

Universidade Estadual Paulista – UNESP  
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais – PosMat

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poli(metacrilato de metila) e polipirrol para aplicação em Sensor de Gás**

**Vilson Silva do Nascimento**

**Orientador: Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini**



Presidente Prudente  
2022

Vilson Silva do Nascimento

“DESENVOLVIMENTO DE NANOFIBRAS ELETROFIADAS DE  
POLI(METACRILATO DE METILA) E POLIPIRROL PARA APLICAÇÃO  
EM SENSOR DE GÁS”

**Dissertação de mestrado apresentada como requisito  
para obtenção do título de Mestre à Universidade  
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa  
de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais,  
sob orientação do Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva  
Agostini**

Presidente Prudente  
2022

N244d

Nascimento, Wilson Silva do

Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poli(metacrilato de metila) e polipirrol para aplicação em Sensor de Gás / Wilson Silva do Nascimento. -- Presidente Prudente, 2022

66 p. : il., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientador: Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Sensores. 2. Eletrofiação. 3. Polímeros. 4. PPy. 5. PMMA. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VILSON SILVA DO NASCIMENTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 01 dias do mês de setembro do ano de 2022, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VILSON SILVA DO NASCIMENTO, intitulada **Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poli(metacrilato de metila) e polipirrol para aplicação em Sensor de Gás**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. AUGUSTO BATAGIN NETO (Participação Virtual) do(a) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Produção / UNESP Câmpus de Itapeva, Profa. Dra. NARA CRISTINA DE SOUZA (Participação Virtual) do(a) Faculdade de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de Goiás - UFG. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final APROVADO.

Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente da Comissão Examinadora.



Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, minha mãe Cícera, meu pai Valdir, meu irmão Vagner e minha irmã Ligia que sempre me incentivaram a seguir com os estudos, me levando a chegar a ser a pessoa que eu sou hoje, sem eles nada seria possível.

Á minha esposa Andressa, por ter paciência, companheirismo e dedicação com nossa família, obrigado por estar sempre ao meu lado. Aos meus filhos, José Vitor e Miguel que são a minha maior fonte de motivação e alegria. Agradeço a Deus pelas oportunidades que me foram dadas, por me guiar nos momentos difíceis e me manter com os pés no chão nos momentos de entusiasmo.

Agradeço ao meu orientador e amigo Deuber, que me acolheu no laboratório quando eu tinha pouca ou nenhuma experiência na área, acreditou em mim, me ensinou e continua ensinando muito desde então. Sem os direcionamentos e cobranças este trabalho com certeza não seria realizado.

Aos meus amigos do laboratório, André, Bruno, Beatriz, Pedro Leonardo, Giovana, Vitor, Kaíque e Vagner, por toda a ajuda, troca de informações, amizade e bons momentos. Agradeço também aos amigos dos grupos LOFF e LaDSOr que me ajudaram nas medidas elétricas e de gás de forma sempre muito gentil e solidária.

Obrigado a todos os amigos e familiares, esta vitória é de todos nós.

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**

NASCIMENTO, Wilson S. **Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de poli(metacrilato de metila) e polipirrol para aplicação em Sensor de Gás.** Dissertação (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2022.

## **Resumo**

A amônia ( $\text{NH}_3$ ) é um gás classificado como altamente tóxico, onde regulamentações mais rígidas que controlam a emissão, segurança e saúde do trabalho exigem sensores com maior estabilidade, sensibilidade e seletividade em diversos ambientes. Nos últimos anos materiais nano e micrométricos vem sendo amplamente estudados para aplicação em sensores de gases, devido a sua alta área superficial em relação ao seu volume. Neste trabalho foram produzidas nanofibras de poli(metil-metacrilato) PMMA dissolvidas com acetona, obtidas através da técnica de eletrofiação, onde foram realizados estudos sobre a influência dos parâmetros de processo durante a eletrofiação na morfologia das fibras. Também por esta técnica foram produzidas nanofibras condutoras de polipirrol (PPy), em matriz de PMMA, em diferentes concentrações, visando a aplicação para o uso em sensores de gases com alta sensibilidade e rápida resposta para a detecção do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ). A morfologia das nanofibras de PMMA foram caracterizadas através das técnicas de microscopia óptica (MO), e para as fibras de PMMA/PPy através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para estas fibras condutoras, a caracterização estrutural foi feita através da espectroscopia de infravermelho (FTIR). O comportamento elétrico das amostras obtidas foi estudado por meio de medida elétrica DC. Testes de detecção do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) foram aplicados em concentrações de 0%, 1%, 2%, 4%, 8% e 16% de polipirrol (PPy) em massa em relação ao PMMA, onde obteve-se resposta ao gás em diferentes proporções, podendo-se destacar as amostras com 4 e 8% onde as mesmas tiveram um menor tempo de resposta a amônia e valores de condutividade elevados.

**Palavras-chaves:** Eletrofiação, PPy, PMMA, sensores.

## **Abstract**

Ammonia (NH<sub>3</sub>) is a gas classified as highly toxic, where stricter regulations that control emission, safety and health at work require sensors with greater stability, sensitivity and selectivity in different environments. In recent years, nano and micrometric materials have been widely studied for application in gas sensors, due to their high surface area in relation to their volume. In this work, poly(methyl-methacrylate) PMMA nanofibers dissolved in acetone were produced, obtained through the electrospinning technique, where studies were carried out on the influence of process parameters during electrospinning on fiber morphology. Also by this technique, conductive polypyrrole (PPy) nanofibers were produced in a PMMA matrix at different concentrations, aiming at the application for use in gas sensors with high sensitivity and fast response for the detection of ammonia gas (NH<sub>3</sub>). The morphology of the nanofibers was characterized using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. Structural characterization was performed using infrared spectroscopy (FTIR). The electrical behavior of the obtained samples was examined using DC electrical measurement. Ammonia (NH<sub>3</sub>) gas detection tests were applied at concentrations of 0%, 1%, 2%, 4%, 8% and 16% of polypyrrole (PPy) by mass in relation to PMMA, being able to highlight the samples with 4 and 8%, where they had a shorter gas response time and high conductivity values.

**Keywords:** Electrospinning, PPy, PMMA, sensor.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Ilustração do processo de formação do cone de Taylor .....	3
<b>Figura 2:</b> Sistema de eletrofiação. ....	4
<b>Figura 3:</b> Representação de uma unidade de repetição (monômero) da cadeia polimérica do PMMA .....	13
<b>Figura 4:</b> Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger . ....	14
<b>Figura 5:</b> Comparação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com alguns materiais . ....	14
<b>Figura 6:</b> Estrutura do polipirrol .....	16
<b>Figura 7:</b> Representação do segmento estrutural do polipirrol; (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron . ....	17
<b>Figura 8:</b> Esquema da evolução da estrutura de bandas (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron . ....	17
<b>Figura 9:</b> Equipamentos utilizados durante o processo de eletrofiação (a) fonte de alta tensão; (b) bomba infusora, (c) coletor rotativo aterrado, (d) sensor para medição do coletor rotativo (e) sensor de temperatura e umidade (f) solução polimérica em seringa de 5mL. ....	21
<b>Figura 10:</b> Representação IDE com $N = 50$ dígitos, $h$ altura, $L$ comprimento e $w$ largura dos dígitos, dimensões de 110nm de altura ( $h$ ), 8mm de comprimento ( $L$ ) e 100 $\mu$ m de largura ( $w$ ). ....	22
<b>Figura 11:</b> Arranjo utilizado na detecção do gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) porta amostras para as medidas de caracterização elétrica. ....	24
<b>Figura 12:</b> Imagens do MO das fibras de PMMA variando a distância agulha-coletor em a) 10 cm; b) 15 cm; c) 20 cm. ....	26
<b>Figura 13:</b> Imagens do MO das fibras de PMMA com variação nos parâmetros: a) rotação de 300 rpm; b) rotação de 400 rpm; c) rotação de 500 rpm. ....	27

<b>Figura 14:</b> Imagens do MO das fibras de PMMA com variação na tensão em: a) 12 kV; b) 15 kV e c) 18 kV. ....	27
<b>Figura 15:</b> Imagens do MO das fibras de PMMA com variação no fluxo: a) 0.5 mL/h; b) 1.0 mL/h; c) 1.5 mL/h.....	28
<b>Figura 16:</b> Imagens do MO das fibras de PMMA com variação na umidade do ar em: a) 45%; b) 55%; c) 65%.....	28
<b>Figura 17:</b> Imagens do MEV com frequência dos diâmetros, nas concentrações: (a) PMMA/PPy 0%, (b) PMMA/PPy 1%, (c) PMMA/PPy 2%, (d) PMMA/PPy 4%, (e) PMMA/PPy 8% e (f) PMMA/PPy 16%. ....	30
<b>Figura 18:</b> a) interdigitado no coletor rotativo; b) detalhe fibras sobre interdigitado no coletor rotativo; c) amostras separadas para caracterizações elétricas; d) interdigitado no porta amostras para medidas de caracterizações elétricas .....	33
<b>Figura 19:</b> Medida elétrica I versus V em regime DC, das amostras contendo diferentes proporções de PMMA/PPy, depositadas em IDEs.....	34
<b>Figura 20:</b> Intervalo de -2 a 2V de tensão na medida elétrica I versus V em regimes DC, das amostras contendo diferentes proporções de PMMA/PPy, depositadas em IDEs. ....	34
<b>Figura 21:</b> Condutividade elétrica das amostras de PMMA/PPy em diferentes concentrações. ....	35
<b>Figura 22:</b> Espectros de FT-IR para as fibras de PMMA puro, PMMA/PPy nas concentrações de 1%, 2%, 4%, 8% e 16% eletrofiados. ....	37
<b>Figura 23:</b> Espectros de FT-IR para as nanofibras de PMMA puro, PMMA/PPy nas concentrações de 1%, 2%, 4%, 8% e 16% eletrofiados e para o PPy em pó. ....	38
<b>Figura 24:</b> Medidas de gás amônia: (a) 0% PPy (PMMA puro), (b) 1% PPy, (c) 2% PPy, (d) 4% PPy, (e) 8% PPy e (f) 16% PPy.....	42

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros que influenciam a eletrofição.....	5
<b>Tabela 2:</b> Diferentes montagens de coletores e suas vantagens e desvantagens . .....	10
<b>Tabela 3:</b> Diâmetros médios das diferentes concentrações de PMMA/PPy.....	32
<b>Tabela 4:</b> Dados de condutividade e resistividade das nanofibras eletrofiadas.....	36
<b>Tabela 5 -</b> Atribuições para transmitâncias no FTIR do PMMA.....	38
<b>Tabela 6:</b> Atribuições para transmitâncias no FTIR do PPy.....	39

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Eletrofiação.....	3
2.1.1 Parâmetros que influenciam o processo de eletrofiação.....	5
2.2 Polímeros.....	11
2.2.1 Poli(metil metacrilato) - PMMA .....	12
2.2.2 Polímeros condutores intrínsecos .....	13
2.3 Sensores.....	18
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	20
3.1 MATERIAIS.....	20
3.1.1 Reagentes.....	20
3.1.2 Produção das nanofibras de PMMA e PMMA/PPy .....	20
3.1.3 Substrato .....	21
3.2 MÉTODOS.....	22
3.2.1 Microscopia Óptica (MO) .....	22
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	22
3.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	23
3.2.4 Análise elétrica .....	23
3.2.5 Medidas elétricas DC .....	23
3.2.6 Caracterização do sensor de gás .....	24

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1 Microscopia óptica (MO) .....	26
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	29
4.3 Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC) .....	32
4.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	36
4.5 Caracterização do Sensor de gás .....	39
5 CONCLUSÃO .....	44
6 PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS .....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	46

## 1 INTRODUÇÃO

A amônia ( $\text{NH}_3$ ) é um gás comum da poluição atmosférica, que é gerado principalmente por combustão industrial e metabolismo biológico [1]. Tal composto tem sido amplamente utilizado na refrigeração industrial e na produção de fertilizantes nitrogenados, [2] contudo mesmo em concentrações abaixo de 50 ppm, o seu contato com o ser humano pode gerar queimaduras na mucosa da pele, olhos e órgãos respiratórios, podendo até destruir a estrutura da membrana celular [3]. A exposição a longo prazo em concentrações maiores do que 25 ppm podem prejudicar gravemente a saúde humana podendo até mesmo levar a morte [4]. Neste sentido, o desenvolvimento de um sensor com maior estabilidade, sensibilidade e seletividade para a detecção deste gás pode prevenir acidentes e até salvar vidas.

O desenvolvimento de tecnologias de processamento para a produção e funcionalização de nanofibras de polímeros conjugados têm sido alvo de enormes avanços na última década [5], principalmente devido à sua relação de alta área superficial para um baixo volume [6], característica que torna esta técnica promissora para aplicação em sensor de gás visto que a interação com o analito ocorre em sua superfície. A eletrofiação permite o desenvolvimento de membranas poliméricas constituídas de nanofibras orientadas ou aleatoriamente distribuídas, podendo ter estrutura porosa e condutividade elétrica, sendo uma estratégia que pode ser usada para produção de nanofibras até mesmo em grande escala [7].

E especialmente as fibras eletrofiadas de polímeros conjugados têm recebido uma grande atenção, devido à facilidade e versatilidade desta técnica de processamento [8,9]. A alta mobilidade no transporte de carga, assim como um bom acoplamento com eletrodos e com interfaces dielétricas são requisitos cruciais para a aplicação destes polímeros condutores como atuadores em sensores, características estas que podem ser alcançadas através da eletrofiação em matrizes isolantes [10].

Entre os polímeros condutores, o polipirrol (PPy) destaca-se como um dos mais promissores para aplicação em sensores de gás, devido a suas propriedades elétricas, estabilidade e facilidade de obtenção e baixo custo [11]. Apesar de ser amplamente estudado para aplicação em sensores de gás, ainda há poucos relatos com foco na capacidade de detecção de gás amônia em sistemas baseados em nanofibras eletrofiadas, tal estudo interessante devido à alta condutividade deste polímero, o que pode permitir uma rápida capacidade de detecção de gases com alta sensibilidade [12].

Devido ao seu baixo peso molecular, o PPy apresenta dificuldades para a produção de fibras através da técnica de eletrofiação. Uma estratégia para contornar este

problema é a utilização de uma matriz polimérica no processo, que possua maior peso molecular, possibilitando a formação de fibras [13]. Neste contexto o poli(metil-metacrilato) (PMMA) mostra-se um candidato apropriado, devido as suas ótimas propriedades mecânicas, boa estabilidade ambiental, baixo custo e fácil processabilidade [14].

O objetivo deste trabalho é a obtenção de nanofibras condutoras de polipirrol (PPy), em matriz de poli(metil-metacrilato) (PMMA), em diferentes concentrações, por meio da técnica de eletrofiação, em especial busca-se avaliar os parâmetros envolvidos na eletrofiação e caracterizações morfológicas, elétricas, estruturais e sensoriais das fibras obtidas, visando analisar a sua possível aplicação para o uso em sensores de gases com alta sensibilidade, seletividade e rápida resposta especialmente para a detecção do gás amônia ( $\text{NH}_3$ ).

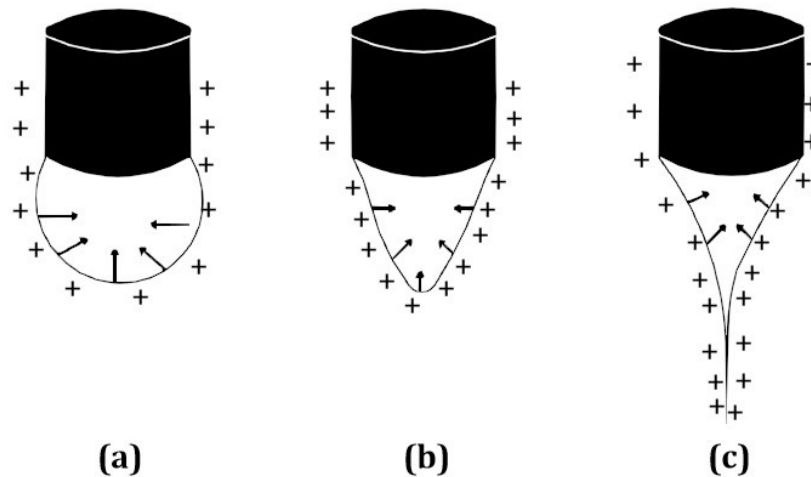
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Eletrofiação

A técnica de eletrofiação ou *electrospinning* é um processo de obtenção de fibras contínuas com diâmetros que variam na faixa de 3 nm a 5  $\mu\text{m}$  [15]. Essas fibras apresentam vantagens, como: alta área superficial, podendo ser obtidas numa variedade de formas e tamanhos, com propriedades e funcionalidades moduladas a partir do controle de sua composição [16].

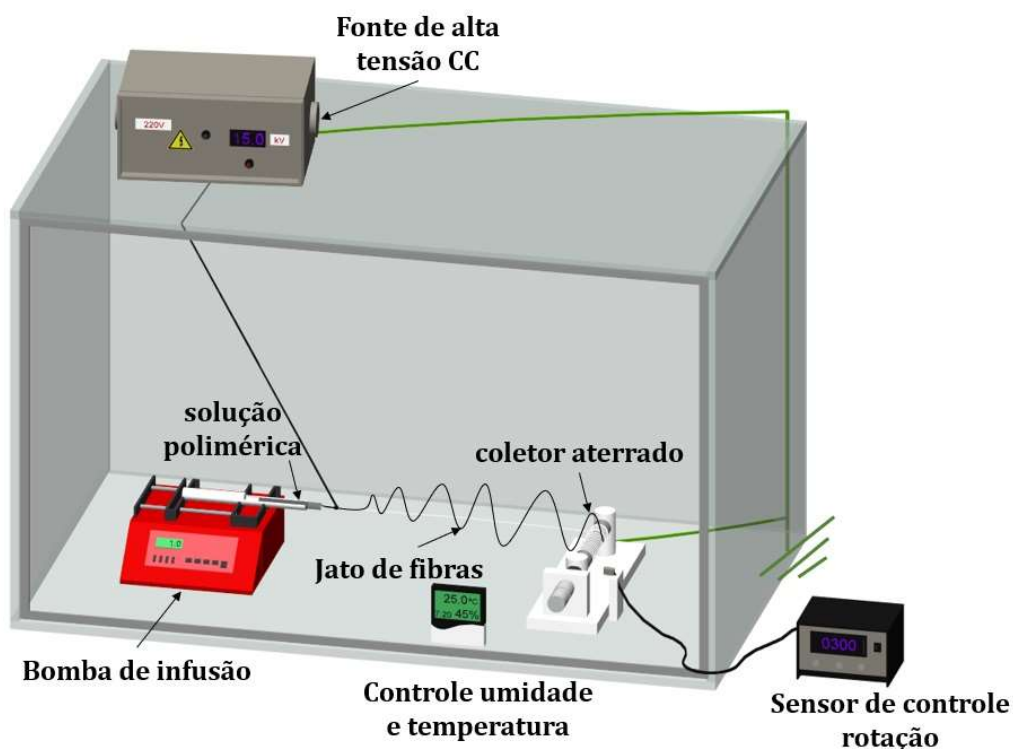
A primeira patente sobre eletrofiação foi depositada por Formhals [17], em 1934, descrevendo seu experimento, no qual a produção de filamentos poliméricos ocorria a partir do uso de uma força eletrostática.

Taylor [18], em 1969, contribuiu com um modelo matemático conhecido até hoje como cone de Taylor, que estabelece as condições para a formação de um cone gerado pela gota de fluido sob a influência de um campo elétrico. Devido ao campo elétrico aplicado, à medida que a solução polimérica é ejetada, ela é carregada eletricamente e, em função disso, se deforma, adquirindo uma forma cônica, conforme ilustra a Figura 1.



**Figura 1:** Ilustração do processo de formação do cone de Taylor [19].

Para o processo de eletrofiação, são necessários três componentes essenciais: uma fonte de alta tensão, um tubo capilar com uma agulha de pequeno diâmetro e uma placa condutora aterrada [17], contudo outros equipamentos como medidores de temperatura, umidade e rotação do coletor também podem ser utilizados, conforme ilustra a Figura 2.



**Figura 2:** Sistema de eletrospinning.

Esse processo consiste na aplicação de um campo elétrico entre uma solução polimérica e um coletor metálico. Geralmente, esse polímero (solubilizado em um solvente apropriado, ou seja, uma solução com concentração e viscosidade adequadas) está presente em um tubo capilar (uma seringa com agulha) e é escoado com o auxílio de uma bomba infusora [20], a força eletrostática que age no polímero é o principal fator para a formação das fibras.

Inicialmente um eletrodo ligado à uma fonte de alta tensão positiva é conectada à ponta da agulha que contém a solução polimérica, que está posicionada a uma certa distância de um coletor ligado a um eletrodo negativo. Conforme a solução passa através do orifício da agulha, forma-se uma gota em sua ponta. A medida que uma tensão elétrica é aplicada, ocorre a formação de um campo elétrico entre a ponta da agulha e o coletor aterrado. A superfície da gota se alonga com o aumento da tensão elétrica formando um cone, conhecido como cone de Taylor [21]. Quando a força eletrostática repulsiva supera a tensão superficial, o jato carregado é ejetado pela ponta do cone de Taylor em direção ao coletor. Este jato sofre um processo de instabilidade e alongamento, o que permite que se torne longo e fino, onde o solvente evapora antes de chegar ao coletor, formando assim as fibras poliméricas. Dependendo dos parâmetros utilizados durante o processo de eletrospinning, podem ser formadas fibras com diâmetros em escala nanométrica [22,23].

A técnica de eletrofiação têm sido muito estudada para a produção de fibras que visam a aplicações em sensores, principalmente devido a a alta área de superfície dos sistemas gerados, característica relevante para adeteção de analitos. Dentre os materiais que têm sido mais utilizados para a fabricação de sensores de gás, os polímeros semicondutores, ou polímeros intrinsecamente condutores (PCI) são os mais empregados, principalmente quando a técnica de fabricação empregada é o processo de eletrofiação [24,25]. As escolhas dos parâmetros utilizados durante o processo alteram a interação dos materiais com os gases, o que aumenta a gama de possibilidades e desperta cada vez mais o interesse em pesquisas sobre o tema.

### 2.1.1 Parâmetros que influenciam o processo de eletrofiação

Existem vários parâmetros que afetam o processo de eletrofiação, e estão diretamente relacionados a geração de fibras contínuas e livres de aglomerados, de modo que compreender bem a influência desses parâmetros é fundamental para a fabricação de nanofibras poliméricas.

Os parâmetros podem ser classificados como parâmetros de processo, parâmetros de solução e parâmetros ambientais. Fazem parte dos parâmetros de processo o campo elétrico aplicado, a distância entre a agulha e o coletor, a taxa de fluxo e o diâmetro da agulha. Os parâmetros da solução incluem o solvente, a concentração, a viscosidade e a condutividade da solução. Já os parâmetros ambientais dizem respeito à umidade e à temperatura do ambiente, conforme podemos observar na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros que influenciam a eletrofiação

Parâmetros de processo	Parâmetros ambientais	Parâmetros da solução
Tensão aplicada	Umidade	Solventes
Distância entre a agulha e o coletor	Temperatura	Concentração/viscosidade
Taxa de fluxo e diâmetro da agulha		Condutividade elétrica
Coletor		

#### 2.1.1.1 Tensão aplicada

A obtenção das fibras por eletrofiação só é possível devido à alta diferença de potencial aplicada, sendo assim este é o principal parâmetro de preparação [19]. Dependendo

das propriedades da solução e da distância de trabalho, os campos elétricos no processo de eletrofiação ocorrem na ordem de 1-5kV/cm. Isso implica em se trabalhar com tensões da ordem de quilovolts, podendo variar entre 1 a 30 kV, para distâncias entre 5 a 30 cm [20]. Em geral, devido a alta intensidade da força Coulombiana, o aumento da voltagem provoca um maior estiramento da solução e, assim, um forte campo elétrico reduz o diâmetro das fibras e aumenta a velocidade de evaporação do solvente. No entanto, esse aumento da voltagem aumenta a probabilidade de formação de contas ou defeitos, também chamados de *beads* [26,27,28]. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que em potenciais maiores, o jato formado ganha energia cinética e se move aleatoriamente para as bordas da agulha. Este efeito acarreta pequenas concentrações de material, formando grânulos [21, 13].

### **2.1.1.2 Distância entre agulha e coletor**

É necessária uma distância mínima entre a agulha e a placa coletora para haja tempo suficiente para a evaporação do solvente antes do material ejetado atingir a placa coletora [21], e um valor máximo para que o campo elétrico estabilize o cone de Taylor, e promova, conseqüentemente a formação de nanofibras [29].

Distâncias muito reduzidas ou muito ampliadas, podem levar à formação de grânulos ao invés de fibras [30]. Em distâncias curtas há tendência de formação de fibras achatadas (fitas), no qual ocorre a coalescência do polímero, enquanto que, no caso de maiores distâncias, as fibras obtidas são mais cilíndricas [26].

### **2.1.1.3 Taxa de fluxo e diâmetro da agulha**

A vazão da solução determina a quantidade de solução disponível para a eletrofiação. Em geral, quando ocorre um aumento da taxa de fluxo, aumenta-se o diâmetro das fibras ou o tamanho das estruturas globulares formadas, já que há um aumento do fluxo da solução que sai da ponta da agulha [31]. Menores fluxos de escoamento são mais recomendados, no sentido de permitir que o solvente tenha tempo suficiente para evaporar [32]. Existe, porém, uma taxa mínima de injeção da solução polimérica para que ocorra a formação das fibras [33]. Caso o fluxo seja muito baixo, os jatos podem ser intermitentes, formando grânulos.

O fluxo está diretamente ligado à estrutura, à uniformidade, ao diâmetro e à morfologia da fibra em geral [18]. O diâmetro interno da agulha tem efeito sobre o processo de eletrofiação. Quando o volume da gota na ponta da agulha é reduzido com a redução do

diâmetro da agulha, a tensão superficial da gota aumenta. Desta forma, para uma mesma tensão aplicada, a força eletrostática deve ser maior para que o jato seja iniciado [34].

#### 2.1.1.4 Solvente

A escolha de um solvente ideal para cada tipo de polímero é importante para que este seja totalmente solubilizado, e seja adequado para a geração da morfologia de interesse das fibras [35]. Na eletrofiação, o solvente utilizado deve, além de dissolver o soluto, ser totalmente evaporado até a chegada ao coletor. Neste sentido conhecer as características básicas do solvente, como volatilidade, ponto de ebulição, entre outras, é de grande importância [36]. A natureza do solvente utilizado está relacionada a tensão superficial da solução. Desta forma, de acordo com o solvente, pode-se reduzir a tensão superficial do sistema, permitindo a obtenção de fibras com pequena quantidade ou ausência de defeitos [16], ou a um aumento da tensão superficial o que geralmente leva a um jato instável durante o processo de eletrofiação, o que pode promover a formação de defeitos E gotículas ejetadas, tal como no *electrospray* [37]. Além disso, a diminuição da tensão superficial pode fazer com que não seja necessário o uso de tensões elétricas muito altas para a obtenção de fibras livres de contas e gotículas, evidenciando a relevância de uma escolha adequada de solventes [35].

#### 2.1.1.5 Viscosidade

A viscosidade está associada com o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas do polímero em solução. Para que ocorra a formação de fibras uniformes e sem contas é necessário que se tenha um valor mínimo de emaranhamento, o qual corresponde a um valor de viscosidade mínima, o qual está associado ao solvente e ao polímero utilizado na solução [29].

A concentração da solução e o peso molecular do polímero interferem diretamente na viscosidade, de modo que o controle apropriado destes parâmetros permite ajustar esta propriedade. Geralmente, polímeros que apresentam maiores pesos moleculares levam a soluções poliméricas mais viscosas [16].

Um aumento na viscosidade ou concentração da solução geram fibras com diâmetro maior e mais uniforme. Em especial quando a viscosidade da solução é muito baixa pode não haver material suficiente e grau de emaranhamento adequado no jato para que uma fibra contínua se forme. Nesse caso, tem-se a formação de micro/nano gotas (*electrospraying*). Por outro lado, se a viscosidade da solução for muito alta, a agulha pode ficar obstruída, ou

então a bomba pode não ter potência suficiente para promover a ejeção, o que inviabilizaria o processo de eletrofiação [13].

#### **2.1.1.6 Concentração**

É necessária uma concentração mínima de polímero em solução para que seja possível a produção de fibras através da técnica de eletrofiação. Fibras processadas a concentrações muito baixas favorecem a formação de estruturas em forma de contas [29]. Existe a necessidade do material utilizado na eletrofiação sempre estar nessa conjugação polímero-solvente pois a alta tensão só conseguirá formar o jato fibroso a partir de um material mais viscoso [38,39].

Com o aumento da concentração, as contas vão ficando alongadas até a obtenção de fibras mais uniformes [32]. Porém, um efeito colateral do aumento de concentração é que as fibras resultantes ficam mais espessas, devido ao aumento de viscosidade e resistência [16]. Portanto, assim como outros parâmetros na eletrofiação, existe uma concentração ideal para cada tipo de material.

#### **2.1.1.7 Condutividade elétrica**

A condutividade elétrica resultante na fibra está ligada a quantidade de carga na solução. O aumento da condutividade pela adição de sais nas soluções é possível e possibilita maior fluidez de carga e uma aceleração eletrostática maior sob mesmo campo elétrico [40]. Soluções poliméricas mais condutoras favorecem o aumento da mobilidade das cargas elétricas presentes na solução, assim como também há o aumento da instabilidade do jato fibroso, tornando sua área de deposição maior e mais aleatória, altas condutividades também favorecem o decréscimo do diâmetro das fibras, devido a maior trajetória formada pela solução eletrofiada por meio do estiramento do jato [41, 42].

Estudos [16] mostram que por meio de soluções com maiores condutividades é possível obter fibras mais finas. Em soluções que apresentam baixas condutividades não é possível ter uma grande alongação do jato pelo campo elétrico; logo, as fibras obtidas nessas condições não apresentam uniformidade, e sendo também observadas as presenças de contas [16]. Soluções que são extremamente condutoras apresentam instabilidade na presença do campo elétrico, o que resulta em uma distribuição de diâmetro médio muito variável [43].

De fato, todos esses fatores ligados à concentração dos polímeros na solução, o tipo de solvente utilizado, a condutividade e a tensão aplicada, controlam o diâmetro das fibras [44].

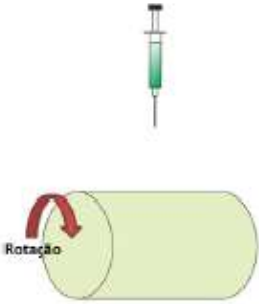

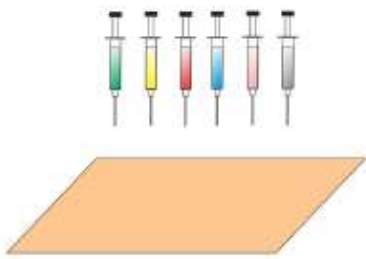
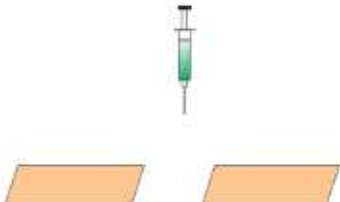
#### **2.1.1.8 Coletores**

Para que o processo de eletrofição ocorra é necessário um local onde as soluções eletrofiadas possam ser depositadas, estes locais são chamados de coletores. Para se obter determinada característica é necessária uma certa ordem na coleta, caso contrário as fibras chegam ao coletor de forma desordenada.

Existem diversas maneiras de montagem para coleta das fibras, conforme ilustra a Tabela 2, onde são destacadas as vantagens e desvantagens de cada um desses métodos.

Os coletores podem influenciar diretamente na morfologia das fibras depositadas, tendo como principais características influenciadoras seu formato, o material no qual o coletor é constituído, a maneira como o mesmo foi aterrado e seu modo de movimentação, sendo estático ou não [45].

**Tabela 2:** Diferentes montagens de coletores e suas vantagens e desvantagens [46].

Tipo de Montagem	Vantagens e desvantagens
<p data-bbox="300 378 632 405">Esquema A: Tambor Rotatório</p> 	<p data-bbox="842 378 970 405"><u>Vantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 416 1366 528" style="list-style-type: none"> <li>- Simples montagem.</li> <li>- Podem ser obtidos grandes áreas de fibras alinhadas.</li> </ul> <p data-bbox="842 539 1010 566"><u>Desvantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 577 1366 689" style="list-style-type: none"> <li>- É difícil obter fibras altamente alinhadas.</li> <li>- Pode haver ruptura da fibra se a rotação do tambor for muito rápida.</li> </ul>
<p data-bbox="300 759 644 786">Esquema B: Eletrodos Paralelos</p> 	<p data-bbox="842 759 970 786"><u>Vantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 797 1366 909" style="list-style-type: none"> <li>- Montagem simples.</li> <li>- Fibras altamente alinhadas e de fácil obtenção.</li> </ul> <p data-bbox="842 920 1010 947"><u>Desvantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 958 1366 1115" style="list-style-type: none"> <li>- Não é possível obter camadas espesas de fibras alinhadas.</li> <li>- Os comprimentos das fibras alinhadas são limitados.</li> </ul>
<p data-bbox="300 1189 759 1216">Esquema C: Múltiplas Seringas (ou fieiras)</p> 	<p data-bbox="842 1189 970 1216"><u>Vantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 1227 1366 1339" style="list-style-type: none"> <li>- Montagem relativamente simples.</li> <li>- Podem ser obtidas misturas de fibras de diferentes materiais.</li> </ul> <p data-bbox="842 1350 1010 1377"><u>Desvantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 1388 1366 1429" style="list-style-type: none"> <li>- Interferência entre os jatos do electrospinning</li> </ul>
<p data-bbox="300 1520 636 1547">Esquema D: Lâminas alinhadas</p> 	<p data-bbox="842 1520 970 1547"><u>Vantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 1559 1326 1626" style="list-style-type: none"> <li>- Montagem simples.</li> <li>- Os fios coletados são altamente alinhados.</li> </ul> <p data-bbox="842 1637 1010 1664"><u>Desvantagens:</u></p> <ul data-bbox="842 1675 1321 1715" style="list-style-type: none"> <li>- Os comprimentos das fibras são limitados.</li> </ul>

Um coletor metálico cilíndrico em rotação é muito utilizado para obtenção de nanofibras alinhadas. A tração fornecida pela velocidade de rotação do cilindro é o mecanismo que define o alinhamento dessas fibras [44].

### 2.1.1.9 Umidade e temperatura

Além dos parâmetros de processo e da solução, parâmetros ambientais como umidade, temperatura e composição do ar também podem influenciar na formação e morfologia das nanofibras [47], desta forma é necessário um controle dessas condições para realizar o processo de eletrofição.

Alterações morfológicas nas fibras são influenciadas pela umidade do ar devido a taxa de evaporação do solvente, sendo esta taxa baixa para altas umidades e elevada para menores umidades [48]. Em um ambiente rico em água, é observada a formação de uma fina camada com contornos bem definidos ao redor do jato eletrofiado, enquanto que em uma situação oposta, uma fina estrutura permite uma evaporação rápida do solvente [49].

A temperatura é outro fator que também pode influenciar o processo de eletrofição. Estudos mostram que ao se reduzir a temperatura de 30° C para 15° C pode ocorrer uma diminuição dos diâmetros das fibras, devido a aceleração da evaporação do solvente, colaborando no maior estiramento do jato fibroso [50].

## 2.2 Polímeros

A utilização dos polímeros está presente na vida dos seres humanos desde a antiguidade, por exemplo, o verniz extraído de uma árvore do gênero *Rhus verniciflua*, descoberto pelos chineses 1000 anos antes de Cristo (a.C.), que foi utilizado como tinta impermeável na pintura de móveis até o ano de 1950, conferindo brilho e aumento da durabilidade dos móveis [51], porém a ciência dos polímeros só teve seu início no século XX.

Por volta de 1920, o químico alemão Herman Staudinger observou que um grupo especial de substâncias possuíam propriedades coloidais específicas as quais estavam relacionadas à sua massa molecular. A partir desta observação, foi desenvolvido o conceito de macromolécula, como princípio estrutural para alguns materiais disponíveis na época, como a borracha natural, celulose, proteínas e algumas resinas sintéticas [52].

O termo polímero, formado a partir da junção das palavras gregas “poli”, que significa muitas, e “mero”, que quer dizer partes significa o agrupamento de diversas moléculas. Os polímeros são sintetizados por um processo de polimerização a partir das suas unidades básicas denominadas monômeros.

Até a década de 60 acreditava-se que os polímeros eram materiais eletricamente isolantes. A primeira proposição para aumentar a sua condutividade, consistiu em incorporar cargas (partículas metálicas ou negro de fumo) na matriz polimérica, tal incorporação resultou

nos chamados polímeros condutores extrínsecos (PCE), com condutividade elétrica da ordem de  $10^{-15}$  a  $10^{-5}$  S/cm. [53, 54]. Porém tais materiais após essa inserção apresentavam perda de propriedades mecânicas, devido a necessidade de altas concentrações de dopantes para obter-se elevadas condutividades, tornando-os frágeis [55].

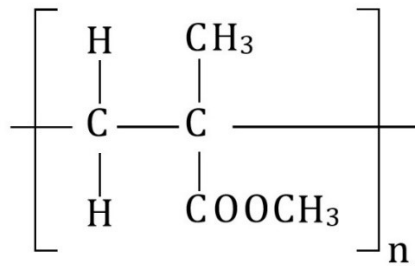
Na década de 1970, foram descobertos os polímeros condutores intrínsecos (PCI) que ficaram conhecidos, na época, como “metais sintéticos” [55]. Estes por sua vez, mantêm a processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero comum, aliando-as as propriedades elétricas, até então observadas apenas em metais e materiais semicondutores.

### **2.2.1 Poli(metil metacrilato) - PMMA**

O Poli (metil metacrilato) (PMMA), conhecido popularmente como acrílico, é um polímero sintético opticamente transparente, de baixo custo e fácil processamento. A história dos monômeros acrílicos originou-se em 1843, quando foi sintetizado o ácido acrílico. Nos anos seguintes, em 1865 ocorreu a preparação do etilmetacrilato, por Frankland e Duppa, enquanto em 1877, Fittig e Paul notaram que ele possuía certa tendência para a polimerização. Por volta de 1900 a maioria dos acrílicos mais comuns já havia sido preparada em laboratório e ao mesmo tempo existiam alguns trabalhos sobre a sua polimerização. Em 1901, o Dr. Rohn, na Alemanha, começou um trabalho sistemático no campo dos acrílicos e mais tarde atuou ativamente no desenvolvimento industrial do éster acrílico no país [56].

O PMMA foi produzido inicialmente em escala industrial por Rohn e Maas, em 1927. Foi vendido como uma solução do polímero em solvente orgânico e foi usada principalmente em lacas e formulações para revestimentos superficiais. Posteriormente, Rowland Hill estudou o metacrilato e sua polimerização, enquanto que Crawford desenvolveu um método econômico para a fabricação dos monômeros [56].

Trata-se de um polímero de cadeia linear, com ligação entre monômeros através de ligações covalentes entre carbonos saturados. Este polímero, conforme apresentado na Figura 3, apresenta grupos metila e carbonila em sua estrutura [57].



**Figura 3:** Representação de uma unidade de repetição (monômero) da cadeia polimérica do PMMA [58].

O PMMA é um polímero termoplástico completamente amorfo a temperatura ambiente. Possui alta resistência química, mecânica e excelente estabilidade dimensional, devido às suas cadeias poliméricas rígidas, que apresentam alternadamente um grupamento metila ligado aos átomos de carbono da cadeia principal. Apresenta boas propriedades ópticas e resistência a intempéries, ao impacto e a vários produtos químicos, embora seja atacado por solventes orgânicos comuns [59].

O PMMA é utilizado como biomaterial desde 1950, principalmente na ortopedia (próteses ósseas), próteses dentárias, em pastilhas para ingestão por via oral e na oftalmologia (em lentes utilizadas dentro do olho) [60,61]. Ele se mostra um polímero promissor para aplicações em atuação óptica, pneumática, separação analítica e dispositivos condutores [62,63]. Em especial este polímero tem sido utilizado como matriz para a fabricação de sensores químicos devido à sua elevada janela de transmissão espectral, peso molecular e resistência mecânica [64,65].

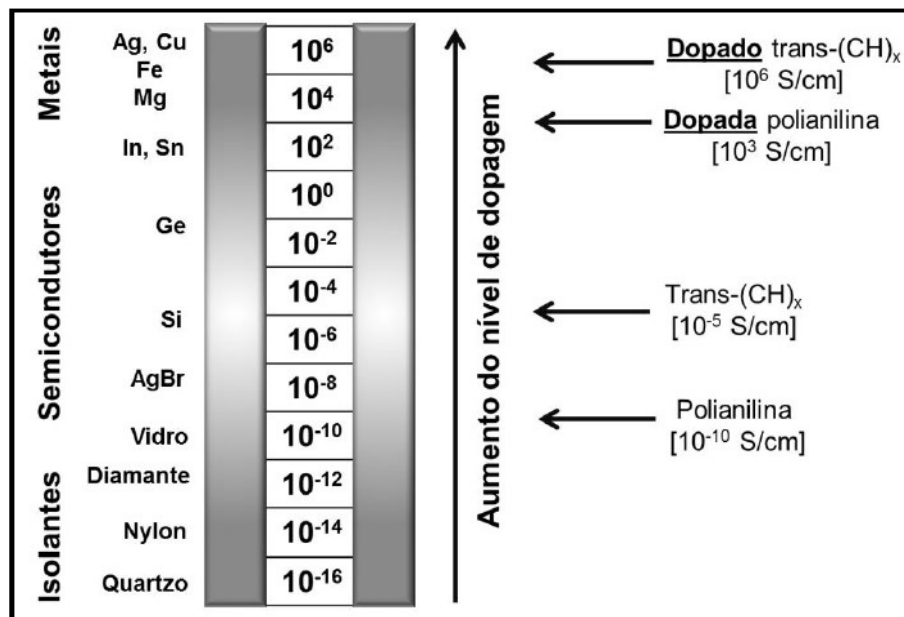
### 2.2.2 Polímeros condutores intrínsecos

A descoberta dos polímeros condutores ocorreu acidentalmente em 1976, quando um estudante do grupo de polímeros de Hideki Shirakawa, (laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio) sintetizou o poliacetileno, adicionando uma quantidade de catalizador 1000 vezes maior do que a necessária [66]. Em 1977, Hideki Shirakawa, trabalhando com o químico orgânico MacDiarmid e o físico Alan Heeger na Universidade da Pensilvânia, EUA, verificaram que a dopagem de poliacetileno com iodo contribuiu para o aumento na condutividade elétrica do material [67]. A Figura 4 mostra as fotografias dos pesquisadores responsáveis pelo descobrimento dos polímeros condutores, da direita para a esquerda, Hideki Shirakawa, MacDiarmid, Alan Heeger.



**Figura 4:** Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger [66].

Através do processo de dopagem, verificou-se que a condutividade poderia ser aumentada em até 10 ordens de grandeza, mediante sua oxidação com cloro, bromo e vapores de iodo. A Figura 5 mostra uma comparação da condutividade elétrica entre os polímeros condutores e outros materiais.



**Figura 5:** Comparação da condutividade elétrica dos polímeros condutores com alguns materiais [55].

Eletronicamente, os polímeros condutores diferem de toda a família de semicondutores cristalinos inorgânicos, como o silício, em dois importantes aspectos: polímeros são sólidos moleculares por natureza e não possuem ordem de longo alcance. Suas propriedades únicas emergem do fato de possuírem uma conjugação  $\pi$  estendida ao longo de sua estrutura, o que faz com que possuam grande interesse tecnológico e científico [68].

É possível encontrar uma grande variedade de estudos científicos sobre polímeros condutores. Dentro dessa classe de polímeros pertencentes aos polienos e poliaromáticos, é possível identificar o polipirrol (PPy), polianilina (PANI), poliacetileno (PA), polifenol (PP), politiofeno (PT), poli (p-fenileno) (PPP), poli (p-fenileno vinileno) (PPV), entre outros [69,70].

### 2.2.2.1 Polipirrol - PPy

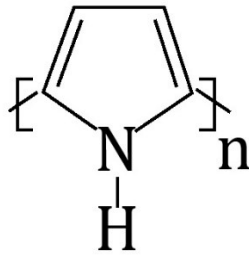
O polipirrol (PPy) é um dos polímeros condutores de maior interesse na literatura dadas as suas aplicações, as quais devem-se às suas características superiores como: alta condutividade elétrica, excelente estabilidade ambiental e fácil polimerização [71,72].

Este polímero foi obtido pela primeira vez em 1915 por Angelo Angeli, através da oxidação do pirrol pela água oxigenada, com a formação de um pó preto e amorfo chamado de “pyrrole black” [73]. Posteriormente, em 1968, foi sintetizado eletroquimicamente pelo físico francês Dall’olio numa solução de ácido sulfúrico [73].

O PPy passou a ganhar espaço na literatura a partir 1979, quando A.F. Diaz, relatou a sua eletropolimerização sobre um substrato de Pt em meio não aquoso, com melhores valores de condutividade, aderência ao substrato e estabilidade [74].

A síntese pode ocorrer principalmente de duas maneiras: polimerização via química ou eletroquímica. Por meio da polimerização por rota química é possível obter grandes quantidades de material, com melhor processabilidade, baixo custo, e maior facilidade na preparação de blendas [75]. Já a síntese feita por meio do processo eletroquímico gera um aumento na condutividade elétrica e permite a polimerização *in situ*, porém sua produção é limitada pela área do eletrodo [76].

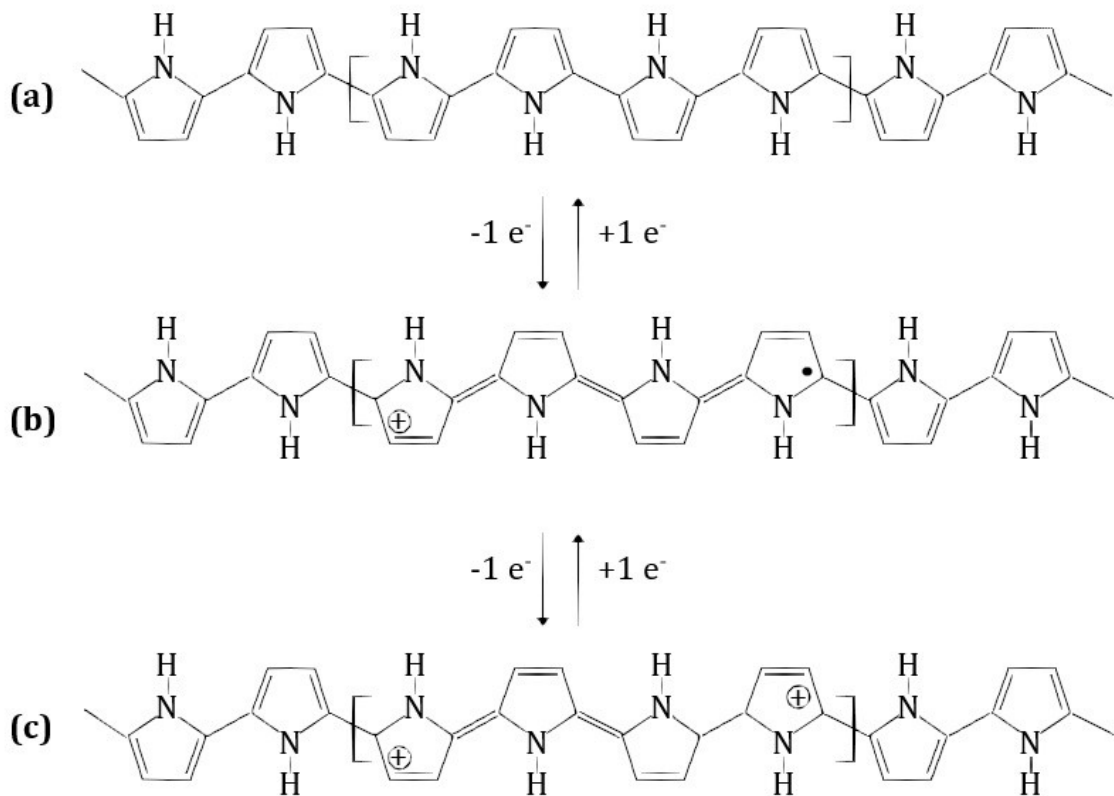
Uma das dificuldades em se trabalhar com o polipirrol é processá-lo em filmes ultrafinos devido à sua insolubilidade e infusibilidade em solventes orgânicos comuns [77,78]. Isto ocorre devido ao PPy apresentar forte ligação intramolecular entre os grupos de seus anéis aromáticos [79,80]. A Figura 6 ilustra a estrutura do monômero do polipirrol.



**Figura 6:** Estrutura do polipirrol [81].

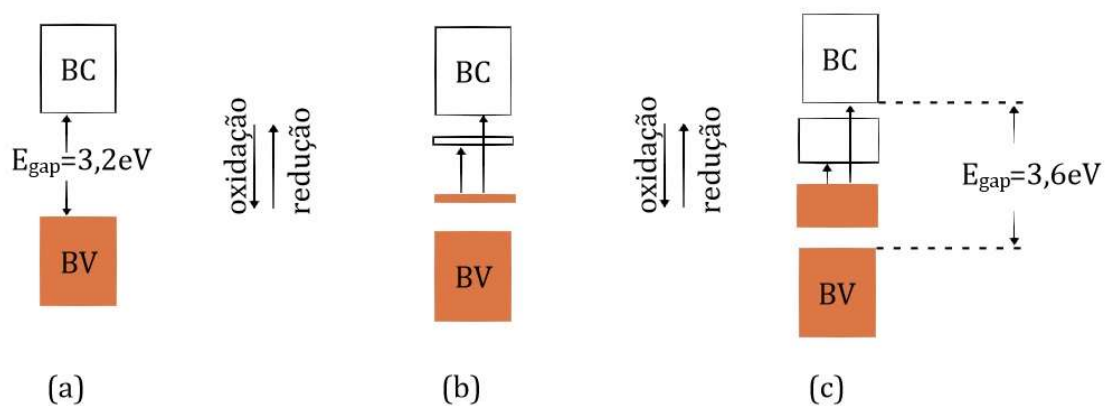
Os polímeros condutores, em geral, apresentam ligações duplas e simples alternadas ao longo de sua cadeia principal, a presença de elétrons  $\pi$  permite o transporte de carga ao longo do polímero. Estes elétrons podem ser adicionados ou removidos, sem haver a destruição das ligações necessárias entre as moléculas [82].

O processo de oxidação da cadeia polimérica leva à formação de cargas positivas e distorções estruturais locais, onde este cátion formado com um spin  $+1/2$  é chamado de pólaron. Processos consecutivos de oxidação, levam a formação de bipólaron. Os pólarons são facilmente ionizáveis, logo, para um alto grau de dopagem, há uma formação preferencial dos bipólarons, e para baixos graus de dopagem dos pólarons [83, 84]. A Figura 7 apresenta a estrutura geral para o polipirrol; (a) estado neutro, (b) formação pólaron e (c) formação de bipólaron.



**Figura 7:** Representação do segmento estrutural do polipirrol; (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron [85].

O band *gap* do polipirrol no seu estado neutro é de 3,2 eV [86]. Com o aumento no grau de dopagem aumenta-se a tendência de formação de pólarons, o que ocasiona a sobreposição dos níveis bipolarônicos com bandas estreitas dentro do gap. A Figura 8 apresenta uma representação da evolução das bandas de energia com variação dos níveis de dopagem.



**Figura 8:** Esquema da evolução da estrutura de bandas (a) neutro; (b) formação do pólaron e (c) formação do bipólaron [87].

O polipirrol apresenta alto potencial tecnológico para aplicações em dispositivos eletrônicos, eletrodos de baterias recarregáveis, eletrólitos sólidos para capacitores, blindagem eletromagnética, sensores, dispositivos eletrocromáticos, membranas, etc. [88].

### 2.3 Sensores

Sensores são componentes importantes em sistemas de medição e controle, tanto em áreas de informática, como na medicina, indústria e no monitoramento ambiental [89]. Em especial, na área ambiental, com a grande emissão de gases poluentes na atmosfera, e o impacto direto desses gases no ambiente, sensores para detecção gasosa são cada vez mais requisitados [63].

Instituições governamentais, responsáveis pela regulamentação das condições ambientais normatizam a necessidade do monitoramento da atmosfera em situações de trabalho e ambientes públicos. O “programa de prevenção de riscos ambientais (NR 9)” [90] – norma regulatória do Ministério do Trabalho – é um exemplo de um conjunto de normas brasileiras que visam o monitoramento da qualidade dos ambientes onde ocorrem atividades laborais. A regulamentação da concentração dos gases no ambiente de trabalho é normatizada de forma mais específica no documento “agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho (NR 15)” [91]. Desta forma, o estudo de tecnologias que permitam a detecção rápida e precisa desses gases ganhou muita importância, de modo a garantir a segurança e prevenir acidentes em locais de trabalho.

Basicamente, um sensor de gás é um dispositivo capaz de emitir um sinal elétrico quando exposto a um determinado gás. Esses dispositivos têm a sua eficácia e a sua sensibilidade ligada a reações químicas que ocorrem em sua superfície [92], tendo então, como pré-requisito desejável uma grande área superficial [93].

No caso específico de sensores químicos de gases, tema de interesse deste trabalho, a interação entre alguma espécie química e o sensor gera uma resposta (sinal elétrico amplificado) em tempo real. Essas interações podem ser de superfície ou de volume, dependendo da relação de tamanho entre a espécie química e o material do sensor. Outro quesito importante para o sensor é sua capacidade de reversibilidade, podendo ou não voltar à sua condição inicial depois de cessada a interação com a espécie química desejada [94].

Semicondutores de óxido metálico vêm sendo amplamente utilizados como materiais ativos para construção de sensores químicos de gases [95]. No entanto, a baixa

seletividade e alta temperatura de operação são desvantagens significativas destes materiais. Para melhorar o desempenho, os pesquisadores buscam o desenvolvimento de sensores baseados em outros materiais, como estruturas metal-orgânicas, compostos baseados em carbono, compostos poliméricos, zeólitos, líquidos iônicos, e outros sistemas [96].

Os polímeros semicondutores têm sido cada vez mais estudados para o desenvolvimento de sensores, principalmente devido ao seu baixo custo, relativa fácil preparação, modulação de sensoriamento rápida, possibilidade de obtenção de estruturas e derivados com propriedades químicas variadas, sendo capaz de operar em baixas temperaturas [97]. Podendo ser aplicáveis em sensores de gases, sensores de pH, umidade, biossensores, sensores de corrente elétrica, sensores de compressão, entre outros [98].

Neste contexto, a eletrofiação é uma técnica eficiente e versátil para a fabricação de fibras com escalas nanométricas visando a aplicação em sensores de gases baseados em polímeros semicondutores. A produção de fibras com morfologia de superfície porosa permite maior adsorção de moléculas de gás, levando a interessantes candidatos para aplicação em sensores com alta sensibilidade e menor tempo de resposta à temperatura ambiente [14].

Dentre os polímeros semicondutores, o polipirrol (PPy) define-se como um candidato de potencial interesse desenvolvimento de sensor de gás, principalmente devido à sua alta condutividade e estabilidade ambiental [99]. Porém, devido ao seu baixo peso molecular é necessária a utilização de um polímero como matriz para viabilizar a formação de fibras através da técnica de eletrofiação.

Dentre os polímeros que podem ser utilizados como matriz isolante, o PMMA destaca-se, devido as suas características de fácil processamento, baixo custo, boa resistência mecânica e biocompatibilidade. Diversos estudos na literatura já utilizam o PMMA como polímero matriz, por exemplo, Ji et al. [100], produziram nanofibras de PMMA através da técnica de eletrofiação e posteriormente polianilina cultivadas por polimerização *in situ* para obter um composto de nanofibras coaxiais de PANI / PMMA para aplicação em sensor de gás [101].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Reagentes

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais: poli (metil metacrilato) (PMMA), marca ARKEMA, peso molecular 600 000 g/mol, acetona P.A, marca CINÉTICA, densidade 0,79 g/mL a 25°C, o polipirrol utilizado foi sintetizado por Gois [102] utilizando o monômero pirrol (Py) (Sigma - Aldrich 98%) com massa molar de 67,09 g.mol<sup>-1</sup>. O cloreto férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), Synth, com massa molar de 270,30 g.mol<sup>-1</sup> e o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), Sigma – Aldrich, com massa molar de 326,49 g.mol<sup>-1</sup>, foram utilizados como fornecidos.

##### 3.1.2 Produção das nanofibras de PMMA e PMMA/PPy

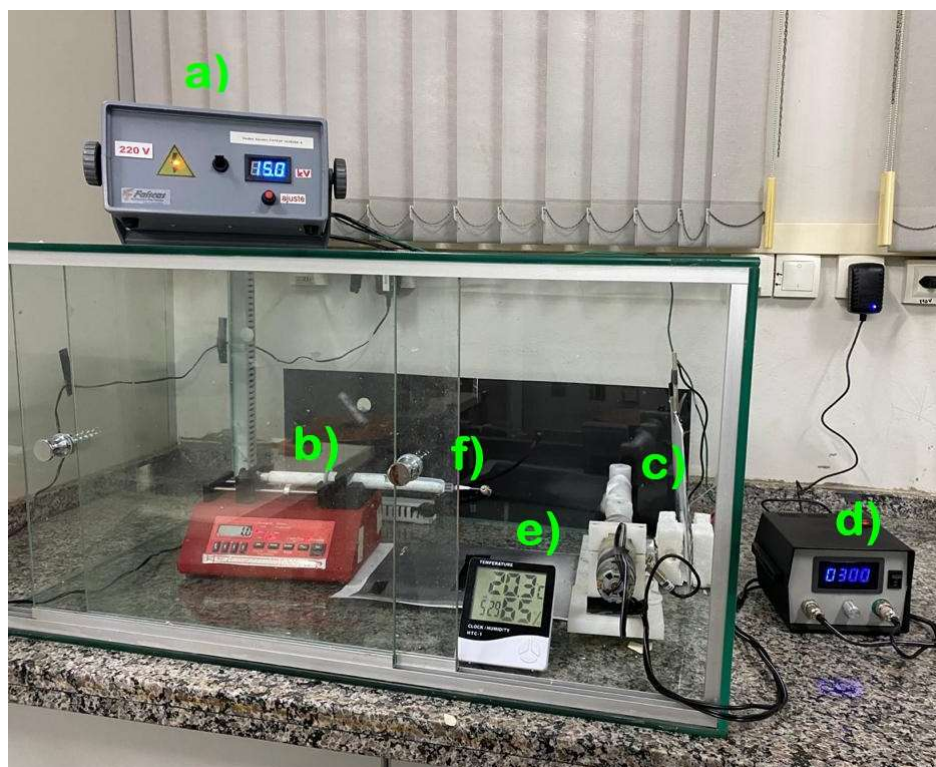
Para a produção das nanofibras, o PMMA foi dissolvido em acetona sob agitação de 4 horas para homogeneização total à temperatura ambiente de cerca de 25° C, resultando em uma solução de 15 % (m/m). O PPy então foi disperso na solução de PMMA nas concentrações de 0%, 1%, 2% e 4%, 8% e 16% em relação a massa do PMMA, sob agitação de 24 horas para homogeneização parcial (devido a característica insolúvel do PPy) à temperatura ambiente de cerca de 25° C.

As soluções poliméricas de PMMA e PMMA/PPy foram eletrofiadas à temperatura ambiente com a umidade relativa do ar em 65 % para a produção de nanofibras. A solução polimérica foi eletrofiada utilizando-se uma seringa de 5 mL acoplada a uma agulha de 1,0 mm de diâmetro.

Esta agulha metálica foi colocada em uma bomba de infusão de seringas para assegurar a alimentação constante utilizando uma vazão de 1,0 mL/h, a ponta da agulha foi ligada à uma fonte de alimentação de alta tensão, com 15 kV aplicados diretamente na saída positiva e com um coletor rotativo metálico sendo aterrado na saída negativa, gerando assim um campo elétrico necessário entre este e a ponta da agulha.

As soluções de PMMA e PMMA/PPy em diferentes concentrações ( 0%, 1%, 2% e 4%, 8% e 16%) em relação a massa do PMMA foram aceleradas pela diferença de potencial elétrico em direção ao coletor rotativo situado a uma distância de 15,0 cm a partir da agulha (distância de trabalho). O coletor foi mantido a uma rotação constante de 300 rpm.

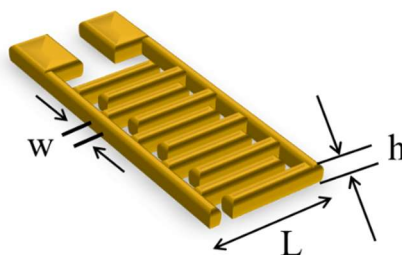
A Figura 9 mostra o sistema de eletrofiação utilizado durante a produção das fibras, o qual consiste em: (a) fonte de alta tensão, (b) bomba de infusão, (c) coletor rotativo, (d) sensor para medição da rotação do coletor, (e) sensor de temperatura e umidade e (f) solução polimérica.



**Figura 9:** Equipamentos utilizados durante o processo de eletrofiação (a) fonte de alta tensão; (b) bomba infusora, (c) coletor rotativo aterrado, (d) sensor para medição do coletor rotativo (e) sensor de temperatura e umidade (f) solução polimérica em seringa de 5mL.

### 3.1.3 Substrato

Para realizar as medidas elétricas AC, foram utilizados eletrodos interdigitados (IDE) de ouro, conforme ilustra a Figura 10. A utilização do IDE é importante, pois em cada par de dígitos do eletrodo a corrente total é amplificada, o que torna mais fácil a caracterização em materiais com baixa condutividade.



**Figura 10:** Representação do IDE com  $N = 50$  dígitos,  $h$  altura,  $L$  comprimento e  $w$  largura dos dígitos, no presente trabalho com dimensões de 110nm de altura ( $h$ ), 8mm de comprimento ( $L$ ) e 100 $\mu$ m de largura ( $w$ ).

Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no centro Nacional de Pesquisa em energia e Materiais (CNPEM), antes de serem utilizados passaram por um processo de limpeza, baseado na imersão em álcool isopropílico e em acetona a uma temperatura próxima de 50°C. Logo após a limpeza, o vidro suporte recebe um tratamento adicional tornando-o hidrofóbico. Esse tratamento consiste na exposição das lâminas de vidro ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 48 horas.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Microscopia Óptica (MO)

O microscópio óptico foi utilizado para o estudo morfologia das fibras das amostras eletrofiadas. Esta análise prévia auxiliou na obtenção dos parâmetros iniciais de eletrofição do PMMA. A MO foi utilizada inicialmente como estratégia para contornar o problema de acesso a microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que este equipamento estava inoperante em nossa unidade e em diversos centros de pesquisa que entramos em contato no período.

As imagens foram obtidas através do Microscópio óptico (MO) OPTON, modelo TNB-01 T com lente de aumento de 100x.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para o estudo de estruturas superficiais ou subsuperficiais das amostras eletrofiadas, tal técnica permite alta profundidade de foco, podendo obter diferentes relevos da superfície da amostra simultaneamente em foco, produzindo imagens de alta resolução, com ampliação de detalhes sem perda de nitidez.

As imagens das amostras eletrofiadas foram obtidas através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) HITACHI modelo FlexSEM 1000 II equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo a tensão de 20 kV e temperatura constante.

### 3.2.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de FTIR é uma das técnicas mais utilizadas no estudo da estrutura química e da variação da estrutura em materiais orgânicos e poliméricos. A radiação infravermelha (IR) causa um movimento translacional e vibracional nas ligações químicas permitindo a absorção da radiação IR pela estrutura química específica.

Para a caracterização das amostras foi utilizado o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante. As medidas foram feitas no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$  e 240 varreduras. Este equipamento pertence ao Laboratório de Catálise Organometálica e Materiais (LaCOM) da Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP.

### 3.2.4 Análise elétrica

Na análise elétrica, foi empregada a técnica DC para medir a resistividade e a condutividade das nanofibras eletrofiadas. Para analisar a atuação das nanofibras de PMMA e PMMA/PPy como sensor de gás também foram realizadas medidas de corrente contínua em função do tempo ( $I$  vs  $t$ ) na presença do gás amônia, com o intuito de aferir a sensibilidade das nanofibras.

### 3.2.5 Medidas elétricas DC

As características elétricas dos dispositivos foram estudadas através de medidas de  $I$  vs  $V$  e  $I$  vs  $t$ . O equipamento utilizado para as medidas foi uma fonte Keithley 238 (*High Voltage Source Measure Unit*). As medidas  $I$  vs.  $V$  dos dispositivos foram realizadas para averiguar a qualidade dos dispositivos fabricados, e realizar estudos complementares de análise dos materiais poliméricos eletrofiados.

De forma geral, os dispositivos IDEs com as nanofibras foram submetidos a tensões que variavam de -10 a 10 V em passos de 1V em um intervalo de tempo de 100 ms. A condutividade foi estimada com base na 1ª lei de Ohm por meio do ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ( $y = ax + b$ ), onde  $b = 0$ .

Através da primeira lei de Ohm utilizando a equação (1) foi determinado qual a resistência elétrica de cada concentração eletrofiada e com a equação (2), conseguimos encontrar o valor da condutividade ( $\sigma$ ) das nanofibras, no qual R é a resistência e  $k_{cel}$  é a constante de cela do IDE que é igual a  $5,1\text{m}^{-1}$ .

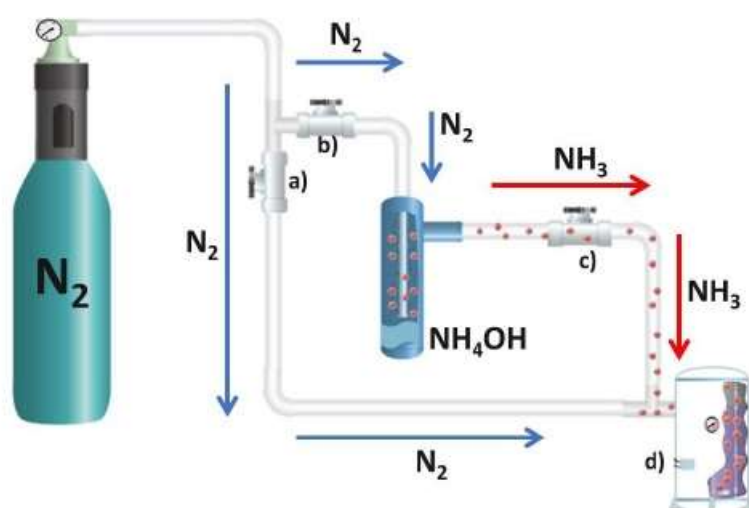
$$V = R \cdot i \quad (1)$$

$$\sigma = 1/R \cdot k_{cel} \quad (2)$$

### 3.2.6 Caracterização do sensor de gás

As nanofibras eletrofiadas depositadas nos IDE's, foram inseridas no porta amostra, em seguida foi aplicado um fluxo de nitrogênio, que serviu como uma linha de base (*baseline*) e também como uma forma de retirar possíveis analitos do IDE, na presença de  $\text{N}_2$  qual o sensor não deve apresentar qualquer resposta, mantendo suas propriedades relativamente constantes, foi empregado um fluxo de 60 NL/h (normal litro por hora), durante um tempo de 2 minutos.

Após esse tempo, liberou-se o gás amônia, o qual é carregado pelo fluxo de nitrogênio até o porta amostra, onde se encontra o IDE com as nanofibras depositadas, após um intervalo de tempo de 1 min, finalizando este intervalo de 1 min, fechou-se a válvula de vapor do hidróxido de amônio, de modo a investigar uma possível reversibilidade do processo. Esse procedimento foi repetido cinco vezes, com uma tensão contínua de 2 V aplicada a amostra. A Figura 11 ilustra o arranjo experimental utilizado para os testes de detecção do gás.



**Figura 11:** Arranjo utilizado na detecção do gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) representa porta amostras para as medidas de caracterização elétrica.

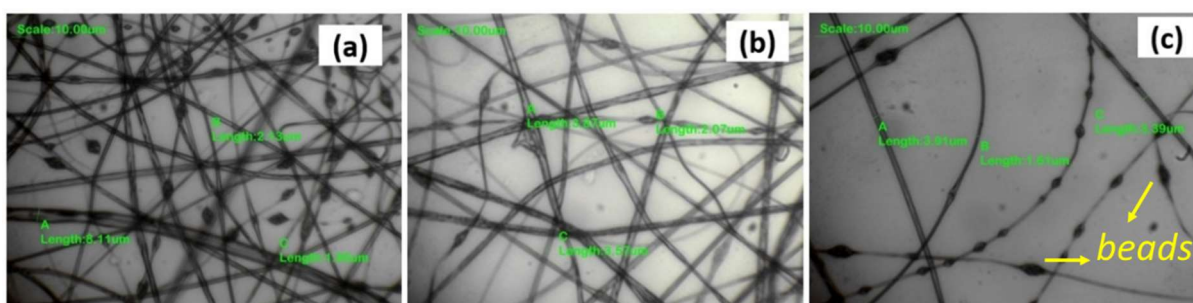
Tal método de detecção foi empregado obedecendo uma sequência padronizada envolvendo a abertura e fechamento das válvulas (a), (b) e (c) em ciclos. Inicialmente as válvulas (b) e (c) ficaram fechadas e apenas a válvula (a) se manteve aberta, por 2 minutos, permitindo assim somente a passagem do nitrogênio. Posteriormente, as válvulas (b) e (c) foram abertas e a válvula (a) foi fechada, para passagem e liberação do gás amônia.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados de caracterização morfológica e elétrica das nanofibras de PMMA e PMMA/PPy eletrofiadas. As técnicas utilizadas foram de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise estrutural por espectroscopia no infravermelho (FTIR) e medidas elétricas de corrente contínua (DC). Por fim são apresentados os resultados da caracterização elétrica do sensor de gás.

### 4.1 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica foi utilizada com o intuito de analisar como os parâmetros de processo e ambientais afetam a morfologia das fibras. Foi utilizada a solução de PMMA dissolvido com acetona afim de obter os parâmetros “ideais” para a produção das fibras de PMMA e posteriormente das fibras de PMMA/PPy. O primeiro parâmetro estudado foi a distância da agulha ao coletor. Foram analisadas as distâncias de 10, 15 e 20 cm e mantendo-se fixos os parâmetros de rotação do coletor (300 rpm), diferença de potencial aplicada (15 kV), umidade relativa do ar (45%) e fluxo (1.0 mL/h). A **Figura 12** mostra as imagens de MO obtidas das fibras de PMMA com a variação das distâncias da agulha ao coletor.

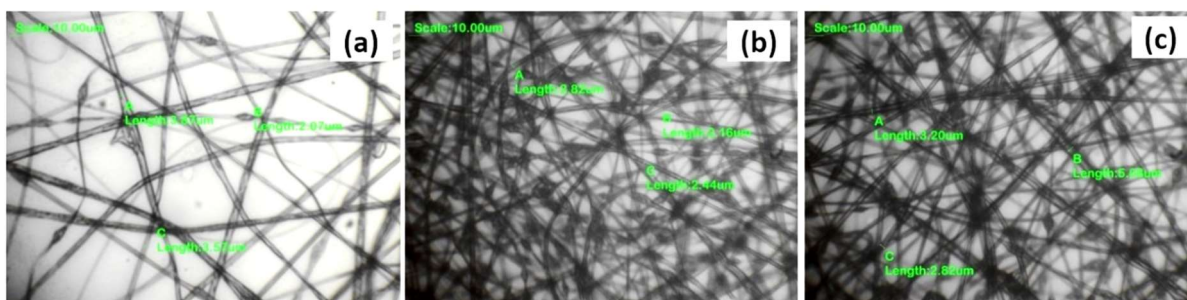


**Figura 12:** Imagens do MO das fibras de PMMA variando a distância agulha-coletor em a) 10 cm; b) 15 cm; c) 20 cm.

Na Figura 12 (a) a distância da agulha ao coletor foi de 10 cm, onde podemos observar que houve uma grande formação de *beads* (ou defeitos). A formação de *beads* é caracterizada pelo aparecimento de deformações do diâmetro ao longo da fibra, como indicado na Figura 12 (c). Isto pode ser explicado pelo fato da distância de trabalho não ser longa o suficiente para permitir a evaporação completa do solvente antes da chegada ao coletor, aumentando a formação desses defeitos. Já na Figura 12 (b), com a distância de 15 cm, houve uma maior produção de fibras, com diâmetros relativamente próximos, contínuas, dispostas de forma aleatória e com pouca formação de *beads*. Na Figura 12 (c), onde a distância da agulha

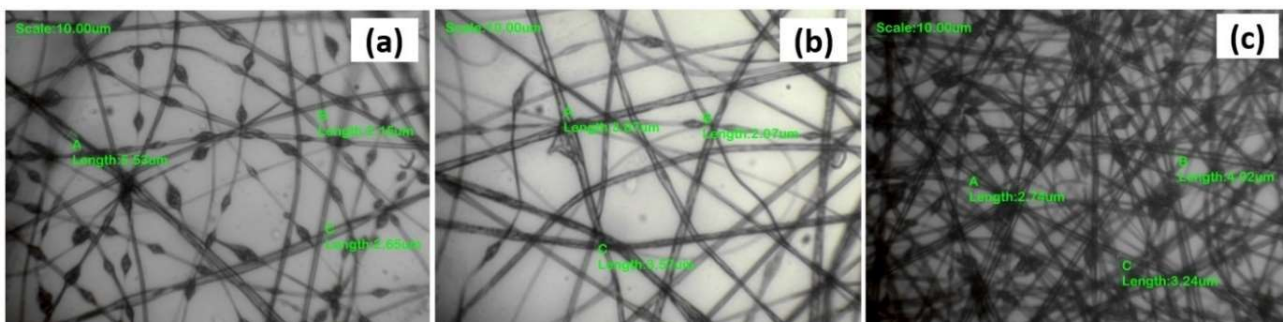
ao coletor de 20 cm, foi possível visualizar a baixa formação de fibras e com a presença de *beads*. Isto pode ser explicado pelo fato do potencial elétrico aplicado de 15 kV não gerar um campo elétrico suficiente para esta distância de trabalho dificultando que as fibras cheguem ao coletor em boa quantidade. Desta forma, dada a morfologia otimizada das fibras obtidas na distância de 15 cm tal parâmetro foi adotado para a continuidade do trabalho.

O segundo parâmetro analisado foi a rotação do coletor. A Figura 13 mostra as fibras de PMMA produzidas com o parâmetro de rotação do coletor em 300, 400 e 500 rpm. De acordo com Putti [103], era esperado que o aumento da rotação permitisse melhorar a disposição das fibras, tornando as mais paralelas ou alinhadas, porém tal efeito não foi observado no presente estudo, uma vez que as fibras se mantiveram distribuídas de forma aleatória em todas as rotações. Desta forma, este aumento na rotação não se mostrou necessário sendo adotado o valor de 300 rpm para continuidade dos estudos.



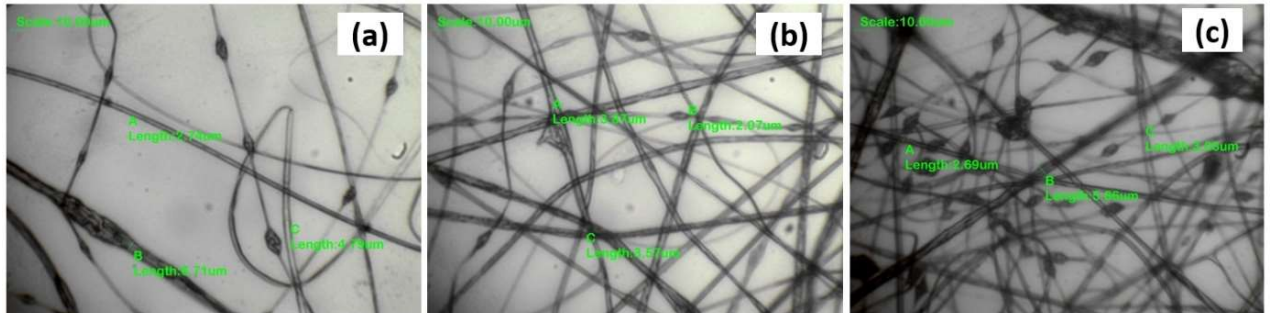
**Figura 13:** Imagens do MO das fibras de PMMA com variação nos parâmetros: a) rotação de 300 rpm; b) rotação de 400 rpm; c) rotação de 500 rpm.

Na Figura 14 o parâmetro alterado foi a diferença de potencial aplicado (d.d.p), com 12, 15 e 18 kV. Percebe-se que para a d.d.p de 12 kV houve baixa formação de fibras e aumento da formação de *beads* em relação a tensão de 15 kV. O mesmo efeito ocorre com o aumento para 18 kV onde fica nítido o aumento na formação de *beads*. Desta forma, o parâmetro adotado para a diferença de potencial foi de 15 kV.



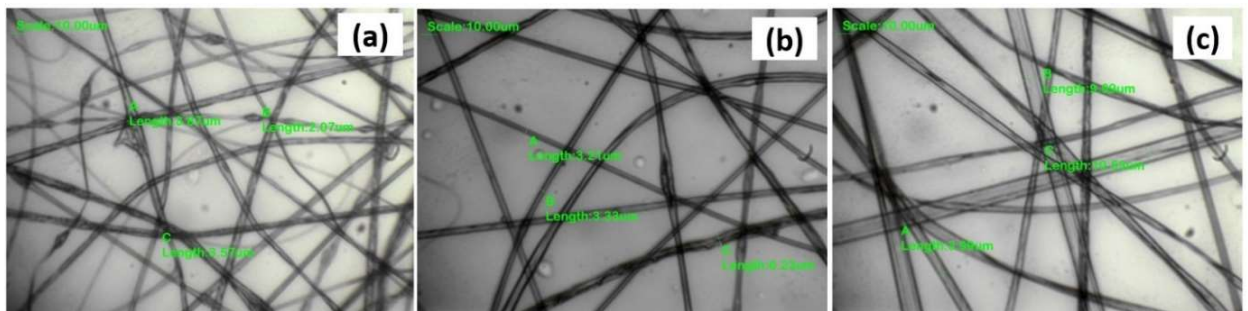
**Figura 14:** Imagens do MO das fibras de PMMA com variação na tensão em: a) 12 kV; b) 15 kV e c) 18 kV.

Na Figura 15 o parâmetro estudado foi o de fluxo, sendo empregadas as taxas de 0.5, 1.0 e 1.5 mL/h. É possível notar que para o fluxo de 0.5 mL/h houve menor formação de fibras e aumento da formação de *beads* em relação a taxa de 1.0 mL/h. Para o fluxo de 1.5 mL/h também foi observado o aumento da formação de *beads*. Logo, o fluxo adotado como parâmetro para a continuação do trabalho foi de 1.0 mL/h.



**Figura 15:** Imagens do MO das fibras de PMMA com variação no fluxo: a) 0.5 mL/h; b) 1.0 mL/h; c) 1.5 mL/h.

A Figura 16 mostra a mudança na umidade do ar em 45, 55 e 65%, onde foi possível observar uma redução na quantidade de *beads*, e maior facilidade na formação de fibras com o aumento na umidade, necessitando assim, de um período inferior de tempo para a produção da mesma quantidade de fibras. Desta forma, optou-se por utilizar como parâmetro a umidade de 65%.

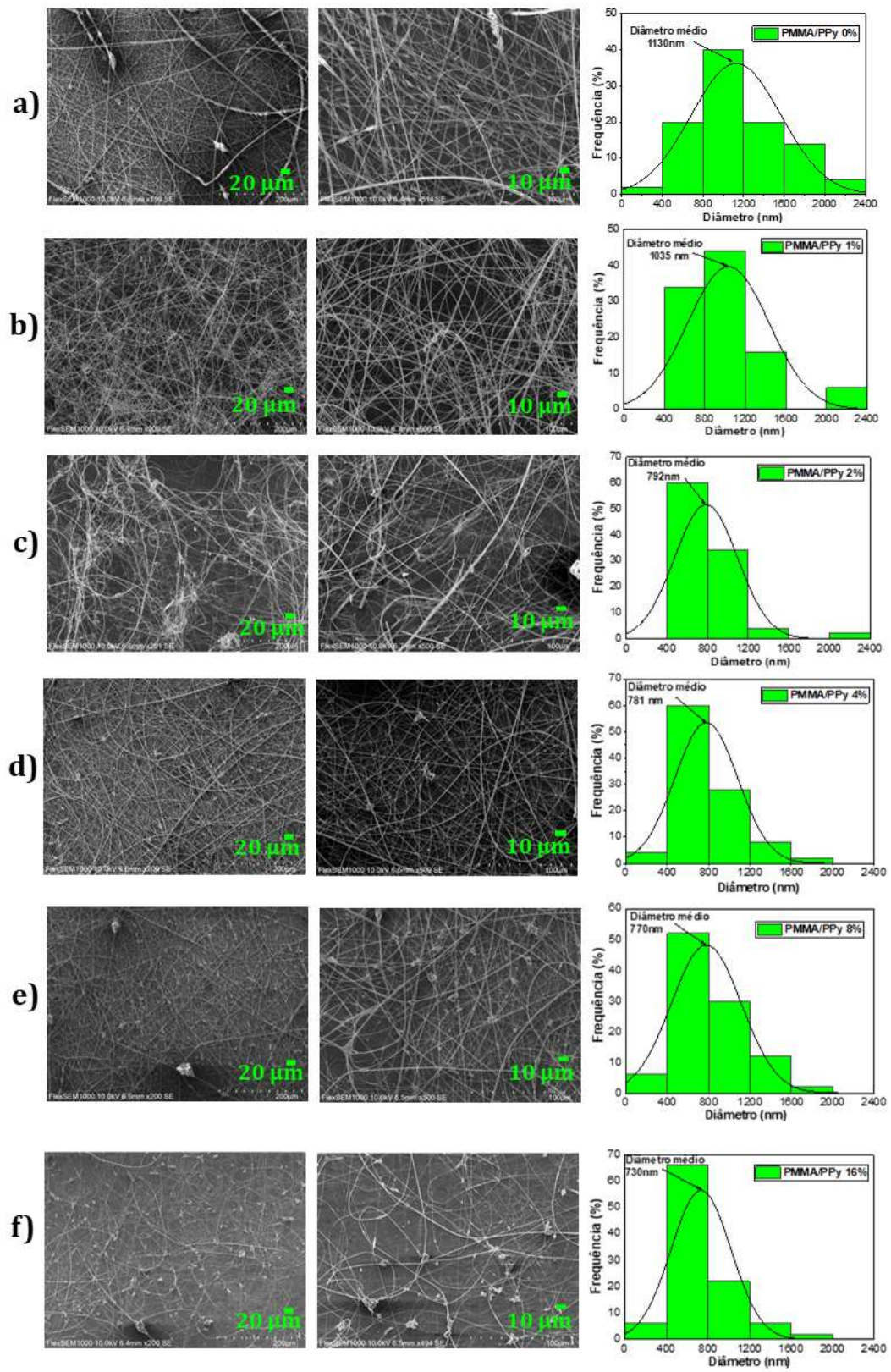


**Figura 16:** Imagens do MO das fibras de PMMA com variação na umidade do ar em: a) 45%; b) 55%; c) 65%.

Estas análises mostraram-se bastante relevante para a definição dos parâmetros a serem adotados na produção das fibras. Dessa forma foram definidos os parâmetros tomados como ideais para a eletrofiação da matriz de PMMA. Neste sentido, os parâmetros considerados para a produção das fibras de PMMA/PPy em diferentes concentrações após as análises foram: distância agulha-coletor de 15 cm, diferença de potencial aplicada de 15 kV, rotação do coletor de 300 rpm, umidade de 65%, fluxo de 1.0 mL/h.

## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada para a análise da morfologia das fibras eletrofiadas de PMMA e PMMA/PPy e também verificação dos diâmetros médios e sua distribuição percentual. As imagens de MEV das fibras produzidas de PMMA e PMMA/PPy são apresentadas na Figura 17 para as amostras obtidas nas proporções de 0, 1, 2, 4, 8 e 16% em massa de PPy, respectivamente, são também apresentados os gráficos da distribuição da frequência dos diâmetros das fibras apresentadas para cada concentração de PPy, com o intuito de verificar a sua qualidade em relação a homogeneidade, linearidade e os respectivos diâmetros médios de cada concentração.



**Figura 17:** Imagens do MEV com frequência dos diâmetros, nas concentrações: (a) PMMA/PPy 0%, (b) PMMA/PPy 1%, (c) PMMA/PPy 2%, (d) PMMA/PPy 4%, (e) PMMA/PPy 8% e (f) PMMA/PPy 16%.

Na Figura 17 (a) é possível observar a produção de fibras com diâmetros variados. Em geral as fibras são contínuas, com formação de *beads* em pequenos pontos, apresentando diâmetros médios em maior proporção entre 800 e 1200 nm, com diâmetro médio de 1130 nm (obtidos a partir da curva gaussiana). Na Figura 17 (b) as fibras se apresentam contínuas, porém com menor formação de *beads* e diâmetros mais uniformes. O diâmetro médio das fibras também ocorre em maior proporção entre 800 e 1200 nm com o valor do diâmetro médio tendo uma pequena redução em relação a amostra com 0% m/m de PPy com valor médio de 1035 nm.

Na Figura 17 (c) os diâmetros foram variados, com discreta formação de *beads*. Observa-se alguns pontos descontínuos das fibras e diâmetros distribuídos em maior proporção entre 400 e 800 nm com uma redução no diâmetro médio para 792 nm, em relação as amostras com menor concentração de PPy. Na Figura 17 (d) os diâmetros se mostraram mais uniformes, com fibras contínuas. Novamente nota-se diâmetros distribuídos majoritariamente entre 400 e 800 nm, com uma leve redução do diâmetro médio em relação a amostra com 2% de PPy. É possível observar uma pequena formação de *clusters* de PPy em alguns pontos ao longo das fibras. A formação destes *clusters* torna-se mais evidente nas Figura 17 (e) e (f) devido ao aumento na concentração em massa do PPy. De modo geral é possível observar que, devido a presença em maior quantidade do polipirrol em relação as amostras anteriores ocorre uma dificuldade de solubilização do polímero, em especial a formação desses clusters é uma forma de confirmar a presença do PPy nas fibras após a eletrofiação [98].

Além do aumento da formação desses clusters, na Figura 17 (e) é possível notar a formação de fibras relativamente uniformes, contínuas e com diâmetros distribuídos entre 400 e 800 nm. Também é possível observar uma pequena redução no diâmetro médio (770 nm) em relação a amostra apresentada na figura (d) (4% PPy). Finalmente na Figura 17 (f) é possível observar que as fibras se mantiveram contínuas e uniformes, com diâmetros distribuídos entre 400 e 800 nm novamente com uma redução do diâmetro médio (730 nm), em relação as amostras menos concentradas. Também pode-se observar uma menor formação de fibras para esta concentração, o que pode ser atribuído ao aumento na concentração do polímero condutor segundo Nitanan et. Al [104], este aumento na concentração do polímero condutor, pois este aumento pode gerar um entupimento na agulha, podendo dificultar a formação de fibras e a evaporação do solvente.

Fica nítida a diminuição do diâmetro médio das fibras obtidas com o aumento na concentração de PPy na matriz polimérica, tal fato está associado a característica condutora do polímero condutor disperso em PMMA, no entanto a dificuldade de solubilização do PPy na

matriz dificulta a formação de uma alta densidade superficial de fibras para concentrações maiores.

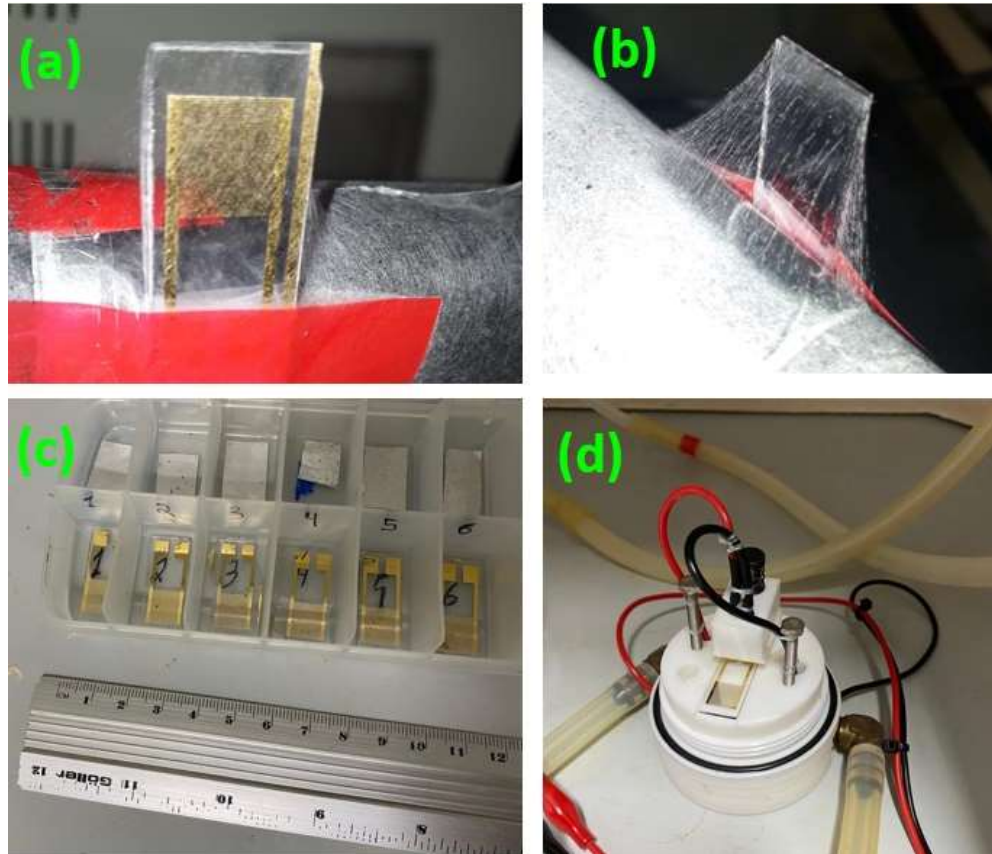
De fato, é possível notar que com o aumento na concentração de PPy em relação ao PMMA houve uma redução no diâmetro médio das amostras, o que está de acordo com a literatura, que prevê que soluções com materiais mais condutores, no caso o polipirrol tende a formar fibras com diâmetros menores. A Tabela 3 apresenta um resumo dos diâmetros médios em relação as amostras com diferentes concentrações de PPy em relação ao PMMA.

**Tabela 3:** Diâmetros médios das diferentes concentrações de PMMA/PPy

Amostra	Concentração de PPy em relação ao PMMA (m/m)	Diâmetro médio (nm)
1	0%	1130
2	1%	1035
3	2%	792
4	4%	781
5	8%	770
6	16%	730

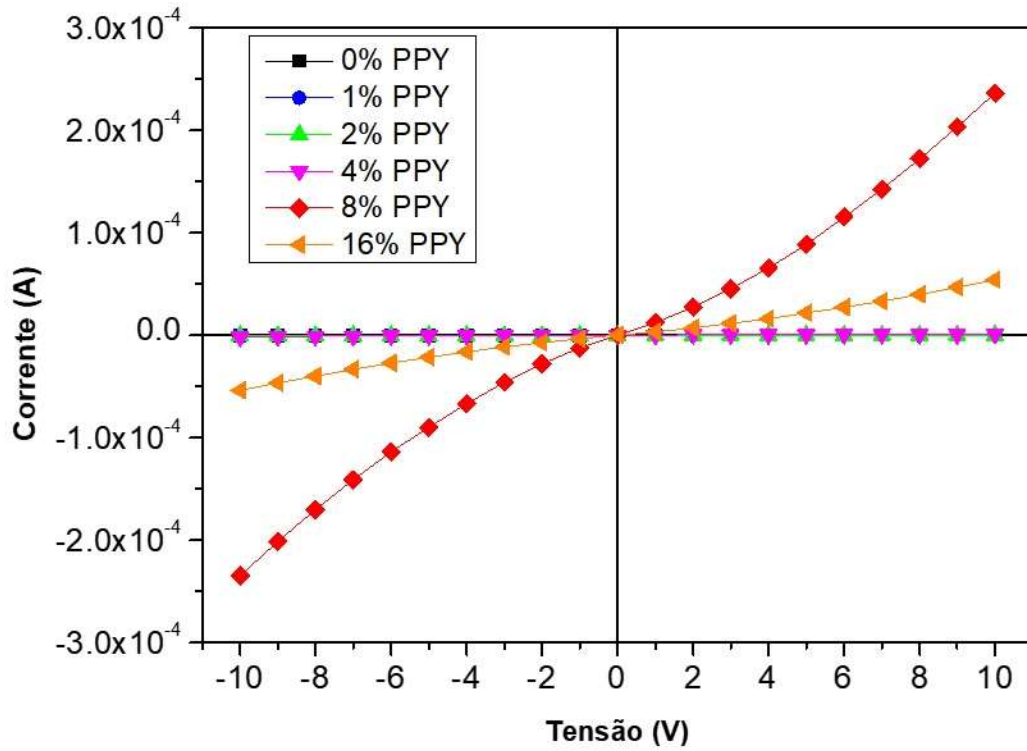
### 4.3 Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)

As fibras produzidas de PMMA e PMMA/PPy foram depositadas sobre os circuitos interdigitados de ouro (IDE-Au), durante o processo de eletrofição. Para realizar essa coleta os interdigitados foram fixados sobre o coletor rotativo e posteriormente retirados para a realização das medidas elétricas e medidas de gases, conforme mostra a Figura 18. Antes da realização da eletrofição os interdigitados foram limpos e testados, a fim de garantir que os mesmos estavam em perfeito funcionamento sem qualquer contaminante ou dano que pudesse prejudicar as medidas.

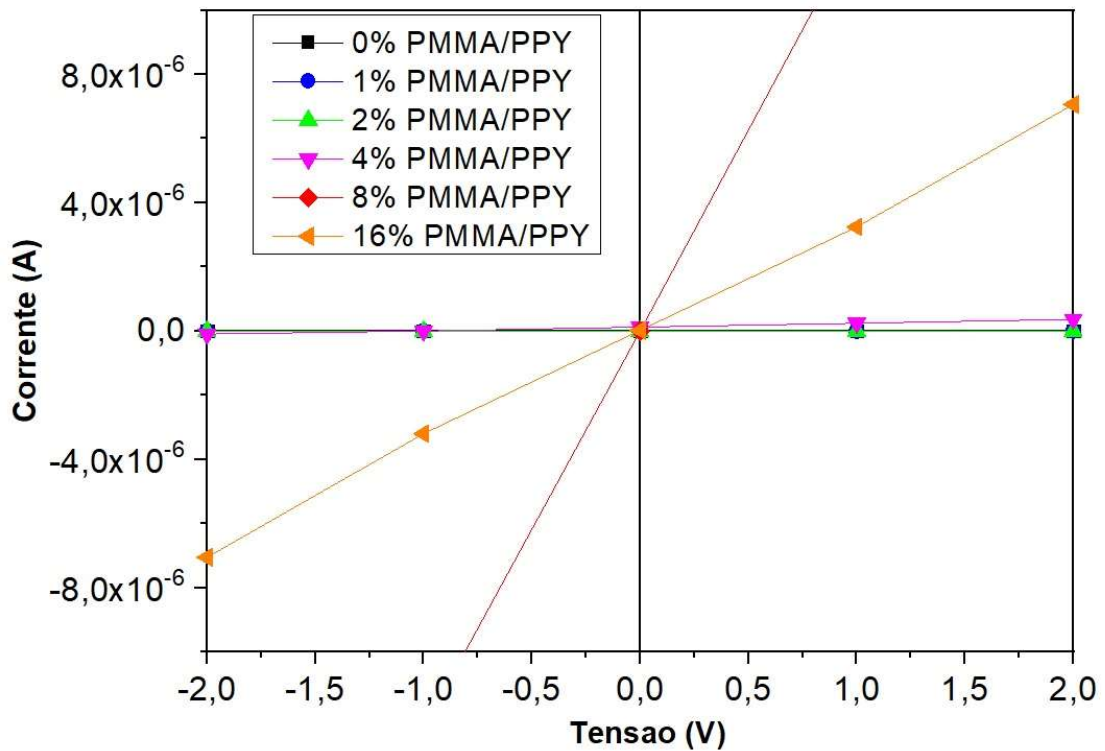


**Figura 18:** a) interdigitado no coletor rotativo; b) detalhe fibras sobre interdigitado no coletor rotativo; c) amostras separadas para caracterizações elétricas; d) interdigitado no porta amostras para medidas de caracterizações elétricas

Para a realização das medidas elétricas DC, a tensão aplicada nos eletrodos dos interdigitados de ouro (IDE-Au) recobertos com as fibras de PMMA e PMMA/PPy em diferentes concentrações, variou de - 10 a 10 V. A Figura 19 apresenta o gráfico de tensão (V) por corrente (A) obtida das nanofibras eletrofiadas.

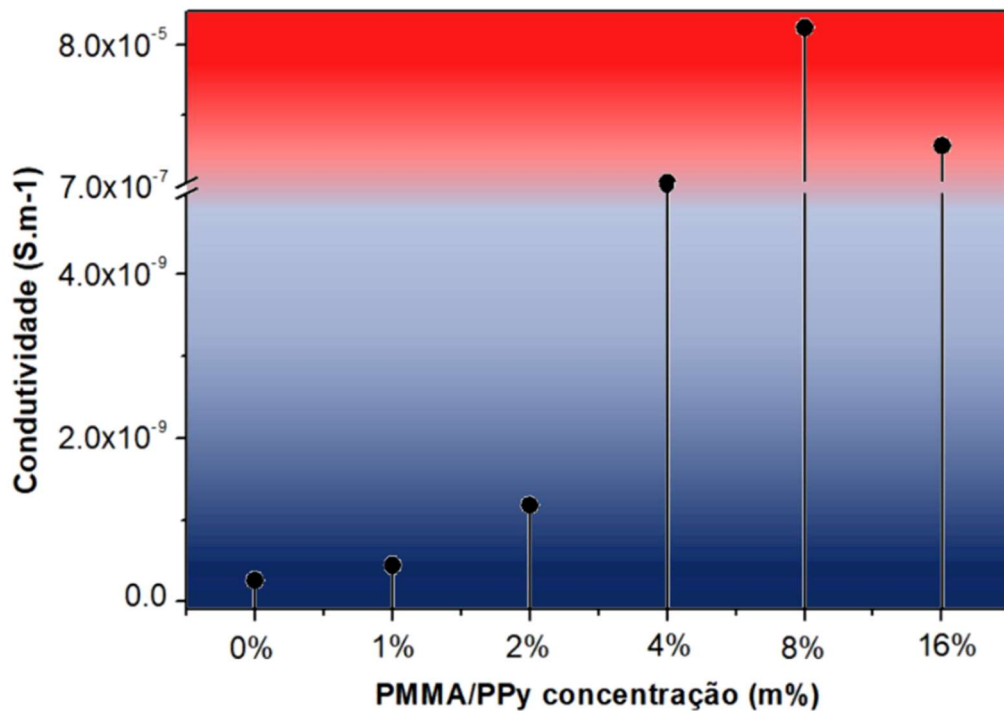


**Figura 19:** Medida elétrica I versus V em regime DC, das amostras contendo diferentes proporções de PMMA/PPy, depositadas em IDEs.



**Figura 20:** Intervalo de -2 a 2V de tensão na medida elétrica I versus V em regimes DC, das amostras contendo diferentes proporções de PMMA/PPy, depositadas em IDEs.

É possível observar a linearidade das curvas na Figura 20 que evidencia o comportamento ôhmico devido ao contato da interface de ouro com as fibras eletrofiadas. Fica visível a grande diferença de grandezas entre as amostras e as suas respectivas proporções, em especial fica claro que a amostra com com 8% de PMMA/PPy, apresentam maior condutividade que as demais amostras, sendo este fator destacado na Figura 21.



**Figura 21:** Condutividade elétrica das amostras de PMMA/PPy em diferentes concentrações.

É possível observar que a condutividade aumenta consideravelmente com o acréscimo da concentração de PPy em relação ao PMMA até a concentração de 8% em relação ao PMMA (m/m) chegando a 5 ordens de grandeza de diferença em relação a amostra com 0% de PPy como é visto na Figura 21. Porém para a amostra com 16% de PPy houve uma diminuição da condutividade em relação a amostra com 8%, devido a elevada formação de *clusters* e menor formação de fibras, conforme observado por MEV, mas ainda assim com elevação de 5 ordens de grandeza em relação as amostras entre 0 e 4% de PPy. Isto demonstra um limite de concentração para a produção das fibras de PMMA/PPy.

A Tabela 4 mostra os valores de condutividade elétrica para as nanofibras eletrofiadas de PMMA e PMMA/PPy com diferentes concentrações de PPy calculadas a partir das equações já mencionadas (1) e (2).

**Tabela 4:** Dados de condutividade e resistividade das nanofibras eletrofiadas.

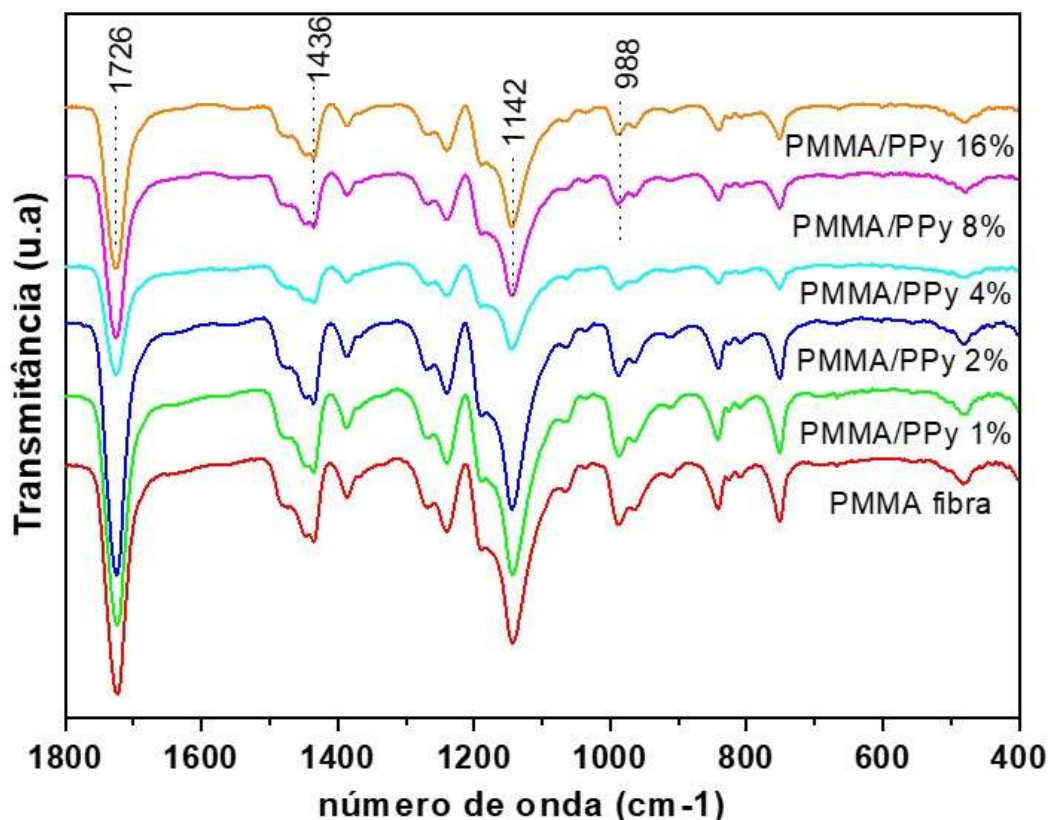
<b>Amostra</b>	<b>Condutividade (S.m<sup>-1</sup>)</b>
<b>PMMA</b>	2.60 x10 <sup>-10</sup>
<b>PMMA/PPy 1%</b>	4.48 x10 <sup>-10</sup>
<b>PMMA/PPy 2%</b>	1.18 x10 <sup>-9</sup>
<b>PMMA/PPy 4%</b>	6.81 x10 <sup>-7</sup>
<b>PMMA/PPy 8%</b>	9.06 x10 <sup>-5</sup>
<b>PMMA/PPy 16%</b>	2.21 x10 <sup>-5</sup>

Materiais isolantes com condutividade menor de que 10<sup>-8</sup> S.m<sup>-1</sup> semicondutores com condutividades entre 10<sup>-8</sup> e 10<sup>-3</sup> S.m<sup>-1</sup> e condutores possuem condutividades acima de 10<sup>-3</sup> S.m<sup>-1</sup> [105]. Conforme podemos observar na Tabela 4 os materiais com concentrações de 4, 8 e 16% de PPy em massa podem ser classificados como materiais semicondutores devido aos seus elevados valores de condutividade, porém para realmente classificar os materiais produzidos neste trabalho, como semicondutores, há necessidade de se verificar tais propriedade através de outras técnicas.

#### **4.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de FTIR das nanofibras de PMMA/PPy em diferentes concentrações foram comparados ao espectro do PMMA puro em fibra, a fim de verificar se houve alguma alteração estrutural com a adição do PPy na matriz do PMMA e checar se espectros característicos do PMMA se encontravam presentes nas amostras com maiores concentrações de PPy.

A Figura 22 apresenta os espectros de FT-IR referente ao PMMA puro eletrofiado (espectro vermelho) e as diferentes amostras de PMMA/PPy nas proporções de 1, 2, 4, 8 e 16% em massa de PPy.



**Figura 22:** Espectros de FT-IR para as fibras de PMMA puro, PMMA/PPy nas concentrações de 1%, 2%, 4%, 8% e 16% eletrofiados.

Os principais picos de transmitância observados para a amostra de PMMA puro em fibra e as amostras com diferentes concentrações de PMMA/PPy foram:  $1726\text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento do C=O [106,107];  $1436\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao alongamento do CH<sub>3</sub> [107], e  $1142$  e  $988\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao alongamento da cadeia CO-O-CH<sub>3</sub> [107]. Com isso é possível observar que os picos característicos do PMMA puro não tiveram deslocamentos nos comprimentos de onda em relação as amostras com o PPy, o que sugere a ausência da formação de novas ligações químicas indicando que o PPy e o PMMA formam um compósito.

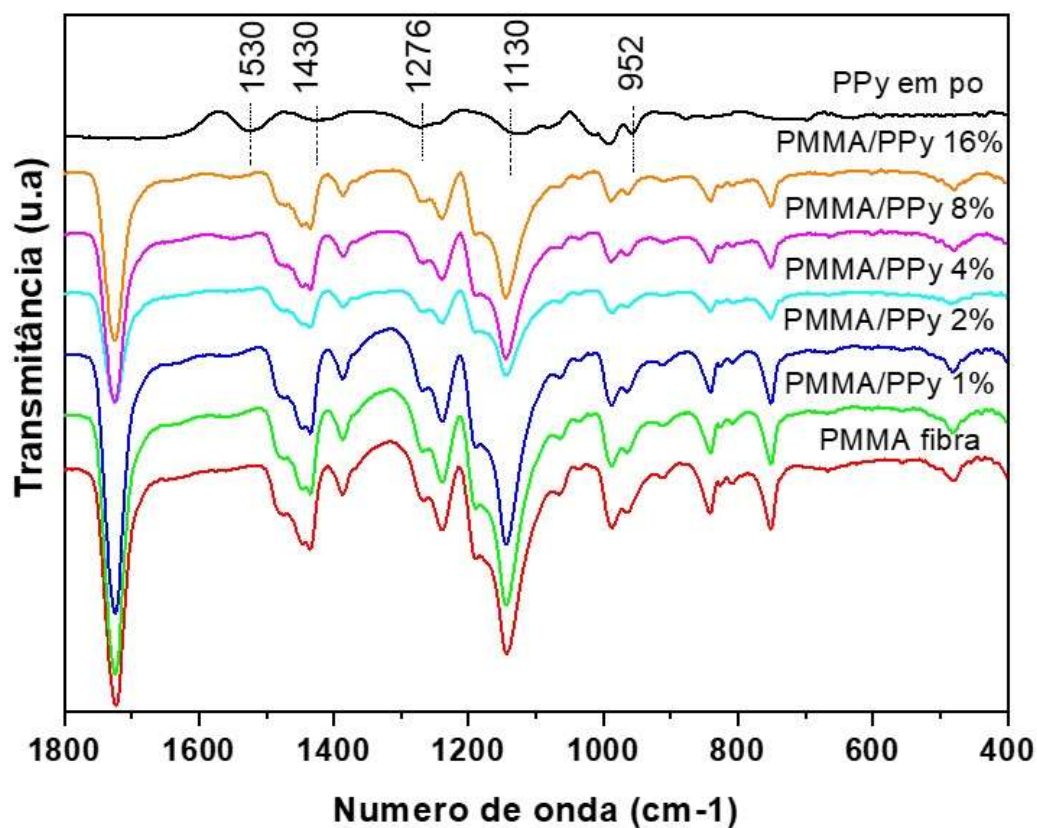
Os picos das bandas do FTIR característicos do PMMA são apresentados na Tabela 5 e Tabela 6 para melhor compreensão dos grupos químicos presentes nas nanofibras eletrofiadas.

**Tabela 5** - Atribuições para transmitâncias no FTIR do PMMA

Pico (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição	Referências
1726	alongamento do C=O	[106,107]
1436	alongamento do CH <sub>3</sub>	[107]
1142	alongamento da cadeia CO-O-CH <sub>3</sub>	[107]
988	alongamento da cadeia CO-O-CH <sub>3</sub>	[107]

Os espectros foram também comparados ao espectro de PPy em pó no intuito de checar se bandas características do PPy se mostram presentes nas fibras de PMMA/PPy.

A Figura 23 apresenta os espectros na região do infravermelho referente ao PPy em pó (espectro preto), ao PMMA puro eletrofiado (espectro vermelho) e as diferentes amostras de PMMA/PPy eletrofiadas nas proporções de 1, 2, 4, 8 e 16% em massa de PPy.



**Figura 23:** Espectros de FT-IR para as nanofibras de PMMA puro, PMMA/PPy nas concentrações de 1%, 2%, 4%, 8% e 16% eletrofiadas e para o PPy em pó.

O pico de  $1530\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de alongamento do anel da ligação  $C=C$  [108,109,110,111], A banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  esta associada ao modo de alongamento  $C-N$  /  $C-C$  no anel [112,113,114,115,116,117], aquele medido em  $1276\text{ cm}^{-1}$  são devidos as vibrações no plano do  $=C-H$  [118,119,120,121]. As bandas  $1130\text{ cm}^{-1}$  são devidas à vibração de alongamento assimétrico da ligação  $S=O$  do dopante e o pico obtido em  $952\text{ cm}^{-1}$  é devido a vibrações fora do plano  $C-C$  do anel [122].

Os picos das bandas do FTIR característicos do PPy são apresentados na Tabela 6 para melhor compreensão e visualização dos grupos químicos presentes nas nanofibras eletrofiadas.

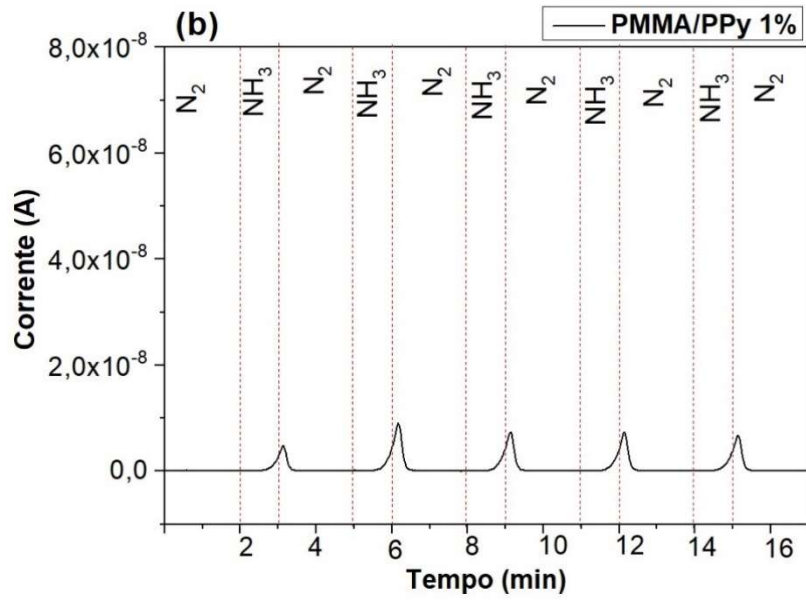
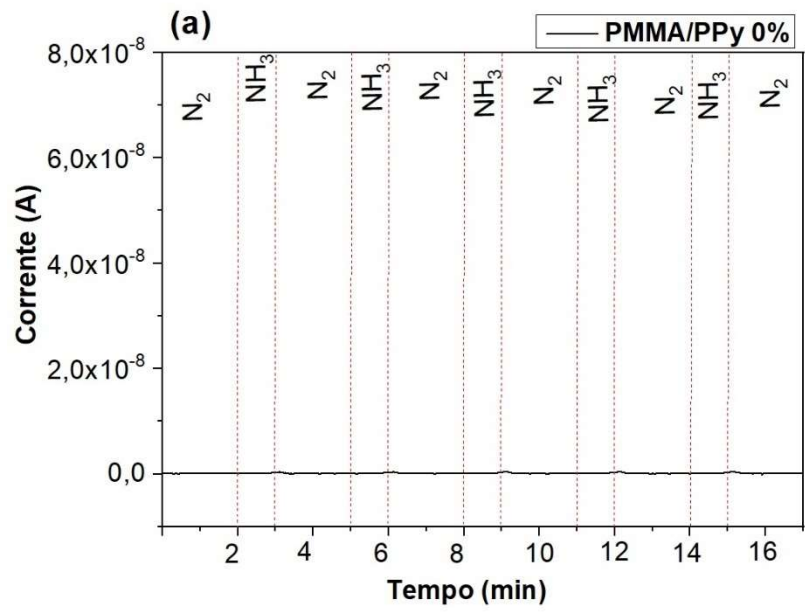
**Tabela 6:** Atribuições para transmitâncias no FTIR do PPy.

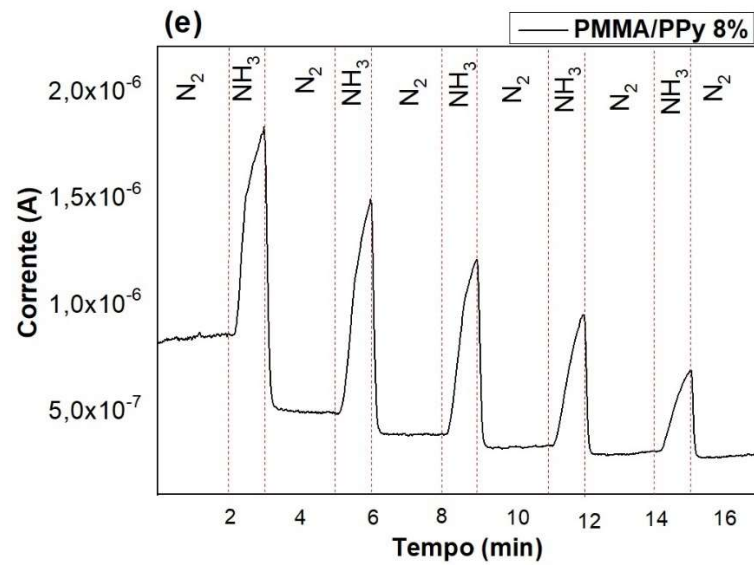
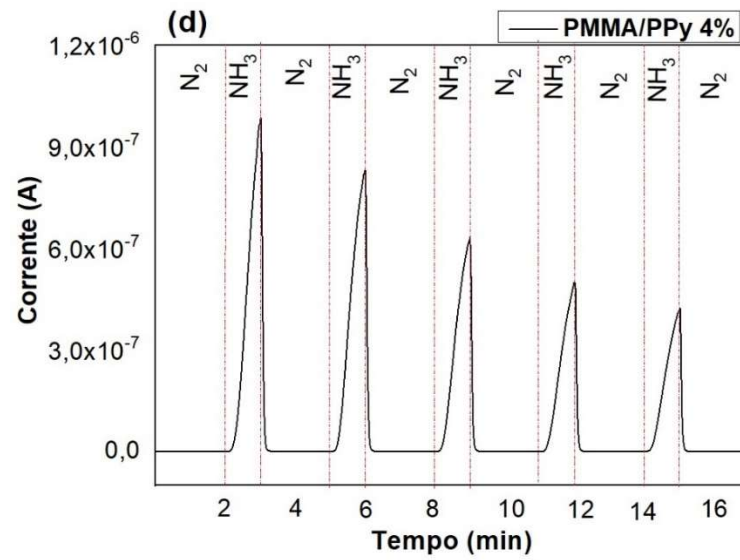
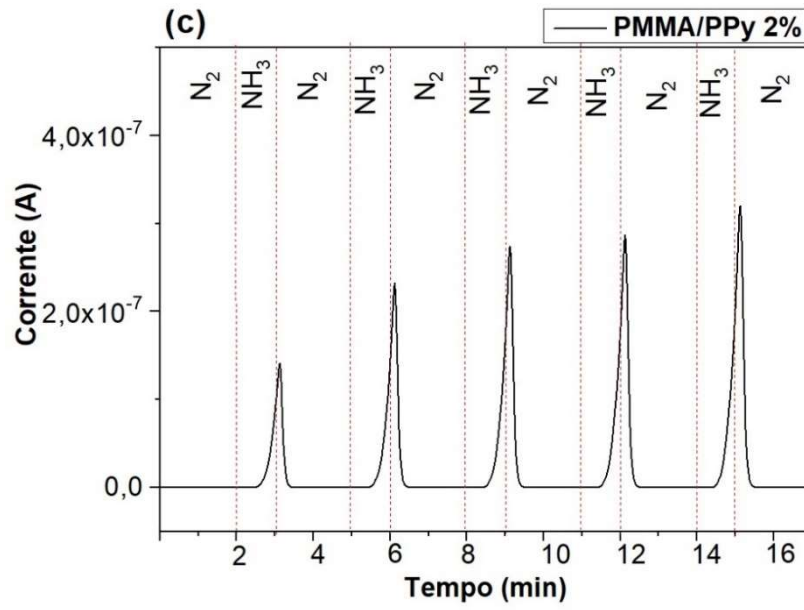
Pico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referências
1530	alongamento $C=C$	[108, 109, 110, 111]
1430	alongamento $C-N/C-C$	[112,113,114,115,116,117]
1276	vibrações no plano $=C-H$	[118,119,120,121]
1130	alongamento assimétrico $S=O$	[109,115]
952	vibrações fora do plano $C-C$	[122]

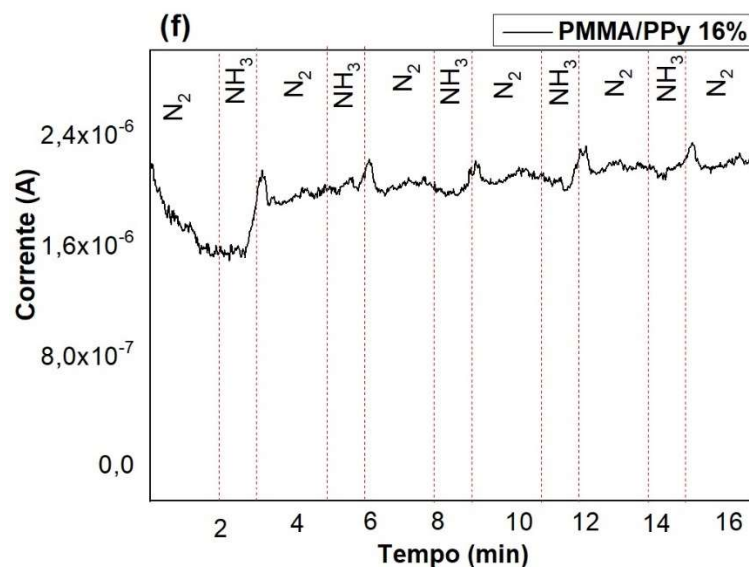
Nota-se que não foram observados picos característicos do PPy nas amostras de PMMA/PPy, mesmo nas concentrações mais altas de 8 e 16%, isto pode ser explicado devido ao volume em massa do PPy em relação ao PMMA ser muito baixo, o que gera uma predominância do PMMA sobre o PPy, não sendo possível a sua visualização nestas concentrações por meio do FTIR.

#### 4.5 Caracterização do Sensor de gás

As medidas de gás amônia foram realizadas por caracterização elétrica no sensor de PMMA/PPy em diferentes concentrações de PPy. A análise de corrente elétrica por tempo foi monitorada durante a passagem do fluxo de nitrogênio ( $N_2$ ) e fluxo de amônia ( $NH_3$ ), sendo que a voltagem atuante nas fibras ficou ajustada em 2 V. Os gases foram intercalados em intervalos de 2 minutos de  $N_2$  e 1 minuto de  $NH_3$ , a Figura 24 apresenta os resultados obtidos.







**Figura 24:** Medidas de gás amônia: (a) 0% PPy (PMMA puro), (b) 1% PPy, (c) 2% PPy, (d) 4% PPy, (e) 8% PPy e (f) 16% PPy.

Através da Figura 24 é possível visualizar que as amostras com maiores concentrações de PPy são mais sensíveis ao gás amônia até as concentrações de 8%. Na Figura 24 (a) está apresentada a medida elétrica apenas com PMMA, cuja interação com o gás amônia não é evidenciada mediante o sinal de corrente elétrica, o que é também checado pela leitura da escala atingida devido aos baixos valores. A Figura 24 (b) referente a amostra com 1% de PPy em massa obteve resposta em escala muito baixa, com aumento de uma ordem de grandeza, próximo as imprecisões experimentais típicas, o que para um sensor pode não ser confiável devido ao fato de que esta variação eventualmente pode ser causada por alguma oscilação ou perturbação na rede.

Na Figura 24 (c) relativa a amostra com 2% de PPy em massa obteve-se resposta de detecção na ordem de  $10^{-7}$  A com estabilidade justificada devido aos cinco ciclos de exposição estarem visíveis nesta análise. O mesmo efeito ocorre na amostra com 4% de PPy em massa, apresentado na Figura 24 (d), em especial nota-se uma diferença em relação a Figura 17 (c) no tempo de resposta o qual é superior, o que aumenta a aplicabilidade dessas fibras, definindo-as como um material promissor para a aplicação em sensor de gás.

A Figura 24 (e) mostra a resposta da amostra com 8% de PPy em massa em relação a matriz, exposto ao gás amônia. Nota-se uma rápida detecção e resposta na casa  $10^{-7}$  A, além de boa reprodutibilidade após os cinco ciclos de exposição ao analito. Por fim, na Figura 24 (f) relativa a concentração de PPy de 16%, não se observa uma resposta clara mediante ao sinal de corrente elétrica, com ruídos em escala elevada de  $10^{-6}$  A. Em especial, não houve interação

com o gás de forma visível em nenhum dos cinco ciclos. Uma possível causa para esta dificuldade de resposta para a amostra com 16% de PPy pode ser atribuída a grande formação de *clusters*, conforme observado nas imagens de MEV, onde os mesmos podem funcionar como bloqueadores para que o analito entre em contato com as fibras, dificultando assim a interação entre os mesmos.

## 5 CONCLUSÃO

Por meio dos resultados obtidos pode-se concluir que é possível produzir nanofibras de PMMA com PPy, através da técnica de eletrofiação, usando acetona como solvente. Os resultados destacam a obtenção de fibras com diâmetros abaixo de 1 micrometro, além disso, é visível a presença do PPy nas nanofibras, através das medidas de MEV, por meio da presença de *clusters* nas fibras, que anteriormente eram ausentes nas fibras de PMMA puro.

Através das medidas elétricas em regime DC, nota-se o crescimento da condutividade das nanofibras em função do aumento da concentração do polipirrol em cada amostra, destacando-se a concentração de 8% de PPy com a maior condutividade elétrica em torno de  $9,06 \times 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ , porém em concentrações acima de 16% a condutividade elétrica é reduzida devido a formação de *clusters* de PPy, que ocasiona uma diminuição na formação de fibras até o entupimento total da agulha.

As amostras nas concentrações de 4 e 8% apresentaram o melhor desempenho como dispositivo sensor, devida a rápida resposta quando em contato com a amônia, e estabilidade mesmo após repetidos ciclos. Estas amostras também apresentam uma morfologia das fibras mais uniforme e de qualidade superior conforme pode ser visto nas imagens de MEV além de elevados valores de condutividade.

## **6 PRÓXIMAS ETAPAS E PERSPECTIVAS**

Com o sucesso no desempenho dos sensores aqui desenvolvidos iremos procurar outros grupos de pesquisa para o desenvolvimento de um protótipo completo visando a sua aplicação comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; VAN DEN BERG, A. Ammonia sensors and their applications—a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 666-677, 2005.
- [2] LEE, S. et al. Room-Temperature, Highly Durable Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene/Graphene Hybrid Fibers for NH<sub>3</sub> Gas Sensing. **ACS applied materials & interfaces**, v. 12, n. 9, p. 10434-10442, 2020.
- [3] LI, H. et al. Flexible room-temperature NH<sub>3</sub> sensor for ultrasensitive, selective, and humidity-independent gas detection. **ACS applied materials & interfaces**, v. 10, n. 33, p. 27858-27867, 2018.
- [4] LI, Siqi et al. Design and preparation of the WO<sub>3</sub> hollow spheres@ PANI conducting films for room temperature flexible NH<sub>3</sub> sensing device. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 289, p. 252-259, 2019.
- [5] DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of electrostatics**, v. 35, n. 2-3, p. 151-160, 1995.
- [6] CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S.. Fabrication and optical properties of electrospun conductive polymer nanofibers from blended polymer solution. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1S, p. 787, 2008.
- [7] RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.
- [8] CULLINAN, Michael A. et al. Scaling electromechanical sensors down to the nanoscale. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 187, p. 162-173, 2012.
- [9] LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- [10] LIN, Chih-Jung; LIU, Cheng-Liang; CHEN, Wen-Chang. Poly (3-hexylthiophene)–graphene composite-based aligned nanofibers for high-performance field effect transistors. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 17, p. 4290-4296, 2015.
- [11] HAN, Shijiao et al. Performance improvement of organic field-effect transistor ammonia gas sensor using ZnO/PMMA hybrid as dielectric layer. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 9-16, 2014.
- [12] TAVOLI, Farnaz; ALIZADEH, Naader. Optical ammonia gas sensor based on nanostructure dye-doped polypyrrole. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 761-767, 2013.
- [13] COSTA, Rodrigo GF et al. Eletrofição de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.

- 
- [14] ZHANG, Hong-Di et al. High-sensitivity gas sensors based on arranged polyaniline/PMMA composite fibers. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 219, p. 123-127, 2014.
- [15] SUBBIAH, Thandavamoorthy et al. Electrospinning of nanofibers. **Journal of applied polymer science**, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.
- [16] BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- [17] SALLES, Taís Helena Costa et al. **Eletrofição de nanofibras de blendas de gelatina/PVP (poli (vinil pirrolidona)) a partir de soluções de água e ácido acético**. 2013.
- [18] TAYLOR, Geoffrey Ingram. Electrically driven jets. Proceedings of the Royal Society of London. A. **Mathematical and Physical Sciences**, v. 313, n. 1515, p. 453-475, 1969.
- [19] LAUDENSLAGER, M. J.; SIGMUND, W. M. **Electrospinning**. **Encyclopedia of Nanotechnology**; Bhushan, B., Ed.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, p. 769-775, 2012.
- [20] ALCOBIA, D. **Produção de nanofibras alinhadas de polímeros biodegradáveis para crescimento e regeneração de células neurais**. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [21] SILL, Travis J.; VON RECUM, Horst A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.
- [22] BAE, Hyun-Su et al. Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 7, p. 1-7, 2013.
- [23] PILLAY, Viness et al. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, 2013.
- [24] TANG, Cheng Chun et al. Synthesis, structural and gas sensing properties of nano-branched coaxial polyaniline fibers by electrospinning. In: **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications Ltd, 2012. p. 308-311.
- [25] JIA, Xian-Sheng et al. Flexible polyaniline/poly (methyl methacrylate) composite fibers via electrospinning and in situ polymerization for ammonia gas sensing and strain sensing. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, 2016.
- [26] DEITZEL, J. M. et al. Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. **Polymer**, v. 43, n. 3, p. 1025-1029, 2002.
- [27] BUCHKO, Christopher J. et al. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, n. 26, p. 7397-7407, 1999.

- 
- [28] DEITZEL, Joseph M. et al. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. **Polymer**, v. 42, n. 1, p. 261-272, 2001.
- [29] KULKARNI, Aditya; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 5, p. 427-441, 2010.
- [30] WANG, Mao et al. Mechanical properties of electrospun silk fibers. **Macromolecules**, v. 37, n. 18, p. 6856-6864, 2004.
- [31] YUAN, Xiaoyan et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. **Polymer international**, v. 53, n. 11, p. 1704-1710, 2004.
- [32] RAMAKRISHNA, Seeram. An introduction to electrospinning and nanofibers. **World scientific**, 2005.
- [33] MEGELSKI, Silke et al. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002.
- [34] WANNATONG, Ladawan; SIRIVAT, Anuvat; SUPAPHOL, Pitt. Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1851-1859, 2004.
- [35] ASHRAF, Roqia et al. Recent trends in the fabrication of starch nanofibers: electrospinning and non-electrospinning routes and their applications in biotechnology. **Applied biochemistry and biotechnology**, v. 187, n. 1, p. 47-74, 2019.
- [36] AMARIEI, N. et al. The influence of polymer solution on the properties of electrospun 3D nanostructures. In: IOP Conference Series: **Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2017. p. 012092.
- [37] HOHMAN, Moses M. et al. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. **Physics of fluids**, v. 13, n. 8, p. 2221-2236, 2001.
- [38] VENTURELLI, Rafaela Bohaczuk; GRIPA, Sidnei. Eletrofiação: uma alternativa para a produção de nãotecidos. **Revista da UNIFEFE**, v. 1, n. 22, p. 150-165, 2017.
- [39] ADOMAVIČIŪTĖ, Erika; MILAŠIUS, Rimvydas. The influence of applied voltage on poly (vinyl alcohol)(PVA) nanofibre diameter. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 15, n. 5-6, p. 69-72, 2007.
- [40] TEO, Wee-Eong; INAI, Ryuji; RAMAKRISHNA, Seeram. Technological advances in electrospinning of nanofibers. **Science and technology of advanced materials**, 2011.
- [41] ABBASI, Ali et al. Electrospinning of nylon-6, 6 solutions into nanofibers: rheology and morphology relationships. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 32, n. 6, p. 793-804, 2014.

- 
- [42] HAYATI, I.; BAILEY, A. I.; TADROS, Th F. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 117, n. 1, p. 205-221, 1987.
- [43] BAJI, Avinash et al. Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties. **Composites science and technology**, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.
- [44] ADOMAVIČIŪTĖ, Erika; STANYS, Sigitas. Formation of electrospun PVA mats on different types of support materials using various kinds of grounded electrodes. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 19, n. 4, 2011.
- [45] TEO, Wee E.; RAMAKRISHNA, Seeram. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, n. 14, p. R89, 2006.
- [46] MEDEIROS, Eliton S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- [47] CAI, Yunshen; GEVELBER, Michael. The effect of relative humidity and evaporation rate on electrospinning: fiber diameter and measurement for control implications. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 22, p. 7812-7826, 2013.
- [48] COLLINS, George et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: A review of issues and complications. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 4, p. 044701, 2012.
- [49] DE VRIEZE, Sander et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of materials science**, v. 44, n. 5, p. 1357-1362, 2009.
- [50] GORNI, Antonio Augusto. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. **Revista plástico industrial**, 2003.
- [51] HOPFF, Heinrich. Hermann Staudinger 1881–1965. **Chemische Berichte**, v. 102, n. 5, p. XLI-XLVIII, 1969.
- [52] NARKIS, M.; RAM, A.; FLASHNER, F. Electrical properties of carbon black filled polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 18, n. 8, p. 649-653, 1978.
- [53] CHUNG, K. T.; SABO, A.; PICA, A. P. Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 10, p. 6867-6879, 1982.
- [54] SHIRAKAWA, Hideki. MacDiarmid and A. Heeger. **Angew. Chem., Int. Ed**, v. 40, p. 2574-2580, 2001..
- [55] WAN, Meixiang et al. Conducting polymers with micro or nanometer structure. **Beijing: Tsinghua University Press**, 2008.

- 
- [56] YOUNG, Robert J.; LOVELL, Peter A. Introduction to polymers. **CRC press**, 2011.
- [57] CANEVAROLO JR, Sebastião V. Ciência dos polímeros. **Artiliber editora**, São Paulo, p. 110-115, 2002.
- [58] ODIAN, George. Principles of polymerization. **John Wiley & Sons**, 2004.
- [59] BRONZINO, Joseph D. Biomedical Engineering Handbook 2. **Springer Science & Business Media**, 2000.
- [60] TRINDADE, Michael CD et al. In vitro reaction to orthopaedic biomaterials by macrophages and lymphocytes isolated from patients undergoing revision surgery. **Biomaterials**, v. 22, n. 3, p. 253-259, 2001.
- [61] HASHIM, H. et al. Natural rubber-grafted with 30% poly (methylmethacrylate) characterization for application in lithium polymer battery. In: 2010 International **Conference on Science and Social Research (CSSR 2010)**. IEEE, 2010. p. 485-488.
- [62] ADHIKARI, Basudam; MAJUMDAR, Sarmishtha. Polymers in sensor applications. **Progress in polymer science**, v. 29, n. 7, p. 699-766, 2004.
- [63] CAVA, Carlos Eduardo. **Sensores de gases utilizando nanotubos de carbono e o estudo estrutural do óxido de ferro hematita**. 2012.
- [64] HONG, Juree et al. A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 6, p. 3554-3561, 2015.
- [65] LI, Yang; WANG, Hui-cai; YANG, Mu-jie. n-Type gas sensing characteristics of chemically modified multi-walled carbon nanotubes and PMMA composite. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, n. 2, p. 496-500, 2007.
- [66] CHIANG, Chwan K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical review letters**, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- [67] DUKE, Charles B.; SCHEIN, L. B. Organic solids: is energy-band theory enough?. **Physics Today**, v. 33, n. 2, p. 42-48, 1980.
- [68] AHUJA, Tarushee et al. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. **Biomaterials**, v. 28, n. 5, p. 791-805, 2007.
- [69] SINGH, Minni; KATHUROJU, Pavan Kumar; JAMPANA, Nagaraju. Polypyrrole based amperometric glucose biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 1, p. 430-443, 2009.
- [70] BRISTOL, J. H.; MILES, D. C. Tecnologia dos polímeros. São Paulo: **Polígono**, 1975.
- [71] BREDAS, Jean Luc; STREET, G. Bryan. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

- 
- [72] LAWAL, Abdulazeez T.; WALLACE, Gordon G. Vapour phase polymerisation of conducting and non-conducting polymers: **A review. Talanta**, v. 119, p. 133-143, 2014.
- [73] RASMUSSEN, Seth C. Early history of conductive organic polymers. In: **Conductive Polymers**. CRC Press, 2018. p. 1-22.
- [74] DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K.; GARDINI, G. P. Electrochemically conducting polypyrrole. **J. Chem. Soc. Chem. Commun**, v. 14, p. 635-636, 1979.
- [75] YOSHINO, Katsumi; HAYASHI, Shigenori; SUGIMOTO, Ryu-ichi. Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method. **Japanese journal of applied physics**, v. 23, n. 12A, p. L899, 1984.
- [76] WALTMAN, R. J.; BARGON, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 64, n. 1, p. 76-95, 1986.
- [77] FOU, A. C.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 2. Layer-by-layer manipulation of in-situ polymerized p-type doped conducting polymers. **Macromolecules**, v. 28, n. 21, p. 7115-7120, 1995.
- [78] RAM, M. K. et al. Physical insight in the in-situ self-assembled films of polypyrrole. **Polymer**, v. 41, n. 20, p. 7499-7509, 2000.
- [79] CHO, S. H.; SONG, K. T.; LEE, J. Y. Recent advances in polypyrrole. **Handbook of conducting polymers**, v. 3, 2007.
- [80] LEE, J. Y.; KIM, D. Y.; KIM, C. Y. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 74, n. 2, p. 103-106, 1995.
- [81] XIA, Lin; WEI, Zhixiang; WAN, Meixiang. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal of colloid and interface science**, v. 341, n. 1, p. 1-11, 2010.
- [82] GONÇALVES, Vera Filipa Barbosa das Neves et al. **Uso de polímeros condutores na protecção catódica de estruturas de aço**. 2008.
- [83] REYNOLDS, John R.; THOMPSON, Barry C.; SKOTHEIM, Terje A. (Ed.). Handbook of Conducting Polymers, -2 Volume Set. **CRC Press**, 2019.
- [84] RINALDI, Andrelson Wellington. **Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos**. 2005.
- [85] FOSCHINI, Mauricio. **Eletrossíntese e caracterização de filmes de polipirrol-2-ácido carboxílico para uso em biossensores amperométricos construídos em eletrodos miniaturizados**. 2009.
- [86] MATTOS, Luana Lacy et al. **Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias**. 2012.

- 
- [87] QUEIROZ, Jefferson Coelho. **Preparação e caracterização de polipirrol: aplicação em músculos artificiais e agente antimicrobiano**. 2016.
- [88] SKOTHEIM, Terje A.; REYNOLDS, John. **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**. **CRC press**, 2006.
- [89] DORF, Richard C. **Sensors, nanoscience, biomedical engineering, and instruments**. **CRC press**, 2006.
- [90] SANTOS, Talita dos. **Auditoria em Programa de Prevenção de Riscos Ambientais (PPRA) em distribuidora de combustíveis**. 2011.
- [91] GODINHO, Jayson Pereira et al. Análise crítica sobre os limites de tolerância de agentes químicos do anexo 11 da NR-15-atividades e operações insalubres. **Brazilian Applied Science Review**, v. 3, n. 5, p. 2085-2103, 2019.
- [92] CHOU, Jack. **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications**. **McGraw-Hill Professional Publishing**, 2000.
- [93] MACIEL, A. P. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de NOx. **Cerâmica**, v. 49, p. 163-167, 2003.
- [94] FINK, Johannes Karl. **Polymeric sensors and actuators**. **John Wiley & Sons**, 2012.
- [95] WAGNER, Thorsten et al. Mesoporous materials as gas sensors. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 4036-4053, 2013.
- [96] AKBARINEJAD, Alireza et al. Electrospun soluble conductive polypyrrole nanoparticles for fabrication of highly selective n-butylamine gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 99-108, 2016.
- [97] HATCHETT, David W.; JOSOWICZ, Mira. Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials. **Chemical reviews**, v. 108, n. 2, p. 746-769, 2008.
- [98] MERLINI, Claudia et al. Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly (vinylidene fluoride) fibers. **Materials Science and Engineering: B**, v. 179, p. 52-59, 2014.
- [99] NAM, Do-Hwan et al. Single-step synthesis of polypyrrole nanowires by cathodic electropolymerization. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 27, p. 8061-8068, 2013.
- [100] JI, Shanzuo; LI, Yang; YANG, Mujie. Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly (methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 133, n. 2, p. 644-649, 2008.
- [101] DONG, Hong; JONES, Wayne E. Preparation of submicron polypyrrole/poly (methyl methacrylate) coaxial fibers and conversion to polypyrrole tubes and carbon tubes. **Langmuir**, v. 22, n. 26, p. 11384-11387, 2006.

- 
- [102] GOIS, Bruno Henrique de Santana. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli (álcool vinílico) com poli (3, 4-etilenodioxitiofeno): poli (estireno sulfonado)(PVA/PEDO: PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrospinação para aplicação em sensores.** 2020.
- [103] PUTTI, Matilde et al. Electrospinning poly ( $\epsilon$ -caprolactone) under controlled environmental conditions: Influence on fiber morphology and orientation. **Polymer**, v. 63, p. 189-195, 2015.
- [104] NITANAN, Todsapon et al. Effects of processing parameters on morphology of electrospun polystyrene nanofibers. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 29, n. 2, p. 173-181, 2012.
- [105] YANILMAZ, Meltem; SARAC, A. Sezai. A review: effect of conductive polymers on the conductivities of electrospun mats. **Textile Research Journal**, v. 84, n. 12, p. 1325-1342, 2014.–1342.
- [106] RAJENDRAN, S.; UMA, T. Conductivity studies on PVC/PMMA polymer blend electrolyte. **Materials Letters**, v. 44, n. 3-4, p. 242-247, 2000.
- [107] RAJENDRAN, S.; UMA, T. Lithium ion conduction in PVC–LiBF<sub>4</sub> electrolytes gelled with PMMA. **Journal of power sources**, v. 88, n. 2, p. 282-285, 2000.
- [108] GUPTA, N. Dutta et al. Kinetics of micelle formation and their effect on the optical and structural properties of polypyrrole nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 385, n. 1-3, p. 55-62, 2011.
- [109] KASISOMAYAJULA, Subramanyam V. et al. A structural and morphological comparative study between chemically synthesized and photopolymerized poly (pyrrole). **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 7, n. 2, p. 145-158, 2010.
- [110] JANG, Jyongsik; YOON, Hyeonseok. Formation mechanism of conducting polypyrrole nanotubes in reverse micelle systems. **Langmuir**, v. 21, n. 24, p. 11484-11489, 2005.
- [111] AYAD, Mohamad M. Synthesis and characterization of gold–polypyrrole film composite. **Journal of materials science**, v. 44, n. 23, p. 6392-6397, 2009.
- [112] LIU, Yang; CHU, Ying; YANG, Likun. Adjusting the inner-structure of polypyrrole nanoparticles through microemulsion polymerization. **Materials chemistry and physics**, v. 98, n. 2-3, p. 304-308, 2006.
- [113] JING, Shengyu; XING, Shuangxi; ZHAO, Chun. Direct synthesis of PbS/polypyrrole core-shell nanocomposites based on octahedral PbS nanocrystals colloid. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 41-43, 2008.
- [114] JIWEI, Liu et al. Preparation and characterization of Pt-polypyrrole nanocomposite for electrochemical reduction of oxygen. **Journal of materials science**, v. 43, n. 18, p. 6285-6288, 2008.

- 
- [115] ZHANG, Long et al. Polypyrrole nanocapsules via interfacial polymerization. **Macromolecular Research**, v. 18, n. 7, p. 648-652, 2010.
- [116] CHEN, Wei; XUE, Gi. Formation of conducting polymer nanostructures with the help of surfactant crystallite templates. **Frontiers of Materials Science in China**, v. 4, n. 2, p. 152-157, 2010.
- [117] QIAO, Yong-sheng et al. Polymerization and characterization of high conductivity and good adhesion polypyrrole films for electromagnetic interference shielding. **Chinese Journal of Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 923-930, 2010.
- [118] LIANG, Xiao et al. A nano-structured and highly ordered polypyrrole-sulfur cathode for lithium-sulfur batteries. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 16, p. 6951-6955, 2011.
- [119] LIANG, Xiao et al. Preparation and characterization of sulfur-polypyrrole composites with controlled morphology as high capacity cathode for lithium batteries. **Solid State Ionics**, v. 192, n. 1, p. 347-350, 2011.
- [120] LEI, Junting; LIANG, Wenbin; MARTIN, Charles R. Infrared investigations of pristine, doped and partially doped polypyrrole. **Synthetic metals**, v. 48, n. 3, p. 301-312, 1992.
- [121] CHEAH, K.; FORSYTH, Maria; TRUONG, V.-T. Ordering and stability in conducting polypyrrole. **Synthetic metals**, v. 94, n. 2, p. 215-219, 1998.
- [122] MOKRANE, Souad; MAKHLOUFI, Laïd; ALONSO-VANTE, Nicolas. Electrochemistry of platinum nanoparticles supported in polypyrrole (PPy)/C composite materials. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 5, p. 569-574, 2008.