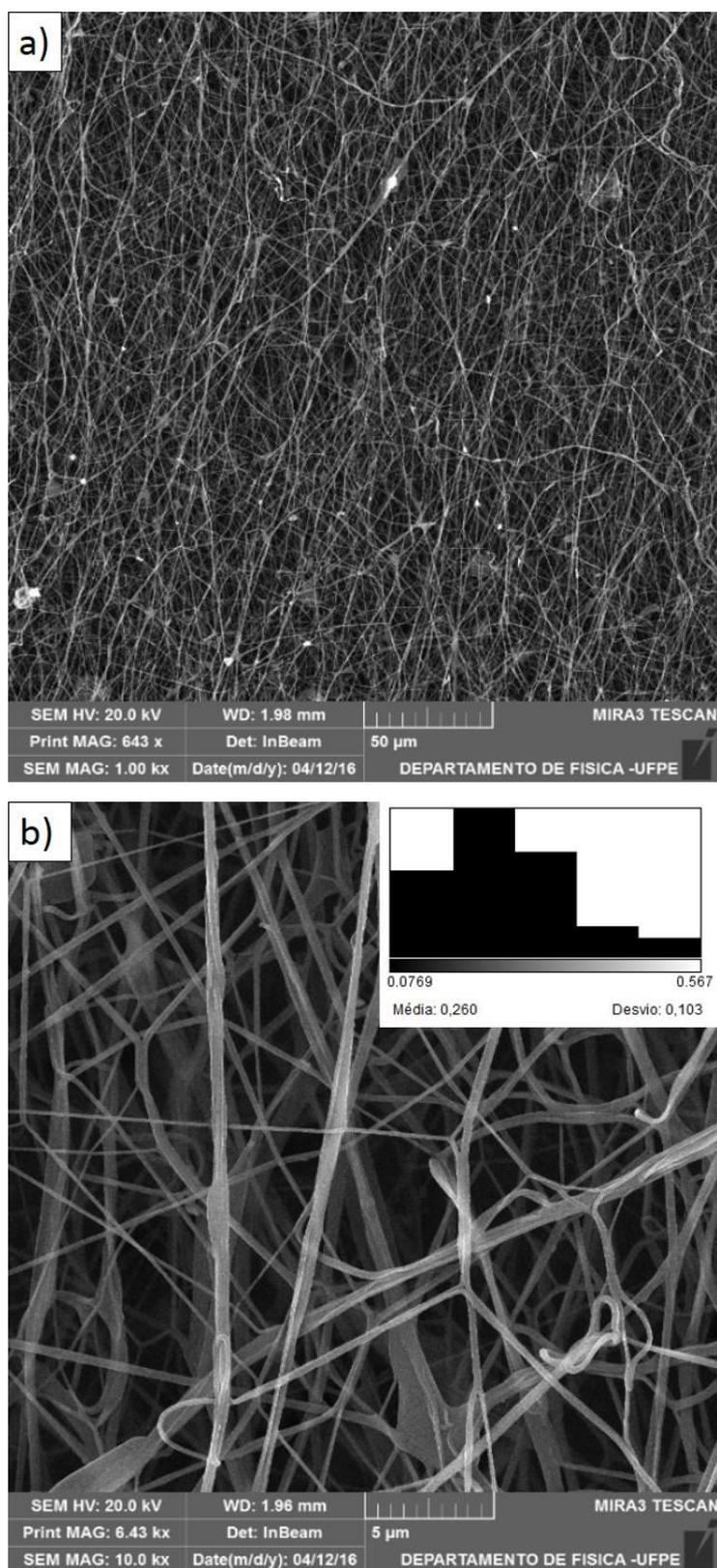
Fonte: O Autor

Nas imagens da figura anterior podemos notar a formação de contas ao longo das fibras espalhadas por toda a amostra. Isto pode estar relacionado a partículas não transformadas durante o processo de alongação e secagem, mas também pode indicar uma viscosidade da solução insuficiente para uma boa processabilidade da fibra (CHAUDHARI, S. et al., 2012). Na figura 22-a podemos constatar alguns ajuntamentos na formação das fibras o que, associado com o excesso de contas, justificou a necessidade de um novo método de síntese.

As imagens das fibras obtidas através do método II foram agrupadas por amostra (ver tabela 5). Na figura 23 temos as fibras da amostra 1.

Notamos uma melhor distribuição das fibras na amostra observada, quando comparada ao método I, como também uma diminuição significativa na formação de contas, o que pode estar associado ao aumento da concentração de PVA no método II (ZHANG, 2005), responsável por garantir a processabilidade da fibra. Na figura 23-b observamos fibras com diâmetro médio de 260 ± 103 nm.

Figura 23: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das fibras produzidas através do método II, amostra 1. (a) 1000X, (b) 10.000X com distribuição de diâmetros

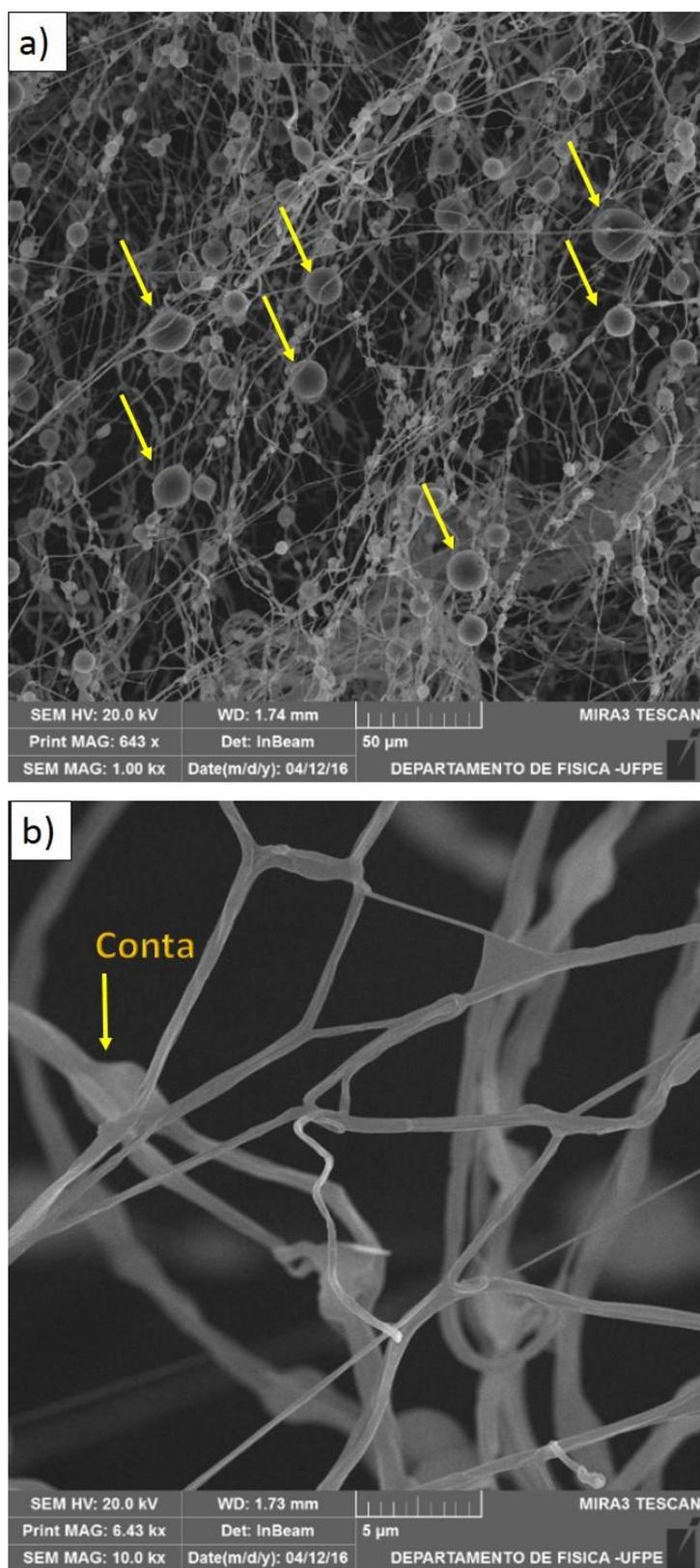


Fonte: O Autor

Nas imagens da amostra 2 notamos o aumento da formação de contas, o que pode estar associado com o aumento da distância entre a agulha e a placa coletora (figura 24). Tal fenômeno pode ser explicado pela diminuição da força elétrica empregada pelo campo, exigindo um acúmulo de carga maior para que possa ocorrer a descarga entre a agulha e a placa coletora (TAYLOR, 1969).

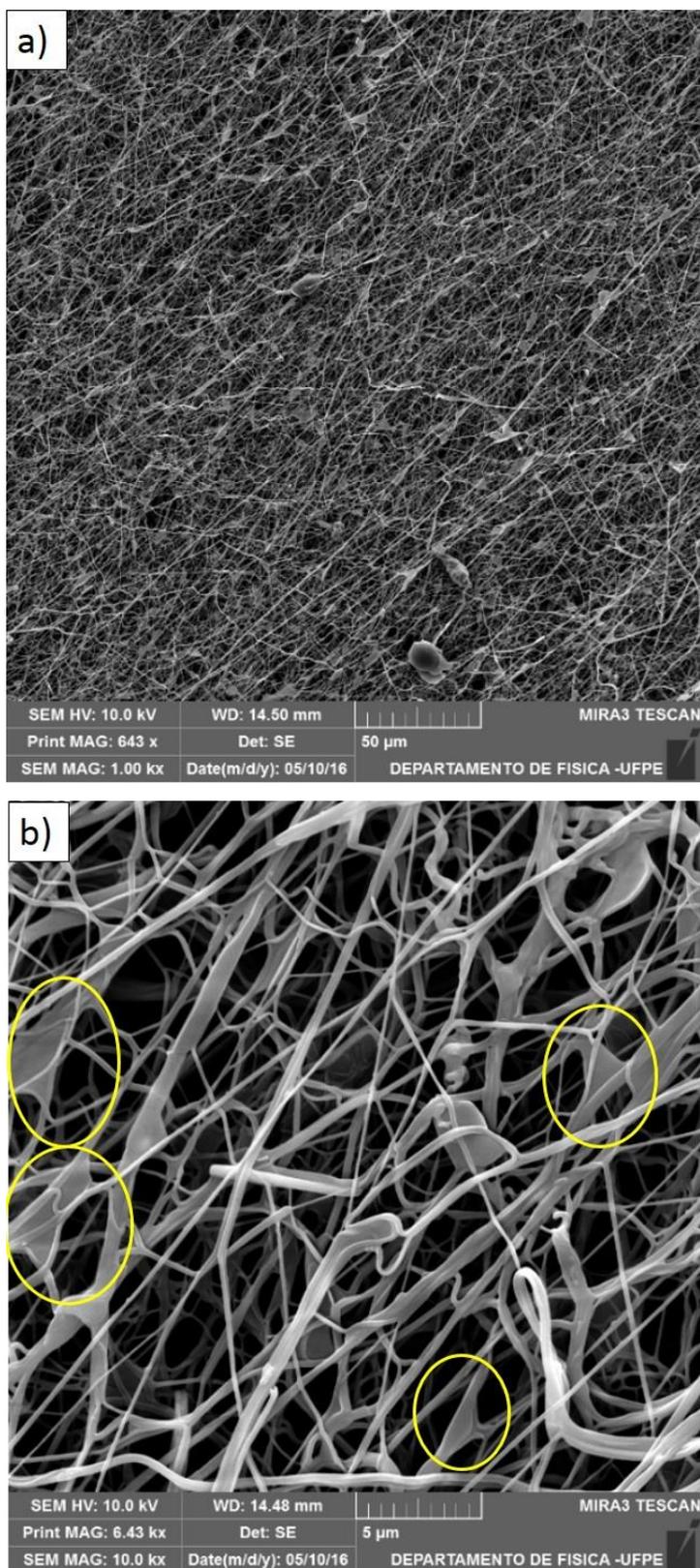
Na figura 25 temos as imagens da amostra 3. Com a diminuição da distância entre agulha e placa coletora, e da taxa de infusão da solução, não percebemos a ocorrência de contas, contudo as fibras pareceram em alguns lugares juntarem-se uma a outra formando uma fita. O ajuste da distância e da taxa de infusão é determinante para formação de fibras homogêneas. Neste sentido é necessário avaliar o tempo para que o solvente seja evaporado antes que a fiação ocorra (WANG, 2004; ZHANG, et al., 2005; YUAN, et al., 2004). Fatores ambientais tais como a umidade do ar podem interferir na secagem das fibras (JACOBS, 2009), o que foi controlado nas produções seguintes.

Figura 24: Imagens de microscopia eletrônica das produzidas através do método II, amostra 2, com indicação das contas. (a) 1000X, (b) 10.000X



Fonte: O Autor

Figura 25: Imagens de microscopia eletrônica das fibras produzidas através do método II, amostra 3 com destaque para formação de fitas. (a) 1000X, (b) 10.000X



Fonte: O Autor

4.2 ANÁLISE DA NF_PYP

A seguir apresentamos os resultados obtidos na caracterização da NF_PYP, a variação de suas propriedades elétricas e óticas quando exposta ao vapor de HCl, como também o comportamento térmico do material durante a emissão UC.

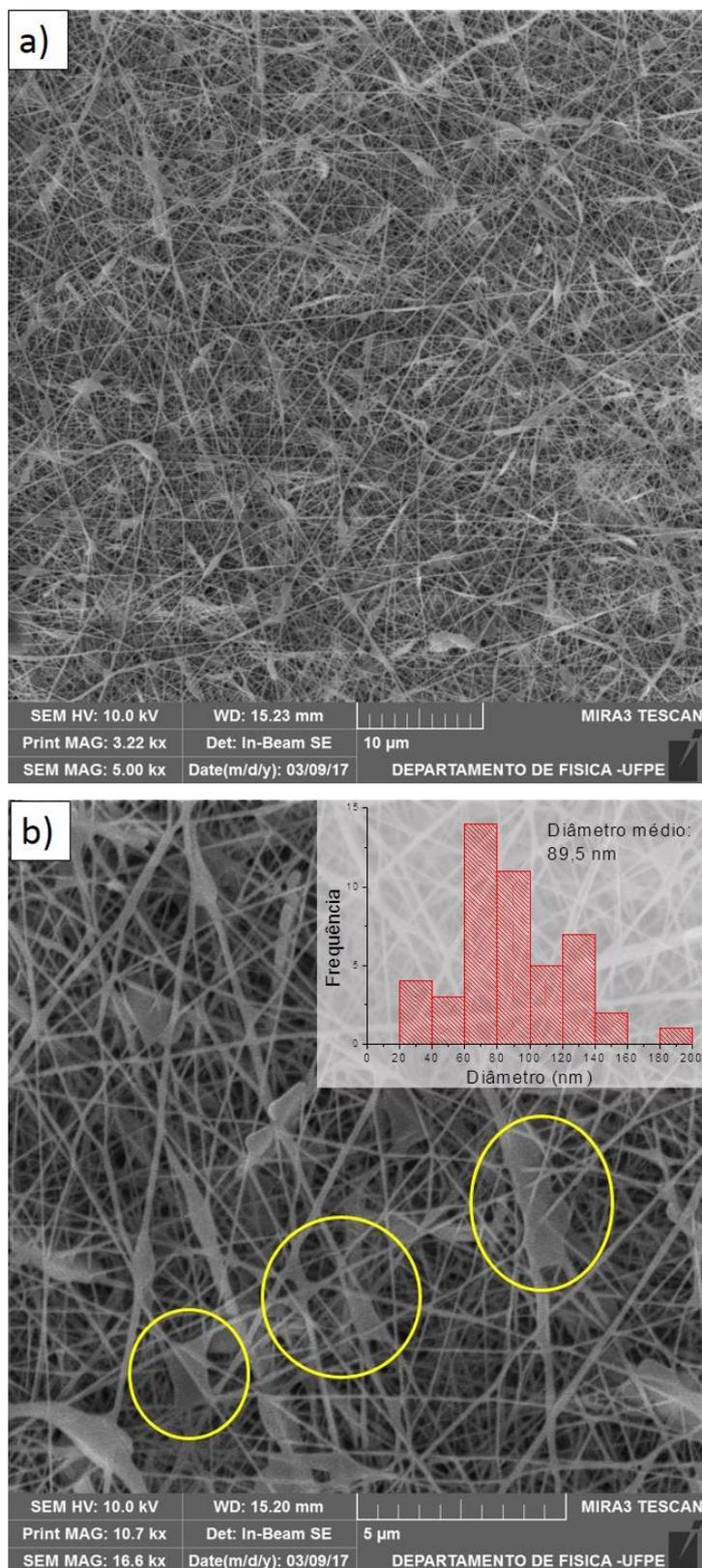
4.2.1 Morfologia

Observamos na figura 26 as fibras obtidas através da eletrospinação. É possível observar uma distribuição uniforme das fibras na superfície (figura 26-a). A formação de fitas (figura 26-b) se deve à baixa concentração de PVA no processo de síntese (ZHANG, et al., 2005). Mesmo assim o efeito pode ser minimizado com aplicação de pequenas taxas de fluxo (YUAN, et al., 2004).

A baixa concentração de PVA também reflete o diâmetro das fibras (ZHANG, et al., 2005), o que também pode ser conferido na figura 26-b onde observamos fibras com diâmetro médio de 89 ± 40 nm.

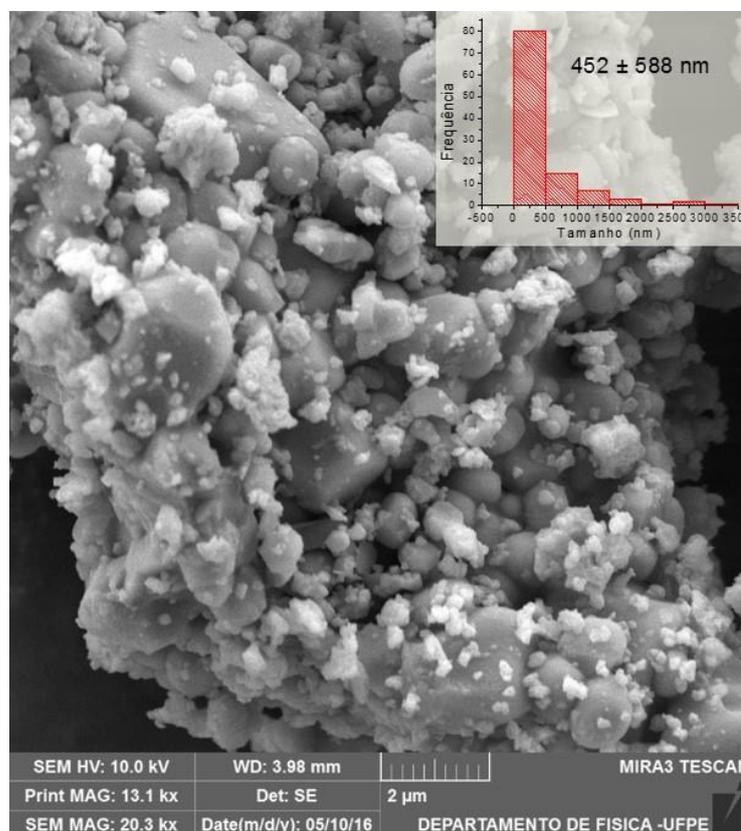
Utilizando o software imageJ, avaliamos o tamanho de partícula do YVO₄ [Er 2%; Yb 8%] usado na preparação do material. Observamos uma distribuição de tamanho bem irregular, com partículas variando de 28 nm até partículas com mais de 3 μ m de diâmetro (figura 27).

Figura 26: Imagem de microscopia eletrônica de varredura das NF_PYP. (a) 5000X, (b) 15.000X com distribuição de diâmetros e indicação de formação de fitas.



Fonte: O Autor

Figura 27: Imagem de microscopia eletrônica de varredura do tamanho de partícula do YVO4 [Er 2%; Yb 8%] com distribuição de tamanhos



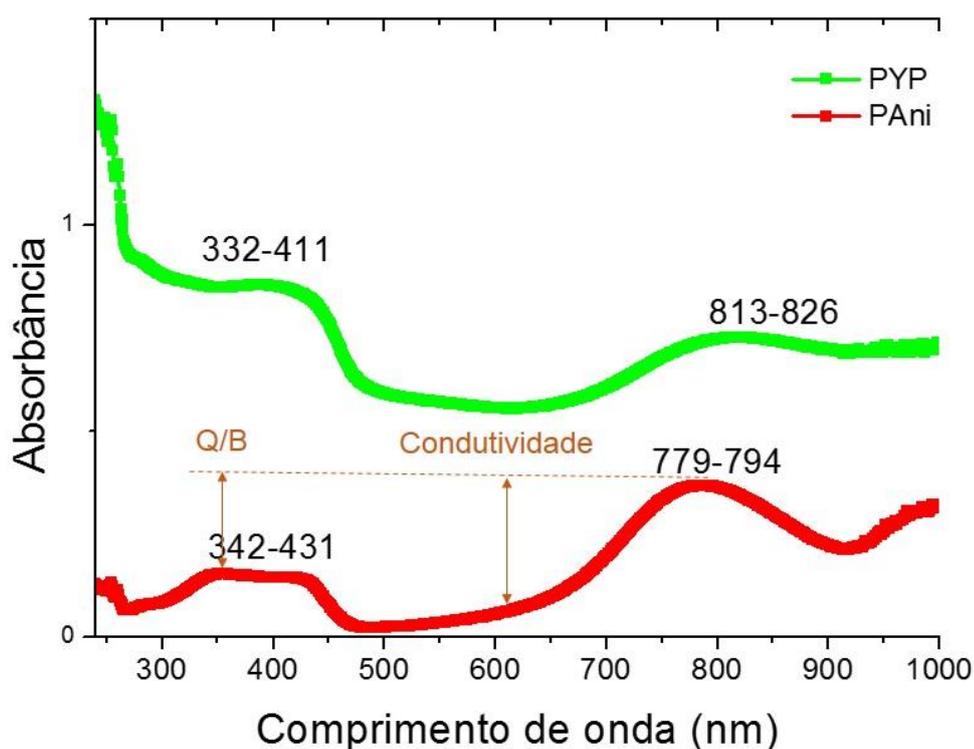
Fonte: O Autor

4.2.2 Absorção em UV-visível (UV-Vis)

Através dos espectros de absorção das amostras retiradas após síntese, confirmamos a dopagem da PANi, com a presença do PVA e do ortovanadato de ítrio (PYP) e sem a presença dos mesmos (PANi), característica do estado de Sal Esmeraldina (figura 28). Como referido na literatura, a dopagem da PANi apresenta três bandas de absorção características, a 320-360, 400-420 e 740-800 nm de comprimento de onda. A primeira banda de absorção surge a partir da transição de elétrons no sistema π - π^* nos anéis benzenóides. A segunda e terceira bandas de absorção estão relacionados a nível de dopagem e formação de polaron, respectivamente. As primeiras duas bandas são frequentemente combinados em um único pico plana ou distorcida com um local máximo entre 360 e 420 nm (KIM, et al.,

2001). A melhora no sistema de conjugação π após dopagem é responsável pela condutividade elétrica. Esta melhora é refletida na diferença entre a absorção em 610 nm e a faixa próximo ao infravermelho (STEJSKAL; KRATOCHVÍL, 1993). Assim, uma maior diferença de absorção entre estes pontos indicará maior condutividade elétrica.

Figura 28: Espectroscopia de absorção no UV-visível para PAni e PYP



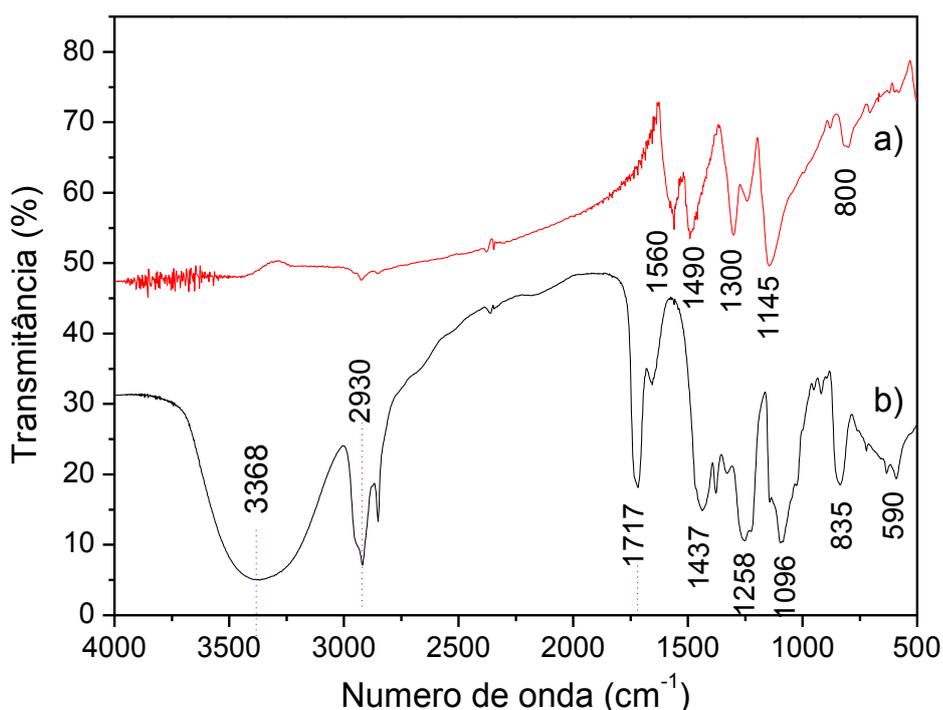
Fonte: O Autor

Uma outra medida extraída do espectro de absorção no UV-visível diz respeito à razão estimada entre unidades quinoides e benzenóides (Q/B) presentes na cadeia polimérica. Tal medida é estimada pela razão entre as intensidades de absorção em 800 e 350 nm (ALCARAZ-ESPINOZA, et al., 2015). A incorporação do PVA e do óxido, para a produção das nanofibras, praticamente não altera o perfil da curva de absorção embora notemos uma diminuição da condutividade elétrica.

4.2.3 Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Na amostra de PANi sintetizada sem o ortovanadato de ítrio (figura 29-a), identificamos nos resultados de FTIR a presença de picos entre 600 e 1700 cm^{-1} . O estado de sal esmeraldina se configura pela absorção em 1145 cm^{-1} que é atribuída a vibração da estrutura $-\text{NH}^+=$ a qual é formada por protonação, o que indica a distribuição de cargas positivas na cadeia polimérica (STEJSKAL, 2001).

Figura 29: Espectroscopia de Infravermelho. (a) da PANi sintetizada. (b) da NF_PYP sintetizada



Fonte: O Autor

O espectro da NF_PYP (figura 29-b) é característico do PVA, isso se deve pela presença do PVA no processamento das nanofibras, o que torna as bandas de absorção na região do infravermelho do PVA mais intensas que as bandas de absorção da PANi e do óxido. No espectro correspondente, localizamos as bandas em 1731 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} associadas ao estiramento das ligações do grupo carbolina ($\text{C} = \text{O}$). A banda de forte absorção em torno de 3500 cm^{-1} é devido ao estiramento de ligações O-H associadas a presença do PVA; além destas bandas, a vibração de ligações C-H e CH_2 do PVA aparecem na região entre 3000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} (NICHU; HU, 2000). Mesmo assim, a presença dos picos em 835 cm^{-1} e 590

cm^{-1} podem estar relacionados a presença de ligações V-O do grupo VO_4^{3-} , o que sugerem a incorporação do óxido ao material (MAHATA, et al., 2014; LI, et al., 2009).

4.2.4 Espectroscopia de impedância (EI)

A impedância do material em ambiente livre de qualquer vapor foi da ordem de $\text{G}\Omega$ para frequências inferiores a 100 Hz, caindo a ordem de $\text{M}\Omega$ para frequências superiores a 3 KHz (figura 30-a).

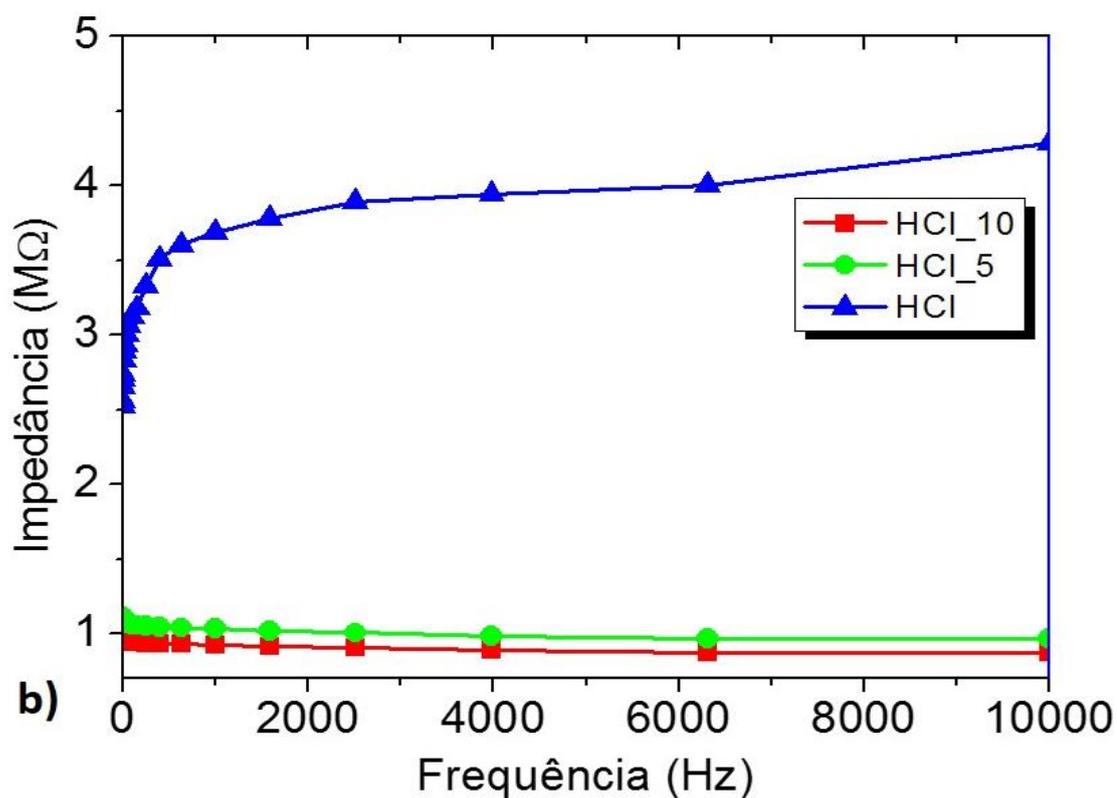
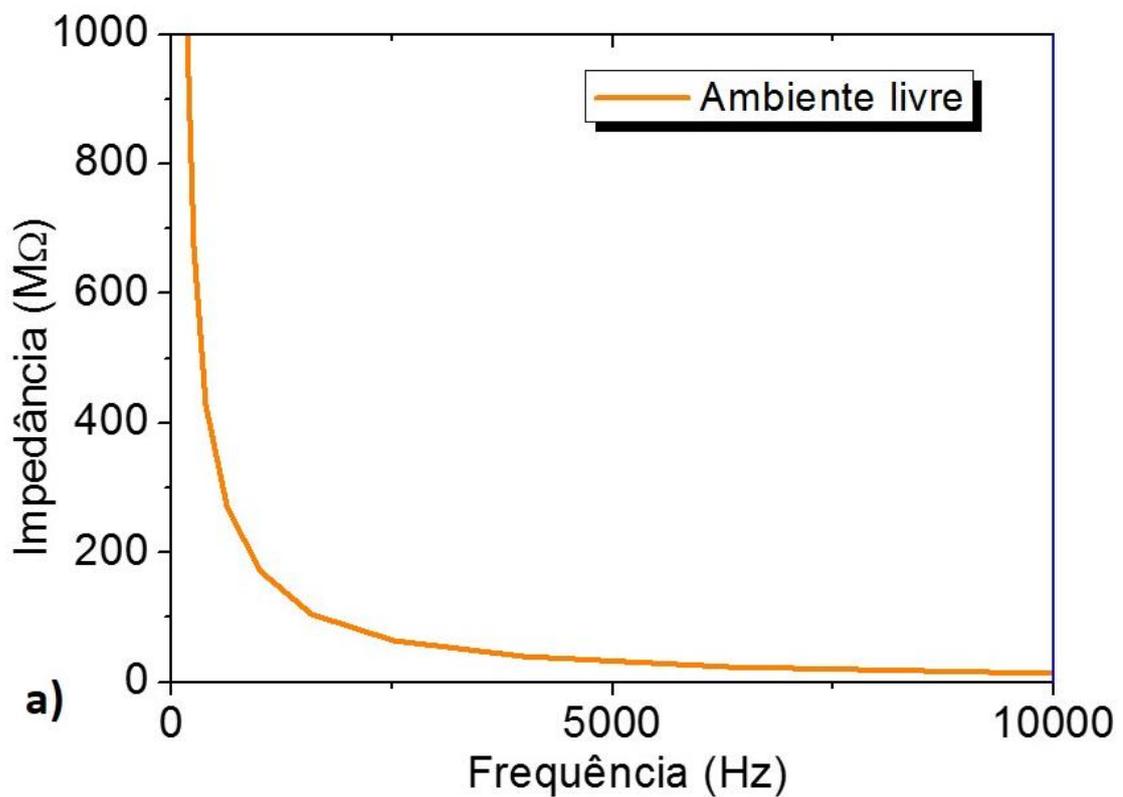
Medimos a impedância das fibras imediatamente após expostas ao vapor de HCl, decorridos 5 min. e 10 min. Logo após contato com o vapor de HCl as fibras apresentaram significativa redução da impedância com valores que variaram de 2,5 a 4,0 $\text{M}\Omega$ no espectro de frequência (figura 30-b), permanecendo praticamente constante em 3,0 $\text{M}\Omega$ na faixa de 1 a 100 Hz (figura 30-c). A redução de impedância continuou a ser observada com o decorrer do tempo de exposição ao vapor de HCl. Após 5 min. o valor medido de 1,1 $\text{M}\Omega$ foi praticamente constante ao longo do espectro de frequência. Decorridos 10 min. o valor de impedância alcançou 900 $\text{K}\Omega$ mantendo-se quase que constante ao longo do espectro de frequências.

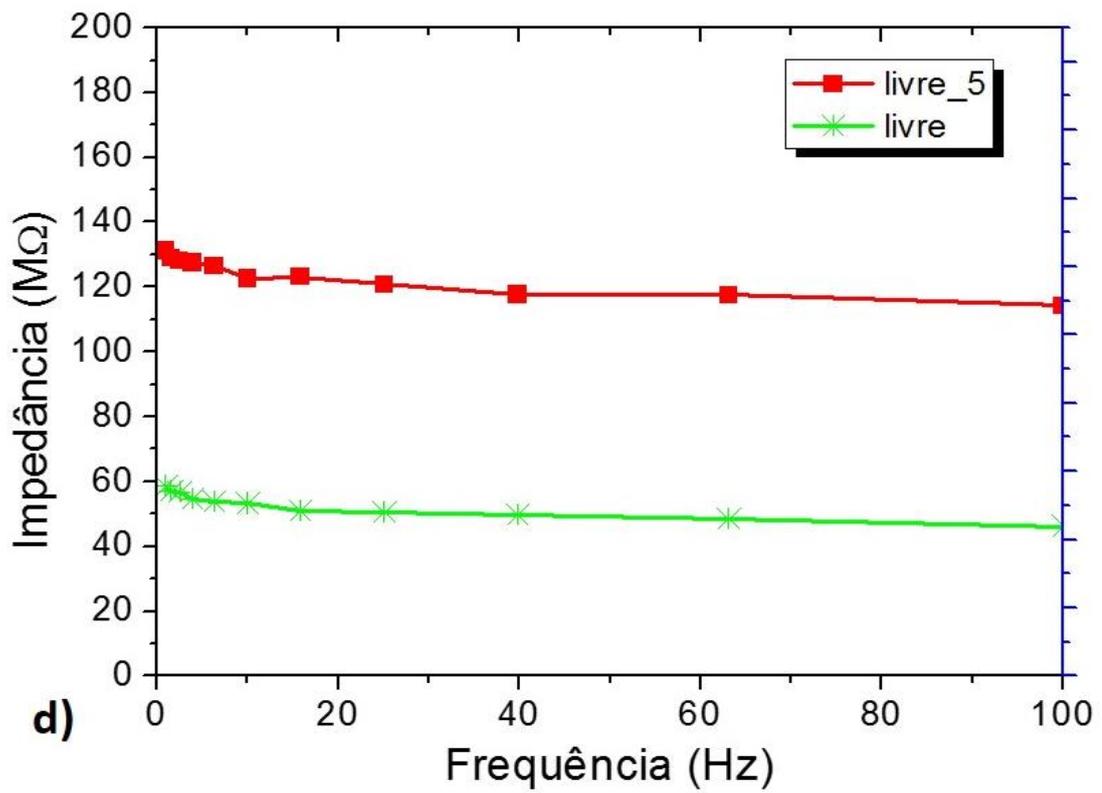
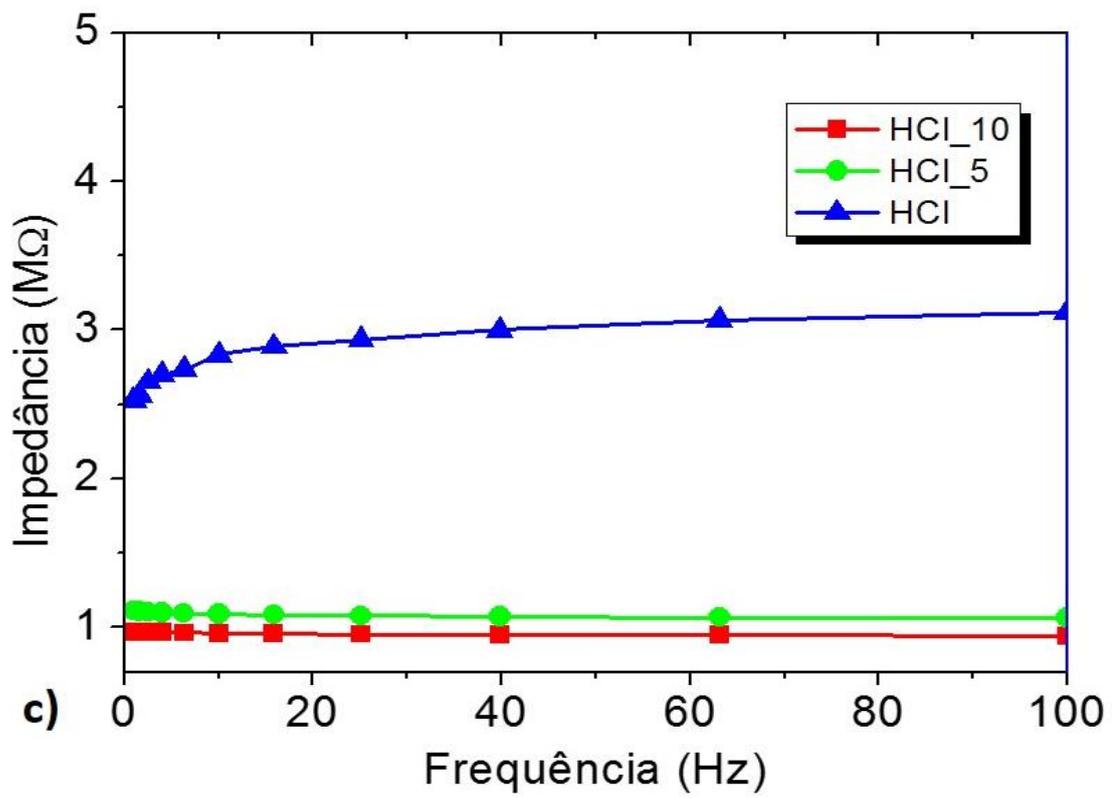
Quando novamente colocamos as NF_PYP em ambiente livre do vapor, medimos a impedância de 50 $\text{M}\Omega$ e após 5 min. o valor aumentou para 120 $\text{M}\Omega$ (figura 30-d).

As diferenças mais notáveis em todas as curvas de impedância $Z(f)$, quando a amostra foi submetida ao vapor de HCl, aparecem no espectro de baixas frequências. Isso indica uma influência de processos de superfície relacionados com adsorção de gás essencialmente pelo movimento lento de portadores de carga presentes na cadeia polimérica (FEDOROV, et al., 2015). As cadeias de PANi que resultam da polimerização oxidativa da anilina são compostas por duas unidades estruturais, uma reduzida [B-NH-B-NH] e uma oxidada [B-N=Q=N⁺], que se repetem ao longo da cadeia, onde B corresponde a um anel benzenoide e Q corresponde a um anel quinoide. Esses anéis transformam-se um no outro através de processo redox. A cadeia de PANi protonada está eletricamente condutiva somente quando B:Q = 1:1. Depois que um gás interage com a cadeia polimérica ele pode alterar sua condutividade elétrica, tanto modificando a estrutura do polímero como sendo

adsorvido na sua superfície (FRATODDI, et al., 2015). Em especial, o mecanismo de resposta à exposição do vapor de HCl consiste na protonação da cadeia da PANi (VIRJI, et al., 2004).

Figura 30: Medidas de espectroscopia de impedância das NF_PYP: em ambiente livre, sem vapor (a), submetidas ao vapor de HCl de 0 a 10 KHz (b), na faixa de 0 à 100 Hz (c), retorno ao ambiente livre, sem vapor, na faixa de 0 a 100 Hz(d)



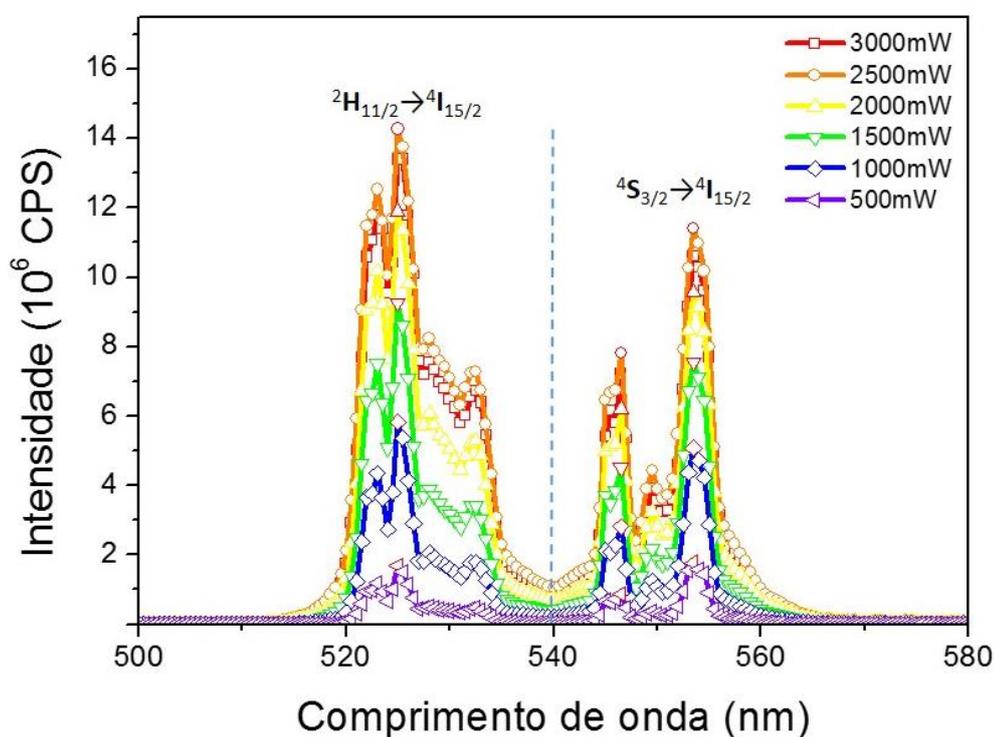


Fonte: O Autor

4.2.5 Fotoluminescência (FL)

Medimos picos no espectro de luminescência em 525, 543 e 553 nm ao excitar a NF_PYP com laser de 980 nm (figura 31). Esse resultado é característico da emissão “up conversion” (UC). A maior intensidade registrada foi para uma potência de laser correspondente a 2500 mW. Os picos verificados entre 520 e 540 nm correspondem aos íons de Er^{3+} na transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Já os picos entre 540 e 560 nm correspondem a transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. A luz emitida como resultado é um verde claro intenso (ZENG, et al., 2005) (LIANG, et al., 2012).

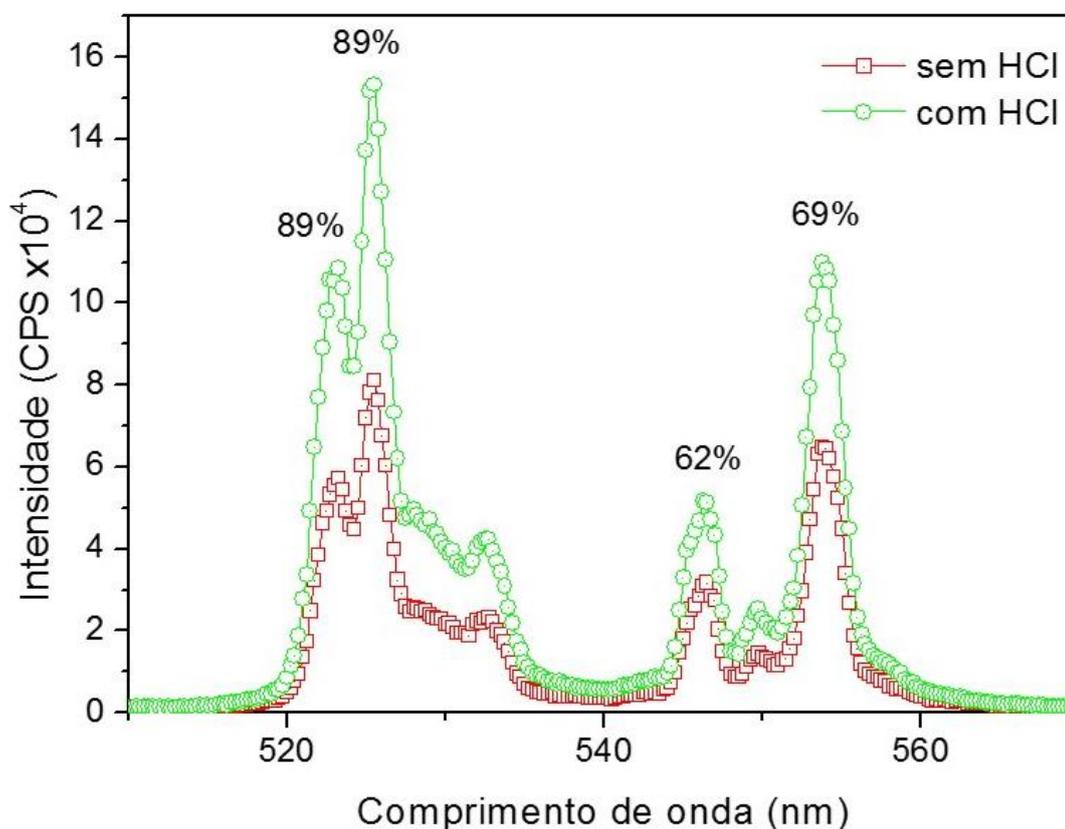
Figura 31: Espectro de fotoluminescência da NF_PYP com laser de 980 nm em diferentes potências



Fonte: O Autor

Quando irradiada outra amostra com laser de 980 nm a 2500 mW e exposta a um fluxo constante de vapor de HCl (500 ppm), a medida da intensidade de luminescência com e sem vapor de HCl sofreu variação (figura 32).

Figura 32: Espectro de fotoluminescência da NF_PYP excitada com laser de 980 nm em 2500mW, com e sem exposição ao vapor de HCl



Fonte: O Autor

Com base nos resultados apresentados na figura 32 podemos afirmar que a luminescência da NF_PYP aumenta sensivelmente na presença do vapor de HCl. O pico em 525 nm teve a maior elevação (89%), o que representa maior transição de íons Er^{3+} entre os níveis de energia ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$.

Sabemos que quando a estrutura da PANi é dopada com Terras Raras trivalentes, ocorre o fenômeno denominado por Zhang *et al* como pseudo-protonação (ZHANG, et al., 2012). Neste caso, os nitrogênios imínicos da cadeia polimérica se ligam aos íons de Terras Raras. Também sabemos que as unidades quinoides exibem uma significativa taxa de transferência de carga intermolecular (ICT) e são bastante sensíveis à prótons. Nestas unidades, o par de elétrons no nitrogênio, que tornam as aminas básicas e nucleofílicas, são excelentes receptores de íons de hidrogênio (H^+) (ZHANG, 2017). Uma vez que o Er^{3+} contido na superfície

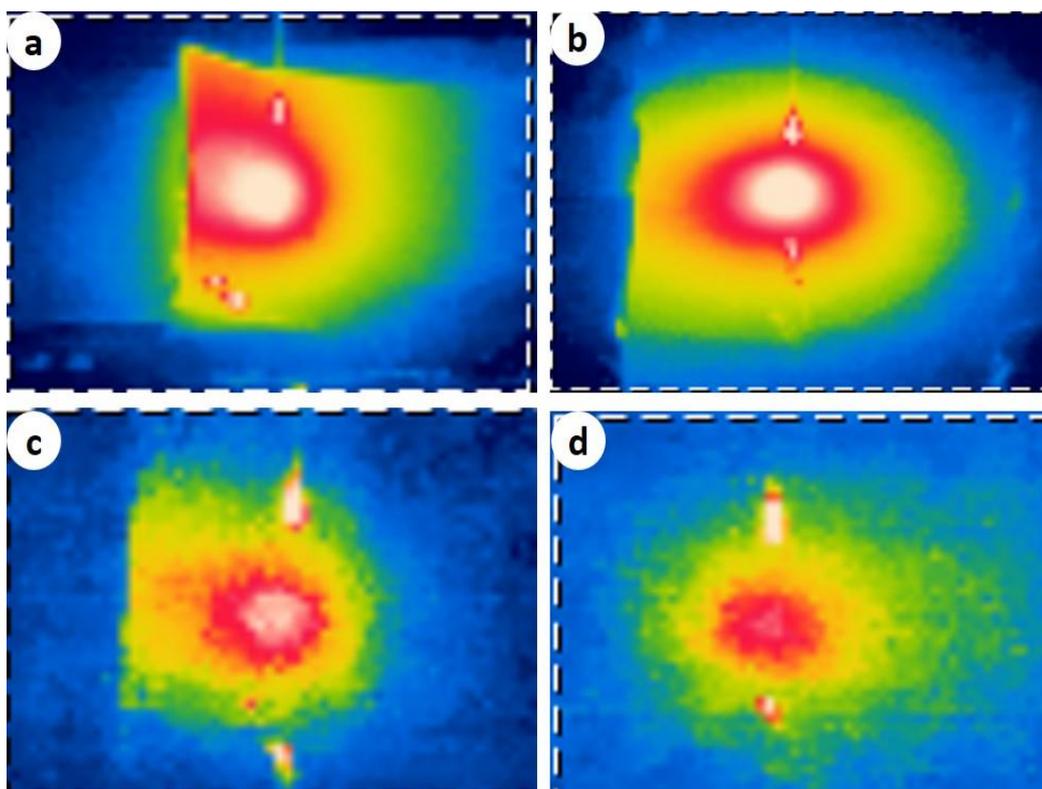
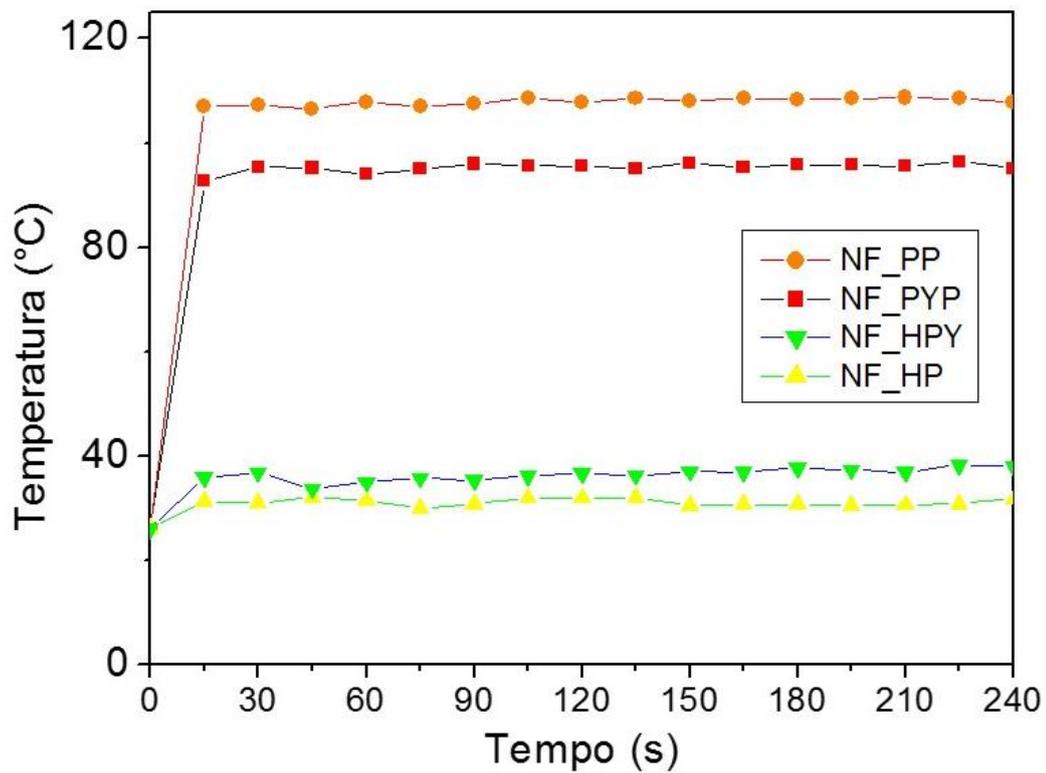
das partículas de YVO_4 (Er2%, Yb8%) está complexado aos nitrogênios nucleofílicos da PANi (EB) (ZHANG, et al., 2012), observamos uma redução da fluorescência do núcleo emissor de Er^{3+} (figura 32), já que o polímero complexado com o íon Terra Rara pode promover novos canais de decaimento não radiativo para o sistema PANi- YVO_4 (Er2%, Yb8%). No entanto, quando a PANi está na forma ácida (obtida pela dopagem com HCl), protonada, os nitrogênios eletrofílicos são incapazes de complexar o Érbio trivalente da superfície do óxido. Assim, observamos um aumento na intensidade de luminescência quando as nanofibras estão expostas ao HCl.

4.2.6 Comportamento Térmico

A partir dos resultados exibidos na figura 33 concluímos que a presença da PANi contribuiu para elevação da temperatura no material irradiado pelo laser.

É sabido que a Polianilina é um reconhecido agente fototérmico empregado em diferentes estudos tais como para destruição de células cancerígenas (YANG, et al., 2011), ou mesmo na detecção de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) (HUANG, et al., 2015). Além disso a PANi mantém suas propriedades elétricas mesmo em temperaturas em torno de 100°C por longo tempo, o que revela sua estabilidade térmica (WANG & RUBNER, 1992).

Figura 33: Espectro de temperatura para amostras expostas ao laser de 980 nm com respectivas imagens termográficas. NF_PP (a), NF_PYP (b), NF_HPY (c), NF_HP (d)



Fonte: O Autor

4.3 ANÁLISE DA NW_PANI[PS]_Y*

A seguir apresentamos os resultados obtidos na caracterização da membrana de PS recoberta com PANi e YVO₄ [Er 2%; Yb 8%] (NW_PANI[PS]_Y*), bem como a variação de suas propriedades elétrica e ótica quando exposta ao vapor de amônia.

4.3.1 Morfologia

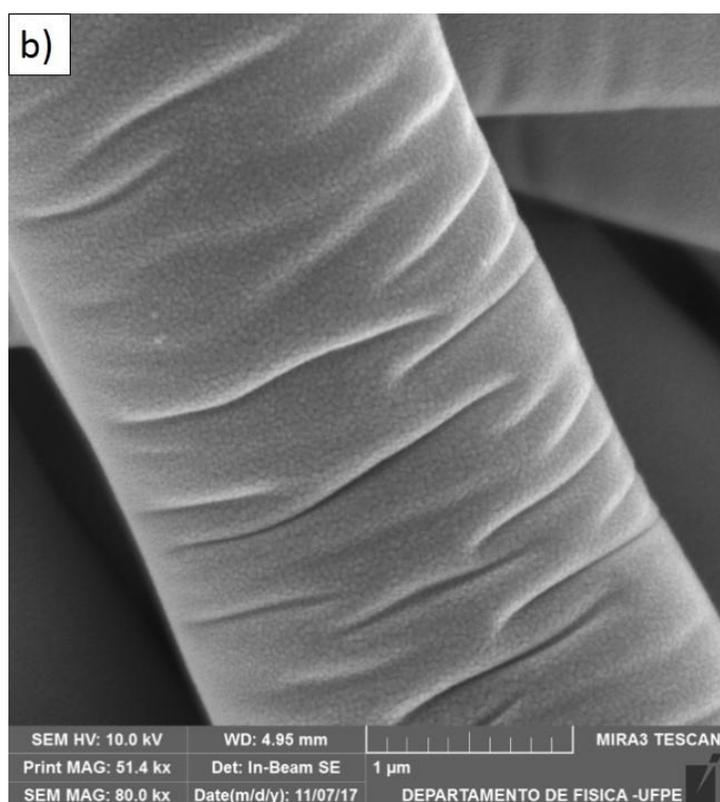
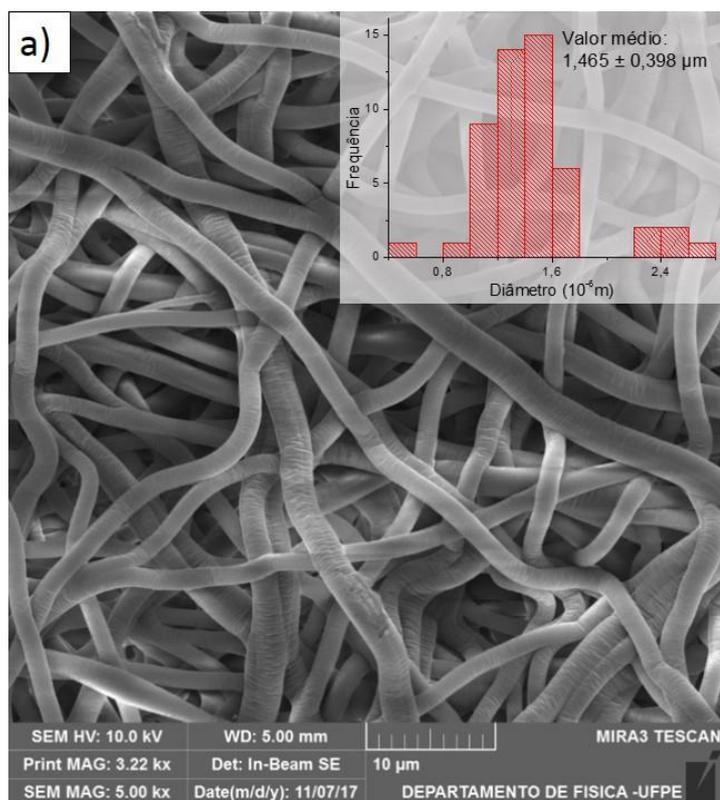
Observamos na membrana de poliestireno (NW_PS), antes do tratamento com plasma de ar, uma distribuição homogênea de fibras com diâmetro médio de $1,465 \pm 0,398 \mu\text{m}$ (histograma inserto na figura 34). Através das imagens de MEV notamos também que as fibras da membrana apresentam superfície regular e bem definida (figura 34).

Na figura 35 temos a imagem da membrana após o tratamento com plasma de ar. Observamos uma diminuição de aproximadamente 18% no diâmetro médio das fibras ($1207 \pm 0,398 \mu\text{m}$). Também notamos a formação de fissuras na superfície da fibra, o que contribui para tornar a fibra hidrofílica e melhorar a adsorção de outros elementos (ALCARAZ-ESPINOZA, et al., 2015).

Com relação a PANi sintetizada com ortovanadato de ítrio (PANi_YVO₄(Ln)) observamos que a mesma tem a forma de pequenos cristais recobertos com a polianilina (figura 36).

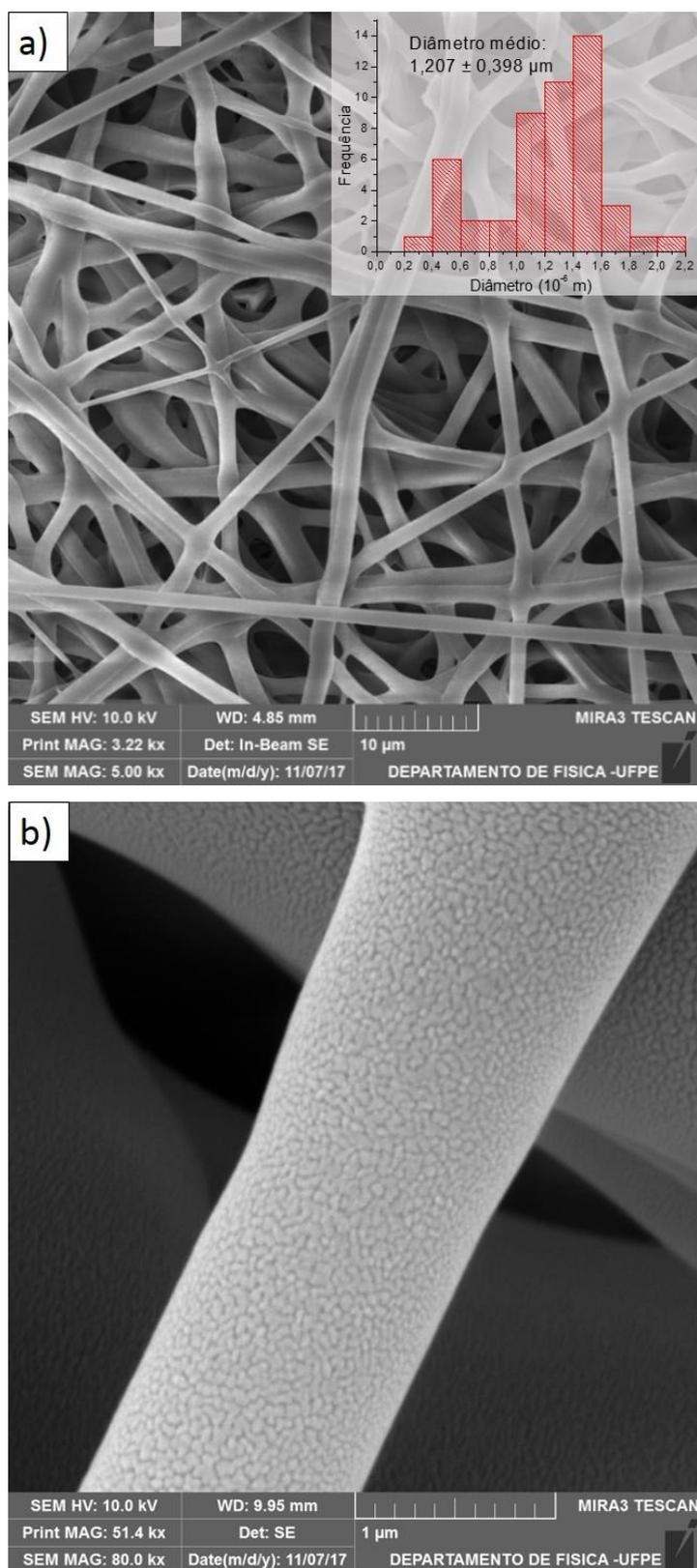
Na figura 37 observamos a fibra após o recobrimento. É possível notar a PANi na superfície da fibra, bem como a presença dos cristais de óxido.

Figura 34: Imagem de MEV da NW_PS. a) 5000X com distribuição de diâmetros b) 80000X



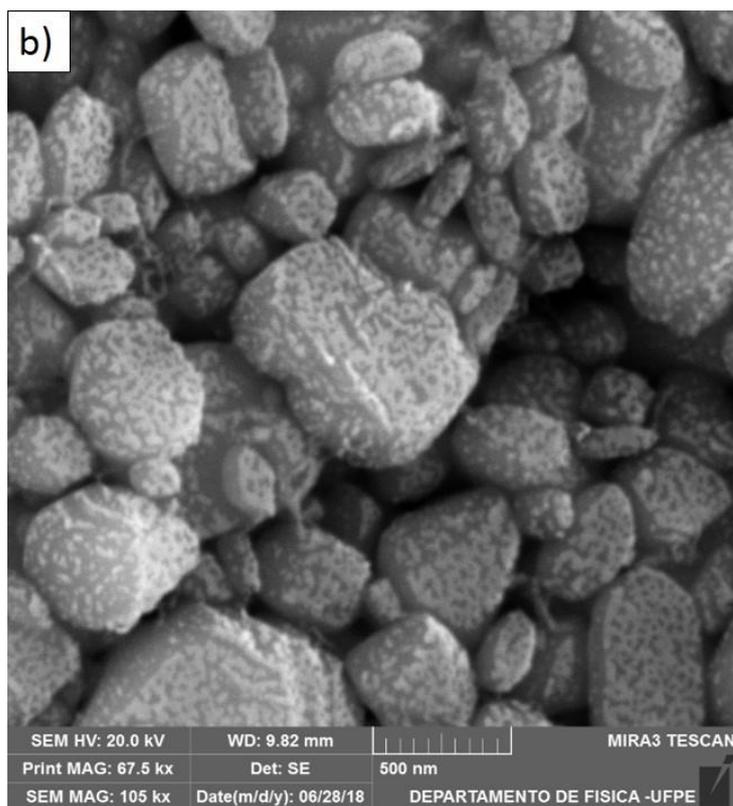
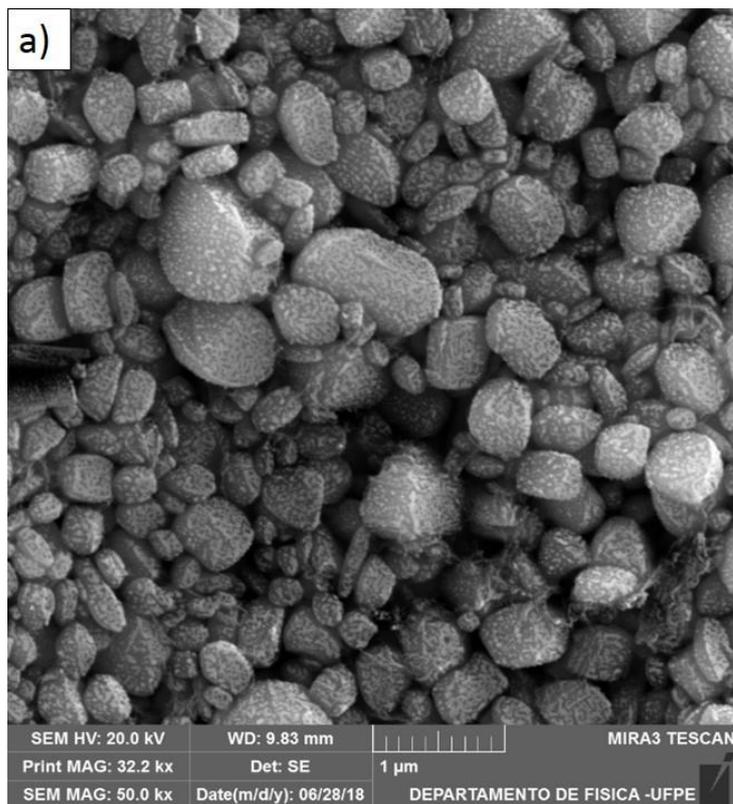
Fonte: O Autor

Figura 35: Imagem de MEV da NW_PS após tratamento com plasma de ar. a) 5000X com distribuição de diâmetros b) 80000X



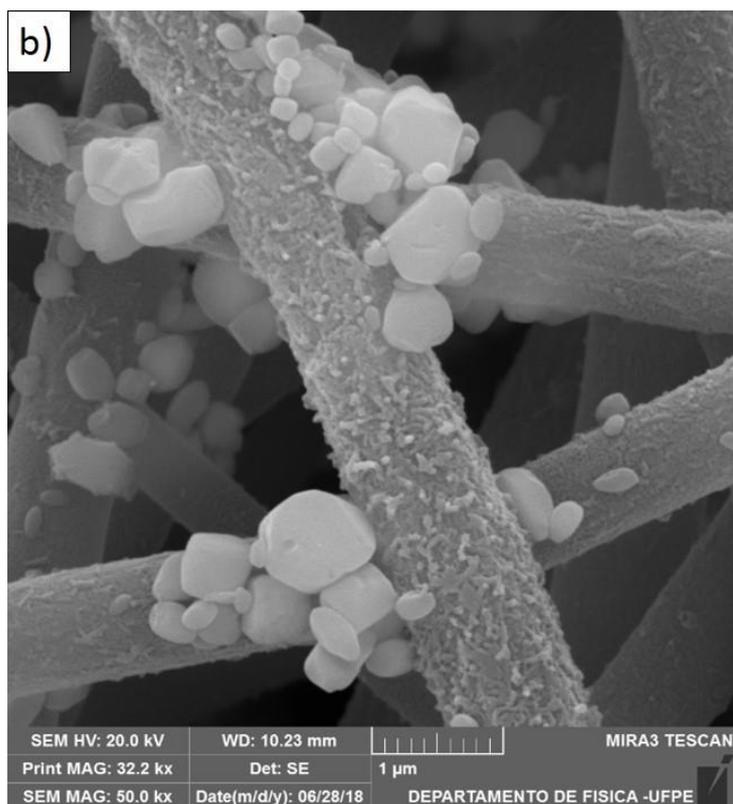
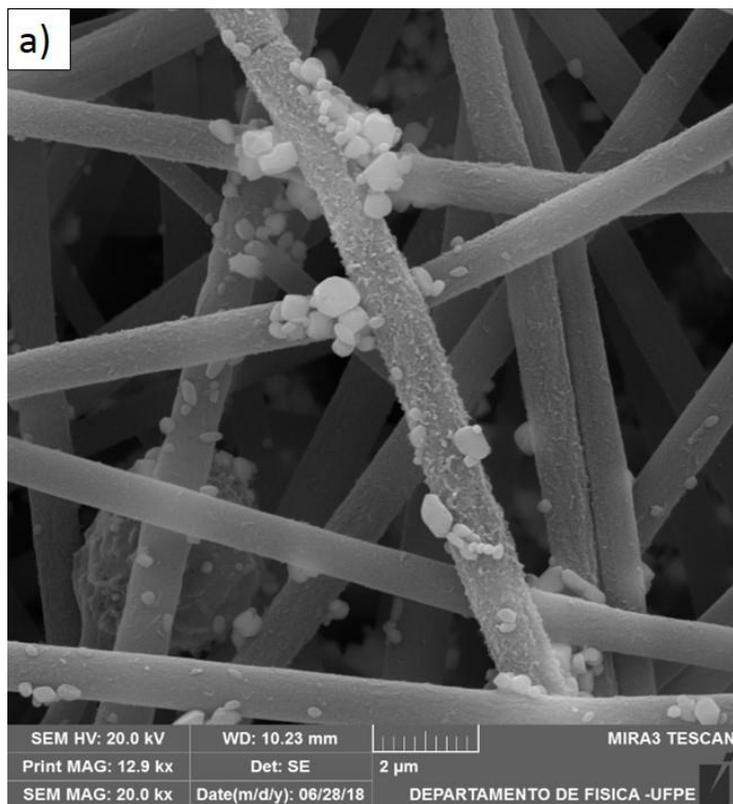
Fonte: O Autor

Figura 36: Imagem de MEV da PAni_YVO4 (Ln). a) 5000X b) 105000X



Fonte: O Autor

Figura 37: Imagem de MEV da NW_[PS]PAni_Y*. a) 20000X b) 50000X

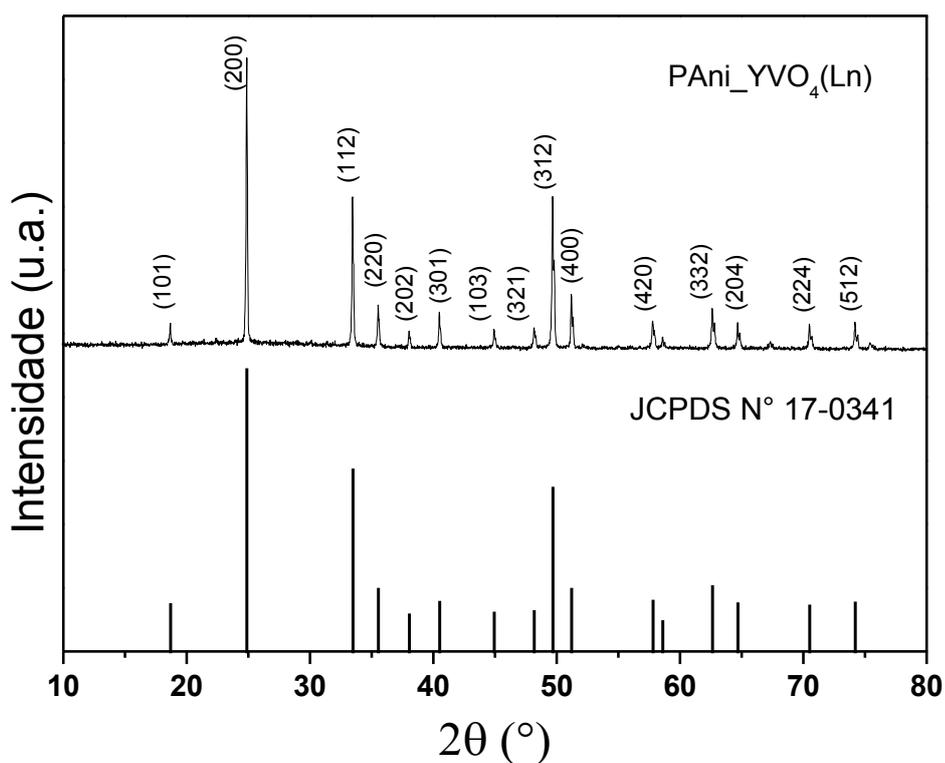


Fonte: O Autor

4.3.2 Difração de raios X (DRX)

A figura 38 traz os resultados da medida de DRX para estrutura cristalina da PAni_YVO₄(Ln). O resultado foi comparado com o padrão para estrutura tetragonal do YVO₄ (JCPDS n° 17-0341) correspondendo aos planos de difração indexados.

Figura 38: DRX do pó obtido da PAni_YVO₄(Ln)



Fonte: O Autor

O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Debye-Scherrer dada por:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

onde D é o tamanho do cristalito, 0,9 é a constante de Scherrer para forma do cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação, β é a medida da largura total do

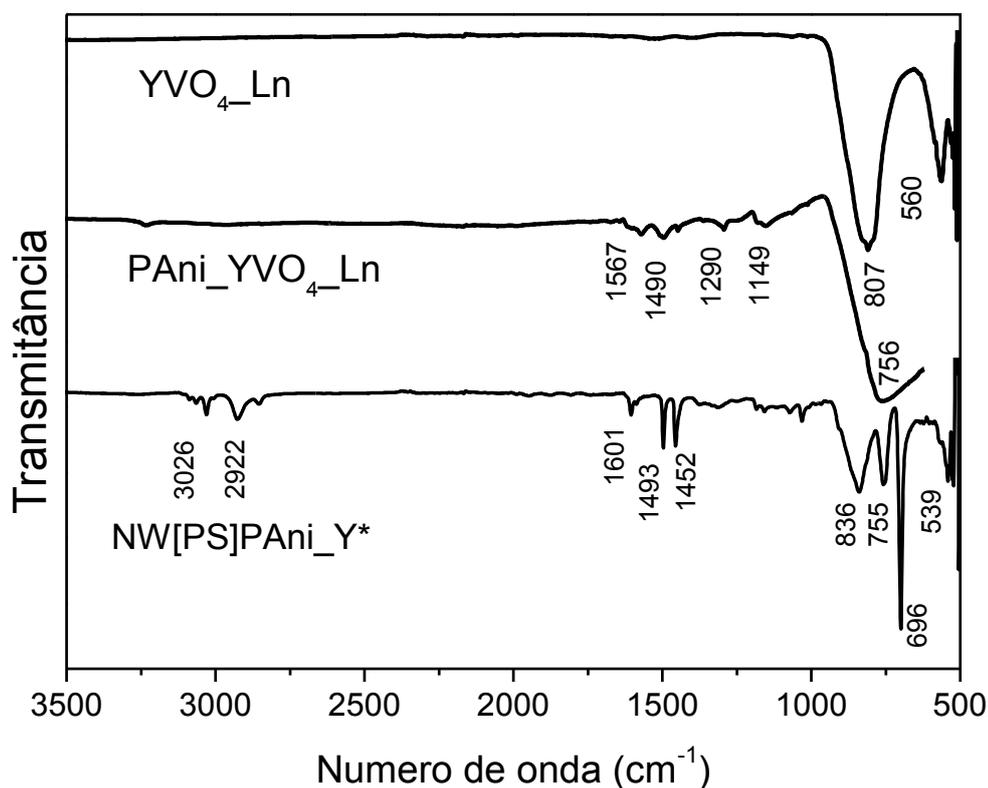
meio-máximo do pico de difração causada pelo refinamento do grão e distorção microscópica da estrutura (full width at half-maximum, FWHM), e Θ é o ângulo de Bragg .

O tamanho médio calculado do cristalito foi de $0,655 \pm 0,161$ nm, o que é bem menor que o observado nas imagens de MEV. Logo, é possível concluir que as partículas observadas nas imagens de MEV contém vários cristalitos.

4.3.3 Absorção na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho são mostrados na figura 39. No $YVO_4(Ln)$ encontramos duas bandas, uma em 807 cm^{-1} e outra em 560 cm^{-1} , que caracterizam a presença de ligações V-O do grupo VO_4^{3-} na amostra (MAHATA, et al., 2014) (LI, et al., 2009). Após oxidação da anilina e formação do complexo PAni_ $YVO_4(Ln)$, surgem bandas características da PAni entre 1567 cm^{-1} e 1149 cm^{-1} , com destaque para a absorção em 1149 cm^{-1} que caracteriza o estado Sal Esmeraldina (ES) atribuído a vibração da estrutura $-NH^+=$ formada por protonação, o que indica presença de cargas positivas ao longo da cadeia polimérica (STEJSKAL, 2001).

Figura 39: Espectro de FTIR do YVO₄(Ln), PAni_YVO₄(Ln) e NW[PS]PAni_Y*



Fonte: O Autor

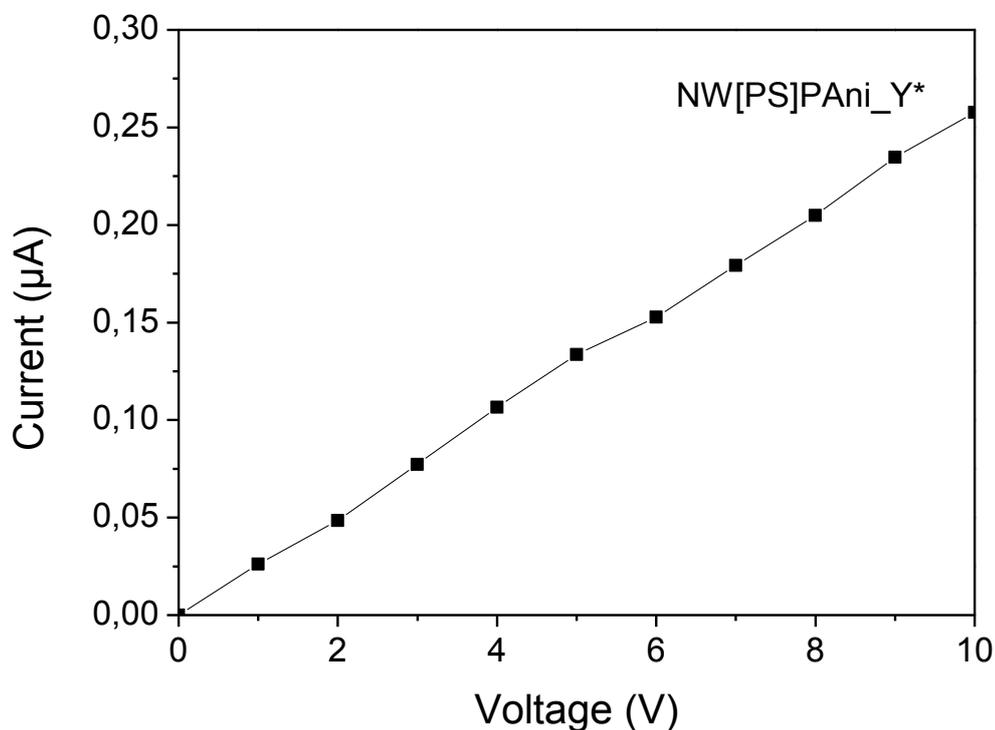
Notamos no espectro de absorção da NW[PS]PAni_Y* o surgimento das bandas características dos grupos funcionais do Poliestireno as quais são em 2922 cm⁻¹ e 3026 cm⁻¹ referente à vibração de alongamento da ligação C-H (YOVANI, 2008), um pico em 1601 cm⁻¹ que corresponde à vibração de alongamento aromática C=C, os picos em 1493 cm⁻¹ e 1452 cm⁻¹ associados à vibração da ligação C-H, em 836 cm⁻¹ correspondendo ao anel benzeno 1,4-substituído, e finalmente em 696 cm⁻¹ devido à vibração de anel aromático monosubstituído fora de fase (ALCARAZ-ESPINOZA, et al., 2015).

4.3.4 Comportamento elétrico

A função de corrente vs tensão elétrica (I-V) medida no material é característica de um condutor ôhmico, onde a variação da corrente é proporcional à

variação da tensão aplicada ao condutor. Na figura 40 observamos que o valor da resistência elétrica R_0 pode ser obtido através da inclinação da reta.

Figura 40: Curva de corrente vs tensão (I-V) para NW[PS]PAni_Y*

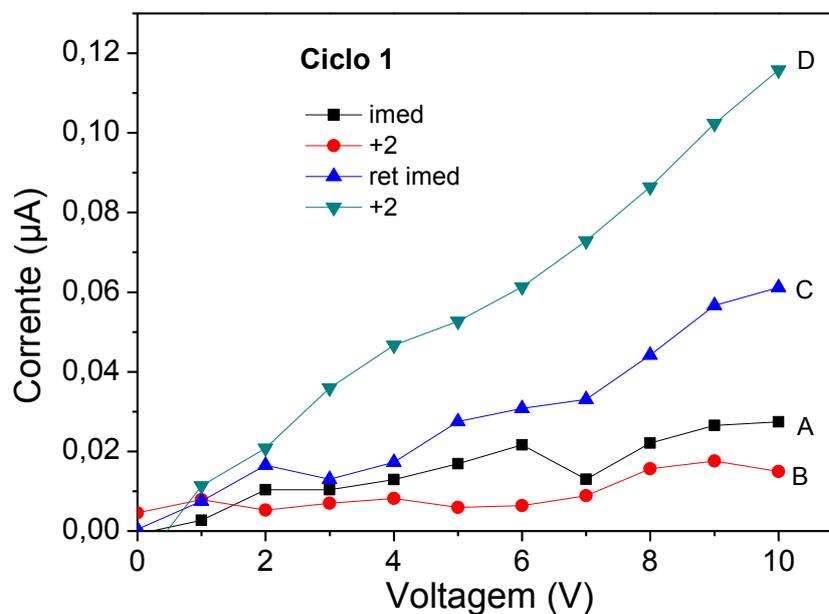


Fonte: O Autor

Também observamos o comportamento ôhmico do material quando o mesmo foi exposto ao vapor de NH_3 durante os dois ciclos de adsorção e dessorção (figuras 41 e 42). As pequenas distorções na reta podem estar associadas às mudanças na estrutura química das cadeias poliméricas bem como aos efeitos de superfície que estão acontecendo devido à presença do NH_3 , uma vez que as medidas foram realizadas durante exposição ao vapor em fluxo contínuo.

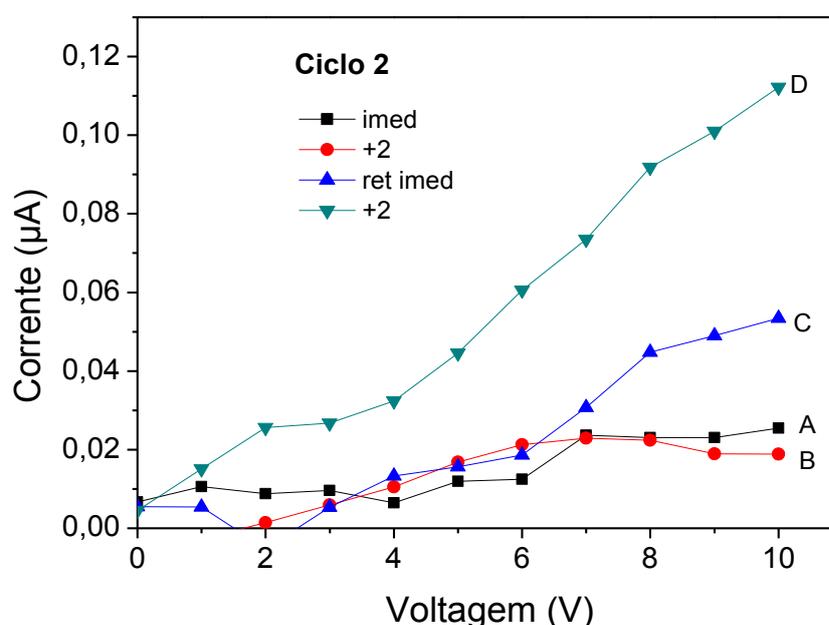
Os resultados da interpolação linear de cada função nos permitiram definir o valor da resistência elétrica do material em cada situação.

Figura 41: Comportamento da corrente elétrica em função da tensão durante o ciclo 1 de exposição ao vapor de NH₃. Imediatamente exposto (A). Após 2 minutos de exposição (B). Imediatamente após retirado (C). Após 2 minutos da retirada do vapor (D)



Fonte: O Autor

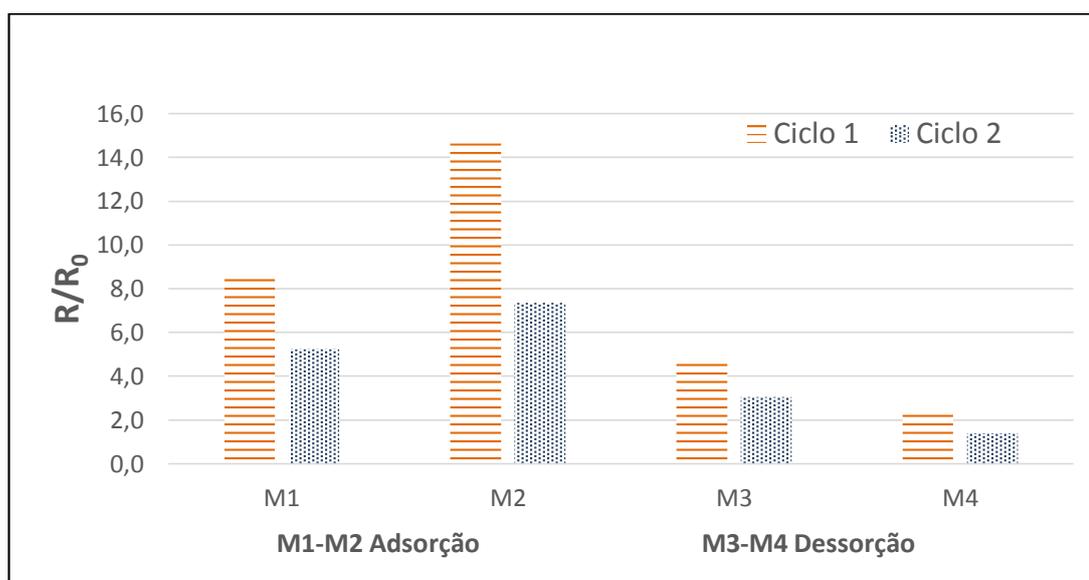
Figura 42: Comportamento da corrente elétrica em função da tensão durante o ciclo 2 de exposição ao vapor de NH₃. Imediatamente exposto (A). Após 2 minutos de exposição (B). Imediatamente após retirado (C). Após 2 minutos da retirada do vapor (D)



Fonte: O Autor

Quando exposta ao vapor de amônia no ciclo 1, a NW[PS]PAni_Y* teve sua resistência elétrica (R) aumentada imediatamente para $8,61xR_0$ (M1) e após 2 minutos de exposição (M2) registramos um aumento maior medindo $14,65xR_0$. Quando o vapor foi retirado, o valor de R diminuiu imediatamente chegando à $4,66xR_0$ (M3), e após 2 minutos registrou $2,34xR_0$ (M4). No ciclo 2, a resistência alcançou $5,25xR_0$ imediatamente quando a amostra foi exposta à amônia, e após 2 minutos seu valor foi de $7,35xR_0$. Quando retirado o gás, o resultado diminuiu imediatamente para $3,05xR_0$, e após 2 minutos chegou a $1,40xR_0$ (figura 43).

Figura 43: Variação da resistência elétrica da NW[PS]PAni_Y* na presença de amônia



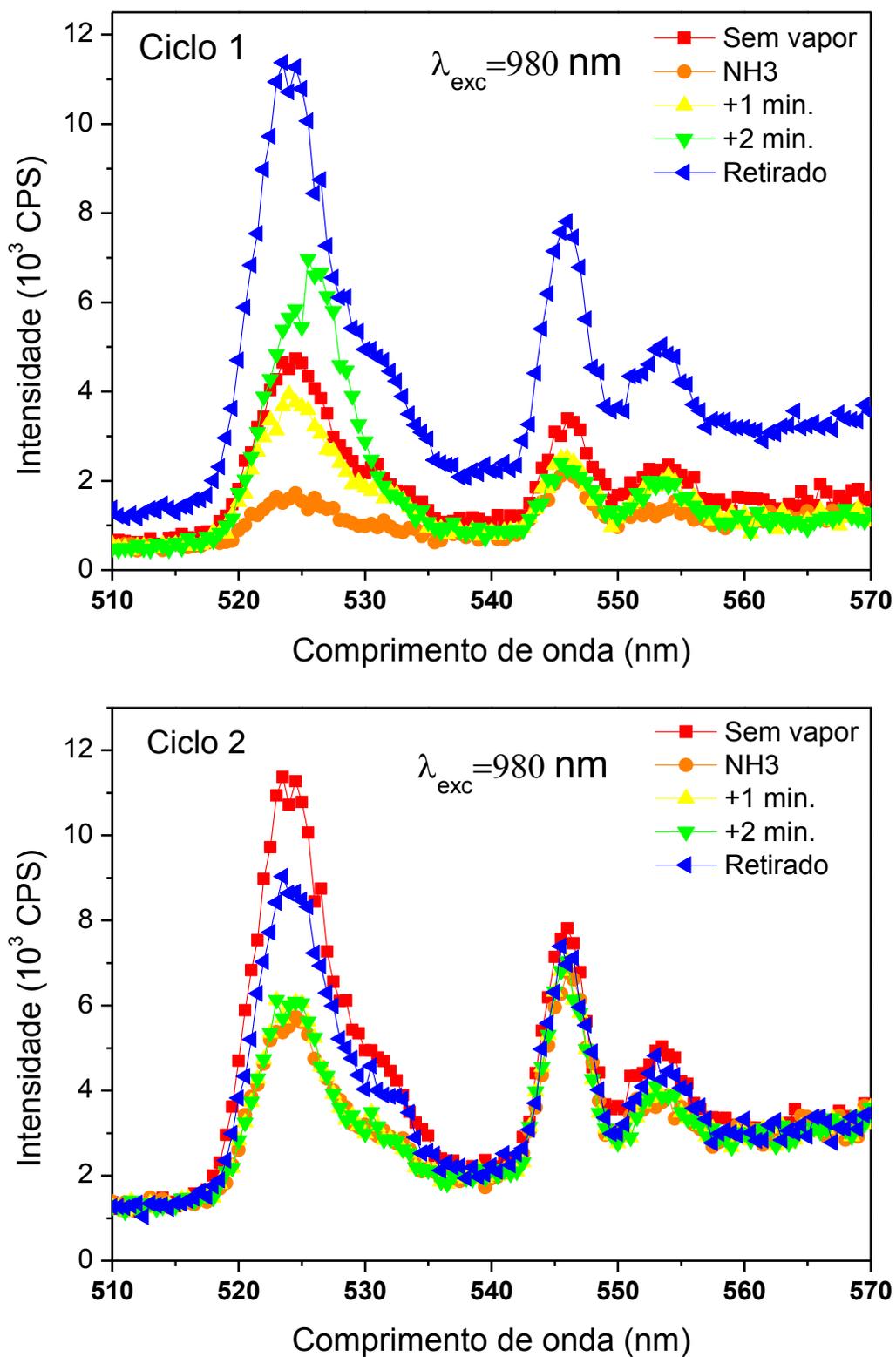
Fonte: O Autor

De um modo geral, a razão entre a resistência elétrica após e antes da exposição ao gás (R/R_0), corresponde a sensibilidade do material àquele vapor. Todavia esta medida depende especificamente de fatores como a concentração e a constante de equilíbrio de adsorção do gás, do coeficiente de difusão no material e da espessura do filme ou membrana utilizada como sensor (FRATODDI, et al., 2015). Os filmes de polianilina obtidos por técnicas tradicionais apresentam melhora na sensibilidade e no tempo de resposta ao gás, a medida em que sua espessura diminui. Já as nanofibras apresentam resposta mais rápida e maior sensibilidade quando comparada aos filmes (VIRJI, et al., 2004).

Um gás pode interagir com uma cadeia polimérica modificando sua estrutura química, como também pode ser adsorvido na superfície para alterar sua condutividade elétrica. Pesquisas demonstram que a polianilina é bastante sensível à amônia (PAWAR, et al., 2011), um composto volátil muito comum em processos de decomposição orgânica (MATINDOUST, et al., 2017). Segundo Pawar e Matindoust, isto deve-se a elevada afinidade eletrônica entre as estruturas. Quando na superfície da PANi, a amônia age na desprotonação das bases diminuindo a condutividade elétrica (FRATODDI, et al., 2015).

4.3.5 Fotoluminescência (FL)

O espectro de luminescência com picos em 525, 545 e 553 nm (figura 44), corresponde o perfil já identificado para o $\text{YVO}_4[\text{Er}2\%; \text{Yb}8\%]$ anteriormente. Os picos verificados entre 520 e 540 nm correspondem aos elétrons dos íons de Er^{3+} na transição $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ enquanto os picos entre 540 e 560 nm corresponde a transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. A luz emitida como resultado é um verde claro intenso (ZENG, et al., 2005) (LIANG, et al., 2012). Com relação a presença de NH_3 , notamos no primeiro ciclo, que imediatamente após exposição (NH_3), todos os picos diminuem bastante (em torno de 70% da intensidade) mas no decorrer do tempo, voltam a crescer (+1min. e +2min.), e quando a amônia é retirada (Retirado), a intensidade torna-se bem maior que a inicial. Já no ciclo 2 apenas o pico em 525 nm sofre uma diminuição significativa (em torno de 50% da intensidade) permanecendo com intensidade constante durante a exposição, até que após retirada do vapor de amônia este pico volta a crescer. O pico em 525 nm representa maior transição de elétrons nos íons de Er^{3+} entre os níveis de energia $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$.

Figura 44: Fotoluminescência da NW[PS]PAni_Y* exposta ao fluxo contínuo de NH₃

Fonte: O Autor

Já demonstramos anteriormente a relação de protonação da PANi com o efeito UC de luminescência. Quando a estrutura PANi é dopada com terras raras trivalentes, os átomos de nitrogênio imínicos da cadeia polimérica se ligam aos íons Terras Raras, num processo denominado pseudo-protonação. Logo, temos em nosso material a complexação do Er^{3+} das partículas de $\text{YVO}_4(\text{Ln})$ nas unidades quinoides da PANi. No entanto estas unidades também são altamente sensíveis aos prótons (H^+) o que permite as reações de protonação/desprotonação. O que observamos na figura 44 tem relação com a desprotonação da cadeia polimérica efetuada pelo NH_3 . A adsorção da amônia contribuiu para diminuição dos canais de decaimento não radiativo do sistema PANi_ $\text{YVO}_4(\text{Ln})$, resultando na diminuição da intensidade de luminescência. Já na dessorção do gás, o sistema volta a ficar protonado, o que aumenta o decaimento de ions de Er^{3+} , resultando no aumento da intensidade de luminescência.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem-nos concluir que os objetivos relacionados à produção das NF_PYP foram alcançados. A síntese desenvolvida conferiu ao material uma morfologia bem definida cujo aspecto correspondeu a uma teia de fibras com diâmetro médio de 89 ± 40 nm. O material manifestou propriedade elétrica com uma diminuição significativa de sua impedância quando exposto ao vapor de HCl, reduzindo em 1000x seu valor. Sua propriedade ótica foi destacada com o aumento da emissão UC quando o material foi exposto ao vapor de HCl, quase dobrando sua intensidade. As variações observadas, tanto elétrica quanto ótica, são reversíveis, o que foi confirmado em sequência de ciclos de adsorção e dessorção do vapor. Tais características potencializam o material desenvolvido como promissor na área de sensoriamento de HCl uma vez que esse gás pertence a uma categoria de gases ácidos que oferecem perigo a vida humana.

Também devemos destacar o comportamento térmico das NF_PYP durante a emissão UC. A membrana alcançou temperatura próxima de 100°C sem sofrer degradação aparente durante 6 minutos. Assim, esse material pode ser classificado como multifuncional, podendo atender outros interesses tais como de esterilização física.

Quanto ao desenvolvimento da membrana de PS recoberta com PAni oxidada pelo $\text{YVO}_4(\text{Ln})$, o que denominamos NW_PAni[PS]_Y*, consideramos seus objetivos plenamente alcançados. A técnica empregada para produção da membrana conferiu a mesma uma morfologia capaz de adsorver bem em sua superfície a polianilina e o óxido. Registramos como inovadora a oxidação da PAni através do YVO_4 co-dopado com Terras Raras trivalentes, o que não somente atribuiu condutividade elétrica à PAni como também luminescência (emissão UC). O recobrimento da membrana de PS com esta PAni, permitiu a construção de um material que respondeu positivamente aos testes como sensor de amônia (NH_3). O material se comportou como um condutor ôhmico quando submetido a tensões elétricas contínuas (V_{DC}). Na presença do vapor de NH_3 , o material registrou um aumento da resistência ôhmica em quase 15x após 2 minutos de exposição. O comportamento reversível foi observado em ciclos sequenciados de adsorção/dessorção do vapor. Já com relação

à luminescência, medimos a diminuição na intensidade quando a NW_PAni[PS]_Y* foi exposta ao vapor de NH₃, com redução em torno de 70% no primeiro ciclo. As medidas cíclicas também confirmaram o caráter reversível desta propriedade. Assim também, o material desenvolvido pode ser destacado no campo de pesquisa em sensoriamento de amônia, um gás presente, por exemplo, na decomposição de matéria orgânica.

6 PERSPECTIVAS

Além de ampliar a gama de gases e compostos orgânicos voláteis (VOCs) testados com esses materiais, tanto a NF_PYP como a NW_PAni[PS]_Y* apresentam características que podem ser úteis em outras áreas de pesquisa aplicada. O emprego destes como filtro, na remoção de contaminantes aquosos ou esterilização de microrganismos patogênicos, no campo de sensoriamento de outros gases ou mesmo como bio-sensor, está condicionado a outros estudos que possibilitem testes específicos para análise de cada potencial aplicação. Caberia ainda como desdobramento da pesquisa, investigar com maior profundidade a interferência entre as propriedades já destacadas, ou seja, como o comportamento luminescente afeta o comportamento elétrico e vice-versa, como as duas propriedades podem ser combinadas em tais aplicações e quais vantagens traria frente aos materiais adotados atualmente. Outra possibilidade a ser investigada é o efeito que a presença da PAni causa na luminescência do material, verificando se a mesma tem contribuição positiva, negativa ou neutra na intensidade da emissão UC. Há também a possibilidade de investigar a relação entre o comportamento mecânico da fibra e sua propriedade elétrica, ou seja, verificar se ocorre variação de impedância elétrica quando as fibras são tensionadas.

REFERÊNCIAS

- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. et al. Hierarchical Composite Polyaniline–(Electrospun Polystyrene) Fibers Applied to Heavy Metal Remediation. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, March, p. 7231–7240, 2015.
- ANDERS, K. et al. Emission properties of polymer composites doped with Er³⁺:Y₂O₃ nanopowders. **Optical Materials**, p. 1964–1968, 2012.
- ATHAWALE, A.; BHAGWAT, S.; KATRE, P. Nanocomposite of Pd–polyaniline as a selective methanol sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 30 March, pp. 263–267, 2006.
- AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, 2004.
- BAJAJ, R.; SHARMA, M.; BAHADUR, M. Visible light-driven novel nanocomposite (BiVO₄/CuCr₂O₄) for efficient degradation of organic dye. **Dalton Transactions**, vol.42 January, p. 6736–674, 2013.
- BARROS, B. et al. Photophysical properties of Eu³⁺ and Tb³⁺-doped ZnAl₂O₄ phosphors obtained by combustion reaction. **J Mater Sci**, 41, pp. 4744–4748, 2006.
- BAYRAMOGLU, G. Reversible immobilization of uricase on conductive polyaniline brushes grafted on polyacrylonitrile film. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, February, pp. 127–134, 2011.
- BLÁHA, M. et al. Polyaniline synthesis with iron(III) chloride–hydrogen. **Synthetic Metals**, July, pp. 1217–1225, 2011.
- BRÊDAS, J. L.; STREET, G. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, pp. 309–315, 1985.
- CAI, M. et al. Multifunctional Materials for High-Performance Double-Layer Organic Light-Emitting Diodes: Comparison of Isomers with and without Thermally Activated Delayed Fluorescence. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 5 May, 9(20), pp. 17279–17289, 2017.
- CALLISTER, J. W. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 5ª ed. s.l.:LTC, 2000.
- CARUSO, F.; CARUSO, R.; MÖHWALD, H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. **Science**, November, pp. 1111–1114, 1998.
- CHALMERS, A. *A fabricação da ciência*. São Paulo: UNESP, 1994.

CHAUDHARI, S. et al. Electrospun Polyaniline Nanofibers Web Electrodes. **Journal of Applied Polymer Science**, Dezembro, pp. 1660-1668, 2012.

CHENG, F. et al. Synthesis and characterization of HA/YVO₄: Yb³⁺, Er³⁺ up-conversion luminescent nano-rods. **Ceramics International**, March, p. 11329–11334, 2014.

CHOI, K. et al. Data transmission textiles for smart clothing using conducting fibers. **Fibers and Polymers**, vol.14(9), pp. 1556 -1561, 2013.

CHO, M.; KARAASLAN, M.; WANG, H.; RENNECKAR, S. Greener transformation of lignin into ultralight multifunctional materials. **Journal of Materials Chemistry A**, 26 September, 2018.

CUI, W.; NI, S.; SHAN, S.; ZHOU, X. A Method to Improve the Up-Conversion Fluorescence of Polymer Modified NaYF₄:Yb,Er(Tm) Nanocomposites. **World Journal of Nano Science and Engineering**, June, pp. 41-46, 2012.

DANTELE, G. et al. Nanoparticulate Coatings with Efficient Up-Conversion Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, November, p. 22483–22489, 2014.

de MELO, E. et al. LnMOF@PVA nanofiber: energy transfer and multicolor light-emitting devices. **Journal of Materials Chemistry C**, September, pp. 7574-7581, 2013.

de WILD, J.; MEIJERINK, A.; RATH, J.; SARK, W. Upconverter solar cells: materials and applications. **Energy Environ**, August, pp. 4835-4848, 2011.

DHINGRA, M.; KUMAR, L.; SHRIVASTAVA, S. K. P. Impact of interfacial interactions on optical and ammonia sensing in zinc oxide/polyaniline structures. **Bull. Mater. Sci**, August, p. 647–652, 2013.

DIXIT, V.; MISRA, S.; SHARMA, B. Carbon monoxide sensitivity of vacuum deposited polyaniline semiconducting thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 3 January, pp. 90-93, 2005.

DO, J.; WANG, S. On the sensitivity of conductimetric acetone gas sensor based on polypyrrole and polyaniline conducting polymers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, August, pp. 39-46, 2013.

FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, Maio, Volume 11, pp. 13-18, 2000.

FEDOROV, F. et al. Potassium polytitanate gas-sensor study by impedance spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, September, pp. 81- 86, 2015.

FRATODDI, I.; VENDITTI, I.; CAMETTI, C.; RUSSO, M. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 28 May, p. 534–548, 2015.

GALANTAI, V. et al. Bio-inspired wing morphing for unmanned aerial vehicles using intelligent materials. **International Journal of Mechanics and Materials in Design**, March, pp. 71-79, 2012.

GAO, X. et al. In vivo cancer targeting and imaging with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology**, July, pp. 969 – 976, 2004.

GENG, L. et al. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 10 January, pp. 568-572, 2007.

GHAFFARI, A.; HASHEMABADI, S.; ASHTIANI, M. A review on the simulation and modeling of magnetorheological fluids. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, Vol. 26(8), p. 881–904, 2015.

GRIESSER, T. et al. UV-induced modulation of the conductivity of polyaniline: towards a photopatternable charge injection layer for structured organic light emitting diodes. **J. Mater. Chem.**, vol.22, pp. 2922-2928, 2012.

HECHT, J. The longest shortcut.(fiber optic cables for faster data transmission). **New Scientist**, vol.213, p. 19, 2012.

HE, X.; LI, Z.; CHEN, M.; MA, N. DNA-Programmed Dynamic Assembly of Quantum Dots for Molecular Computation. **Angewandte Chemie (International ed.)**, vol.53 iss:52, p. 14447, 2014.

HSU, C. et al. Transparent displays enabled by resonant nanoparticle scattering. **Nature Communications**, January, 2014.

HUANG, S.; HE, Q.; XU, S.; WANG, L., 2015. Polyaniline-Based Photothermal Paper Sensor for Sensitive and Selective Detection of 2,4,6-Trinitrotoluene. **Analytical Chemistry**, 28 April, p. 5451–5456.

INZELT, G. **Conducting Polymers: A new era electrochemistry**. Berlin: Springer, 2008.

JACOBS, V. et al. The Influence of Electrospinning Parameters on the Structural Morphology and Diameter of Electrospun Nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, November, pp. 3130-3136, 2009.

JEONG, J. et al. Li doping effect on the luminescent characteristics of YVO₄:Eu³⁺ thin films grown by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, February, p. 8273–8277, 2007.

KALIAPAN, J.; MENZEL, A. Modelling of non-linear switching effects in piezoceramics: a three-dimensional polygonal finite-element-based approach applied to oligo-crystals. **Journal of Intelligent Material Systems and Structures**, Vol. 26(17), p. 2322–2337, 2015.

KIM, B.; OH, S.; HAM, M.; IM, S. Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions. **Synthetic Metals**, p. 297–304, 2001.

KIM, B.; OH, S.; HAN, M.; IM, S. Preparation of Polyaniline Nanoparticles in Micellar Solutions as Polymerization Medium. **Langmuir**, May, pp. 5841-5845, 2000.

KIS, A. et al. Nanomechanics of microtubules. **Physical review letters**, 21 11, p. 248101, 2002.

KOLESNIKOV, I. E. et al. Nd³⁺-doped YVO₄ nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows. **Sensors and actuators B: Chemical**, 18 May, pp. 287-293, 2016.

KURAMOTO, N.; GENIÈS, E. Micellar chemical polymerization of aniline. **Synthetic Metals**, pp. 191-194, 1995.

LEE, K. et al. Macroscopic non-classical states and terahertz quantum processing in room-temperature diamond. **NATURE PHOTONICS**, January, pp. 41-44, 2012.

LIANG, Y. et al. Hydrothermal synthesis and characterization of YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺ microspheres. **Materials Letters**, April, pp. 125-127, 2012.

LI, G.; ZHANG, C.; PENG, H.; CHEN, K. One-Dimensional V₂O₅@Polyaniline Core/Shell Nanobelts Synthesized by an In situ Polymerization Method. **Macromolecular Rapid Communications** 2009, v. 30, p. 1841–1845, 2009.

LIM, S. et al. Upconverting nanophosphors for bioimaging. **Nanotechnology**, September, 2009.

LIMA, A.R.F. de et al. Multifunctional polyaniline hybrid nanofiber with YVO₄ (Er^{2%};Yb^{8%}). **Journal of Molecular Liquids**, Issue 271, p. 970–975, 2018.

LUGO-LOREDO, S. et al. Indium sulfide thin films as window layer in chemically deposited solar cells. **Thin solid films**, Vol.550 January, pp. 110-113, 2014.

LU, J. L. et al. Mechanism and life study on polyaniline anti-corrosion coating. **Synthetic Metals**, pp. 237-238, 2003.

MAC DIARMID, A. et al. Polyaniline: Synthesis and characterization of the emeraldine oxidation state by elemental analysis.. **Conducting Polymers**, 1987.

MACDIARMID, A. Synthetic Metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, 125, pp. 11-22, 2002.

MAHATA, M. et al. YVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor for multifunctional applications. **Journal Optical Society of America**, August, p. 1814, 2014.

MAO, X.; YAN, B.; WANG, J.; SHEN, J. Up-conversion fluorescence characteristics and mechanism of Er³⁺ doped TiO₂ thin films. **Vacuum**, pp. 38-42, 2014.

MATINDOUST, S. et al. Ammonia gas sensor based on flexible polyaniline films for rapid detection of spoilage in protein-rich foods. **J Mater Sci: Mater Electron**, Volume 28, p. 7760–7768, 2017.

MATTHEWS, F.; RAWLINGS, R. **Composite Materials: Engineering and Science**. Londres: Chapman & Hall, 1994.

MATTOSO, L. H. C. et al. Synthesis and characterization of poly(o-phenetidine) for the fabrication of Langmuir and Langmuir-Blodgett films. **Thin Solid Films**, May, pp. 714-717, 1994.

MA, Y.; XU, S.; WANG, S.; WANG, L. Luminescent molecularly-imprinted polymer nanocomposites for sensitive detection. **Trends in Analytical Chemistry**, p. 209–216, 2015.

MEDINA-LLAMAS, J. et al. Use of magnetic polyaniline/maghemite nanocomposite for DNA retrieval from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, pp. 167-174, 2014.

MIALON, G. et al. High Up-Conversion Efficiency of YVO₄:Yb,Er Nanoparticles in Water down to the Single-Particle Level. **J. Phys. Chem. C.**, October, p. 22449–22454, 2010.

MOHAMED, R.; HARRAZ, F.; MKHALID, I. Hydrothermal synthesis of size-controllable Yttrium Orthovanadate (YVO₄) nanoparticles and its application in photocatalytic degradation of direct blue dye. **Journal of Alloys and Compounds**, vol.532 April, p. 55– 60, 2012.

NELSON, R. Beyond smart dust to smart paint. **EE, evaluation engineering**, vol.51, p. 6, April, 2012.

NICHO, M.; HU, H. Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 31 August, pp. 423-435, 2000.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4 ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2004.

ÖSTERHOLM, J.; CAO, Y.; KLAVETTER, F.; SMITH, P. Emulsion polymerization of aniline. **Polymer**, Vol. 35, pp. 2902-2906, Junho, 1994.

PAWAR, S. et al. FABRICATION OF POLYANILINE/TIO₂ NANOCOMPOSITE AMMONIA VAPOR SENSOR. **J. Nano- Electron. Phys.**, Volume 1, pp. 1056-1063, 2011.

QI, J.; XINXIN, X.; LIU, X.; LAU, K. Fabrication of textile based conductometric polyaniline gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, pp. 732-740, 31 October, 2014.

RICHARDS, B. Enhancing the performance of silicon solar cells via the application of passive luminescence conversion layers. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, p. 2329–2337, September, 2006.

SANTORI, C.; BEAUSOLEIL, R. Phonons in diamond crystals. **Nature Photonics**, January, pp. 10-12, 2012.

SAPURINA, I.; STEJSKAL, J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. **Polymer International**, August, p. 1295–1325, 2008.

SCHEIFE, H. et al. Advances in up-conversion lasers based on Er³⁺ and Pr³⁺. **Optical Materials**, p. 365–374, September, 2004.

SELVARAJ, M. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole composites for corrosion protection of steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 116, p. 1524, 2010.

SEN, T.; MISHRA, S.; SHIMP, N. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review. **RSC Advances**, p. 42196–42222, April, 2016.

SHARMA, S.; NIRKHE, C.; PETHKAR, S.; ATHAWALE, A. Chloroform vapour sensor based on copper/polyaniline nanocomposite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, pp. 131-136, 20 June, 2002.

SHI, J. et al. Multifunctional Fe₃O₄@C/YVO₄:Dy³⁺ nanopowders: Preparation, luminescence and magnetic properties. **Ceramics International**, p. 6391–6397, August, 2013.

SHIRAIISHI, Y.; TAKESHITA, S.; ISOBE, T. Two Photoenergy Conversion Modes of YVO₄:Eu³⁺ Nanoparticles: Photoluminescence and Photocatalytic Activity. **J. Phys. Chem. C**, vol.119, p. 13502–13508, June, 2015.

SHYICHUK, A. et al. Energy transfer upconversion dynamics in YVO₄:Yb³⁺,Er³⁺. **Journal of Luminescence**, 170, pp. 560-570, 2016.

SIEGEL, R. Stimuli sensitive polymers and self regulated drug delivery systems: A very partial review.. **Journal of controlled release**, vol.190, p. 337, 2014.

SKOTHEIN, T.; REYNOLDS, J. **Conjugated Polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**. s.l.:Taylor & Francis Group, 2007.

SOBCZYK, M. Influence of Nd³⁺ concentration on up-conversion fluorescence colour in YVO₄ co-doped with Ho³⁺, Yb³⁺ and Nd³⁺ ions. **Materials Letters**, pp. 86-88, August, 2012.

STEJSKAL, J. Brominated Polyaniline. **Chem. Mater.**, November, pp. 4083-4086, 2001.

STEJSKAL, J.; KRATOCHVÍL, P. Polyaniline dispersions UV-Vis absorption spectra. **Synthetic Metals**, pp. 225-231, June, 1993.

SUCHEA, M. et al. Nanostructured composite layers for electromagnetic shielding in the GHz frequency range. **Applied Surface Science**, pp. 151-154, January, 2015.

SUH, M.; CARROLL, K. E.; GRANT, E.; OXENHAN, W. Investigation into the feasibility of inductively coupled antenna for use in smart clothing. **International Journal of Clothing Science and Technology**, vol.26(1), pp. 25-37, 2014.

SYNYTSKA, A. et al. Intelligent materials with adaptive adhesion properties based on comb-like polymer brushes. **Langmuir**, vol.28, pp. 16444-16454, 2012.

TAYLOR, G. Electrically Driven Jets.. **Mathematical and Physical Sciences**, p. 313, 1969.

TORRES, R. **Desenvolvimento de compósito híbrido de fibra de vidro e micropartículas de sílica e cimento para uso em caneleiras [manuscrito]**. Rio de Janeiro: Universidade Federal de São João del-Rei, 2013.

TRASSIN, M. Low energy consumption spintronics using multiferroic heterostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, n. 3, v. 28, 2016.

VIRJI, S., HUANG, J., KANER, R. & WEILLER, B. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms. **Nano Letters**, n° 3, v. 4, p. 491-496, 2004.

WANG Y. Polyaniline nanofibers prepared with hydrogen peroxide as oxidant. **Synthetic Metals**, April, pp. 269-275, 2007.

WANG, M., SHI, Y., TANG, Y. & JIANG, G. Hierarchicalnanowires-assembledYVO4 microspheres:Synthesis, characterization and photocatalytic properties. **Materials Letters**, vol.132, p. 236–239, June , 2014.

WANG, Q., OGAWA, K., LI, Y. & TAMIAKI, H. Efficient photosensitization of terbium ions enabled by hydrolysis of siloxy groups in ligands with specific side-chains. **Photochem. Photobiol. Sci.**, pp. 60-65, October, 2011.

WANG, X. et al. Electrostatic Assembly of Conjugated Polymer Thin Layers on Electrospun Nanofibrous Membranes for Biosensors. **Nano Letters**, v.4, pp. 331-334, 2004.

WANG, Y.; RUBNER, M. An investigation of the conductivity stability of acid-doped polyanilines. **Synthetic Metals**, 47, pp. 255-266, 1992.

YANGA, L.; LIAU, W. Environmental responses of nanostructured polyaniline films based on polystyrene–polyaniline core–shell particles. **Materials Chemistry and Physics**, pp. 28-32, 15 May, 2009.

YANG, D., WANG, Y., HE, L. & L. H. Carboxyl-Functionalized Ionic Liquid Assisted Preparation of Flexible, Transparent, and Luminescent Chitosan Films as Vapor Luminescent Sensor. **ACS Appl Mater Interfaces**, pp. 19709-19715, 3 August, 2016.

YANG, J. et al. Convertible Organic Nanoparticles for Near-Infrared Photothermal Ablation of Cancer Cells. **Angew. Chem. Int.**, v. 50, pp. 441-444, 2011.

YANG, Y., GAO, C. & DONG, D. Tetraphenylethene functionalized rhodamine dye for fluorescence detection of HCl vapor in the solid state. **Analytical Methods**, pp. 7898-7902, 26 October, 2016.

YASUHIRO, S. et al. Shape-Memory Platinum(II) Complexes: Intelligent Vapor-History Sensor with ON-OFF Switching Function. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, p. 2682, 2016.

YIN, D. et al. Tunable and enhanced simultaneous photoluminescence–electricity–magnetism trifunctionality successfully realized in flexible Janus nanofiber. **J Mater Sci: Mater Electron**, vol.26, p. 2658–2667, January, 2015.

YOVANI, A. et al. Sythesis and Characterization of the Polystyrene - Asphaltene graft copolymer by FT-IR spectroscopy. **CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro**, 3(4), pp. 157-167, 2008.

YUAN, X., ZHANG, Y., DONG, C.; SHENG, J. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer International**, 53, p. 1704–1710, 2004.

YU, L. Preparation of aqueous polyaniline dispersions by micellar-aided polymerization. **Journal of applied polymer science**, pp. 1550 -1555, February, 2003.

ZENG, J. et al. Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er³⁺ Phosphors of controlled size and morphology. **Advanced Materials**, pp. 2119-2123, June, 2005.

ZHANG, C. et al. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, v.41, p. 423–432, 2005.

ZHANG, J. et al. Enhanced Conductivity and Fluorescence of Polyaniline Doped with Eu³⁺, Tb³⁺, and Y³⁺ Ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, p. 2494–2501, 2012.

ZHANG, L.; CHEN, Y.; JIANG, J. Solid state fluorescent functionalized-triphenylamine Bodipy detector for HCl vapor with high stability and absolute fluorescent quantum yield. **Dyes and Pigments**, pp. 110-119, January, 2016.

ZHANG, X.; REN, Y.; CHEN, M.; WU, L. Fabrication of polystyrene/upconversion nanocrystals nanocomposite spheres through in situ dispersion polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, p. 347–353, March, 2011.

ZHANG, Y. et al. Stretchable nanofibrous membranes for colorimetric/fluorometric HCl sensing: Highly sensitive charge-transfer excited state. **Sensors and Actuators B: Chemical**, p. 785–794, 10 July, 2017.

ZHANG, Y. et al. Preparation and upconversion luminescence of YVO₄:Er³⁺, Yb³⁺. **International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials**, p. 225, April, 2010.

APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL¹

Journal of Molecular Liquids 271 (2018) 670–675

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Multifunctional polyaniline hybrid nanofiber with YVO_4 (Er2%;Yb8%)

A.R.F. de Lima^{a,b}, E.F. de Melo^b, C.P. de Melo^c, K.G.B. Alves^{a,*}

^a Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil
^b Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), PE, Brazil
^c Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
 Received 11 March 2018
 Received in revised form 7 August 2018
 Accepted 11 September 2018
 Available online 11 September 2018

Keywords:
 Polyaniline
 YVO_4
 Upconversion
 Electrospinning

ABSTRACT

We synthesized electrospun nanofibers based on polyaniline (PANI) and orthovanadate from Yttrium co-doped with Erbium and Ytterbium [YVO_4 (Er2%,Yb8%)]. We evaluated the association of the electrical and thermal properties of PANI with the upconversion (UC) effect due to the orthovanadate. We characterized the material by UV–Vis Spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR), Impedance Spectroscopy and Photoluminescence. Initially, we obtained polyaniline by emulsion polymerization in presence of surfactant, sodium dodecyl sulfate, yttrium orthovanadate and polyvinyl alcohol, resulting in a homogeneous dark green color solution. When we subjected the solution to a 14 kV constant electric potential difference applied between a 12 mm-diameter needle (cathode) and a collecting plate (anode) 12 cm apart, the material deposited in the form of fibers. SEM results show that these fibers possessed an average diameter of (38 ± 40) nm. On the other hand, when excited with radiation of wavelength $\lambda = 980$ nm (2.5 W) the material emitted radiation in the visible region with characteristic peaks at 525, 543 and 553 nm. The emission of intense green light is characteristic of UC effect. Due to photothermal characteristic of PANI the sample was heated, reaching temperatures close to 100 °C without suffering degradation. Measurements of photoluminescence showed that when exposed to HCl vapor, the material presented an increase of almost 100% in the intensity of light emitted in the UC effect, as well as a reduction of its electrical impedance from the order of GΩ to 900 kΩ, in a reversible process. These results are suggestive that these composite fibers appear as a promising active material for the sensing of acid vapors.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The search for new materials that add the greatest number of functionalities with low costs of production and consumption of energy has been one of the major objectives of applied science in recent years [1]. Polymers are one of the classes of materials most investigated, and intrinsic conducting polymers are the subject of investigation of this work. While most conventional polymers (PET, PS, PTFE, among others) have conductivity lower than 10^{-13} S·cm⁻¹, conductive polymers represent a fascinating class of polymeric materials with interesting electronic, electrochemical and optical properties such as chemical stability, processability, electrochromism, electrical conductivity and reversibility in their electrochemical processes, which enable them to be used in different applications. This new class of materials, also called "Synthetic Metal", can combine the mechanical properties and processability of conventional polymers with electrical, optical and magnetic behavior similar to those of metals or inorganic semiconductors. They have as a general characteristic the presence of conjugated π bonds in their structure, that is, the alternation of single and double bonds along the chain, a necessary requirement for the conduction process [2]. For some time now, conductive polymers such as polyaniline (PANI) have attracted considerable attention for their varied technological applications [3], due to such properties as environmental stability, ease of processing, high conductivity and low cost.

YVO_4 is a body-centered tetragonal oxide with cell parameters $a = 0.71182$ nm and $c = 0.62898$ nm [4]. In this structure, the Y^{3+} is prone to be replaced by other trivalent Rare Earth ions without charge compensation. The process of energy transfer occurs between a sensitizer (which may be an ion or molecule) and a lanthanide ion (called an activator). The process consists of a three-step series, in which initially an external source excites the sensitizer, then the energy absorbed by the sensitizer is transferred to the activator by an electronic process of internal (intramolecular) conversion and, finally, the activator emits the characteristic radiation, whose frequency is greater than that of excitation [5]. Among the activating ions studied, Yb^{3+} and Er^{3+} are excellent frequency splitting ions that when associated with YVO_4 behave as promising UC particles [6,7]. In this system, where YVO_4 is codoped with Yb^{3+} and Er^{3+} , energy transfer processes related to nonradiative relaxation, phonon energy of the YVO_4 and emission upconversion occur. As described by Zhang et al. [8], 980 nm infrared excited ions jump from the $^4I_{13/2}(Er)$ level to $^4I_{11/2}(Er)$, from $^2F_{5/2}(Yb)$ to $^2F_{7/2}$

* Corresponding author at 50730-911, Brazil.
 E-mail address: kaberg@ufpe.br (K.G.B. Alves).

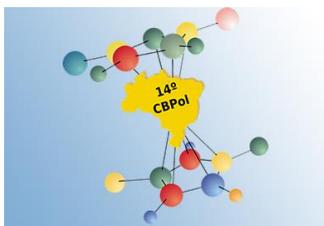
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.030>
 0167-7322/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

¹ Periódico internacional avaliado no quadriênio 2013-2016:

0167-7322 JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS (PRINT) ENGENHARIAS II B1

0167-7322 JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS (PRINT) ENGENHARIAS III B1

APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO NOS ANAIS DO 14º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS EM OUTUBRO/2017



NANOFIBRA MULTIFUNCIONAL DE POLIANILINA/YVO₄(Er2%;Yb8%)

Adriel R.F. de Lima¹, Kléber G.B. Alves²

1 – Instituto Federal de Pernambuco, Campus Caruaru, adriel.lima@ifpe.caruaru.edu.br
2 - Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

Resumo: O presente trabalho consiste na síntese da Polianilina (PAni) combinada com Ortho Vanadato de Ítrio co-dopado com Érbio e Itérbio (YVO₄ [Er 2%; Yb 8%]) para produção de nanofibras através da técnica de eletrospiação. Para caracterização do material foram empregadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de absorção na região UV-visível, Espectroscopia de absorção na região de IR (FTIR), Espectroscopia de fotoluminescência e Espectroscopia de Impedância(EI). As imagens obtidas por MEV demonstram a obtenção de fibras com diâmetro médio de 260 nm, cujos valores de EI diminuem em 3 ordens de grandeza quando submetido ao vapor de HCl, e que é possível emissão de uma luz verde intensa ($\lambda=525$ nm) quando excitado com laser de $\lambda= 980$ nm. Os resultados preliminares sugerem aplicações deste material como atuador na remoção de contaminantes aquosos, sensoriamento de gases, bio-sondas, dentre outros. A pesquisa em desenvolvimento tem a perspectiva de investigar a influência entre as propriedades elétrica e óticas dessa classe de material.

Palavras-chave: Polianilina, Vanadato de Ítrio, sensor de gás, “up conversion”, eletrospiação.

Multifunctional polyaniline/YVO₄ (Er2%; Yb8%) nanofiber

Abstract: The present work consists of the synthesis of polyaniline (PAni) combined with Ortho Vanadato of Yttrium co-doped with Erbium and Ytterbium (YVO₄ [Er 2% and Yb 8%]) for the production of nanofibers through electrospinning technique. To characterize the material, the following techniques were employed: Scanning Electron Microscopy (SEM), Absorption spectroscopy in UV-visible region, IR spectroscopy (FTIR), Photoluminescence spectroscopy and Impedance Spectroscopy (EI). The images obtained by MEV demonstrate the obtaining of fibers with an average diameter of 260 nm, whose EI values decrease by 3 orders of magnitude when subjected to HCl vapor, and that it is possible to emit an intense green light ($\lambda = 525$ nm) when excited with $\lambda = 980$ nm laser. Preliminary results suggest applications of this material as an actuator in the removal of aqueous contaminants, gas sensing, bio-probes, among others. The research in development has the perspective of investigating the influence between the electrical and optical properties of this class of material.

Keywords: Polyaniline, Vanadato of Yttrium, gas sensor, up conversion, electrospinning.

Introdução

Neste trabalho apresentamos uma nanofibra de compósito polimérico a base de PAni dopada com Vanadato de Ítrio co-dopado com Terras Raras [YVO₄(Er2%;Yb8%)] processada em PVA para obtenção da fibra pela técnica de eletrospiação. Este material apresenta propriedades elétricas e óticas, colocando-se como potencial candidato em aplicações de sensoriamento de gases.