

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP  
Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente  
POSMAT – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Vagner dos Santos**

“Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de PVDF com a adição de óxido de grafeno reduzido e polipirrol para uso em sensores de gás amônia”

Presidente Prudente

2023

Vagner dos Santos

**“Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de PVDF com a adição de  
óxido de grafeno reduzido e polipirrol para uso em sensores de gás  
amônia”**

Dissertação apresentada como requisito à 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

2023

S237d Santos, Vagner dos  
Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de PVDF com a adição de óxido de grafeno reduzido e polipirrol para uso em sensores de gás amônia / Vagner dos Santos. -- Presidente Prudente, 2023  
69 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente  
Orientador: Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Sensores. 2. Eletrofiação. 3. PVDF. 4. PPy. 5. rGO. 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.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a minha família, meu querido pai Olympio (*in memoriam*), um dos maiores exemplos de ser humano que tive na vida, minha mãe Luzia, e meu irmão André, por todo amor, incentivo e pela base para me tornar quem sou. Minha namorada, Amanda, pela paciência, amor e carinho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Deuber, por toda ajuda para o desenvolvimento e execução desse trabalho, pela paciência e disposição, pelas conversas e conselhos em diversas situações.

Aos meus amigos e companheiros do LabElTec, André, Bruno, Beatriz, Pedro, Wilson, Vitor, por cada momento, ajuda, trocas de informações. Ao LOFF por toda colaboração com as medidas elétricas e de gás.

Ao programa de pós-graduação POSMAT e a UNESP.

Agradeço à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, pois sem estas instituições este trabalho não poderia ser realizado.

**O presente trabalho foi realizado com financiamento de bolsa de estudos pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), processo nº 131168/2021-5.**

**Agradecimentos ao LabMEV–FCT/UNESP e INEO. CAPES-PRINT-UNESP 2022 - Rede Unesp para o desenvolvimento da eletrônica orgânica e flexível – ORGFLEX.**

**Esta pesquisa utilizou as instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia do Brasil (LNNano), parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização social sem fins lucrativos sob a supervisão do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações do Brasil (MCTI). A (equipe do LNNano é reconhecida pela assistência durante os experimentos (Processo 20230903).**

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

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processos nº 2016/06288-4, nº 2022/07136-4 e nº 14/50869-6.**

**"As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade da autora e não necessariamente refletem a visão da FAPESP".**

SANTOS, V. **Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas de PVDF com a adição de óxido de grafeno reduzido e polipirrol para uso em sensores de gás.** Defesa de mestrado (Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2023.

## **Resumo**

Neste trabalho, foram produzidas nanofibras de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e polipirrol (PPy) utilizando a técnica de eletrofição. Estudos foram realizados para investigar a influência dos parâmetros do processo durante a eletrofição na morfologia das fibras. Os resultados obtidos foram comparados com membranas produzidas por *casting*, analisando a estabilidade das amostras ao longo de dias. Além disso, foram produzidas nanofibras com a adição de óxido de grafeno reduzido (rGO) na solução de PPy/PVDF, com o intuito de produzir amostras a serem usadas em sensores de gás com alta sensibilidade e resposta rápida para a detecção de gás amônia (NH<sub>3</sub>). A morfologia das nanofibras de PVDF foi caracterizada usando técnicas de microscopia óptica (MO), enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para as fibras de PVDF, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF. O comportamento elétrico das amostras obtidas foi estudado por meio de medidas elétricas em corrente contínua (DC). Testes de detecção de gás amônia (NH<sub>3</sub>) foram aplicados às nanofibras e à amostra de *casting* de PPy/PVDF, com uma concentração de 15% em massa de polipirrol (PPy) em relação ao PVDF. Além disso, foram conduzidos testes de detecção de gás amônia nas nanofibras rGO/PPy/PVDF, com concentrações de óxido de grafeno reduzido (rGO) variando de 1%, 2%, 4% e 8%, em relação à massa de PPy/PVDF. Os resultados demonstraram a sensibilidade das amostras quando expostas à presença de gás amônia (NH<sub>3</sub>).

**Palavras-chaves:** Eletrofição, PVDF, PPy, rGO.

## **Abstract**

In this work, poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and polypyrrole (PPy) nanofibers were produced using the electrospinning technique. Studies were carried out to investigate the influence of process parameters during electrospinning on fiber morphology. The results obtained were compared with membranes produced by casting, analyzing the stability of the samples over days. Furthermore, nanofibers were produced with the addition of reduced graphene oxide (rGO) in the PPy/PVDF solution, with the aim of producing samples to be used in gas sensors with high sensitivity and fast response for the detection of ammonia gas ( $\text{NH}_3$ ). The morphology of PVDF nanofibers was characterized using optical microscopy (OM) techniques, while scanning electron microscopy (SEM) was used for PVDF, PPy/PVDF and rGO/PPy/PVDF fibers. The electrical behavior of the samples obtained was studied using direct current (DC) electrical measurements. Ammonia gas ( $\text{NH}_3$ ) detection tests were applied to the nanofibers and the PPy/PVDF casting sample, with a concentration of 15% by mass of polypyrrole (PPy) in relation to PVDF. Furthermore, ammonia gas detection tests were conducted on rGO/PPy/PVDF nanofibers, with concentrations of reduced graphene oxide (rGO) varying from 1%, 2%, 4% and 8%, in relation to the mass of PPy/PVDF. PVDF. The results demonstrated the sensitivity of the samples when exposed to the presence of ammonia gas ( $\text{NH}_3$ ).

**Keywords:** Electrospinning, PVDF, PPy, rGO.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1</b> – Esquema representativo de monômero e polímero. ....  | 2  |
| <b>Figura 2</b> - Estrutura do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [21].....   | 3  |
| <b>Figura 3</b> - Representação das cadeias de PVDF nas fases $\alpha$ , $\beta$ e $\gamma$ [26]. ....   | 4  |
| <b>Figura 4</b> - Estrutura de polímeros condutores [34].....  | 5  |
| <b>Figura 5</b> - Classificação de materiais pela condutividade. ....  | 6  |
| <b>Figura 6</b> - Estrutura do polipirrol (PPy) [49].....  | 7  |
| <b>Figura 7</b> - Estruturas eletrônicas do (a) PPy neutro, (b) PPy com polaron e (c) PPy com bipolaron [55]. ....   | 8  |
| <b>Figura 8</b> - Diagrama de bandas de energia do (a) PPy neutro, (b) PPy com polaron, (c) PPy com bipolaron e (d) PPy totalmente dopado [55]. ....   | 9  |
| <b>Figura 9</b> - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: [56]. ....   | 10 |
| <b>Figura 10</b> - Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido da redução para formação do óxido de grafeno reduzido [56]. .... | 11 |
| <b>Figura 11</b> - Estrutura química do óxido de grafeno, mostrando os grupos funcionais oxigenados presentes [64]. ....   | 11 |
| <b>Figura 12</b> - a) Sistema de eletrofição b) bomba de infusão; c) sistema para coletor rotativo e d) fonte de alta tensão. ....   | 13 |
| <b>Figura 13</b> - Ilustração do processo de formação do cone de Taylor [72]. ....   | 13 |
| <b>Figura 14</b> - Esquema de detecção de um sensor de gás [82]. ....  | 14 |
| <b>Figura 15</b> - (a) dispersão do pirrol com o surfactante aniônico, (b) solubilização do cloreto férrico, (c) adição gota a gota da solução de cloreto férrico à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA, (d) filtragem do PPy.DBSA e (e) secagem do PPy.DBSA. ....     | 17 |
| <b>Figura 16</b> - Representação do IDE utilizado com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 $\mu$ m de largura (w). ....  | 17 |
| <b>Figura 17</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 [82]. ....  | 21 |
| <b>Figura 18</b> – Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 10 kV, b) 13 kV e c) 16 kV, mantendo RC = 300 rpm, DAC = 15 cm e $\phi$ = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C. ....                     | 22 |
| <b>Figura 19</b> - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 10 cm, b) 15 cm e c) 20 cm, mantendo RC = 300 rpm, DDP = 10 kV e $\phi$ = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C. ....                     | 23 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 20</b> - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 0,5 mL/h, b) 1,0 mL/h e c) 1,5 mL/h, mantendo RC = 300 rpm, DDP = 10 kV e DAC = 20 cm, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C..... | 24 |
| <b>Figura 21</b> - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 200 rpm b) 300 rpm c) 400 pm, mantendo DAC = 20 cm, DDP = 10 kV e $\phi$ = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C.....   | 24 |
| <b>Figura 22</b> - Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras eletrofiadas (a) PVDF puro, (b) PPy/PVDF 15%, (c) rGO/PPy/PVDF 1%, (d) rGO/PPy/PVDF 2%, (e) rGO/PPy/PVDF 4%, (f) rGO/PPy/PVDF 8%.....  | 26 |
| <b>Figura 23</b> - Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e as diferentes concentrações de rGO/PPy/PVDF de acordo com a transmitância. ....  | 29 |
| <b>Figura 24</b> - Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e as diferentes concentrações de rGO/PPy/PVDF de acordo com a absorbância. ....  | 31 |
| <b>Figura 25</b> - IDE com a) nanofibras eletrofiadas e b) <i>casting</i> . ....   | 32 |
| <b>Figura 26</b> - Medida $i \times V$ da amostra de PPy/PVDF 15% obtida pela técnica de <i>casting</i> e medida $i \times V$ da amostra de PPy/PVDF 15% obtida pela técnica de <i>casting</i> ampliada. ....  | 33 |
| <b>Figura 27</b> - Medidas $i \times V$ ds nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15% e Medidas $i \times V$ ds nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15% ampliada. ....  | 34 |
| <b>Figura 28</b> - Condutividade das amostras de <i>casting</i> das amostras de nanofibras de PPy/PVDF 15% ao passar dos dias. ....  | 35 |
| <b>Figura 29</b> - Medida $i \times V$ das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações e medida $i \times V$ das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações ampliado. ....      | 36 |
| <b>Figura 30</b> - Condutividade das nanofibras de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações.....   | 36 |
| <b>Figura 31</b> - Medidas $i \times V$ aterradas de PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF em suas diferentes concentrações.....  | 38 |
| <b>Figura 32</b> - Medidas de gás amônia das amostras de <i>casting</i> de PPy/PVDF 15%, (a) Dia 1, (b) Dia 3, (c) Dia 6, (d) Dia 9, (e) Dia 12.....   | 39 |
| <b>Figura 33</b> - Medidas de gás amônia das nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15%, (a) Dia 1, (b) Dia 3, (c) Dia 6, (d) Dia 9, (e) Dia 12.....  | 40 |
| <b>Figura 34</b> - Teste de saturação das nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15%.....   | 41 |
| <b>Figura 35</b> - Medidas de gás amônia das nanofibras: (a) PVDF puro, (b) rGO/PPy/PVDF 1%, (c) rGO/PPy/PVDF 2%, (d) rGO/PPy/PVDF 4%, (e) rGO/PPy/PVDF 8%.....  | 42 |

**Figura 36** - Tempo de adsorção e dessorção do gás amônia para as amostras de a) PVDF puro, b) *casting* PPy/PVDF, c) nanofibras de PPy/PVDF, d) rGO/PPy/PVDF 1%, e) rGO/PPy/PVDF 2%, f) rGO/PPy/PVDF 4% e g) rGO/PPy/PVDF 8%. .....44

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabela 1</b> - Parâmetros de eletrofiação definidos após realização de estudo preliminar de otimização.....                         | 24 |
| <b>Tabela 2</b> - Atribuições para transmitâncias no FTIR das nanofibras.....  | 29 |
| <b>Tabela 3</b> - Formação de Fase $\beta$ nas nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF em suas diferentes concentrações. .... | 31 |
| <b>Tabela 4</b> - Condutividade do <i>casting</i> de PPy/PVDF 15%. ....  | 33 |
| <b>Tabela 5</b> - Condutividade das nanofibras de PPy/PVDF 15%. ....   | 34 |
| <b>Tabela 6</b> - Condutividade das nanofibras de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações.....                            | 36 |

# SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| INTRODUÇÃO.....   | 1  |
| 1.1. Polímeros .....  | 2  |
| 1.1.1. Poli(flúoreto de vinilideno) (PVDF) .....                                | 3  |
| 1.2. Polímeros condutores.....  | 5  |
| 1.2.1. Polipirrol (PPy) .....   | 6  |
| 1.3. Óxido de grafeno reduzido (rGO).....                                       | 9  |
| 1.4. Eletrofição .....  | 12 |
| 1.5. Sensores .....   | 14 |
| CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 16 |
| 2. Materiais .....  | 16 |
| 2.1. Síntese do polipirrol.....   | 16 |
| 2.2. Substratos .....   | 17 |
| 2.3. Produção de nanofibras poliméricas .....                                   | 18 |
| 2.4. Técnicas de Caracterização.....  | 18 |
| 2.4.1. Microscopia Óptica (MO).....   | 19 |
| 2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                           | 19 |
| 2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) ..... | 19 |
| 2.4.4. Condutividade elétrica em corrente contínua (DC).....                    | 19 |
| 2.4.5. Teste com gás.....   | 20 |
| CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                       | 22 |
| 3.1. Microscopia Óptica (MO).....   | 22 |
| 3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....                            | 25 |
| 3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....    | 28 |
| 3.4. Medidas Elétrica de Corrente Contínua (DC).....                            | 31 |
| 3.5. Teste com gás.....   | 38 |
| CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO .....  | 45 |
| PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS .....  | 46 |

## INTRODUÇÃO

Pesquisa em materiais nanoestruturados constitui uma área em constante expansão devido às inúmeras possibilidades de aplicações, como sensores [1], catálise [2], e supercapacitores [3]. Esse crescente interesse é motivado pelas propriedades físicas e químicas desses compostos, incluindo a elevada razão entre a área superficial e o volume [4], alta relação de aspecto e transporte direcional, características altamente desejáveis para dispositivos eletrônicos [5].

Tecnologias de processamento para produzir e funcionalizar nanofibras de polímeros conjugados tem sido alvo de avanços na última década [6]. Nesse contexto, a técnica de eletrofiação ganha destaque como um método simples, versátil e vantajoso para a obtenção de fibras poliméricas. Essa abordagem possibilita a criação de nanofibras orientadas ou com distribuição aleatória, formando redes tridimensionais com uma área superficial até  $10^3$  vezes maior em comparação às microfibras [7], podendo apresentar estrutura porosa e condutividade elétrica [8,9].

Dentre as diversas aplicações das nanofibras, destacam-se os sensores de gases. A determinação rápida e precisa de gases tóxicos, como a amônia ( $\text{NH}_3$ ), que é um gás incolor com odor pungente e sufocante [10] é de extrema importância nas análises de ambientes como indústrias, fertilizantes, frigoríficos, entre outros setores.

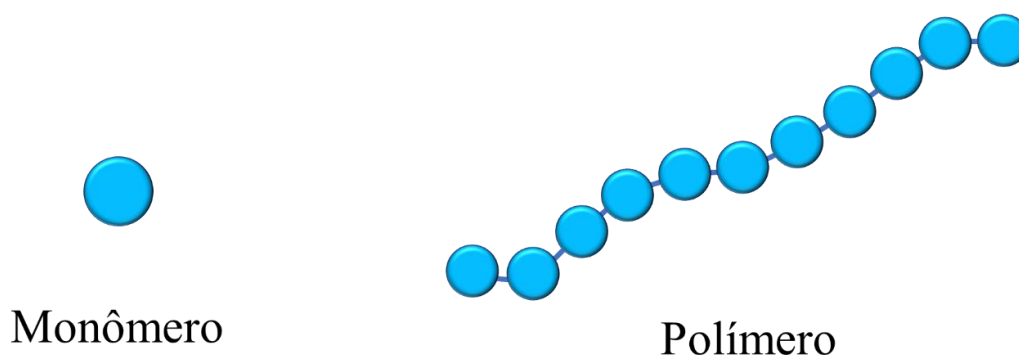
Entre os polímeros condutores, o polipirrol (PPy) se destaca como um dos materiais mais promissores para aplicação em sensores de gás, devido às suas propriedades elétricas, estabilidade e facilidade de obtenção com baixo custo [11]. Além dos polímeros, os materiais à base de carbono também assumem um papel relevante. Os nanocompósitos baseados em grafeno, em particular, representam um dos avanços tecnológicos mais promissores, uma vez que conferem significativa melhoria na condutividade elétrica, estabilidade térmica e mecânica dos materiais [12], e dependendo da técnica utilizada pode ser obtido em alto rendimento e baixo custo [13].

Esse trabalho tem como objetivo a obtenção de nanofibras condutoras de PPy e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), incorporando o óxido de grafeno reduzido (rGO) em diferentes concentrações por meio da técnica de eletrofiação, com foco na detecção de gás amônia ( $\text{NH}_3$ ). Além da avaliação dos parâmetros envolvidos no processo de eletrofiação, foram investigadas as características morfológicas, elétricas, estruturais e potencial aplicação como sensor de gás amônia que estas fibras podem apresentar.

## CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Polímeros

A palavra “polímeros” tem sua origem nas palavras gregas *poly*, que significa muitas, e *meros*, que significa partes, portanto um polímero é um conjunto de muitas partes, e cada uma dessas partes é chamada de monômero. Por definição, os polímeros são macromoléculas formadas pela ligação de uma série de blocos de monômeros. Esses monômeros são pequenas moléculas compostas por um único mero, e podem se unir para formação de moléculas maiores. O esquema dos monômero e polímero pode ser visto na Figura 1.



**Figura 1** – Esquema representativo de monômero e polímero.

A classificação dos polímeros pode ser feita com base em diversos fatores, incluindo o tipo de monômero envolvido, o número médio de meros em cada cadeia polimérica e o tipo de ligação covalente que os une. Com base nesses critérios, é possível agrupar os polímeros em três amplas categorias: plásticos, borrachas e fibras [14].

A utilização dos polímeros está profundamente enraizada na história da humanidade, remontando à antiguidade. Já no ano 1000 a.C, os chineses utilizavam o verniz extraído da árvore *Rhus verniciflua*. No entanto, a verdadeira revolução na produção de polímeros começou em 1912, graças a Leo Baekeland, através da reação entre um fenol e um formaldeído, que ficou conhecido como baquelite. Esse avanço na produção de polímeros sintéticos foi acelerado no período da 2ª Guerra Mundial, quando se buscava meios que não dependessem somente de recursos extrativistas [15].

Os polímeros podem ser inicialmente classificados como homopolímeros e copolímeros. Homopolímeros são baseados em uma única unidade de repetição monomérica,

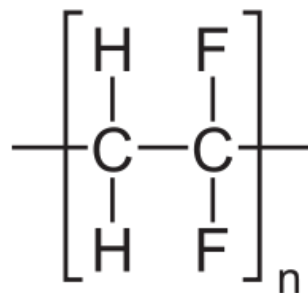
enquanto que copolímeros possuem duas ou mais unidades de repetição monoméricas diferentes, ou seja, são obtidos usando dois ou mais co-monômeros [16].

A síntese de um polímero é realizada através do processo de polimerização. Durante esse processo, diversos parâmetros podem ser ajustados para obter produtos com propriedades diferentes. Os fatores primários incluem a temperatura da reação, pressão, tempo, tipo e presença de iniciadores, além da agitação. Esses fatores podem impactar a massa molar média, distribuição da massa molar e estrutura química do polímero. Por outro lado, os fatores secundários englobam a presença e o tipo de inibidores ou controladores de massa molar, quantidade de reagentes e outros agentes específicos [17].

Por serem produtos extremamente versáteis, práticos e em sua maioria econômicos quando comparados com produtos não poliméricos, os polímeros ganharam grande atenção, e passaram a ser utilizados em todas as áreas da engenharia [18]. Essas possibilidades de aplicações são devidas as suas propriedades físicas e químicas particulares, facilidade de processamento, além de importantes propriedades elétricas, ópticas, térmicas e bioquímicas.

### 1.1.1. Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)

O Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), é um polímero semicristalino, da família dos fluoropolímeros, caracterizado ligações entre átomos de carbono e flúor. Esse material tem sido extensivamente estudado devido as suas propriedades elétricas e ópticas particulares, bem como por sua flexibilidade, excelente processabilidade, estabilidade química, resistência mecânica e excepcional estabilidade à radiação UV [19,20]. A Figura 2 ilustra a estrutura molecular do PVDF.

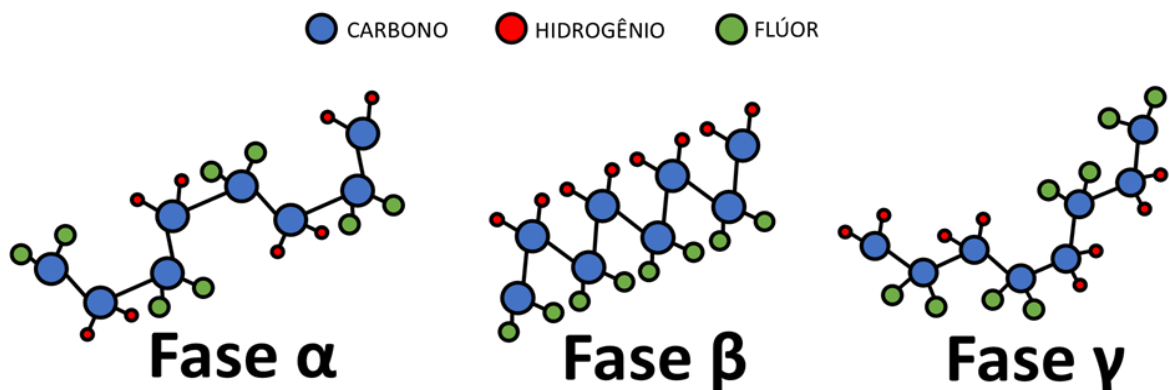


**Figura 2** - Estrutura do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) [21].

Esse polímero se enquadra na categoria dos polímeros termoplásticos, podendo ser sujeito a vários processos de aquecimento e resfriamento, sem sofrer a perda apreciável

das suas propriedades básicas. Sendo um polímero termoplástico semicristalino, apresenta poucas e pequenas cadeias moleculares secundárias, fazendo com que algumas regiões de cadeias se apresentem em um arranjo ordenado e estável [22].

O PVDF tem a capacidade de cristalizar em quatro fases distintas, denominadas alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ), gama ( $\gamma$ ) e delta ( $\delta$ ). A fase  $\alpha$  é apolar e a mais comum entre essas fases do polímero [23]. Já a fase  $\beta$  é polar e se destaca por possuir dipolos ordenados. Ela é particularmente relevante do ponto de vista tecnológico, uma vez que exhibe propriedades piezoelétricas, piroelétricas e ferroelétricas. Nessa fase, observa-se uma polarização espontânea por unidade de célula maior [24]. As fases  $\gamma$  e  $\delta$  também são polares, sendo a  $\gamma$  obtida em temperaturas elevadas e a  $\delta$  ocorrendo a partir da aplicação de um campo elétrico intenso na fase  $\alpha$  [25].



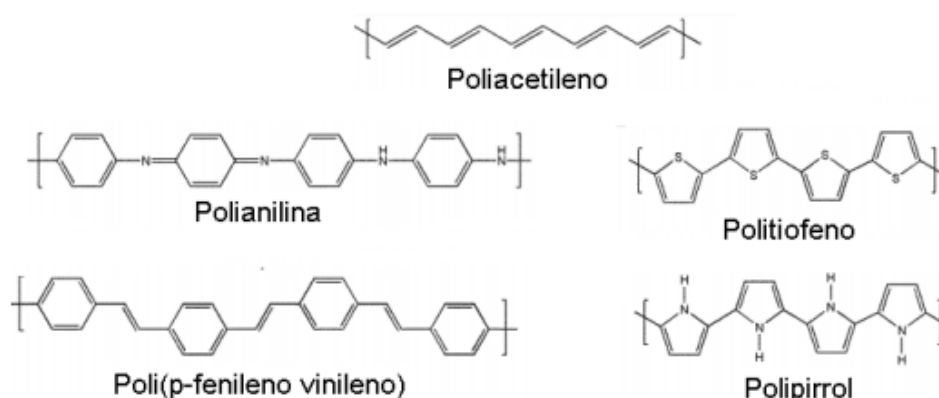
**Figura 3** - Representação das cadeias de PVDF nas fases  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  [26].

A polarização em um alto campo elétrico é um dos métodos para melhorar as características piezoelétricas do PVDF, porém possui etapas preparatórias complicadas e demoradas, necessitando de um controle preciso de temperatura, campo elétrico e tempo [27]. As nanofibras de PVDF, obtidas pelo método de eletrofiação, possuem um aumento na quantidade de fase  $\beta$ , devido ao forte campo elétrico aplicado e a força de estiramento durante a utilização desta técnica, que são propícios para a indução da fase  $\beta$  e para o alinhamento de dipolos [28].

A propriedade piezoelétrica do PVDF permite que ele seja comumente utilizado em aplicações de sensores de pressão [29], mas temos o PVDF sendo usado com sucesso como matriz para sensor de  $\text{NO}_2$  [30], e na detecção de gás amônia com a adição de um polímero condutor [31]. O estudo do PVDF com a adição de polímeros condutores é de fundamental importância, sendo promissores candidatos para a detecção rápida de gases.

## 1.2. Polímeros condutores

Por muitos anos os polímeros foram vistos como materiais plásticos, com características isolantes, sendo usado muitas vezes no revestimento de fios elétricos, seja em equipamentos eletrônicos ou redes elétricas residenciais. Contudo, no final da década de 1970, esse cenário foi modificado. Em 1976, ocorreu acidentalmente a descoberta dos polímeros condutores, quando os pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger notaram que ao ser dopado com iodo, o poliacetileno sofria um aumento significativo na sua condutividade, em até sete ordens de grandeza [32]. As propriedades eletrônicas, singulares a estes materiais, são provenientes da existência de alternâncias de ligações simples e duplas ao longo da cadeia linear [33]. Na Figura 4 os polímeros condutores mais estudados.



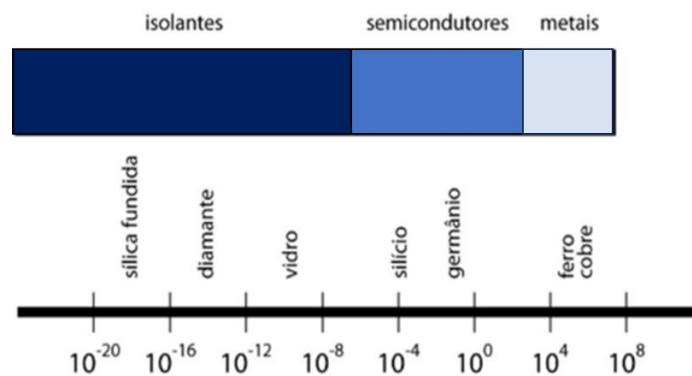
**Figura 4** - Estrutura de polímeros condutores [34].

Essa condição é importante, pois torna possível a formação de ligações  $\pi$  e  $\sigma$  conjugadas, que são ligações essenciais para polímeros condutores, esses orbitais podem facilmente doar ou receber elétrons, formando íons. As ligações duplas entre os carbonos (C=C) formam uma ligação  $\sigma$  que é mais forte, por ser uma ligação covalente entre os átomos de carbono, porém também é formada uma ligação  $\pi$  que é mais fraca por ser menos localizada [35]. Essas ligações devido à hibridização  $sp^2$  acabam por gerar uma configuração eletrônica à molécula. Os polímeros condutores com tais características são classificados como polímeros condutores intrínsecos [36].

Temos também uma outra classe de polímeros condutores, que são os chamados polímeros condutores do tipo extrínseco, ao qual necessita da inserção de uma deformação na cadeia polimérica do material, podendo assim, dependendo do tipo de átomo utilizado formar polímeros condutores doadores ou aceitadores de elétrons.

Caso o átomo utilizado seja de um agente oxidante, possuindo menos elétrons de valência em relação ao semiconductor, os elétrons da banda de valência (BV) do semiconductor são retirados e em seu lugar são gerados buracos, formando um semiconductor extrínseco do tipo p, um aceitador de elétrons. Inserindo um agente redutor, que possui mais elétrons em sua banda de condução (BC); dessa forma o átomo acrescentado acaba por transferir elétrons para a BC do semiconductor, tornando um semiconductor extrínseco do tipo n, doador de elétrons [37].

Os materiais podem ser classificados pela sua facilidade ou não de conduzir eletricidade, chamada de condutividade elétrica, sendo divididos em três grupos: isolantes, semicondutores e condutores, como apresentado na Figura 5. Dentre esses materiais podemos destacar os polímeros, que no geral são classificados como isolantes, ao serem submetidos a determinados processos, em especial a dopagem, é possível facilitar a passagem de elétrons, permitindo que o material obtenha condutividades equivalentes a semicondutores [38].



**Figura 5** - Classificação de materiais pela condutividade.

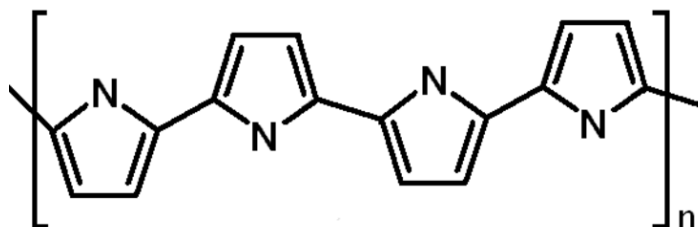
Atualmente é possível encontrar uma grande variedade de estudos científicos sobre polímeros condutores, devido sua versatilidade e ampla possibilidades de aplicações. Dentre esses polímeros condutores estão o polipirrol (PPy) [39], polianilina (PANI) [40], poliacetileno (PA) [41], politiofeno (PT) [42], entre outros [43].

### 1.2.1. Polipirrol (PPy)

O polipirrol é um dos polímeros condutores que mais tem atraído a atenção de pesquisadores, devido a sua alta condutividade, estabilidade química e síntese relativamente simples [44]. Suas propriedades elétricas, de oxirredução e óticas, o tornam atrativo para

variadas aplicações, como baterias, capacitores eletrolíticos, supercapacitores e sensores [45,46].

O pirrol (Py) foi identificado pela primeira vez como um dos componentes do alcatrão de carvão por F. F. Runge em 1834, e posteriormente foi obtido por pirólise de resíduos ósseos em 1857 [47]. Através do monômero de pirrol e da oxidação química, o polipirrol (PPy) foi sintetizado pela primeira vez em 1916 por A. Angeli e L. Alessandro, posteriormente, em 1968, foi sintetizado eletroquimicamente pelo físico francês Dall'olio numa solução de ácido sulfúrico [48].



**Figura 6** - Estrutura do polipirrol (PPy) [49].

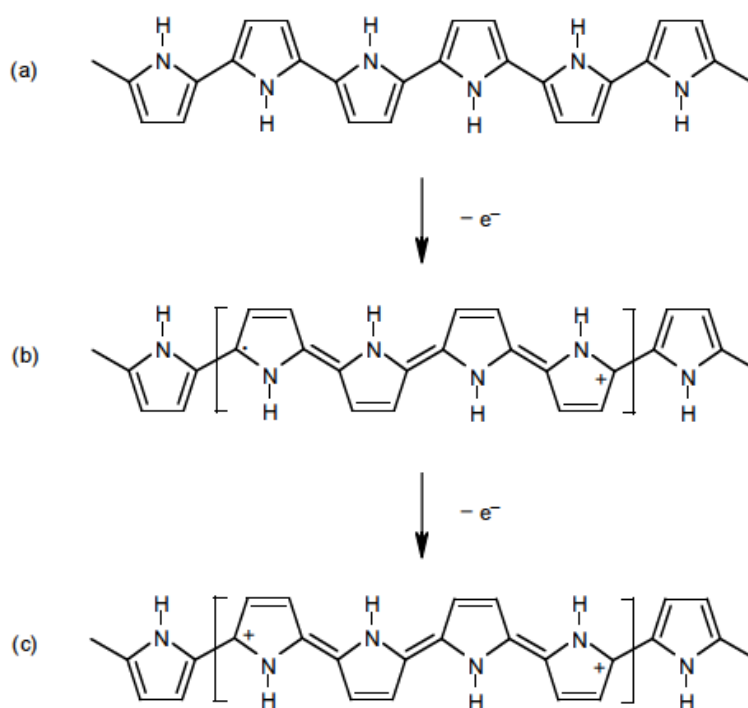
Para a obtenção do polipirrol (PPy), destacam-se as polimerizações química e eletroquímica. Na polimerização química ocorre a oxidação do Py para a formação do PPy e são utilizados agentes oxidantes. Por outro lado, na polimerização eletroquímica, a oxidação ocorre através de troca de carga com o eletrodo, podendo ser inerte como a platina ou o carbono vítreo [50]. Através da polimerização via química é possível obter uma grande quantidade, melhor processabilidade, baixo custo, e maior facilidade na preparação de blends [51]. Já a síntese feita através do processo eletroquímico gera um aumento na condutividade elétrica e permite a polimerização *in situ*, porém sua produção é limitada pela área do eletrodo [52].

O polipirrol geralmente é sintetizado pela técnica de polimerização oxidativa química, a partir da utilização de agentes oxidantes, mas vale destacar, que o PPy obtido através dessa técnica apresenta dificuldades ao utilizá-lo, por ter características insolúveis e infusível em solventes orgânicos comuns, ocorrem devido ao mesmo apresentar forte ligação intramolecular entre os grupos de seus anéis aromáticos [53].

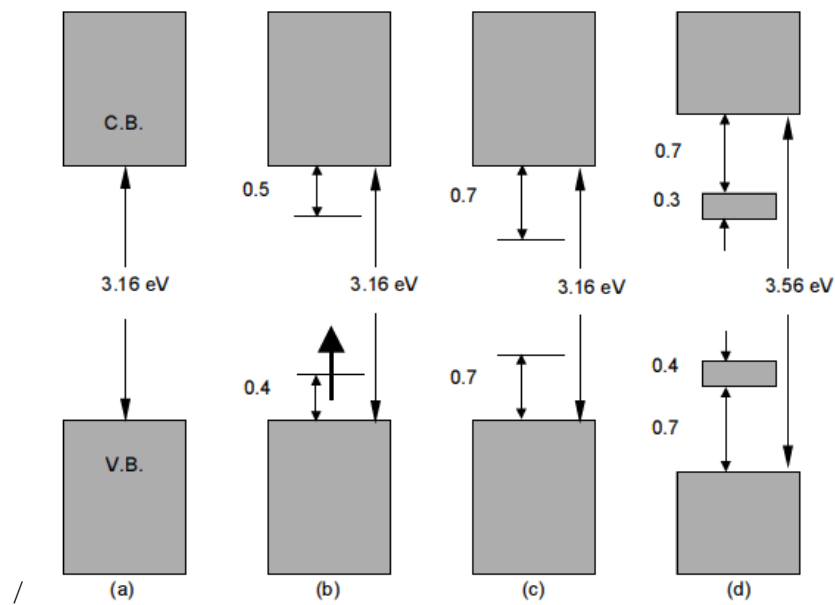
Os polímeros condutores em geral apresentam ligações duplas e simples ao longo de sua cadeia principal, por conta da presença de elétrons  $\pi$  que podem deslocar-se ao longo dela. Estes elétrons podem ser adicionados ou removidos, através do processo de dopagem, possibilitando a alteração na condutividade do PPy. As estruturas eletrônicas e de banda são alteradas de acordo com o nível de dopagem da cadeia polimérica [54].

No seu estado neutro, Figura 7a, o PPy é classificado como um material isolante e a transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) é dificultada devido ao seu elevado gap de energia (3,16 eV), Figura 8a. Durante o processo de polimerização oxidativa, contra-íons são adicionados ao sistema para manter a neutralidade elétrica. Com a remoção de uma carga negativa da cadeia do PPy a partir do processo de dopagem, ocorre a formação de um cátion radical, conhecido como polaron, Figura 7b e Figura 8b. A formação desse polaron induz dois novos estados intermediários (ligante e anti-ligante), com os elétrons ocupando o estado de menor energia (ligante).

Na sequência, pode ser removida outra carga negativa da cadeia do PPy, ocasionando assim, a formação de um bipolaron, Figura 7c e Figura 8c. Os estados bipolarônicos se sobrepõem, resultando na formação de bandas intermediárias entre as bandas de valência e banda de condução [55], Figura 8d.



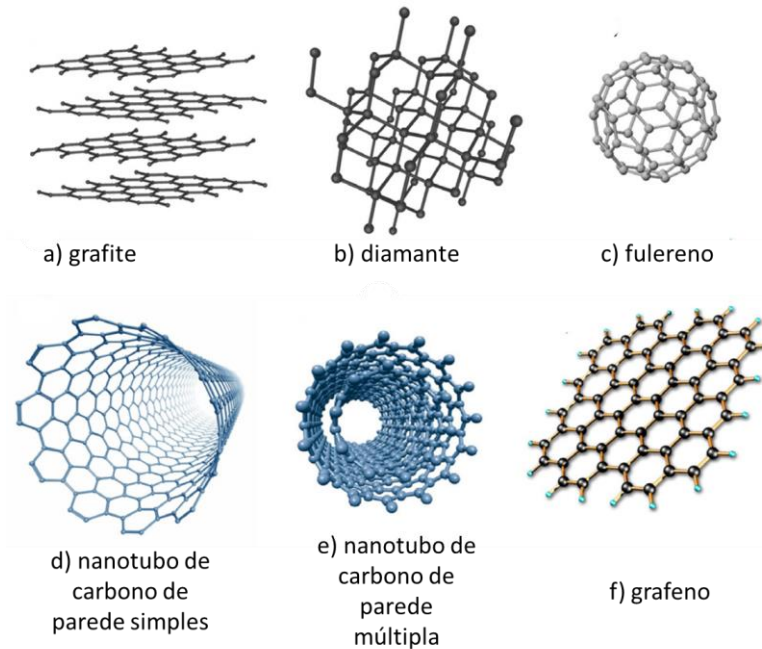
**Figura 7** - Estruturas eletrônicas do (a) PPy neutro, (b) PPy com polaron e (c) PPy com bipolaron [55].



**Figura 8** - Diagrama de bandas de energia do (a) PPy neutro, (b) PPy com polaron, (c) PPy com bipolaron e (d) PPy totalmente dopado [55].

### 1.3. Óxido de grafeno reduzido (rGO)

As últimas décadas foram marcadas pela consolidação e crescimento de pesquisas relacionadas a nanociência e nanotecnologia, desta forma, novos materiais, com propriedades diferenciadas passaram a ser preparados somente pelo controle de tamanho e forma de materiais já conhecidos, ampliando significativamente o leque de oportunidades. Dentre esses materiais, estão os nanomateriais de carbono, que dependendo das suas condições de formação, pode se apresentar em diversas formas alotrópicas [56], na Figura 9 alguns esquemas de diferentes alotropos de carbono.

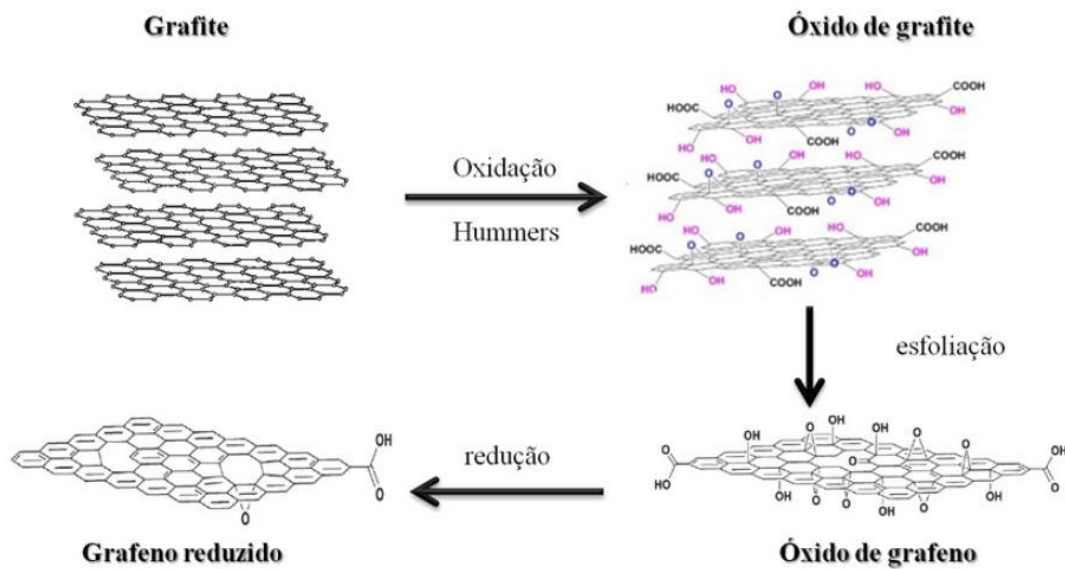


**Figura 9** - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: [56].

O grafeno, é um destes alótropos do carbono, ou seja, possui a mesma composição química, mas arranjos geométricos diferentes. Este material possui seis carbonos organizados na forma de anéis (hexágonos) que se estendem como uma ampla camada 2D. A ligação predominante é do tipo  $sp^2$ , o que garante propriedades únicas ao grafeno [57].

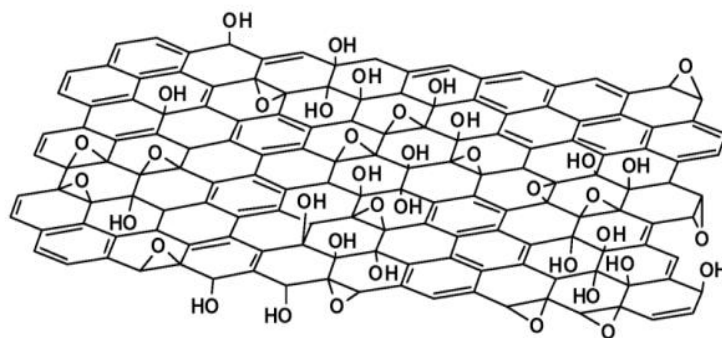
A descoberta do grafeno ocorreu em 2004, na Universidade de Manchester, pelos cientistas A. Geim e K. Novoselov, em um processo que consistia em limpar a superfície do grafite com a utilização de uma fita adesiva, grudando e retirando essa fita, descobrindo assim essa monocamada plana de átomos de carbono ligados entre si. Essa descoberta rendeu aos cientistas o Prêmio Nobel de Física de 2010 [58].

Atualmente a rota mais utilizada para obtenção do óxido de grafeno reduzido, é através da esfoliação química pelo método de Hummers, representada na Figura 10. Neste método, ocorre a oxidação do grafite para óxido de grafite, depois ele é esfoliado produzindo o óxido de grafeno (GO), e este passa pelo processo de redução, produzindo o óxido de grafeno reduzido (rGO) [59]. Realizar a redução do seu óxido, é uma das alternativas para obter o grafeno em alto rendimento e baixo custo [60].



**Figura 10** - Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação do óxido de grafite, seguido da esfoliação para formação de folhas individuais de óxido de grafeno, seguido da redução para formação do óxido de grafeno reduzido [56].

A estrutura do óxido de grafeno é representado pela Figura 11, com um arranjo onde os grupos hidroxila e epóxi estão alocados no decorrer do plano basal de carbonos e os grupos carboxila se encontram nas bordas das folhas [61]. Embora os grupos funcionais oxigenados melhorem a dispersibilidade aquosa do óxido de grafeno, também aumenta os defeitos na estrutura podendo tornar o material isolante [62]. Na intenção de reestruturar o material com características mais próximas do grafeno primitivo, recuperando a sua condutividade, utiliza-se então o processo de redução, podendo utilizar diversos agentes redutores, como hidrazina, borohidreto de sódio e hidretos de lítio e alumínio [63], obtendo assim o óxido de grafeno reduzido.



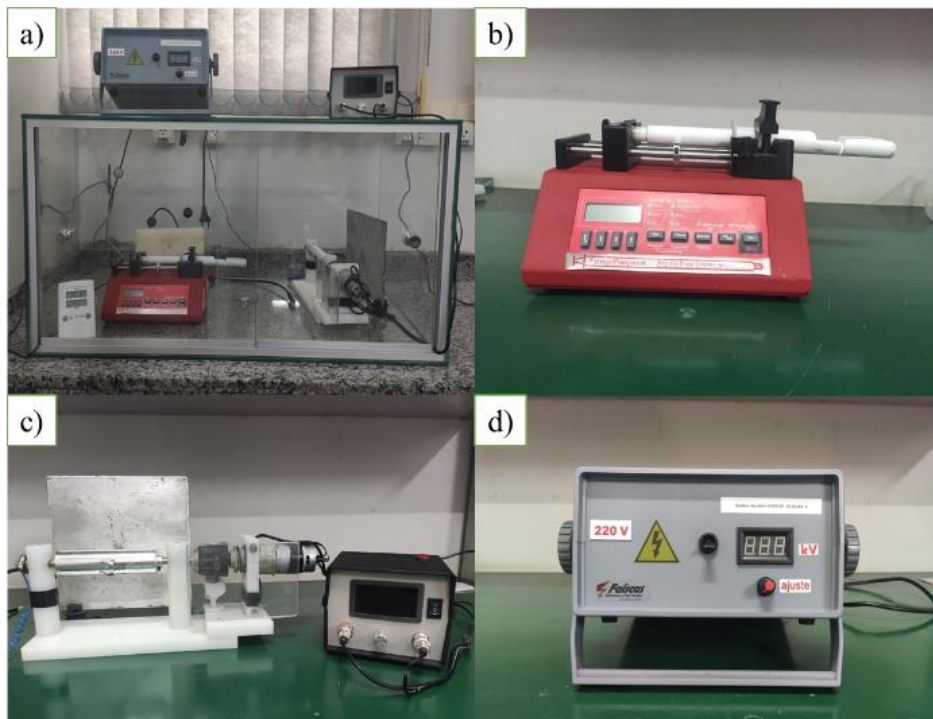
**Figura 11** - Estrutura química do óxido de grafeno, mostrando os grupos funcionais oxigenados presentes [64].

Nanocompósitos baseados em grafeno representam um dos desenvolvimentos tecnológicos mais promissores, pois melhoram consideravelmente a condutividade elétrica, estabilidade térmica e mecânica [65]. O óxido de grafeno reduzido (rGO), devido seu comportamento de semicondutor do tipo p na transição do elétron, tem sido usado recentemente como material de detecção em vários tipos de sensores químicos e bioquímicos, incluindo sensores de gás [66].

#### 1.4. Eletrofiiação

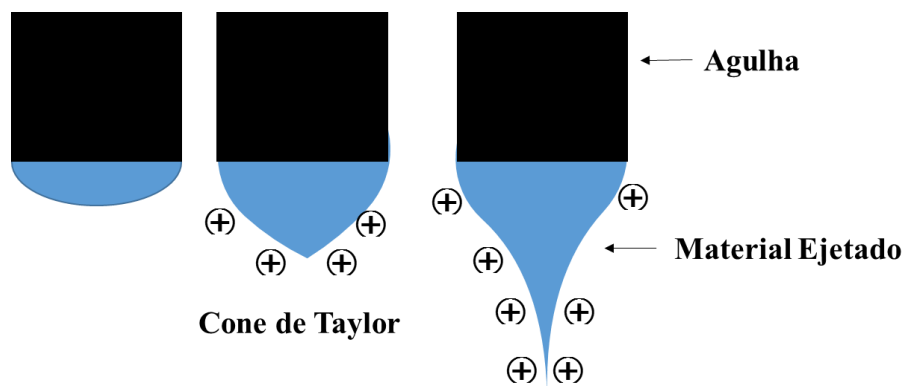
A eletrofiiação é uma técnica simples para se realizar a deposição de fibras poliméricas em uma placa coletora empregando uma força eletrostática, através da introdução de uma solução polimérica ou de um polímero fundido em um campo elétrico, possibilitando a produção de fibras com escala de 20 a 500 nm [67,68].

A técnica de eletrofiiação foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh, estudada em detalhe por Zeleny em 1914 e patenteada por Formhals em 1934, no qual publicou uma série de patentes até o ano de 1944, descrevendo uma série de configurações experimentais para a produção de filamentos de polímeros usando uma força eletrostática [69]. Na Figura 12 é apresentado um sistema típico que consiste em uma bomba de infusão com seringa para bombear a solução através da agulha, um coletor rotativo, e uma fonte de alta tensão.



**Figura 12** - a) Sistema de eletrofiação b) bomba de infusão; c) sistema para coletor rotativo e d) fonte de alta tensão.

No processo de eletrofiação um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão e inserido na solução polimérica contida em uma seringa, esta solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade da agulha. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor, Figura 13. Quando as forças eletrostáticas são suficientes para superar a tensão superficial, o cone de Taylor é rompido em um jato sujeito a uma variedade de forças, tais como força de Coulomb, a força elétrica imposta pelo campo elétrico externo, força viscoelástica, força de tensão superficial e força gravitacional. Durante a trajetória deste jato, o solvente evapora e o polímero se solidifica, formando as nanofibras, essas são atraídas para o coletor (superfície metálica com aterramento) [70,71].



**Figura 13** - Ilustração do processo de formação do cone de Taylor [72].

Apesar de ser uma técnica simples, para a obtenção de nanofibras em escala nanométrica é necessário o controle de diversos parâmetros, tais como: parâmetros da solução polimérica utilizada (viscosidade, tensão superficial, condutividade, etc.), parâmetros do processo (tensão elétrica, vazão, tipo de coletor e distância coletor-agulha), e parâmetros do ambiente (umidade, tipo de atmosfera, pressão, temperatura) [73], sendo os parâmetros da solução polimérica os que apresentam influência mais significativa no processo e na morfologia das fibras [74,75].

A técnica de eletrofiação têm sido bastante estudadas para a produção de fibras que visam a aplicação como materiais sensoriais, devido a uma característica muito importante para esta aplicação é a sua alta área superficial de detecção. Entre os materiais que têm sido mais utilizados para a fabricação de sensores de gás, os polímeros semicondutores,

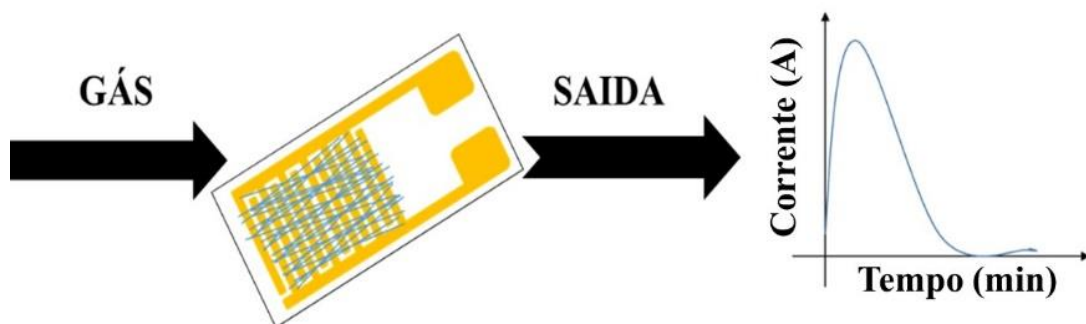
ou polímeros condutores, são os mais empregados quando a técnica de fabricação do material é o processo de eletrofição [76,77].

### 1.5. Sensores

O sensor pode ser definido como um dispositivo sensível a alguma forma de interação do ambiente, podendo ser luminosa, térmica, cinética, relacionando informações com uma grandeza física que precisa ser medida, como: temperatura, pressão, corrente, dentre outros [78]. Podem ser utilizados como forma de prevenção e/ou indicação de possíveis vazamentos químicos, incêndios, sistemas de monitoramento e detecção da concentração de uma espécie química que apresente alta toxicidade [79].

Há a necessidade de um monitoramento de gases tóxicos, como exemplo o gás amônia, que tem grande utilização em fábricas, fertilizantes, extração de metais, entre outras utilidades. Em temperatura ambiente, esse gás é incolor, tóxico e corrosivo na presença de umidade, podendo causar grande irritação na boca, garganta e estômago. Sendo então, indispensável sistemas que possam realizar a detecção adequada do gás amônia [80].

Basicamente, o mecanismo de um sensor de gás consiste na emissão de um sinal elétrico na presença de um gás, tendo a intensidade de resposta proporcional a concentração de gás no ambiente [72], representado na Figura 14. Um 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 [81].



**Figura 14** - Esquema de detecção de um sensor de gás [82].

Para obtenção de melhores respostas dos sensores, é preferível que ele tenha pequenas dimensões, uma grande área de superfície específica e estrutura altamente porosa, alta sensibilidade e confiabilidade. A redução nas dimensões do sensor melhora o tempo de resposta, reduzindo as distâncias de difusão entre o gás e o material sensível [83].

Com isso, a fabricação de fibras com escalas nanométricas pela técnica de eletrofição para aplicação em sensores, são ótimos candidatos para aplicação de detecção com alta sensibilidade em menor tempo de resposta à temperatura ambiente, devido a morfologia com superfície porosa, permitindo maior adsorção de moléculas de gás [84].

A utilização de polímeros condutores em sensores se deve aos inúmeros fenômenos físicos e eletrônicos que ocorrem na presença de um analito, como modificações na conformação de suas cadeias, efeitos de solvatação tanto das cadeias como dos contra-íons dos dopantes, atração ou inserção de elétrons alternando a mobilidade dos portadores de carga e inchamento da matriz polimérica. Qualquer um desses fenômenos pode provocar mudanças sensíveis na resistência elétrica do polímero e então este sinal pode ser precisamente medido [85].

Utilizações de polipirrol em sensores, mostraram que quando exposto aos vapores do gás amônia, ele tem a sua resistência aumentada [86]. Considerando o polímero um semicondutor orgânico do tipo p, uma substância nucleofílica como a amônia é capaz de inserir elétrons em suas cadeias, resultando neste aumento de resistência elétrica [85]. Derivados do carbono também tem atraído grande atenção, devido as boas propriedades térmicas, eletrônicas e ópticas do grafeno, que tem uma alteração na condutância elétrica quando exposto a moléculas de gás [64].

## CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

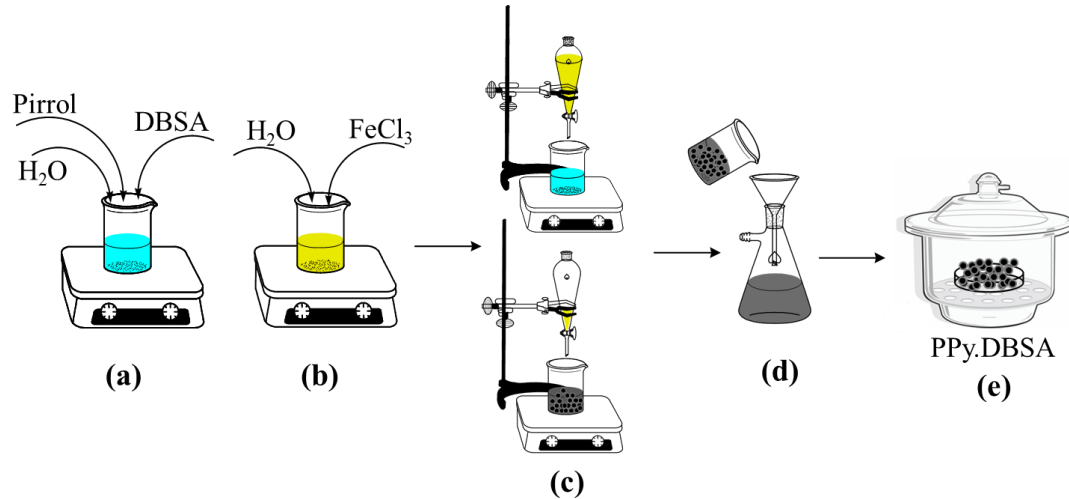
### 2. Materiais

Foi utilizado os seguintes materiais: Poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) - Arkema Kynar PVDF 761/Fluoreto de Polivinilideno resina, fornecido pela Arkema, o solvente N.N – Dimetilformamida (DMF) da Synth. Para realização da síntese do polipirrol, foi utilizado monômero de 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) da 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>. O óxido de grafeno reduzido (rGO), foi sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho da Universidade Estadual Paulista (Unesp), campus de Bauru – SP.

#### 2.1. Síntese do polipirrol

A polimerização oxidativa do pirrol foi realizada em meio aquoso na presença do surfactante aniônico, ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), utilizando-se cloreto férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) como oxidante, descrito por Merlini, C. [55]. Inicialmente, em um béquer de 250 mL sob agitação magnética foram adicionados 1,88 g do surfactante aniônico DBSA e 50 mL de água destilada, após a dispersão do DBSA foram adicionados 2 g (0,3 mol.L<sup>-1</sup>) de pirrol (Py). Em outro béquer de 100 mL foram dissolvidos 16,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O em 50 mL de água destilada.

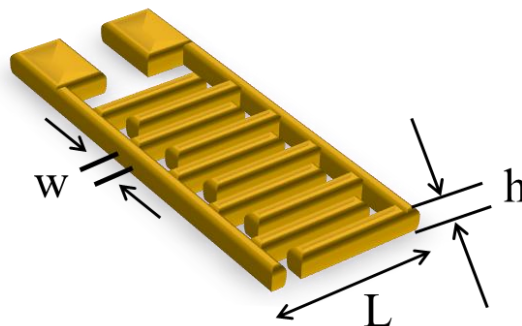
Após 10 minutos, 16,2 g de FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O previamente dissolvidos em 0,05 L de água destilada, foram adicionados gota a gota à dispersão aquosa contendo Py e DBSA. A razão molar oxidante/monômero e monômero/surfactante utilizada foi de 2/1 e 5/1, respectivamente. A polimerização foi mantida sob agitação magnética por 6 horas a temperatura de 22 ± 2°C. No final da polimerização, foi obtido o polipirrol dopado com DBSA (PPy.DBSA), o qual foi filtrado e lavado com água destilada com o objetivo de extrair resíduos e subprodutos da reação. A secagem do PPy.DBSA foi realizada em um dessecador sob vácuo em temperatura ambiente. Posteriormente o PPy.DBSA foi cominuído em um almofariz. Processo representado na Figura 15.



**Figura 15** - (a) dispersão do pirrol com o surfactante aniônico, (b) solubilização do cloreto férrico, (c) adição gota a gota da solução de cloreto férrico à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA, (d) filtragem do PPy.DBSA e (e) secagem do PPy.DBSA.

## 2.2. Substratos

Para a realização de análises morfológicas das nanofibras, elas foram depositadas em folhas de alumínio e em lâminas de vidro. No processo de realização das medidas elétricas foi utilizado eletrodos interdigitados de ouro (*Interdigitated Electrodes* - IDEs), os IDEs possuem 25 pares de eletrodos, dimensões de 110 nm de altura ( $h$ ), 8 mm de comprimento ( $L$ ) e 100  $\mu\text{m}$  de largura dos dígitos ( $w$ ), Figura 16. 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 16** - Representação do IDE utilizado com dimensões de 110 nm de altura ( $h$ ), 8 mm de comprimento ( $L$ ) e 100  $\mu\text{m}$  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).

### **2.3. Produção de nanofibras poliméricas**

O PVDF foi dissolvido em DMF com uma proporção de 1 g de PVDF para 6 mL de DMF, utilizando um agitador magnético a solução foi colocada em agitação à 70 °C durante 2 horas. Inicialmente foi adicionado o PPy na solução de PVDF com DMF em uma concentração de 15% em relação a massa do PVDF. Essa concentração do Polipirrol foi escolhida através de valores encontrados na literatura [82].

Posteriormente, foram produzidas solução com a adição do óxido de grafeno reduzido (rGO), nas concentrações de 1%, 2%, 4% e 8% calculada em relação a massa do PVDF e do PPy. As soluções de rGO/PPy/PVDF foram levadas ao agitador magnético e colocada em agitação à 70 °C durante 2 horas, após isso, as soluções ficavam em banho-ultrassônico por 30 minutos em uma temperatura aproximada de 24 °C, visando uma melhor dispersão.

Para a produção de nanofibras, as soluções de PVDF, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF, foram adicionadas a uma seringa de 5 mL com uma agulha de 1,60x40 mm, e levadas ao sistema de eletrofiação constituído por uma fonte de alta tensão com corrente contínua de até 30 kV, obtida da empresa Faíscas Eletrônica de Alta Tensão, bomba de infusão da marca *New Era Pump System* e um coletor rotativo aterrado.

As soluções poliméricas foram eletrofiadas à temperatura de 22 °C com a umidade relativa do ar em 70%, um valor constante da vazão da bomba de infusão de 0,5 mL/h, uma tensão aplicada de 10 kV, uma distância entre a agulha e o coletor de 20 cm e uma velocidade do coletor rotativo de 300 rpm. O sistema de eletrofiação utilizado está representado na Figura 12.

### **2.4. Técnicas de Caracterização**

As técnicas de caracterização foram utilizadas para as fibras de PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF no intuito de conhecer e monitorar as propriedades: morfológicas, elétricas e estruturais.

#### **2.4.1. Microscopia Óptica (MO)**

A morfologia das nanofibras de PVDF, PPy/PVDF, rGO/PPy/PVDF, foram avaliadas através de um Microscópio Ótico trinocular da Opton (código: TNB-01T-INF-LED), com três lentes com ampliação de 10x e 40x. As imagens foram feitas com o auxílio de uma câmera para microscópio – Digital (CMOS 1.3 MP - TA-0124-A).

#### **2.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura foi utilizado para realizar a análise da morfologia do PVDF, PPy/PVDF e do rGO/PPy/PVDF, pois possui alta profundidade de foco, produzindo imagens de alta resolução, o que garante obter alta ampliação de detalhes sem perder a nitidez. As imagens das amostras eletrofiadas foram obtidas através de Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15 equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante, localizado no LabMMEV – Faculdade de Ciências e Tecnologia/FCT – UNESP. A partir das imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas foi calculado o diâmetro médio das fibras, utilizando-se o *software* livre *ImageJ*.

#### **2.4.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (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 realização da caracterização foi utilizado o espectrofotômetro da marca Perkin Elmer modelo Frontier, equipado com módulo ATR de diamante, onde 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.

#### **2.4.4. Condutividade elétrica em corrente contínua (DC)**

As caracterizações do dispositivo em corrente contínua foram feitas através de uma fonte Keithley 238 (High Voltage Source Measure Unit). As medidas foram realizadas com as amostras de nanofibras e de *casting*, ambas depositadas em dispositivos IDEs e acopladas a um porta amostra conectado no equipamento.

Para realizar as medidas  $i \times V$ , foi aplicado uma *tensão* de -5 V á 5 V, em passos de 1 V em um intervalo de tempo de 1 s, e foi registrada a amperagem gerada para cada tensão. Além disso, foi realizado um estudo da resposta do dispositivo com o passar do tempo, as medidas foram refeitas a cada 3 dias, até no decimo segundo dia.

As medidas DC fornecem o valor de resistência e a condutividade do material analisado, usando a lei de Ohm. Para o cálculo da condutividade (IDEs) é necessário realizar o ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ( $y = ax + b$ ), onde  $b = 0$ . Utilizando a equação (1) foi determinado qual é a resistência elétrica de cada amostra e com a equação (2), conseguimos encontrar o valor da condutividade ( $\sigma$ ), no qual R é a resistência e  $k_{cel}$  é a constante de cela do IDE que é igual a  $5,1 \text{ m}^{-1}$  [87].

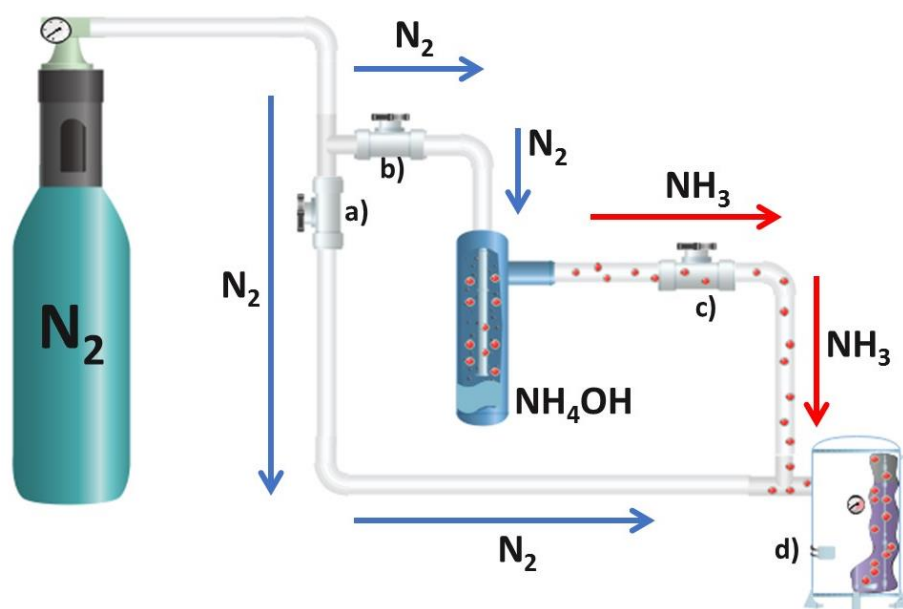
$$V = R \cdot i \quad (1)$$

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

#### 2.4.5. Teste com gás

Para avaliar o desempenho das nanofibras de PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF como sensores, foram realizadas medidas de corrente em função do tempo ( $i \times t$ ), mantendo uma tensão aplicada constante de 5 V. Esse procedimento permitiu identificar as variações ocorridas no dispositivo quando exposto ao gás amônia.

As nanofibras eletrofiadas depositadas nos IDEs, foram inseridas no sistema experimental para realizar os testes com gás, conforme ilustrado na Figura 17. Posteriormente, um fluxo de nitrogênio foi aplicado, desempenhando um duplo papel de estabelecer uma linha de base e de eliminar possíveis resíduos do IDE. Esse fluxo de nitrogênio foi ajustado para 60 NL/h (normal litro por hora) e mantido por um período de 2 minutos.



**Figura 17** - Arranjo utilizado na detecção do gás amônia: (a), (b) e (c) são válvulas de controle; (d) porta amostras para as medidas de caracterização elétrica [82].

Após esse período, liberou-se o vapor de hidróxido de amônio que é carregado pelo fluxo de nitrogênio até o porta amostra, onde se encontra o IDE já com a amostra depositada. Esse processo de exposição à amônia ocorreu durante um intervalo de 1 minuto, sendo repetido por dez ciclos alternados com a presença do nitrogênio e amônia. Essa abordagem permitiu investigar a possível reversibilidade do processo. Os tempos de passagem de nitrogênio e de gás amônia foram estabelecidos com base na literatura[88].

Adicionalmente, foram realizados testes de gás com as amostras a cada intervalo de 3 dias até o décimo segundo dia. Essa série de testes teve como objetivo analisar a resposta do sensor ao longo do tempo. Além disso, foram conduzidos testes prolongados com as amostras de nanofibras expostas ao gás por um período mais extenso, senso aproximadamente 15 minutos. Essa análise possibilitou observar a variação da corrente elétrica ao longo do tempo, permitindo uma investigação sobre o fenômeno de saturação.

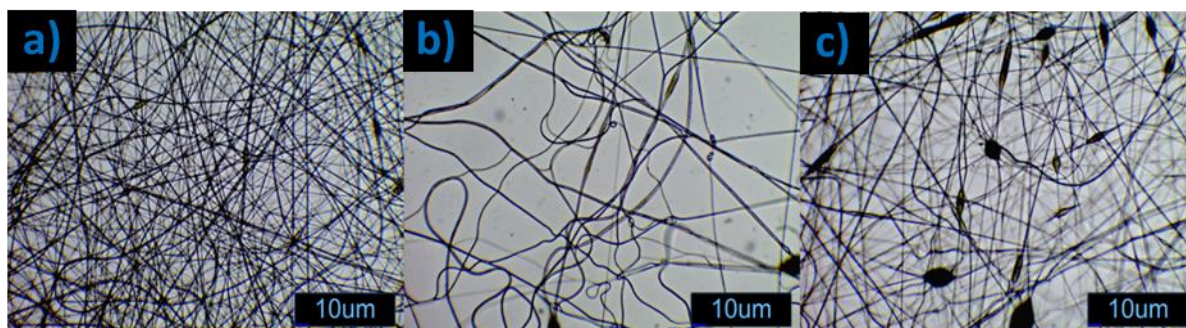
## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão expostos os resultados da caracterização morfológica e elétrica das amostras, englobando tanto as nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF quanto as de PVDF e rGO/PPy/PVDF. Para a obtenção desses resultados, foram empregadas técnicas como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas elétricas de corrente contínua (DC). Adicionalmente, serão apresentados os desfechos da análise elétrica do sensor de gás, resumindo assim a contribuição deste capítulo para a compreensão das propriedades e funcionalidades das amostras em questão.

### 3.1. Microscopia Óptica (MO)

Para a produção de nanofibras de PVDF, foi realizado um estudo preliminar de otimização de parâmetros para a eletrofiação. Neste processo, a microscopia óptica foi utilizada com o intuito de realizar uma análise rápida da morfologia das fibras obtidas. Os parâmetros estudados foram a velocidade de rotação do coletor (RC), a distância entre a agulha e o coletor (DAC), a diferença de potencial (DDP) que era aplicada e a vazão da solução polimérica ( $\phi$ ).

O primeiro parâmetro avaliado foi a tensão aplicada, a qual foi variada considerando-se 10 kV, 13 kV e 16 kV e mantendo os outros parâmetros fixos: RC = 300 rpm, DAC = 15 cm,  $\phi$  = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C. A Figura 18 apresenta as imagens de MO obtidas das fibras de PVDF considerando-se diferentes DDPs.

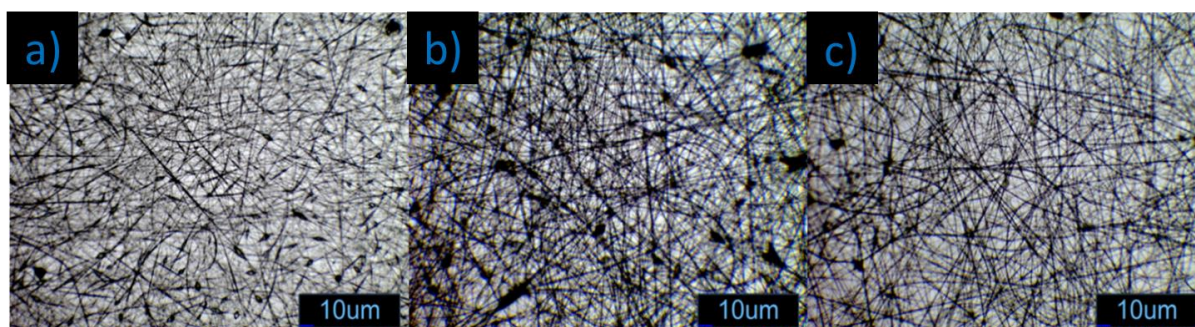


**Figura 18** – Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 10 kV, b) 13 kV e c) 16 kV, mantendo RC = 300 rpm, DAC = 15 cm e  $\phi$  = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C.

Através das imagens de microscópio óptico foi possível analisar a morfologia das nanofibras de PVDF obtidas, visualizando uma grande formação de fibras para a DDP = 10

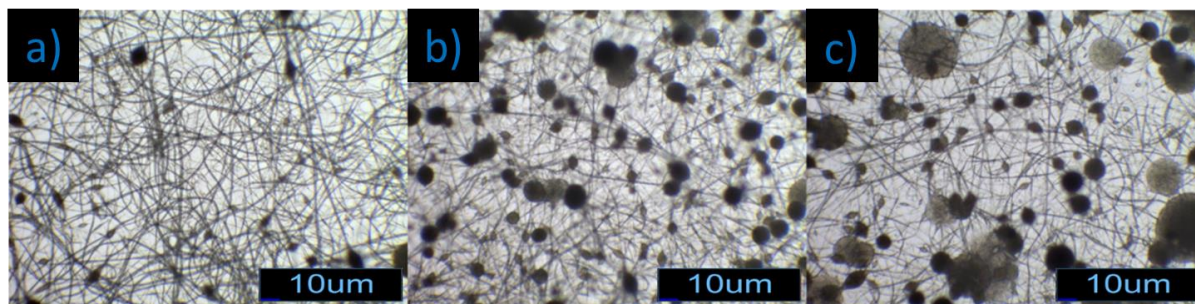
kV, com poucos *beads*. A formação de *beads* é caracterizada pelo aparecimento de deformações do diâmetro ao longo da fibra. Para a diferença de potencial de 13 kV houve uma baixa formação de fibras; e com o aumento para 16 kV ocorre um aumento no número de fibras e também um aumento na quantidade de *beads* presentes. Desta forma, o parâmetro adotado para a diferença de potencial foi de 10 kV.

Sendo os resultados de nanofibras eletrofiadas a 10 kV os melhores, esse parâmetro foi fixado, e a DAC foi variada, entre 10, 15 e 20 cm. A Figura 19 ilustra os resultados obtidos, considerando RC = 300 rpm, DDP = 10 kV,  $\phi = 0,5$  mL/h. É possível perceber uma alta formação de *beads* na amostra com 10 cm, isso pode ser explicado pelo fato da distância de trabalho não ser longa o suficiente para a total evaporação do solvente antes da chegada ao coletor, aumentando a formação desses defeitos. Com a distância de 15 cm da agulha ao coletor, houve uma maior quantidade de fibras formadas e menos defeitos em relação a amostra anterior. Com 20 cm, o resultado foi similar, com uma alta formação de fibras, contínuas, mas com uma queda considerável nos *beads* presentes na amostra. Dados estes resultados a DAC escolhida para ser utilizada no trabalho foi 20 cm.



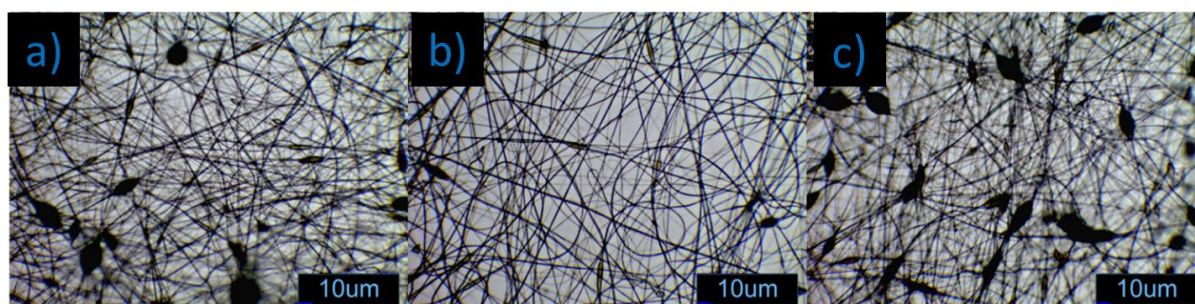
**Figura 19** - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 10 cm, b) 15 cm e c) 20 cm, mantendo RC = 300 rpm, DDP = 10 kV e  $\phi = 0,5$  mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C.

O parâmetro seguinte analisado foi a vazão da solução polimérica ( $\phi$ ), sendo  $\phi$  variado em 0,5 mL/h, 1,0 mL/h e 1,5 mL/h. A Figura 20 ilustra os resultados obtidos, considerando RC = 300 rpm, DDP = 10 kV, DAC = 20 cm. De forma geral, nota-se uma boa formação de fibras para o fluxo de 0,5 mL/h com uma baixa quantidade de *beads*. Esse parâmetro também interfere no tempo de evaporação do solvente, em vazões muito altas o solvente não possui tempo hábil suficiente para sua evaporação completa. Fato que ocorre com as vazões de 1,0 e 1,5 mL/h, o que leva a presença de gotas, resultantes da não evaporação do solvente durante o processo de eletrofição. Optou-se, assim, no presente estudo por se fixar a vazão em 0,5 mL/h.



**Figura 20** - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 0,5 mL/h, b) 1,0 mL/h e c) 1,5 mL/h, mantendo RC = 300 rpm, DDP = 10 kV e DAC = 20 cm, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C.

Por fim, ao fixar a tensão, a distância e a vazão, o último parâmetro estudado foi a velocidade de rotação do coletor (RC), neste caso RC foi variado em 200, 300 e 400 rpm. É de se esperar que com o aumento da velocidade de rotação seja possível melhorar a disposição das fibras, tornando-as mais paralelas e alinhadas. Contudo, no presente estudo não foi possível notar uma melhora efetiva no direcionamento das fibras com o aumento da rotação, como posso ser visto na Figura 21, então o parâmetro escolhido foi 300 rpm, em função da melhor morfologia das fibras obtidas.



**Figura 21** - Imagens de MO das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro a) 200 rpm b) 300 rpm c) 400 rpm, mantendo DAC = 20 cm, DDP = 10 kV e  $\phi$  = 0,5 mL/h, a umidade relativa do ar sempre aproximadamente em 70% e a temperatura em 22 °C.

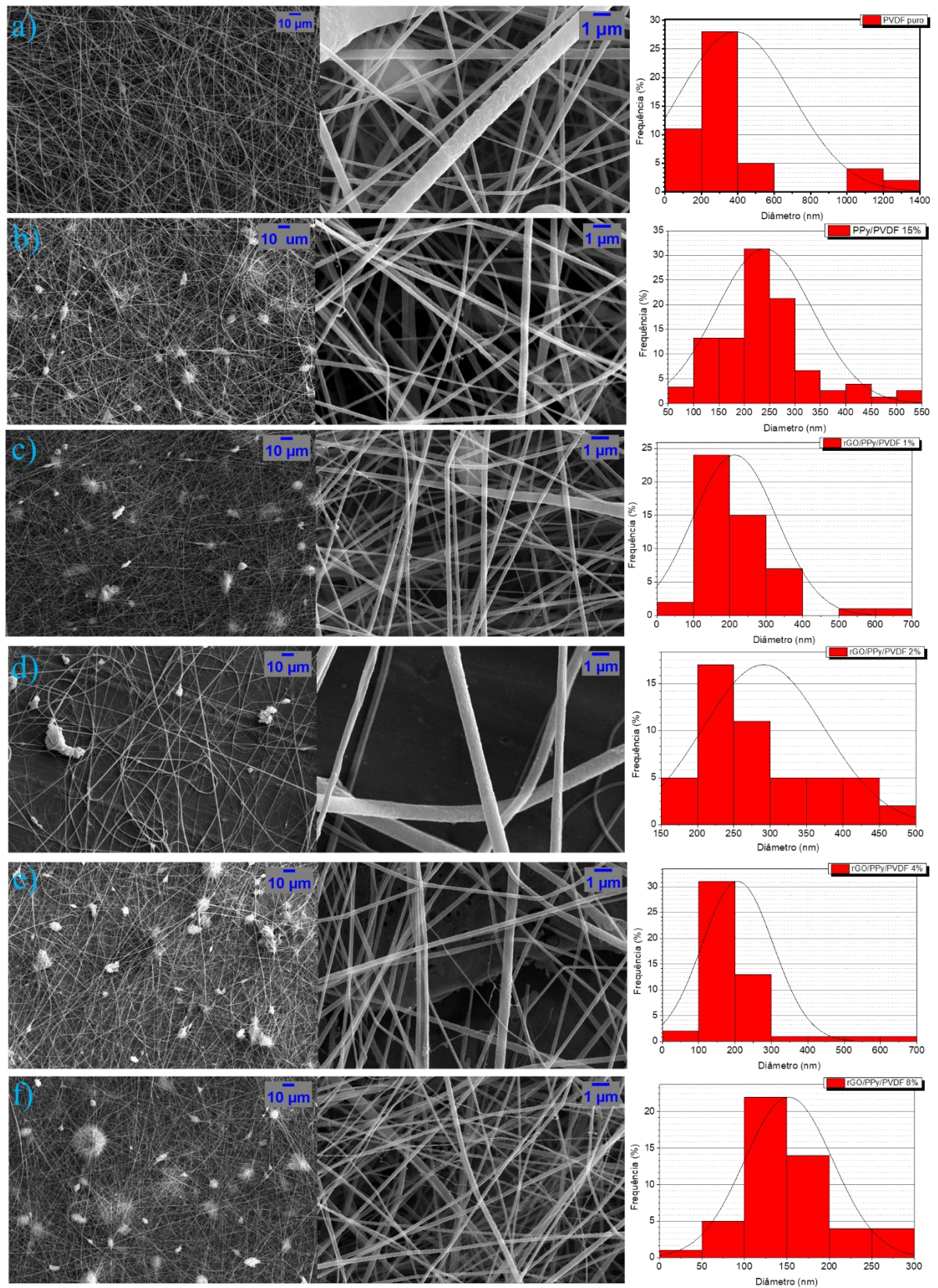
A realização desse estudo preliminar de otimização foi importante para analisar as morfologias das fibras obtidas e definir os parâmetros que seriam adotados para a produção das fibras, dessa forma, foram então escolhidos os parâmetros considerados ideais para a eletrofiação nesse trabalho. Neste contexto, para a realização de eletrofiação de PVDF, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF, os parâmetros então definidos foram, a DDP = 10 kV, DAC = 20 cm,  $\phi$  = 0,5 mL/h, RC = 300 rpm, umidade do ar de aproximadamente 70% e temperatura ambiente (~ 22 °C).

**Tabela 1** - Parâmetros de eletrofiação definidos após realização de estudo preliminar de otimização.

| DDP (kV) | DAC (cm) | Ø (mL/h) | RC (rpm) | Umidade (%) | Temperatura. (°C) | Tempo (min) |
|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------------|-------------|
| 10       | 20       | 0,5      | 300      | 70          | 22                | 15          |

### 3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para uma análise morfológica mais detalhada das nanofibras obtidas por eletrospinning, permitindo a avaliação dos diâmetros médios e suas distribuições percentuais. Foram capturadas imagens de MEV para diferentes amostras: PVDF puro, PPy/PVDF na proporção de 15% em massa de PPy em relação ao PVDF, e rGO/PPy/PVDF com proporções de 1%, 2%, 4% e 8% em massa de rGO, em relação à massa total de PVDF e PPy. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 22 onde as imagens são ampliadas a 1.000x e 15.000x, acompanhadas dos gráficos que demonstram a frequência de distribuição dos diâmetros das nanofibras.



**Figura 22** - Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras eletrofiadas (a) PVDF puro, (b) PPy/PVDF 15%, (c) rGO/PPy/PVDF 1%, (d) rGO/PPy/PVDF 2%, (e) rGO/PPy/PVDF 4%, (f) rGO/PPy/PVDF 8%.

Observando a Figura 22 (a) para as nanofibras eletrofiadas de PVDF revela uma formação robusta de fibras com poucas ocorrências de *beads*, embora alguns pontos isolados exibam esse fenômeno. A distribuição de diâmetros mostra uma frequência predominante entre 200-400 nm, culminando em um diâmetro médio de aproximadamente 390 nm, determinado a partir da curva gaussiana. As imagens MEV detalhadas ressaltam que os parâmetros empregados se mostraram eficazes para a obtenção das nanofibras.

Ao analisar a Figura 22 (b), onde temos a adição do polipirrol (PPy) na solução, em uma concentração de 15% em relação a massa do PVDF, temos uma quantidade expressiva de fibras sendo formadas, mas podemos notar algumas regiões com a presença de acúmulo de matéria, o que pode ser explicado pela baixa solubilidade do PPy [89]. As nanofibras de PPy/PVDF possui uma maior concentração de diâmetro entre 200-250 nm, e um diâmetro médio de 240 nm.

Nas Figura 22 (c-f) temos as imagens de MEV das nanofibras obtidas de soluções com a presença do óxido de grafeno reduzido (rGO) em variadas concentrações. A Figura 22 (c) temos uma formação uniforme de fibras, e pode-se notar a presença de *clusters* ao longo das nanofibras, o que pode evidenciar tanto a presença do rGO quanto do PPy na amostra, pois ambos os materiais apresentam baixa solubilidade, e somente serem dispersos. Os diâmetros das fibras concentram-se na faixa entre 100-200 nm, com um diâmetro médio de 210 nm.

Na Figura 22 (d) tivemos a formação de fibras, porém em quantidade menor que as amostras anteriores. Para esse caso as fibras tiveram uma distribuição de diâmetros mais concentrada na faixa entre 200-250 nm, com um diâmetro médio de aproximadamente 290 nm. Na sequência, para a Figura 22 (e), podemos observar a presença de uma quantidade maior de *clusters* devido ao aumento de concentração de rGO na amostra, temos também uma formação de fibras uniformes, contínuas e com distribuição de diâmetros concentrando-se principalmente entre 100-200 nm, com um diâmetro médio de aproximadamente 200 nm.

Por fim, para a última amostra e com a maior concentração de rGO, pode-se observar uma grande formação de fibras uniformes e contínuas, também apresentando uma grande quantidade de *clusters*, devido a alta quantidade de rGO e PPy. Para essa amostra, temos um menor diâmetro das fibras em relação as amostras anteriores, com uma maior frequência entre 100-150 nm, com o diâmetro médio em 150 nm.

Através dessa análise morfológica mais precisa feita com o MEV, foi possível ver uma formação de nanofibras uniformes e contínuas para a amostra de PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF, com baixa quantidade de *beads*, mas com a presença de *clusters* que são

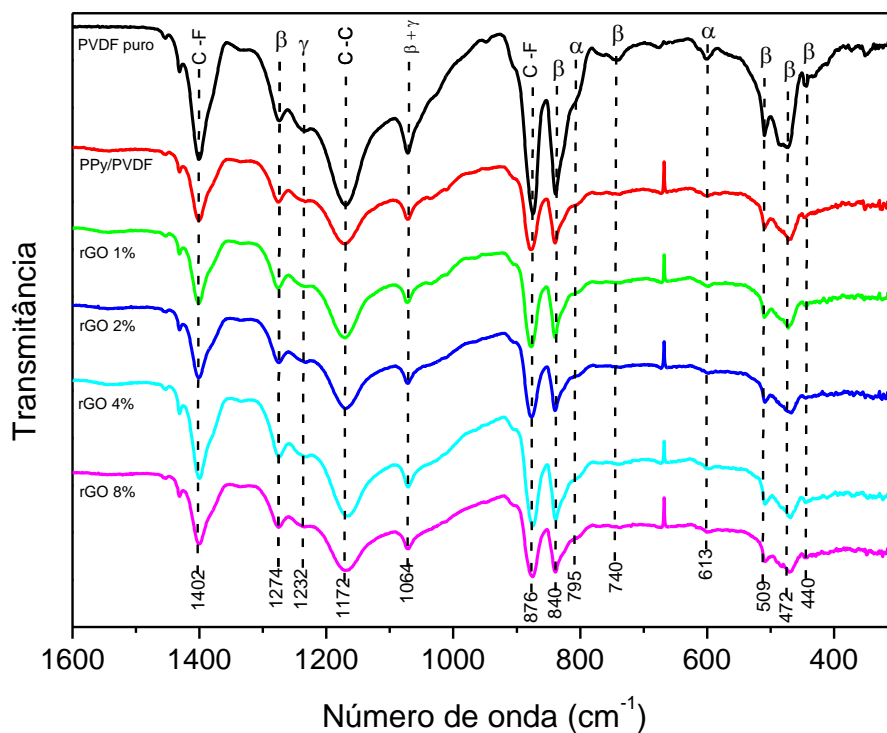
evidenciados ao se adicionar apenas o PPy. Conforme aumenta-se a quantidade de rGO na amostra, tem um aumento na presença de acúmulo de matéria, o que sugere se tratar de *clusters* de rGO. Houve uma redução dos diâmetros médios das nanofibras, com a adição dos materiais condutores.

### 3.3. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As nanofibras eletrofiadas foram analisadas por meio do FTIR, a Figura 23 apresenta os espectros referente ao PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF nas diferentes concentrações de rGO. Como o PVDF apresenta um polimorfismo em quatro fases cristalinas, sendo elas,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , pode-se observar algumas dessas fases. Quanto ao PPy e rGO, suas concentrações são baixas quando comparadas em relação ao PVDF e muitas bandas se sobrepõem.

As bandas características da fase alfa estão em  $613\text{ cm}^{-1}$  [90] e  $795\text{ cm}^{-1}$  [91], evidentes em todas as fibras. A fase beta encontrada em maior quantidade que a fase alfa, apresenta bandas em  $440\text{ cm}^{-1}$  [92],  $472\text{ cm}^{-1}$  [93],  $509\text{ cm}^{-1}$  [94],  $740\text{ cm}^{-1}$  [91],  $840\text{ cm}^{-1}$  [95] e  $1274\text{ cm}^{-1}$  [93]. Além da fase gama em  $1232\text{ cm}^{-1}$  [96], a fase mista beta e gama em  $1064\text{ cm}^{-1}$  [91]. Notou-se a presença de mais fase beta, em relação as outras, devido ao estiramento mecânico que as fibras sofrem quando são direcionadas ao coletor aterrado, durante o processo de eletrofiação, o que possibilita melhor organização das moléculas em relação a polaridade na cadeia polimérica do PVDF, permitindo assim que o mesmo demonstre com maior eficiência suas boas propriedades elétricas [97].

A banda em  $1172\text{ cm}^{-1}$  [95] corresponde a vibração de estiramento da ligação C-C e aquelas em  $876\text{ cm}^{-1}$  [98] e  $1401\text{ cm}^{-1}$  [93] correspondem ao modo de alongamento da ligação  $\text{CF}_2$  no PVDF de sua região de fase amorfa.



**Figura 23** - Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e as diferentes concentrações de rGO/PPy/PVDF de acordo com a transmitância.

**Tabela 2** - Atribuições para transmitâncias no FTIR das nanofibras.

| Pico (cm <sup>-1</sup> ) | Atribuição                  | Referência |
|--------------------------|-----------------------------|------------|
| 1402                     | característico do PVDF      | [93]       |
| 1274                     | fase $\beta$ do PVDF        | [93]       |
| 1232                     | fase $\gamma$ do PVDF       | [96]       |
| 1172                     | ligação C-C                 | [95]       |
| 1064                     | fase $\beta+\gamma$ do PVDF | [91]       |
| 876                      | característico do PVDF      | [98]       |
| 840                      | fase $\beta$ do PVDF        | [95]       |
| 795                      | fase $\alpha$ do PVDF       | [91]       |
| 740                      | fase $\beta$ do PVDF        | [91]       |
| 613                      | fase $\alpha$ do PVDF       | [90]       |
| 509                      | fase $\beta$ do PVDF        | [94]       |
| 472                      | fase $\beta$ do PVDF        | [93]       |

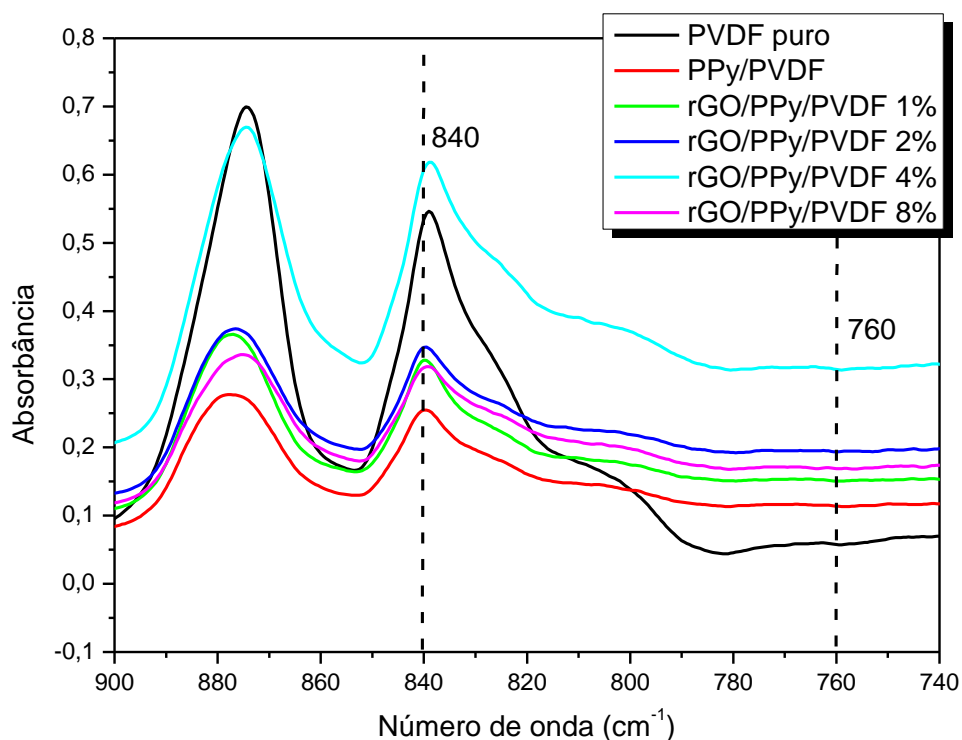
|     |                      |      |
|-----|----------------------|------|
| 440 | fase $\beta$ do PVDF | [92] |
|-----|----------------------|------|

A partir da absorvância, é possível calcular a porcentagem de fase  $\beta$  do material utilizando a Equação 3. Nela utilizamos o ponto mais alto presente na banda de absorvância em  $840 \text{ cm}^{-1}$ , sendo esse alusivo a fase  $\beta$  e a  $760 \text{ cm}^{-1}$  pertencente a fase  $\alpha$ , demarcadas no gráfico da Figura 24 com linhas pontilhadas. Sendo possível elaborar a Tabela 3. Concluindo uma alta proporção na formação de fase  $\beta$  especialmente quando comparada a fase  $\alpha$ .

$$F_{\beta} = \frac{A_{\beta}}{\left(\frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}}\right) \cdot A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (3)$$

A equação foi utilizada para determinar a porcentagem de fase  $\beta$  em relação a fase  $\alpha$  ( $F_{\alpha}$ ), onde  $A_{\beta}$  e  $A_{\alpha}$  são os picos de absorvância para os picos de  $840$  e  $760 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente e as constantes  $K_{\beta}$  e  $K_{\alpha}$  são constantes, para o PVDF a razão entre elas é  $1,26$  [99].

Foi possível ver uma alta formação de fase  $\beta$  para as nanofibras de PVDF puro obtendo uma quantidade de  $88,26\%$ . Conforme foi adicionado o PPy e rGO a porcentagem de fase  $\beta$  presente nas amostras foram caindo. Na amostra de PPy/PVDF a porcentagem de fase  $\beta$  foi de  $63,67\%$ , com a adição do rGO essa porcentagem foi diminuindo, obtendo para a amostra de rGO/PPy/PVDF  $1\%$  a quantidade de  $62,98\%$ , para a amostra com  $2\%$  de rGO obteve-se  $58,74\%$ , para as duas últimas amostras com  $4$  e  $8\%$  de rGO na composição, foi obtido a porcentagem de fase  $\beta$ , respectivamente, de  $60,85$  e  $59,73\%$ .



**Figura 24** - Espectros FTIR das nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e as diferentes concentrações de rGO/PPy/PVDF de acordo com a absorbância.

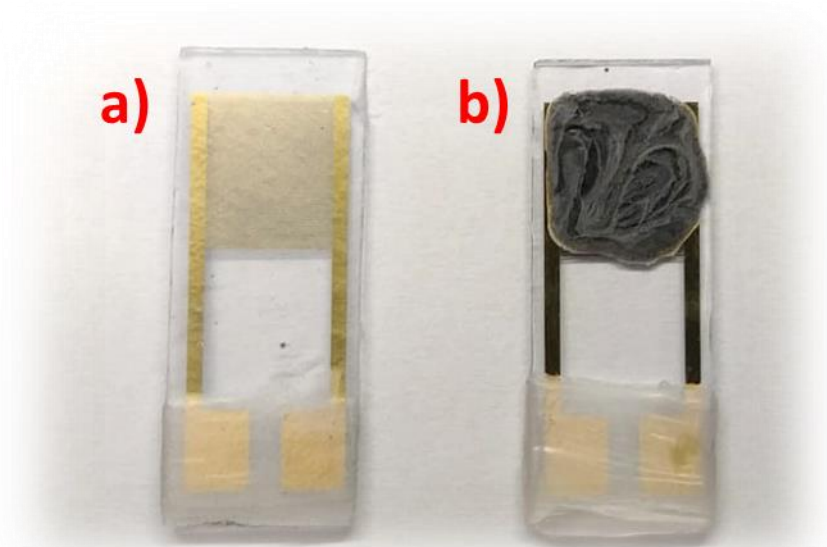
**Tabela 3** - Formação de Fase  $\beta$  nas nanofibras de PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF em suas diferentes concentrações.

| Amostra         | Fase $\beta$ (%) |
|-----------------|------------------|
| PVDF puro       | 88,26            |
| PPy/PVDF        | 63,67            |
| rGO/PPy/PVDF 1% | 62,98            |
| rGO/PPy/PVDF 2% | 58,74            |
| rGO/PPy/PVDF 4% | 60,85            |
| rGO/PPy/PVDF 8% | 59,73            |

### 3.4. Medidas Elétrica de Corrente Contínua (DC)

As nanofibras produzidas de PVDF, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF foram depositadas sobre os circuitos interdigitados de ouro (IDE-Au), durante o processo de

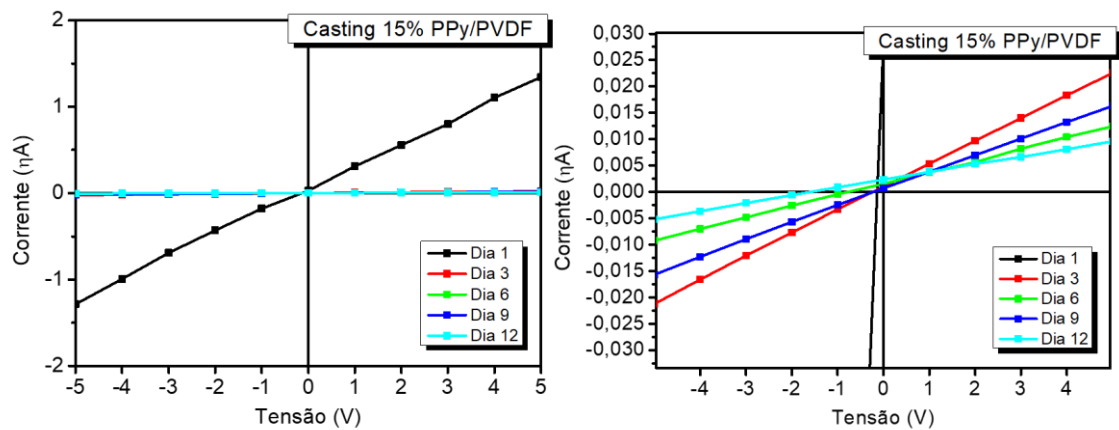
eletrofição. Posteriormente tais amostras foram caracterizadas por meio de medida elétrica DC e teste com gás. Para a amostra de PPy/PVDF foi realizado a eletrofição de fibras sobre os IDEs e feito *casting*, depositando 100  $\mu\text{L}$  de amostra sobre o IDE com auxílio de uma micropipeta, realizando uma comparação entre as duas técnicas, Figura 25, e fazer um teste de variação de tempo, onde foi realizado medidas a cada 3 dias com as amostras. As medidas elétricas realizadas foram repetidas três vezes para comprovação dos dados apresentados.



**Figura 25** - IDE com a) nanofibras eletrofiadas e b) *casting*.

Cada IDE-Au foi previamente limpo e testado, com o objetivo de garantir que eles estavam em perfeito funcionamento e sem qualquer sujeira ou dano que pudesse interferir nas medidas realizadas. Para a realização das medidas elétricas DC, as amostras tanto de *casting* quanto as nanofibras eletrofiadas, foram expostas a tensões entre -5 e 5 V.

A Figura 26, ilustra a curva  $i \times V$  obtida no regime de corrente contínua do *casting* de PPy/PVDF, bem como a mudança que ocorre com o passar dos dias. É possível observar a linearidade das curvas evidenciando um comportamento quase ôhmico da amostra. Com a realização dessas medidas e obtenção das curvas, se torna possível calcular os valores das condutividades em cada dia, por meio das Equações (1) e (2), destacadas anteriormente. Os resultados são evidenciados na Figura 28 e Tabela 4.



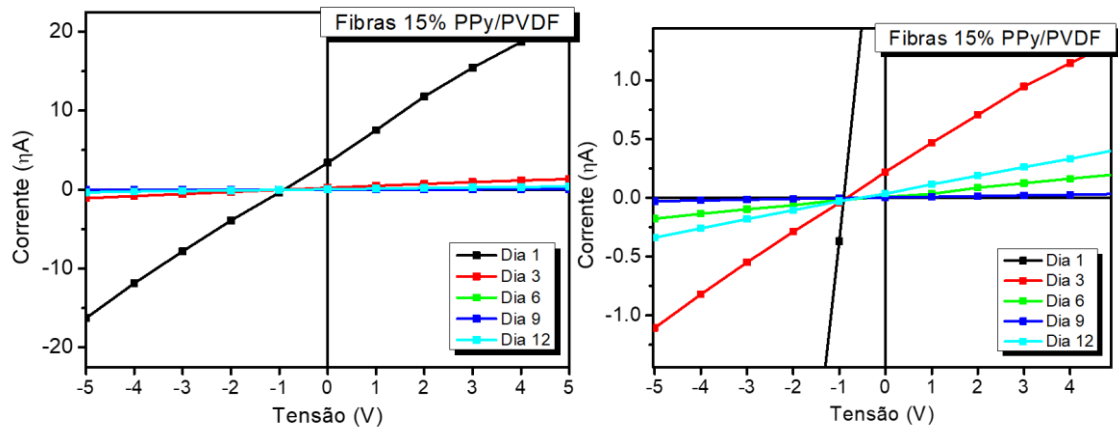
**Figura 26** - Medida  $i \times V$  da amostra de PPy/PVDF 15% obtida pela técnica de *casting* e medida  $i \times V$  da amostra de PPy/PVDF 15% obtida pela técnica de *casting* ampliada.

**Tabela 4** - Condutividade do *casting* de PPy/PVDF 15%.

| <i>Casting</i> PPy/PVDF 15% | Condutividade (S/m)    |
|-----------------------------|------------------------|
| Dia 1                       | $1,38 \times 10^{-8}$  |
| Dia 3                       | $2,3 \times 10^{-10}$  |
| Dia 6                       | $1,19 \times 10^{-10}$ |
| Dia 9                       | $3,66 \times 10^{-10}$ |
| Dia 12                      | $5,84 \times 10^{-10}$ |

É possível notar, olhando para a Tabela 4, que a condutividade para as amostras feitas com a técnica de *casting* tem uma queda considerável com o passar dos dias, tendo o seu valor máximo na medida realizada no primeiro dia, com uma queda de até duas ordens de grandezas nos dias posteriores.

A Figura 27 ilustra as medidas de  $i \times V$  feitas com as nanofibras de PPy/PVDF. Novamente por meio destas curvas foram estimados os valores de condutividade para as fibras. Pode-se notar que a curva também não passa pela origem [0,0], o que não configura o material como ôhmico, que é compreensível por se tratar de medidas realizadas com polímeros.

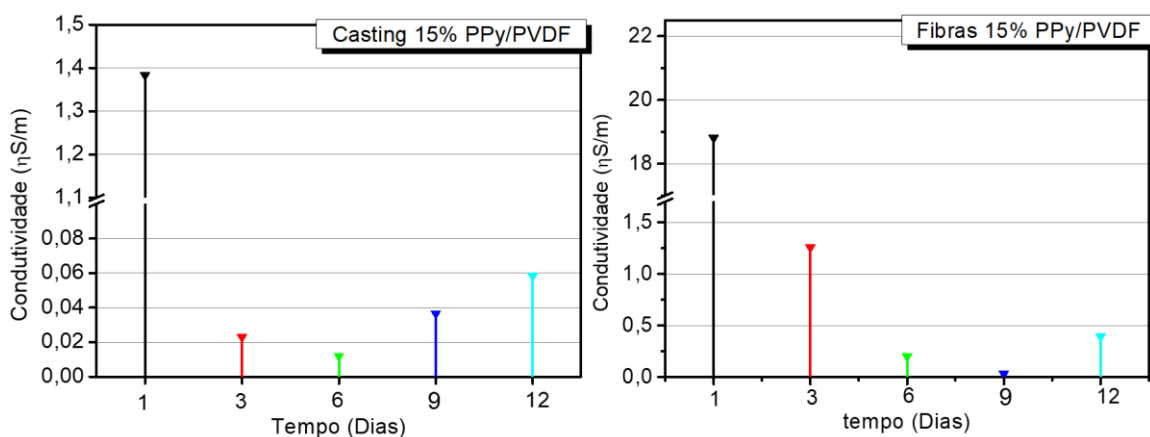


**Figura 27** - Medidas  $i \times V$  ds nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15% e Medidas  $i \times V$  ds nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15% ampliada.

**Tabela 5** - Condutividade das nanofibras de PPy/PVDF 15%.

| Fibras PPy/PVDF | Condutividade (S/m)    |
|-----------------|------------------------|
| Dia 1           | $1,88 \times 10^{-7}$  |
| Dia 3           | $1,25 \times 10^{-8}$  |
| Dia 6           | $2 \times 10^{-9}$     |
| Dia 9           | $3,26 \times 10^{-10}$ |
| Dia 12          | $3,92 \times 10^{-9}$  |

Analisando a Tabela 5 com os valores de condutividade das nanofibras, é possível notar, que semelhante à amostra de *casting*, também temos o maior valor no primeiro dia de medidas. É visível a degradação do material ao passar do tempo, com a redução de condutividade, mas que para as fibras ela não ocorre de forma tão rápida quanto para o *casting*.



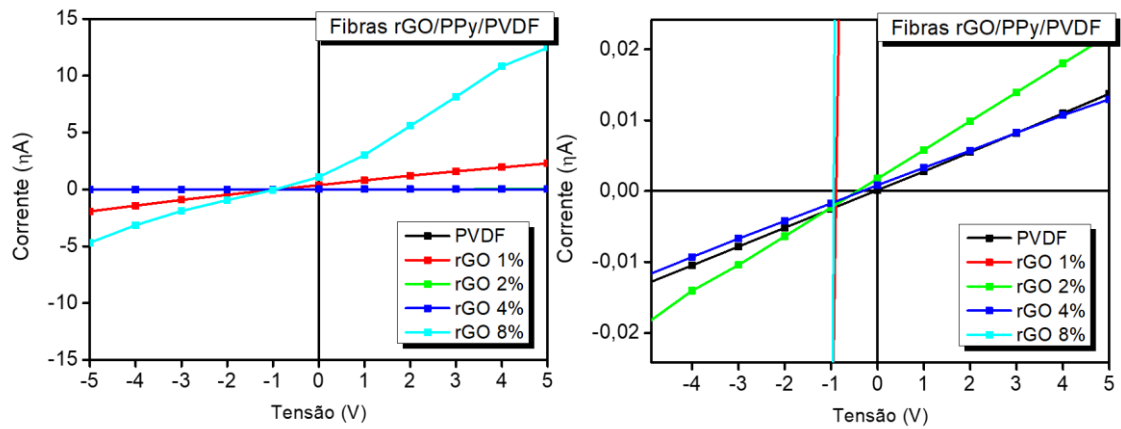
**Figura 28** - Condutividade das amostras de *casting* das amostras de nanofibras de PPy/PVDF 15% ao passar dos dias.

Comparando a condutividade obtida das amostras de *casting* e das nanofibras, podemos ver que as fibras tiveram um maior valor inicial, de  $1,88 \times 10^{-7}$  S/m para o primeiro dia, enquanto o *casting* apresentou um valor de  $1,38 \times 10^{-8}$  S/m. Passados 3 dias, a amostra de *casting* apresentava um valor de  $2,3 \times 10^{-10}$  S/m, enquanto as nanofibras demoraram 9 dias para atingirem a mesma ordem de grandeza,  $3,26 \times 10^{-10}$  S/m.

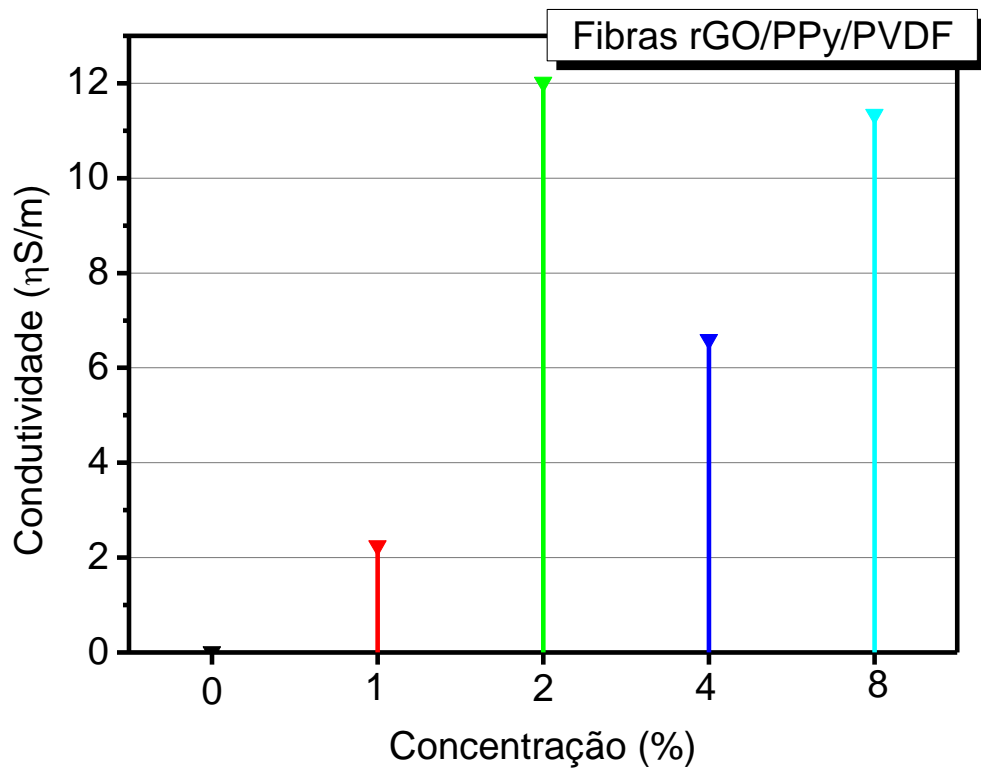
De modo geral, os materiais são considerados isolantes ao apresentarem condutividades menores que  $10^{-8}$  S.m<sup>-1</sup>, semicondutores para condutividades entre  $10^{-8}$  e  $10^{-3}$  S.m<sup>-1</sup> e condutores os que possuem condutividades acima de  $10^{-3}$  S.m<sup>-1</sup> [100]. Conforme podemos notar na Tabela 4, as amostras de *casting* apresentam no dia 1 valores de materiais semicondutores, tornando-se isolante ao longo dos dias. Já a condutividade da amostra de nanofibras, presente na Tabela 5, apresentam no dia 1 e no dia 3 valores de materiais semicondutores, tornando-se mais isolantes após isso.

Outro ponto que pode ser evidenciado através desse estudo, é que para o mesmo polímero, as medições elétricas podem apresentar resultados completamente diferentes com a mudança de técnica de deposição [101], evidenciando assim a influência da técnica de deposição na propriedade elétrica dos sistemas obtidos.

Na Figura 29, são apresentadas as curvas  $i \times V$  das amostras de PVDF puro e das nanofibras eletrofiadas a partir da solução de rGO/PPy/PVDF, considerando-se diferentes concentrações de rGO.



**Figura 29** - Medida  $i \times V$  das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações e medida  $i \times V$  das nanofibras eletrofiadas de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações ampliado.



**Figura 30** - Condutividade das nanofibras de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações.

**Tabela 6** - Condutividade das nanofibras de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações.

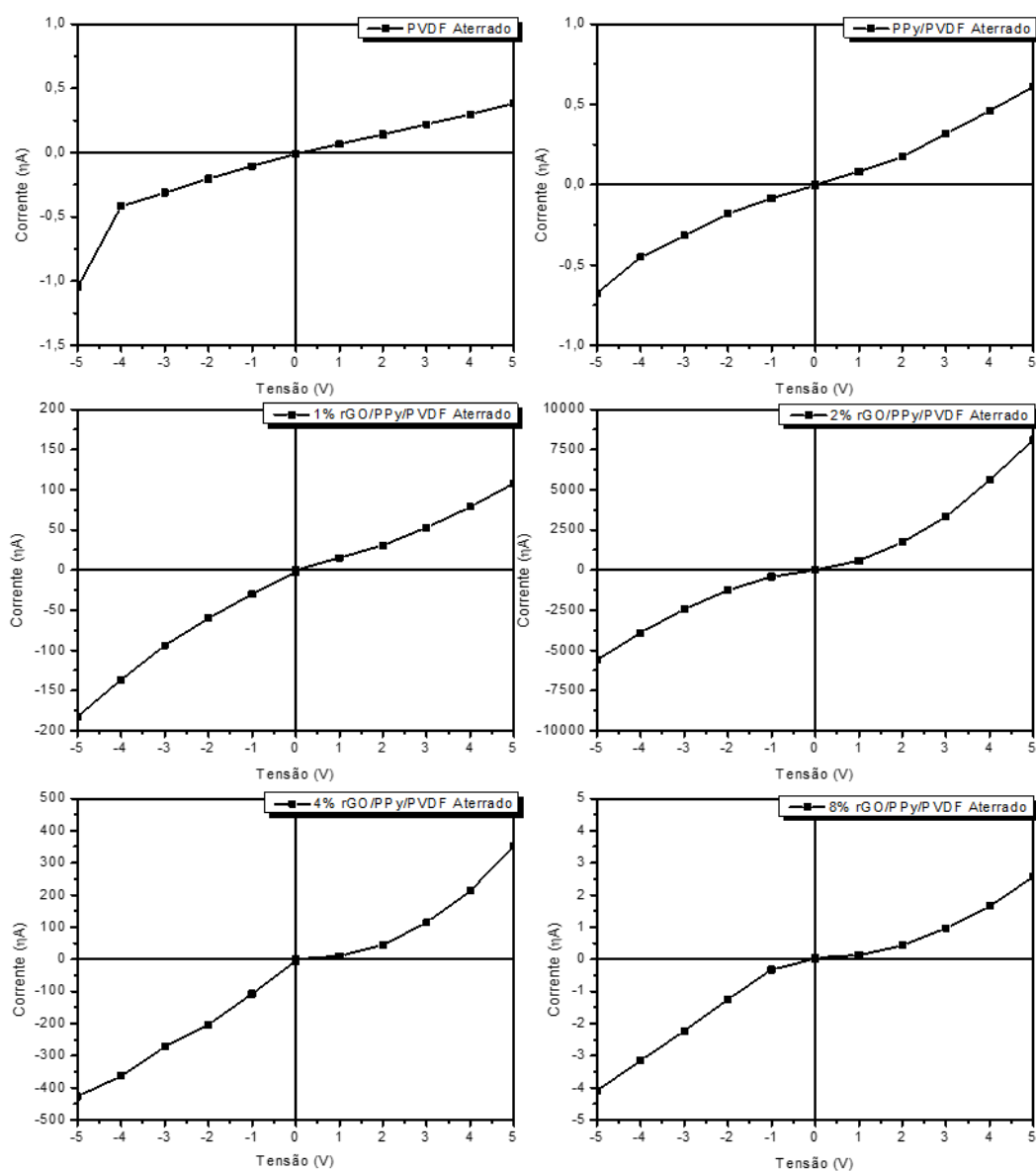
| Amostra | Condutividade (S/m) |
|---------|---------------------|
|---------|---------------------|

|        |                       |
|--------|-----------------------|
| PVDF   | $1,4 \times 10^{-10}$ |
| rGO 1% | $2,25 \times 10^{-8}$ |
| rGO 2% | $1,2 \times 10^{-7}$  |
| rGO 4% | $6,6 \times 10^{-8}$  |
| rGO 8% | $1,13 \times 10^{-7}$ |

Através da Tabela 6 com os valores de condutividade obtidos, observamos para a amostra com o PVDF puro, um valor de  $1,4 \times 10^{-10}$  S/m, que se estabelece na região dos materiais isolantes. Com a adição de rGO, acontece o aumento da condutividade das nanofibras, chegando em uma diferença de aproximadamente 3 ordens de grandezas para as concentrações de 2 e 4%. As amostras de rGO/PPy/PVDF em todas as concentrações estudadas, podem ser classificadas com materiais semicondutores.

Após realizar as medidas elétricas de corrente contínua com todas as amostras, foi possível observar elas em sua grande maioria não passam pela origem [0,0], o que pode sugerir que estejam carregadas, sendo justificado por um acúmulo de carga nas amostras.

Portanto, cada uma das amostras foi aterrada, e as medidas elétricas de corrente contínua foram realizadas novamente com cada uma delas, obtendo assim, novas curvas resultantes destas medidas, que podem ser vistas na Figura 31. Podemos ver que ao realizarmos as medidas elétricas após as amostras serem aterradas, temos a curva passando pela origem, não tendo a ocorrência de acúmulos de cargas presente nas amostras.

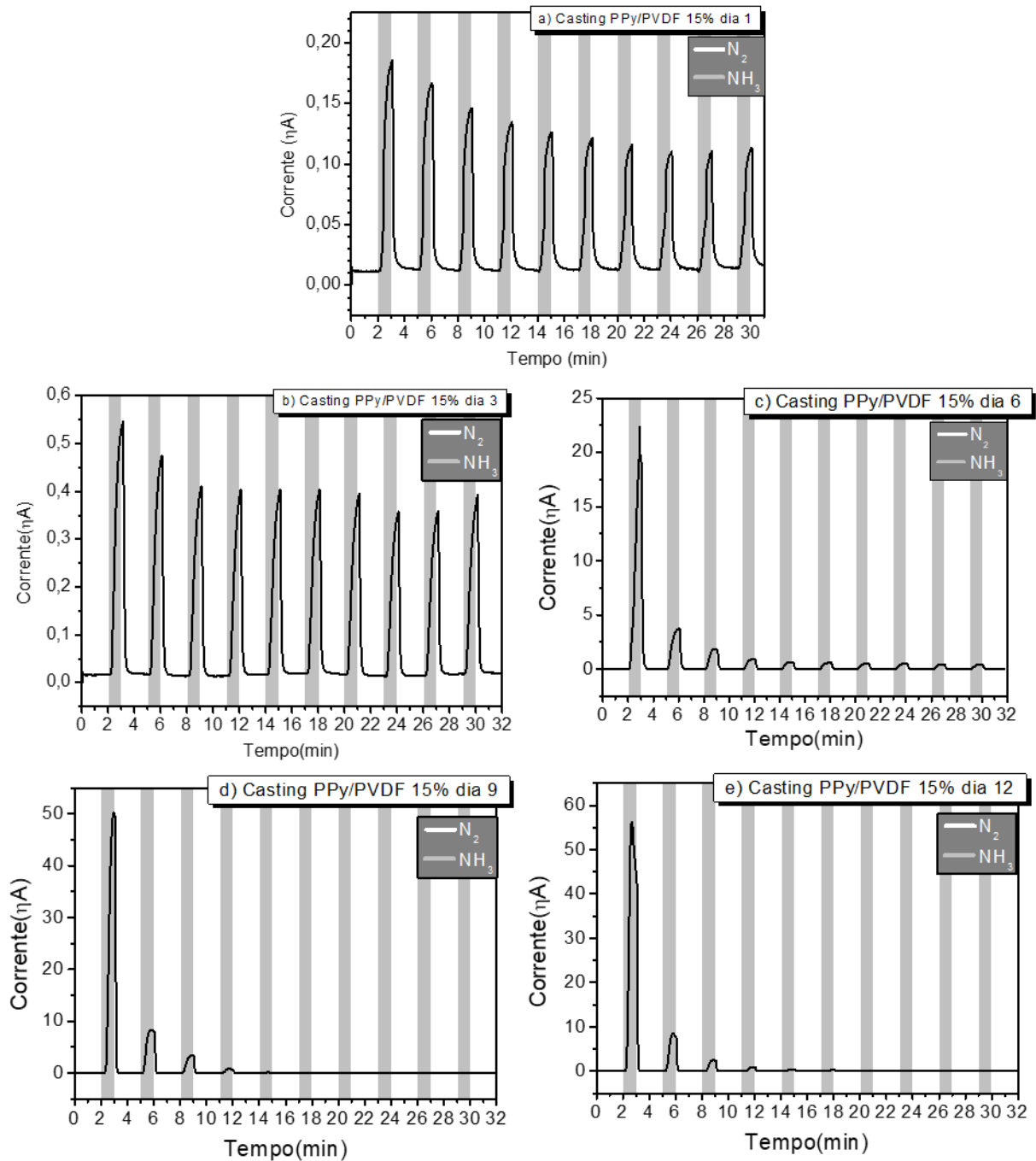


**Figura 31** - Medidas  $i \times V$  aterradas de PVDF puro, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF em suas diferentes concentrações.

### 3.5. Teste com gás

As medidas com o gás amônia foram realizadas com as amostras obtidas por *casting* e eletrofição de PPy/PVDF repetindo as medidas com o passar dos dias. Além disso, foram feitas as medidas de gás com as nanofibras de PVDF e rGO/PPy/PVDF em diferentes concentrações. Para analisar a atuação das nanofibras como sensores de gás, foi monitorada a corrente em relação ao tempo 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 5V. Os gases foram

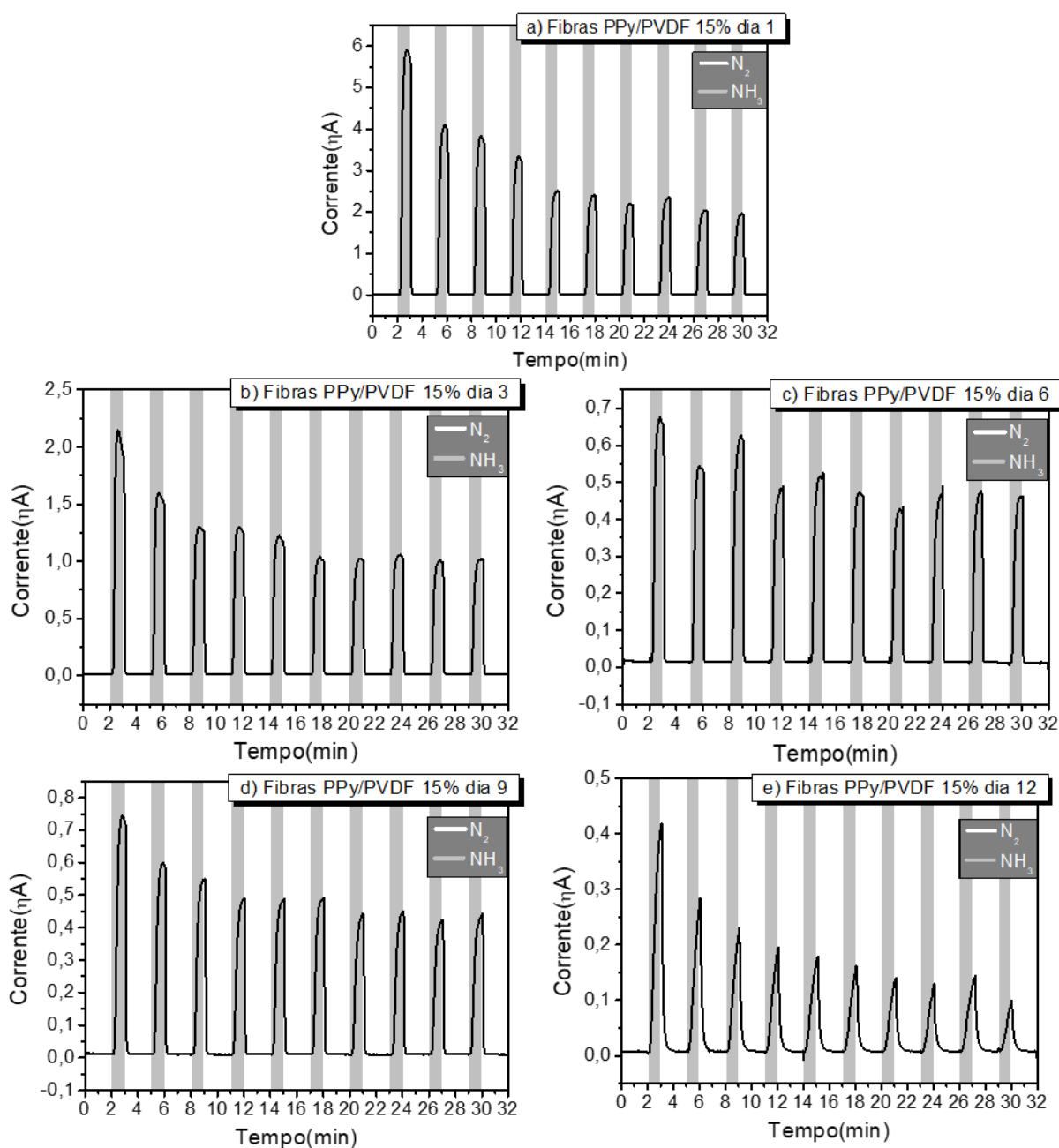
intercalados em intervalos de 2 minutos de  $N_2$  e 1 minuto de  $NH_3$ . Na Figura 32, temos os resultados obtidos referente a amostra de *casting*.



**Figura 32** - Medidas de gás amônia das amostras de *casting* de PPy/PVDF 15%, (a) Dia 1, (b) Dia 3, (c) Dia 6, (d) Dia 9, (e) Dia 12.

Analisando os resultados dos gráficos  $i \times t$ , é possível ver que os sensores feitos pela técnica de *casting*, apresentaram respostas em todos os dias em que foi realizado as medidas. No dia 1 e no dia 3 o sensor exibe uma boa repetibilidade de resposta aos ciclos repetidos de  $NH_3$ , porém, nas medidas a partir do dia 6, o sensor perde a sua capacidade de

reversibilidade. Ocorreu também a partir do dia 6, um aumento no valor da corrente do primeiro ciclo.



**Figura 33** - Medidas de gás amônia das nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15%, (a) Dia 1, (b) Dia 3, (c) Dia 6, (d) Dia 9, (e) Dia 12.

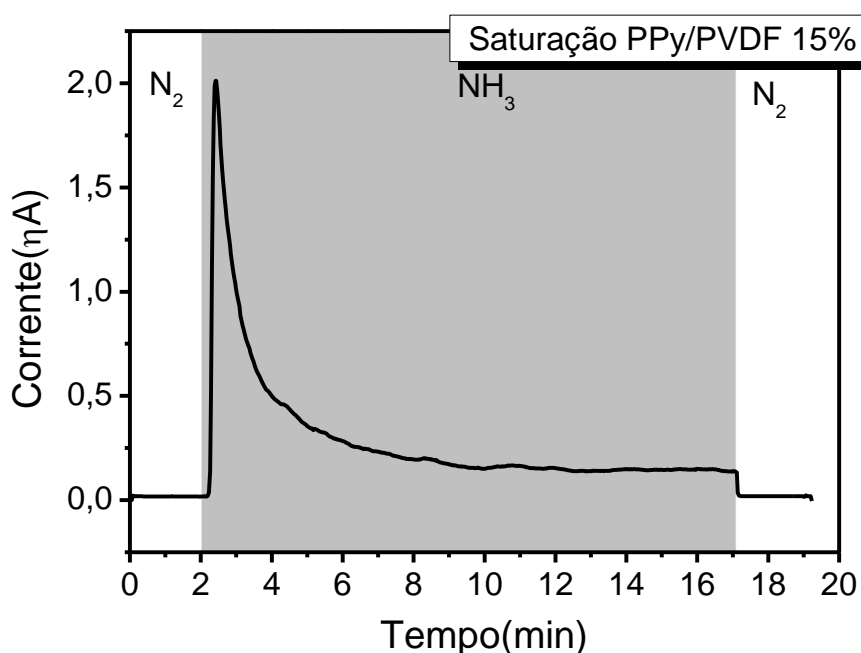
Através da análise dos gráficos  $i \times t$  na Figura 33, das amostras de nanofibras obtidas pela técnica de eletrofição, podemos ver que o sensor apresentou boas respostas ao gás amônia em todos os dias em que foi realizado a medida, tendo uma leve queda no valor da

corrente com o passar do tempo. Diferente das amostras feitas por *casting*, as nanofibras mantiveram a característica de reversibilidade para todos os dias de teste.

Como normalmente é sintetizado com  $\text{FeCl}_3$  e apresenta bipolarons em sua cadeia polimérica, o polipirrol dopado apresenta uma forte tendência de se oxidar com a amônia, por se tratar de um polímero semiconductor capaz de realizar na entrada do gás amônia uma adsorção e posteriormente na saída do gás uma dessorção [102]. Em estudos encontrados na literatura é observado que o  $\text{NH}_3$ , têm maior afinidade com as regiões terminais da cadeia e a presença de  $\text{NH}_3$  é observada a degradação do polímero nas regiões dos grupos laterais [103].

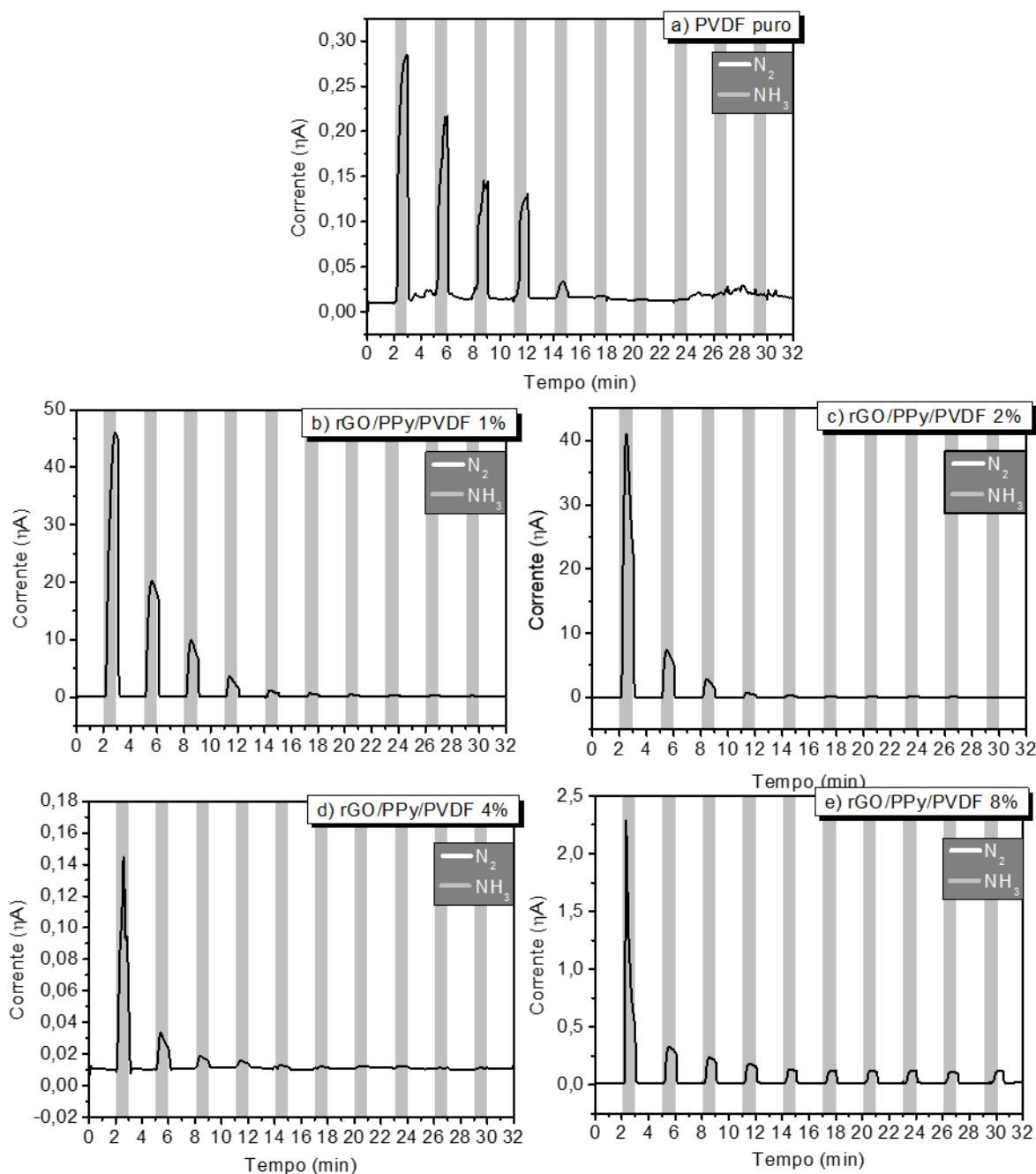
Mediante aos resultados obtidos, para as duas técnicas, foi preferível continuar somente com a eletrofição, pelo fato das nanofibras apresentaram inicialmente um valor de corrente maior, e por sofrer efeitos de degradação menos expressivos ao passar do tempo, mantendo a reversibilidade do sensor.

A Figura 34 ilustra os resultados do teste de saturação com as nanofibras de PPy/PVDF, onde a amostra foi exposta 2 minutos ao fluxo de nitrogênio e na sequência exposta ao gás amônia. O sensor atingiu o pico de corrente elétrica aproximadamente 1 minuto após iniciar a passagem do gás. Depois de atingir esse ponto máximo, os valores de corrente foram caindo de forma lenta, até posteriormente atingirem valores de corrente próximos aos valores iniciais, tendo um tempo de exposição ao gás  $\text{NH}_3$  de aproximadamente 15 minutos.



**Figura 34** - Teste de saturação das nanofibras eletrofiadas de PPy/PVDF 15%.

Na sequência, foi adicionado rGO em diferentes concentrações na solução de PPy/PVDF e levado para realização de teste com o gás amônia. Na Figura 35 (a), temos um teste de gás feito com o PVDF puro, onde nota-se uma resposta em baixa corrente, e na continuidade dos ciclos, se tornou somente ruídos.



**Figura 35** - Medidas de gás amônia das nanofibras: (a) PVDF puro, (b) rGO/PPy/PVDF 1%, (c) rGO/PPy/PVDF 2%, (d) rGO/PPy/PVDF 4%, (e) rGO/PPy/PVDF 8%.

Para as amostras com a presença do rGO, Figura 35 (b-e), tivemos um leve aumento na resposta inicial de corrente elétrica, quando comparado com amostra somente

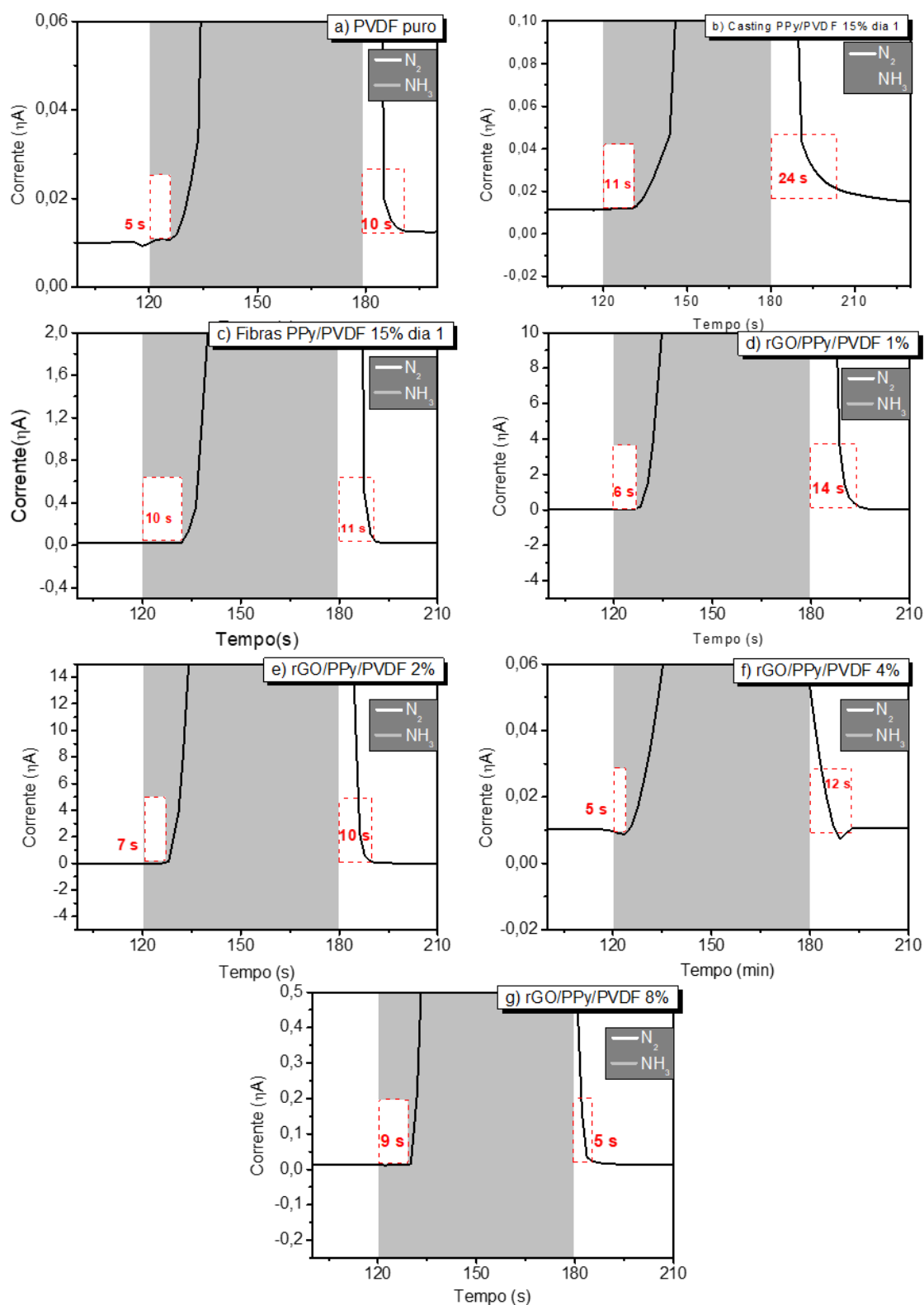
com PPy/PVDF, sendo o melhor resultado a amostra com apenas 1% de rGO. Entretanto, conforme foi aumentando a concentração de rGO na solução, houve uma diminuição no valor de corrente elétrica e aconteceu uma diminuição na reversibilidade do sensor.

Por fim, com cada uma das amostras, a de PVDF puro, *casting* de PPy/PVDF, nanofibras de PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF em todas as suas diferentes concentrações, foram analisadas, referente ao seu primeiro ciclo, o tempo de resposta de cada uma quando exposta e quando parava a passagem do gás amônia, ou seja, o tempo de adsorção e dessorção, presentes na Figura 36.

Onde podemos ver um tempo de adsorção e dessorção, respectivamente, de 5 e 10 segundos para a amostra de PVDF puro, de 11 e 24 segundos para a amostra de PPy/PVDF obtida com a técnica de *casting*, 10 e 11 segundos para as nanofibras de PPy/PVDF, 6 e 14 segundos para a amostra de rGO/PPy/PVDF 1%, 7 e 10 segundos para a amostra de rGO/PPy/PVDF 2%, 5 e 12 segundos para a amostra de rGO/PPy/PVDF 4% e 9 e 5 segundos para a amostra de rGO/PPy/PVDF 8%.

Através dessa análise, foi possível notar uma resposta mais rápida quando exposta ao gás amônia para as nanofibras de PVDF puro e rGO/PPy/PVDF na concentração de 4%, apresentando um tempo de 5 segundos para tal resposta. A amostra de rGO/PPY/PVDF na concentração de 8% apresentou o melhor tempo de resposta quando foi interrompida a passagem do gás amônia, com um tempo de 5 segundos para a sua dessorção.

Em geral, as amostras obtidas pela técnica de eletrofição apresentaram bons tempos de respostas, tanto para o processo de adsorção, quanto para o processo de dessorção. Mas o destaque negativa nessa análise realizado, foi a amostra de PPy/PVDF obtida pela técnica de *casting*, onde ela teve uma maior demora para responder quando foi exposta ao gás amônia, apresentando um tempo de 11 segundos, e um maior tempo para a sua reversibilidade, precisando de 24 segundos após cessar a passagem do gás.



**Figura 36** - Tempo de adsorção e dessorção do gás amônia para as amostras de a) PVDF puro, b) *casting* PPy/PVDF, c) nanofibras de PPy/PVDF, d) rGO/PPy/PVDF 1%, e) rGO/PPy/PVDF 2%, f) rGO/PPy/PVDF 4% e g) rGO/PPy/PVDF 8%.

## CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO

Para a obtenção de nanofibras, a técnica de eletrofiação se mostrou eficiente, podendo por meio dos resultados obtidos comprovar que é possível eletrofiar nanofibras de PVDF, PPy/PVDF e rGO/PPy/PVDF. Foi possível observar a diminuição do diâmetro médio das fibras a partir da adição de PPy e rGO, destacando a amostra de 8% de rGO em PPy/PVDF, obtendo um diâmetro médio de 150 nm. É visível a presença de *clusters* conforme ocorre a adição de PPy e rGO, o que não era visto na amostra de PVDF puro.

As análises elétricas de corrente contínua (DC) permitiram a constatação de uma redução gradual na condutividade das amostras de *casting* e nanofibras de PPy/PVDF ao longo do tempo, sendo essa diminuição mais acentuada nas amostras produzidas por *casting*. Em contraste, a adição de rGO resultou em um incremento na condutividade, atingindo seu valor máximo na amostra com 2% de rGO, totalizando  $1,2 \times 10^{-7}$  S/m.

As avaliações frente ao gás amônia revelaram que todas as amostras apresentaram respostas quando expostas a esse gás. Ao comparar as técnicas de eletrofiação e *casting*, utilizando uma proporção de 15% de PPy em PVDF, as amostras de eletrofiação demonstraram uma melhor resposta e maior capacidade de reversibilidade após 10 ciclos, em contraste com as amostras produzidas por *casting*, que com o tempo, perderam a capacidade de reversibilidade.

Com a incorporação do rGO, as amostras apresentaram respostas de corrente elétrica mais intensas diante da exposição ao gás amônia, porém perderam a reversibilidade. Destaque especial foi observado na amostra contendo 1% de rGO, que apresentou a maior resposta de corrente elétrica e respostas crescentes com a repetição dos ciclos.

Esses resultados reforçam a viabilidade da técnica de eletrofiação para produção de nanofibras condutoras, com potencial aplicação na detecção de gases, ao mesmo tempo em que evidenciam a influência do rGO e PPy nas propriedades elétricas e sensoriais desses materiais. Essas descobertas contribuem para o avanço no campo da nanotecnologia, particularmente na busca por soluções inovadoras para sensores de gás.

## **PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS**

Trabalhos futuros serão desenvolvidos no intuito de aumentar a confiabilidade e reprodutibilidade dos sensores. Realizando testes com diferentes concentrações de gás amônia. Buscar uma melhor solubilidade para o polipirrol e o óxido de grafeno reduzido. Com o sucesso na evolução do desempenho dos sensores aqui desenvolvidos, iremos procurar outros grupos de pesquisa para o desenvolvimento de um protótipo completo buscando sua aplicação comercial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SANTOS, Alessandra Mendes dos. Fabricação e caracterização de materiais nanoestruturados para aplicação como sensores de gás utilizando a técnica de MEIS. 2022.
- [2] MASCARENHAS, Bruno Cano. Óxido de grafeno reduzido funcionalizado com nanopartículas de Au e Ag como materiais nanoestruturados com potencial aplicação em catálise e sensores. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [3] LAZAR, Dolores Ribeiro Ricci et al. Síntese de nanoestruturas à base de grafeno para aplicação em supercapacitores. 2022.
- [4] FERREIRA, Hadma Sousa; RANGEL, Maria do Carmo. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. *Química nova*, v. 32, p. 1860-1870, 2009.
- [5] LIU, Qin et al. Recent advances in energy materials by electrospinning. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 1825-1858, 2018.
- [6] AGARWAL, Seema; GREINER, Andreas; WENDORFF, Joachim H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 6, p. 963-991, 2013.
- [7] ARAUJO, T. Medeiros et al. Electrospinning of a blend of a liquid crystalline polymer with poly (ethylene oxide): Vectran nanofiber mats and their mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 1, n. 2, p. 351-358, 2013.
- [8] HUANG, Zheng-Ming et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites science and technology*, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.

- [9] CHRONAKIS, Ioannis S.; GRAPENSON, Sven; JAKOB, Alexandra. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: electrical and morphological properties. *Polymer*, v. 47, n. 5, p. 1597-1603, 2006.
- [10] SUNDBLAD, Britt-Marie et al. Acute respiratory effects of exposure to ammonia on healthy persons. *Scandinavian journal of work, environment & health*, p. 313-321, 2004.
- [11] MIAH, Mohammad Raza et al. Polypyrrole-based sensors for volatile organic compounds (VOCs) sensing and capturing: A comprehensive review. *Sensors and Actuators A: Physical*, p. 113933, 2022.
- [12] ZHANG, Huihui et al. Hybridized graphene for supercapacitors: Beyond the limitation of pure graphene. *Small*, v. 17, n. 12, p. 2007311, 2021.
- [13] OLIVEIRA, Hellen Cristina Novais de. Eletrocatalisadores nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono para evolução de oxigênio. 2023.
- [14] CANEVAROLO JR, Sebastião V. *Ciência dos polímeros*. Artiliber editora, São Paulo, v. 24, 2002.
- [15] HAGE JR, Elias. Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros. *Polímeros*, v. 8, p. 6-9, 1998.
- [16] PAOLI, M. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 2 versão online. São Paulo: ed. Chemkeys, 2008.
- [17] ODIAN, George. **Principles of polymerization**. John Wiley & Sons. Fourth Edition 2004.
- [18] FERREIRA, Larissa; MONARO, Daniel Luis Garrido; DE OLIVEIRA PLENS, Ana Carolina. A importância da economia circular para produtos feitos à base de polímero: uma análise de conteúdo. *Brazilian Journal of Business*, v. 3, n. 1, p. 33-48, 2021.

- [19] LIN, Yi-Feng et al. Reusable fluorocarbon-modified electrospun PDMS/PVDF nanofibrous membranes with excellent CO<sub>2</sub> absorption performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 888-895, 2016.
- [20] SAÏDI, Sami et al. Effect of drying temperature on structural and electrical properties of PANI: PVDF composite thin films and their application as buffer layer for organic solar cells. *Materials science in semiconductor processing*, v. 19, p. 130-135, 2014.
- [21] ABREU, Fabrício Gardingo. Análise de polifluoreto de vinilideno (PVDF) sob carregamento cíclico. Rio de Janeiro-RJ, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais-UFRJ, 2012.
- [22] VIEIRA, Gabriella Melo de Deus. Avaliação do potencial de adsorção de atrazina em solo pela inserção de fibras de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno). 2021.
- [23] XIA, Weimin; ZHANG, Zhicheng. PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials. *Iet Nanodielectrics*, v. 1, n. 1, p. 17-31, 2018.
- [24] CAI, Xiaomei et al. A critical analysis of the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC advances*, v. 7, n. 25, p. 15382-15389, 2017.
- [25] COSTA, Ligia Maria Manzine. Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de Poli (fluoreto de vinilideno). 2009.
- [26] SILVA, Pedro Leonardo. Desenvolvimento de nanofibras eletrofiadas a base de PVDF e compostos fotoativos para aplicação em dispositivos optoeletrônicos. 2023.
- [27] PERSANO, Luana et al. High performance piezoelectric devices based on aligned arrays of nanofibers of poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). *Nature communications*, v. 4, n. 1, p. 1633, 2013.
- [28] LU, Lijun et al. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy*, v. 78, p. 105251, 2020.

- [29] WANG, Gong et al. Flexible pressure sensor based on PVDF nanofiber. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 280, p. 319-325, 2018.
- [30] BLECHTA, Václav et al. NO<sub>2</sub> sensor with a graphite nanopowder working electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 226, p. 299-304, 2016.
- [31] CHEN, Weigang et al. Flexible room temperature ammonia gas sensor based on in situ polymerized PANI/PVDF porous composite film. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 31, p. 11870-11877, 2020.
- [32] SHIRAKAWA, Hideki et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 16, p. 578-580, 1977.
- [33] HEEGER, Alan J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of physical chemistry B*, v. 105, n. 36, p. 8475-8491, 2001.
- [34] ALVES, Maria dos Prazeres Arruda da Silva. Síntese e caracterização de Blendas de PVC/Politiofeno. 2015.
- [35] ZOPPI, Rita Aparecida; DE PAOLI, Marco-A. APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS DE POLÍMEROS INTRINSECAMENTE CONDUTORES: PERSPECTIVAS ATUAIS. *Química nova*, v. 16, p. 6, 1993.
- [36] FAEZ, Roselena et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. *Polímeros*, v. 10, p. 130-137, 2000.
- [37] CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, v. 589, p. 249, 2002.
- [38] FIELDING, Lee A. et al. Space science applications for conducting polymer particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites. *Chemical Communications*, v. 51, n. 95, p. 16886-16899, 2015.

- [39] FAN, Qi et al. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-MXene composite films functionalized with polypyrrole and ionic liquid-based microemulsion particles for supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 428, p. 131107, 2022.
- [40] LUO, Yani et al. Application of polyaniline for Li-ion batteries, lithium–sulfur batteries, and supercapacitors. *ChemSusChem*, v. 12, n. 8, p. 1591-1611, 2019.
- [41] ARYAL, Um Kanta et al. Highly efficient polyacetylene–based polyelectrolytes as cathode interfacial layers for organic solar cell applications. *Organic Electronics*, v. 53, p. 265-272, 2018.
- [42] BULLA, Soumya S. et al. Synthesis and characterization of polythiophene/zinc oxide nanocomposites for chemiresistor organic vapor-sensing application. *Journal of Polymer Research*, v. 28, n. 7, p. 251, 2021.
- [43] DING, Lin et al. Efficacy and safety of early prone positioning combined with HFNC or NIV in moderate to severe ARDS: a multi-center prospective cohort study. *Critical care*, v. 24, p. 1-8, 2020.
- [44] OH, Eung Ju; JANG, Kwan Sik; MACDIARMID, Alan G. High molecular weight soluble polypyrrole. *Synthetic Metals*, v. 125, n. 3, p. 267-272, 2001.
- [45] LIMA, Pedro Henrique Correia et al. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas: Uma Revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 13, n. 1, 2018.
- [46] FANG, Q. et al. Micro-gas-sensor with conducting polymers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 84, n. 1, p. 66-71, 2002.
- [47] DE ALMEIDA, Yslaine Andrade; DE FATIMA GIMENEZ, Iara. Avanços Recentes em Hidrogéis Condutores à Base de Polipirrol: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 14, n. 4, 2022.

- [48] RASMUSSEN, Seth C. Early history of conductive organic polymers. In: *Conductive Polymers*. CRC Press, 2018. p. 1-22.
- [49] QUEIROZ, Jefferson Coelho. *Preparação e caracterização de polipirrol: aplicação em músculos artificiais e agente antimicrobiano*. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2016.
- [50] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, and P. R. Teasdale, *Conductive electroactive polymers - Intelligent materials systems*, vol. 2a. ed. 2002.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] SANTIM, Ricardo Hidalgo. *Síntese e Caracterização de Polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão*. 2011.
- [55] MERLINI, Claudia et al. *Desenvolvimento de membranas eletrofiadas de poli (fluoreto de vinilideno) com polipirrol para aplicação em sensores de compressão*. 2014.
- [56] ZARBIN, Aldo JG; OLIVEIRA, Marcela M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?. *Química Nova*, v. 36, p. 1533-1539, 2013.

- [57] ALBUQUERQUE, Ângelo Gabriel Melo dos Reis de. Síntese de óxido de grafeno reduzido para incorporação em matriz epóxi. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [58] NOVOSELOV, K. S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland. *Reviews of modern physics*, v. 83, n. 3, p. 837, 2011.
- [59] JEZINI, Valeska Santana et al. Síntese e caracterização de óxido de ferro e do compósito óxido de ferro/óxido de grafeno reduzido para aplicação em supercapacitores. 2015.
- [60] BORGES, Pedro Henrique de Souza. Preparação e caracterização do nanocompósito baseado em óxido de grafeno reduzido/hexacianoferrato de óxido de rutênio e aplicação como sensor eletroquímico. 2020. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2020.
- [61] LERF, Anton et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 23, p. 4477-4482, 1998.
- [62] PUMERA, Martin. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 39, n. 11, p. 4146-4157, 2010.
- [63] WONG, Colin Hong An et al. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 111, n. 38, p. 13774-13779, 2014.
- [64] Maraschin, Thuany Garcia. Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. 2016
- [65] POTTS, Jeffrey R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.

- [66] LY, Tan Nhiem; PARK, Sangkwon. Highly sensitive ammonia sensor for diagnostic purpose using reduced graphene oxide and conductive polymer. *Scientific reports*, v. 8, n. 1, p. 18030, 2018.
- [67] CATALANI, Luiz H.; COLLINS, George; JAFFE, Michael. Evidence for molecular orientation and residual charge in the electrospinning of poly (butylene terephthalate) nanofibers. *Macromolecules*, v. 40, n. 5, p. 1693-1697, 2007.
- [68] HUANG, Chaobo et al. Electrospun polymer nanofibres with small diameters. *Nanotechnology*, v. 17, n. 6, p. 1558, 2006.
- [69] TUCKER, Nick et al. The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995. *Journal of engineered fibers and fabrics*, v. 7, n. 2\_suppl, p. 155892501200702S10, 2012.
- [70] YARIN, Alexander L.; KOOMBHONGSE, Sureeporn; RENEKER, Darrell Hyson. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of applied physics*, v. 90, n. 9, p. 4836-4846, 2001.
- [71] GUERRINI, Lilia M. et al. Eletrofição do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros*, v. 16, p. 286-293, 2006.
- [72] BITTENCOURT, Jéssyka Carolina. Fabricação e caracterização de nanofibras condutoras de Poli (álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia. 2017.
- [73] DE VRIEZE, Sander et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of materials science*, v. 44, p. 1357-1362, 2009.
- [74] SUPAPHOL, Pitt; CHUANGCHOTE, Surawut. On the electrospinning of poly (vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 108, n. 2, p. 969-978, 2008.

- [75] COSTA, Rodrigo GF et al. Electrospinning of polymers in solution: part I: theoretical foundation. *Polímeros*, v. 22, p. 170-177, 2012.
- [76] 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.
- [77] TANG, Cheng Chun et al. Synthesis, structural and gas sensing properties of nano-branched coaxial polyaniline fibers by electrospinning. *Advanced Materials Research*, v. 562, p. 308-311, 2012.
- [78] WENDLING, Marcelo. *Sensores*. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, v. 2010, p. 20, 2010.
- [79] SOUZA, Amaury de Melo. *Simulações de sensores de gás nanoscópicos baseados em nanotubos de carbono: estrutura eletrônica e transporte de elétrons*. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [80] VARJAO, Jonatha Oliveira Reis; DA SILVA ALMEIDA, Tiago. *Sensores eletroquímicos na detecção do gás amônia*. Universidade Federal do Tocantins. 2018
- [81] FINK, Johannes Karl. *Polymeric sensors and actuators*. John Wiley & Sons, 2012.
- [82] SILVA, André Antunes da. *Desenvolvimento de nanofibras de PVDF/PPy obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores de gases*. 2020.
- [83] ROSTAMI, Ali; TAYLOR, Mark S. *Polymers for anion recognition and sensing*. *Macromolecular rapid communications*, v. 33, n. 1, p. 21-34, 2012.
- [84] 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.
- [85] PATERNO, Leonardo Giordano; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli. *Novos materiais poliméricos para sensores de gases*. vol. 29, pp. 1-5, 1998.

- [86] INGANÄS, O. et al. Proton modification of conducting polypyrrole. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 45, n. 4, p. 427-432, 1984.
- [87] RONCASELLI, Lucas Kaique Martins. *Fabricação e caracterização elétrica de filmes nanoestruturados de derivados do politiofeno*. 2016.
- [88] GOIS, Bruno Henrique de Santana. *Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli (álcool vinílico) com poli (3, 4-etilenodioxítiofeno): poli (estireno sulfonado)(PVA/PEDO: PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofição para aplicação em sensores*. 2020.
- [89] MERLINI, Claudia et al. Polypyrrole nanoparticles coated amorphous short silica fibers: Synthesis and characterization. *Polymer Testing*, v. 31, n. 8, p. 971-977, 2012.
- [90] GREGORIO JR, Rinaldo; BORGES, Daniel Sousa. Effect of crystallization rate on the formation of the polymorphs of solution cast poly (vinylidene fluoride). *Polymer*, v. 49, n. 18, p. 4009-4016, 2008.
- [91] SABIRA, K. et al. Impressive nonlinear optical response exhibited by Poly (vinylidene fluoride)(PVDF)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposite films. *Optics & Laser Technology*, v. 97, p. 77-83, 2017.
- [92] AN, Ningli et al. Preparation and properties of  $\beta$ -phase graphene oxide/PVDF composite films. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n. 10, 2015.
- [93] ABDELHAMID, Ehab H. et al. Multiferroic PVDF-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid films with reduced graphene oxide and ZnO nanofillers. *RSC advances*, v. 6, n. 24, p. 20089-20094, 2016.
- [94] COZZA, Erika Simona et al. On the electrospinning of PVDF: Influence of the experimental conditions on the nanofiber properties. *Polymer International*, v. 62, n. 1, p. 41-48, 2013.

- [95] MERLINI, Claudia et al. Electrically conductive polyaniline-coated electrospun poly (vinylidene fluoride) mats. *Frontiers in Materials*, v. 2, p. 14, 2015.
- [96] WANG, Meice et al. Preparation of PVDF/PVP core-shell nanofibers mats via homogeneous electrospinning. *Polymer*, v. 55, n. 9, p. 2188-2196, 2014.
- [97] NADEO, Enrico Ceroblo. Estudo da propriedade piezoelétrica em membranas eletrofiadas de PVDF. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [98] SCHIEFFERDECKER, Vinicius de M. et al. Comparative study of the structure and properties of poly (vinylidene fluoride)/montmorillonite-polypyrrole nanocomposites prepared by electrospinning and solution casting. *Frontiers in Materials*, v. 6, p. 193, 2019.
- [99] SALIMI, Ali; YOUSEFI, Ali Akbar. Analysis method: FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films. *Polymer Testing*, v. 22, n. 6, p. 699-704, 2003.
- [100] 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.
- [101] SILVA, Edilene Assunção da. Efeito da adição de moléculas anfífilicas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores. 2014.
- [102] YEOLE, Bharati et al. Electrical and gas sensing behaviour of polypyrrole/silver sulphide nanocomposites. *American Journal of Sensor Technology*, v. 4, n. 1, p. 10-20, 2017.
- [103] BARBOZA, Bruno Hori. Estudo teórico da reatividade de compostos orgânicos: sensores poliméricos e fotopolimerização de quinolinas. 2023.