



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

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

**NANOFIBRAS DE POLÍMEROS CONDUTORES/ARGILA MONTMORILONITA:
um material promissor na área de sensores de gases e umidade**

Recife
2022

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

**NANOFIBRAS DE POLÍMEROS CONDUTORES/ARGILA MONTMORILONITA:
um material promissor na área de sensores de gases e umidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

- S586n Silva, Dáfenes Beatriz Rodrigues dos Santos.
Nanofibras de polímeros condutores/argila montmorilonita: um material promissor na área de sensores de gases e umidade / Dáfenes Beatriz Rodrigues dos Santos Silva. – 2022.
138 f.: il., figs., tabs.
- Orientador: Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.
1. Engenharia mecânica. 2. Nanocompósito. 3. Eletrofiação. 4. Argila montmorilonita. 5. Polímeros condutores. 6. Grafeno. 7. Sensor de gás. 8. Sensor de umidade. I. Alves, Kleber Gonçalves Bezerra (Orientador). II. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2023-08

DÁFENES BEATRIZ RODRIGUES DOS SANTOS SILVA

**NANOFIBRAS DE POLÍMEROS CONDUTORES/ARGILA MONTMORILONITA:
um material promissor na área de sensores de gases e umidade**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 20/12/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Oscar Olímpio de Araújo Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra Maria Danielly Lima de Oliveira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

No presente trabalho foram discutidas a síntese e a caracterização de nanofibras de polianilina/argila montmorilonita organofílica (PAni/MMTO). Em adição, com a finalidade de melhorar a compatibilidade da argila com o polímero, o processo de organofilização da argila foi utilizado. Para isso, a argila montmorilonita foi utilizada, visto que suas propriedades são compatíveis para realização desse processo. A síntese do nanocompósito (PAni/MMTO) foi realizada através da polimerização *in situ* do monômero anilina na presença de argila montmorilonita organofílica. Para melhorar sua processibilidade, o nanocompósito foi disperso em uma solução aquosa de álcool polivinílico (PVA), e através da técnica de eletrofiação foi possível a obtenção de nanofibras. O comportamento dessas membranas foi, posteriormente, avaliado no sensoriamento de compostos orgânicos voláteis. Esse estudo preliminar, mostrou que a impedância diminui quando as fibras foram expostas ao metanol, havendo, então, o aumento na condutividade. Além disso, com o objetivo de avaliar as fibras como sensor de umidade foram discutidas a síntese e a caracterização de nanofibras de poliestireno/polímeros condutores/argila montmorilonita organofílica. Em adição, foi possível, também, a formação de fibras de poliestireno/grafeno. O comportamento das fibras de poliestireno/polipirrol/argila (PS/PPi-MMTO) foram avaliadas em um estudo preliminar no sensoriamento de umidade, mostrando que a adição de MMTO, melhora consideravelmente as propriedades sensoriais das fibras, sendo a sensibilidade aumentada de 105% para 497% com adição da argila. A caracterização destes materiais foi realizada através do uso das técnicas de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia na região ultravioleta visível (UV-vis), medidas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi possível observar, através do DRX e do FTIR que o processo de organofilização da argila ocorreu com êxito. O resultado do FTIR confirmou a síntese dos nanocompósitos PAni/MMTO, PS/PPi, PS/PPi-MMTO e PS/grafeno e através de imagens de MEV foi possível visualizar que as nanofibras obtidas possuem morfologia uniforme e ausentes de defeitos superficiais.

Palavras-chave: nanocompósito; eletrofiação; argila montmorilonita; polímeros condutores; grafeno; sensor de gás; sensor de umidade.

ABSTRACT

In the present work, the synthesis and characterization of polyaniline nanofibers / organophilic montmorillonite clay (PAni / MMTO) were discussed. In addition, in order to improve the compatibility of the clay with the polymer, the organophilization process of the clay was used. For this, Montmorillonite clay was used, since its properties are compatible for carrying out this process. The synthesis of the nanocomposite (PAni / MMTO) was carried out through in situ polymerization of the aniline monomer in the presence of organophilic montmorillonite clay. To improve its processability, the nanocomposite was dispersed in an aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA), and through the electrospinning technique it was possible to obtain nanofibers. The behavior of these membranes was later evaluated in the sensing of volatile organic compounds. This preliminary study showed that the impedance decreases when the fibers are exposed to methanol, with an increase in conductivity. In addition, it was also possible to form polystyrene/graphene fibers. The behavior of polystyrene/polypyrrole/clay (PS/PPi-MMTO) fibers was evaluated in a preliminary study on moisture sensing, showing that the addition of MMTO considerably improves the sensory properties of the fibers, with sensitivity increased by 105% to 497% with addition of clay. The characterization of these materials was carried out using X-ray diffraction techniques (XRD), absorption spectroscopy in the infra-red region (FTIR), spectroscopy in the visible ultraviolet region (UV-vis), contact angle measurements and microscopy scanning electronics (SEM). It was possible to observe, through the XDR and FTIR, that the organophilization process of the clay occurred successfully, in addition, it was possible to identify that the organic cations are found in the lateral bilayer arrangement. The FTIR result confirmed the synthesis of PAni/MMTO, PS/PPi, PS/PPi-MMTO and PS/graphene nanocomposites and through SEM images it was possible to visualize that the obtained nanofibers have uniform morphology and absence of surface defects.

Keywords: nanocomposite; electrospinning; montmorillonite clay; conductive polymers; graphene; gas sensor; humidity sensor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Comparação da condutividade de polímeros condutores com outros materiais	18
Figura 2- Esquema das estruturas de banda de (a) isolantes, (b) condutores (metais) e (c) semicondutores.....	19
Figura 3- Estrutura geral da polianilina.....	20
Figura 4- Esquema da reação de protonação da PAni base esmeraldina (PAni-EB) (forma isolante) para PAni sal esmeraldina (PAni-ES) (forma condutora).....	23
Figura 5- Processo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina	25
Figura 6- Processo de dopagem do polipirrol: estado neutro (a); formação de pólaron (b); formação de bipólaron (c)	27
Figura 7- Estrutura da montmorilonita	30
Figura 8- Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso. .	32
Figura 9- Orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas	33
Figura 10- Tipos de nanocompósitos	34
Figura 11- Formação de materiais com outras dimensionalidades a partir da monocamada de grafeno	39
Figura 12- Eletrofiação na (a) configuração horizontal e (b) configuração vertical	41
Figura 13- Imagens de MEV de nanofibras de álcool polivinílico/polipirrol-montmorilonita, mostrando algumas beads	42
Figura 14- Soluções de argila e sal de amônio sob agitação e aquecimento	49
Figura 15- Síntese do nanocompósito PAni/MMTO, solução contendo (a) MMTO, SDS e HCl, (b) adição de anilina (c) adição de HCl.....	50
Figura 16- Equipamento para técnica de eletrofiação	51
Figura 17- Lamínulas de vidro fixadas no papel alumínio.....	52
Figura 18- DRX das argilas MMTK10 e MMTO	55
Figura 19- Modificação da MMTK10 para MMTO.....	56
Figura 20- Espectro de FTIR das argilas MMTK10 e MMTO	57
Figura 21- Imagens obtidas por MEV da argila MMTK10 com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000vezes, (c) 40000 vezes.....	58
Figura 22- Imagens obtidas por MEV da argila MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)40000 vezes	59
Figura 23- Espectro de FTIR da PAni	60
Figura 24- Espectro de UV-vis da PAni.....	61

Figura 25- Espectro de FTIR da (a) MMTK10, (b) MMTO (c) PANi e (d) PANi/MMTO62	
Figura 26- Espectro de UV-vis do PANi/MMTO	63
Figura 27- Imagens obtidas por MEV do nanocompósito PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)40000 vezes	65
Figura 28- Imagens obtidas por MEV das fibras de PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 30000 vezes, (c)100000vezes	66
Figura 29- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras.....	67
Figura 30- Gráfico de Nyquist para a exposição de nanofibras Pani/MMTO ao vapor de metanol.....	68
Figura 31- Síntese da solução de PS.....	72
Figura 32- Membrana de PS depositada no papel alumínio	73
Figura 33- Ilustração do tratamento térmico das fibras	74
Figura 34- Esquema da polimerização in situ do pirrol na presença da membrana de PS75	
Figura 35- Fibras de PS/PPi após o processo de polimerização.....	75
Figura 36- Fibras de PS/PPi após processo de lavagem e secagem.	76
Figura 37- Fibras de PS/PANi após processo de lavagem e secagem.....	77
Figura 38- Fibras de PS/PPi-MMTO após o processo de polimerização	78
Figura 39- Fibras de PS/PPi-MMTO após o processo de lavagem e secagem	78
Figura 40- Fibras de PS/PANi-MMTO após o processo de polimerização	79
Figura 41- Fibras de PS/PANi-MMTO após o processo de lavagem e secagem.....	80
Figura 42- Soluções de sal saturado com os valores de umidade relativa.....	81
Figura 43- Erlenmeyer com tampa adaptada para aplicação do sensor de umidade	82
Figura 44- Espectro de absorção no UV-Vis das fibras de, (a) PS, (b) PS/PPi e (c) PS/PPi-MMTO	84
Figura 45- Espectro de absorção no infravermelho das membranas	86
Figura 46- Medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b).	87
Figura 47- Medidas de ângulo de contato das fibras de PS/PPi (a) e PS/PPi/MMTO (b)88	
Figura 48- Medidas de ângulo de contato das fibras de PS/PANi (a) e PS/PANi/MMTO (b)89	
Figura 49- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)50000vezes	90
Figura 50- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS após tratamento de plasma com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)50000vezes	91

Figura 51- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/PPi com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)50000vezes.....	92
Figura 52- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/PPi-MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c)50000vezes.....	93
Figura 53- Curva I-V das fibras de (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO	94
Figura 54- Resistência elétrica da membrana de (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO	95
Figura 55- Curva de sensibilidade x umidade relativa (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO	96
Figura 56- Reversibilidade das membranas quando exposta a ambientes de 97% e 11% de umidade relativa (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO	97
Figura 57- Fibras de PS/grafenos depositadas no papel alumínio.....	102
Figura 58- Espectro de absorção no infravermelho das membranas de (a) PS e (b) PS/grafeno	103
Figura 59- Imagens obtidas por MEV do grafeno com aumento de, (a) 1000 vezes, (b) 5000 vezes.....	105
Figura 60- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/grafeno com aumento de, (a) 1000 vezes, (b) 20000 vezes e (c) 50000 vezes	106
Figura 61- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de PS/grafeno.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais estados de oxidação e estruturas da polianilina.....	21
Tabela 2- Classificação dos silicatos	29
Tabela 3- Resultados de sensores de metanol baseados em compósitos de PAni reportados na literatura	69
Tabela 4- comparação de sensores de umidade baseados em polímeros condutores	98

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO GERAL.....	15
1.1.1	Objetivos Específicos.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	17
2.1.1	Polianilina.....	20
2.1.1.1	Síntese da PAni	21
2.1.1.2	Dopagem da PAni	22
2.1.2	Polipirrol	26
2.1.2.1	Síntese do PPI.....	26
2.1.2.2	Dopagem do PPI.....	27
2.2	ARGILAS.....	27
2.2.1	Argila montmorilonita	29
2.3	NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA.....	33
2.4	POLÍMEROS CONDUTORES E SENSORES	37
2.5	GRAFENO	39
2.6	PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO	40
2.6.1	Parâmetros da solução	43
2.6.1.1	Viscosidade	43
2.6.1.2	Solvente.....	43
2.6.1.3	Tensão superficial.....	44
2.6.1.4	Condutividade	44
2.6.2	Parâmetros do processo	44
2.6.2.1	Voltagem	44
2.6.2.2	Fluxo da solução.....	45
2.6.2.3	Coletor	45
2.6.2.4	Distância do capilar ao coletor	46
2.6.2.5	Diâmetro do capilar	46
2.6.3	Parâmetros ambientais	46
2.6.3.1	Temperatura.....	46
2.6.3.2	Umidade	47
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48

3.1	MATERIAIS	48
3.2	METODOLOGIA	48
3.2.1	Processo de organofilização da argila.....	48
3.2.2	Síntese do nanocompósito de PAni/MMTO	49
3.2.3	Preparação da membrana de PAni/MMTO	50
3.2.4	Caracterização	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	ARGILAS.....	54
4.1.1	Difração de raios-X	54
4.1.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho	56
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	58
4.2	POLIANILINA	59
4.2.1	Espectroscopia da região do infravermelho.....	59
4.2.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	60
4.3	NANOCOMPÓSITO PANI/MMTO	61
4.3.1	Espectroscopia da região do infravermelho.....	61
4.3.2	Espectroscopia na região do ultravioleta visível.....	63
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	64
4.4	NANOFIBRAS PANI/MMTO.....	65
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	65
4.4.2	Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	67
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	71
5.1	MATERIAIS	71
5.2	METODOLOGIA	71
5.2.1	Preparação da Membrana de Poliestireno.....	72
5.2.2	Recobrimento das fibras de PS com PPi e PAni.....	74
5.2.3	Recobrimento das fibras de PS com o compósito PPi/MMTO e PAni/MMTO	77
5.2.4	Sensor de umidade.....	80
5.2.5	Caracterização	82
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
6.1	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL	84
6.1.1	Fibras de PS, PS/PPi e PS/PPi-MMTO	84
6.2.	ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO INFRAVERMELHO.....	85

6.3	ÂNGULO DE CONTATO.....	87
6.3.1	Fibras de PS-TT e PS-Plasma	87
6.3.2	Fibras PS/PPi e PS/PPi-MMTO	88
6.4	BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)	89
6.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	89
6.5.1	Fibras de PS	90
6.5.2	Fibras de PS/PPi e PS/PPi/MMTO	91
6.6	SENSORIAMENTO DE UMIDADE	93
6.6.1	Fibras de PS/PPi e PS/PPi-MMTO	94
6.6.1.1	Curva I-V.....	94
6.6.1.2	Resistência elétrica	94
6.6.1.3	Sensibilidade	95
6.6.1.4	Reversibilidade das membranas	96
7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	100
7.1	MATERIAIS	100
7.2	METODOLOGIA	100
7.2.1	Síntese do nanocompósito de PS/grafeno	100
7.3	CARACTERIZAÇÃO	101
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
8.1	GRAFENO E FIBRAS DE PS/GRAFENO	102
8.1.1	Membrana de PS/grafeno	102
8.1.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	103
8.1.3	Microscopia eletrônica de varredura	104
9	CONCLUSÕES	108
9.1.	TRABALHOS FUTUROS.....	109
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE A- TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS.....	129
	APÊNDICE B- ARTIGOS PUBLICADOS EM CONGRESSO.....	133

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o grande interesse por nanotecnologia vem crescendo em várias áreas científicas, que buscam o controle da fabricação de materiais em escala nanométrica (abaixo de 100 nm) para diversas aplicações (SUMA et. al., 2017; ALMEANAZEL et al., 2020; ANDRADE; OLIVEIRA; COLHERINHAS, 2020; SAHU et. al., 2020). Uma das principais vantagens para o controle da escala está relacionada com as propriedades dos materiais, uma vez que o comportamento físico-químico dos materiais depende da maneira que os átomos interagem para formar a estrutura cristalina. Sendo assim, a possibilidade de manipular materiais nanoestruturados pode melhorar as suas propriedades ou produzir materiais com novas propriedades (DURAN; MORAIS; MATTOSO, 2006). As pesquisas na área de nanotecnologia são bastante amplas e interdisciplinares, em consequência disso apresentam diversas aplicações como capacitores (HOURLAKIS et al., 2017; ANJU; NARAYANANKUTTY, 2019), biossensores (CHAO et. al., 2016; GHAZI; BELARBI; CHOUARFIA, 2019), célula fotovoltaica (RAJAEI; RAVANDI; VALIPOURI, 2018; DE OLIVEIRA, 2020), entre outras.

Os polímeros condutores, durante as últimas décadas, tem sido objeto de estudo por possuírem propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas bastante interessantes, além de possuírem propriedades como processabilidade e propriedades mecânicas de polímeros convencionais, podendo ser aplicados em sensores (SAHINER; DEMIRCI, 2017; HOSSAIN et al., 2019), conversão de energia (WANG et al., 2018; SHABZENEDAR et. al., 2020), armazenamento de energia (YANIK et al., 2017; WU et al., 2019) e atuadores (SHKLOVSKY et al., 2018; SUNAHASE et al., 2019).

As argilas, materiais abundantes na natureza, têm sido utilizadas na agricultura, cerâmicas e como materiais de construção, desde a idade da pedra. Em adição, com o avanço das pesquisas e, conseqüentemente, no conhecimento da sua estrutura e propriedades, as argilas tem sido bastante utilizadas em sensores, biomateriais (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019), como adsorventes (YANG et.al., 2010), materiais antibactericidas (RAPACZ-KMITA et. al., 2017), entre outros. Além disso, a utilização da argila como reforço polimérico está relacionada com o aumento das propriedades físicas e mecânicas, estabilidade dimensional e térmica (THOSTENSON et al., 2005; CHIERUZZI; MILIOZZI; KENNY, 2013).

Atualmente, nanocompósitos polímero/argila tem sido extensivamente pesquisados com a finalidade de se verificar como a argila pode influenciar nas propriedades dos polímeros e vice-versa (DHATARWAL SENGWA; CHOUDHARY, 2017; SUAREZ-

MARTINEZ et al., 2018, PAPADOPOULOS et al., 2020). Esses são materiais compósitos, com matrizes poliméricas, na qual a fase dispersa é o silicato, formada por partículas elementares em que pelo menos uma de suas dimensões é nanométrica (ANADÃO; WIEBECK; VELENZUELA-DÍAS, 2011). Em adição, as técnicas utilizadas para síntese desses nanocompósitos permitem que o polímero seja intercalado nos espaços interlamelares da argila. Desta forma, o processo de organofilização da argila é bastante comum, visto que esta técnica possibilita um aumento do espaçamento interlamelar, facilitando a intercalação das cadeias poliméricas, além de possuir menor energia superficial, o que consequentemente aumenta sua compatibilidade com os polímeros (BOBER et al., 2010; CHENG et al., 2012; BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013; CHIU et al., 2014).

Alguns estudos mostram que após a incorporação da argila modificada ao polímero condutor, algumas propriedades são melhoradas e aperfeiçoadas como as propriedades óticas, térmicas, de resistência a solventes e inflamabilidade (TAN; THOMAS, 2016; ZARE, 2017; DHATARWAL SENGWA; CHOUDHARY, 2017; SALEHI et al., 2021; TAKTAK et al., 2022). Além disso, a diminuição da difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito, por causa da barreira formada pelas partículas de argilas, causa maior estabilidade térmica. Assim, o nanocompósito torna-se mais resistente à degradação oxidativa (KALAIIVASAN; SHAFI, 2012; RAJU et al., 2016).

O grafeno é um material bastante promissor, devido às suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, o que o tornou um material interessante para ser aplicados em sensores (YEO et al., 2019), HARIDAS et al., 2020), células solares (REDONDO-OBISPO et al., 2020; MEHMOOD et al., 2020), dispositivos eletrônicos (LAREF et al., 2019; SELVARAJ; KRISHNAN, 2020), catalisadores (JIA et al., 2019, RIVERA-GAVIDIA et al., 2020), entre outros.

Com relação ao desenvolvimento de sensores, tem-se como objetivo que seja um dispositivo com alta sensibilidade, boa estabilidade, resposta rápida e baixo custo (SIKAWAR; YADAV, 2015; LENG et al., 2018). Desta forma, a junção desses objetivos com as propriedades de processabilidade e leveza tornam os polímeros condutores materiais bastante interessantes para tal uso. Dentre os polímeros condutores, destacam-se a polianilina e o polipirrol, visto que ambos possuem estabilidade química, baixo custo, facilidade de polimerização e dopagem (ARCHIBONG et al., 2016; PAREL; GILLADO; HERRERA, 2017; FOO et al., 2018; LI et al., 2020).

Por sua vez, devido a sua capacidade de obter materiais com propriedades interessantes, o processo de eletrofiação vem sendo um grande objeto de pesquisa

(DESHAWAR; CHOKSHI, 2017; KOPP et al., 2020; SONNTAG et al., 2020). A partir de soluções poliméricas, a técnica de eletrofiação, tem a capacidade de formar fibras, as quais são obtidas com propriedades bastante relevantes para diferentes aplicações, como sensores e filtros (OTRISAL et al., 2019; LU et al., 2020), variando de escala micrométrica até a nanométrica. A utilização dessa técnica para o processamento de polímeros e compósitos é bastante promissora, visto que é possível obter materiais com uma morfologia diferente, produzindo assim um material otimizado para suas aplicações (PERSANO et al., 2013).

Apesar de polímeros condutores e seus compósitos já terem sido extensivamente estudados, em diversas aplicações, como descrito anteriormente, no melhor do nosso entendimento, essa é a primeira pesquisa sobre o estudo de membranas de poliestireno, obtidas por eletrofiação, recobertas com polímero condutor e argila, reportada até o presente.

Desta forma, as nanofibras do presente trabalho mostram-se promissoras, devido a sua condutividade e elevada área superficial, na área de sensores de gases e umidade, atuando através de um dispositivo elétrico, capaz de medir a alteração da condutividade frente aos voláteis, e também na área de remediação ambiental, onde as nanofibras poderiam atuar como mantas de filtração de corantes ou metais pesados.

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar fibras baseadas em polímeros condutores, obtidas através da técnica de eletrofiação e avaliar aplicações na área de sensores de gás e umidade.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Tratamento organofílico da argila MMTO;
- Síntese do nanocompósito PANi/MMTO através da técnica de polimerização *in situ* da anilina;
- Caracterização do nanocompósito PANi/MMTO através das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-vis) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Obtenção do nanocompósito PANi/MMTO na forma de fibras através da técnica de eletrofiação.
- Caracterização das nanofibras através do MEV e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Síntese das fibras de poliestireno através da técnica de eletrofiação;

- Recobrimento das fibras de PS com PAni e PPI a partir da polimerização *in situ* dos seus respectivos monômeros;
- Recobrimento das fibras de PS com PAni + MMTO (PS/PAni/MMTO) e PPI + MMTO (PS/PPI/MMTO) a partir da polimerização *in situ* dos seus respectivos monômeros;
- Caracterização das propriedades químicas, ópticas, superficiais e elétricas dos materiais a partir das técnicas de espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), medidas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliação da membrana de PS/PPI/MMTO no sensoriamento de umidade a partir das medidas de resistência elétrica da mesma através da técnica de curva I-V.
- Síntese das fibras de PS + grafeno (PS/grafeno) através da técnica de eletrofiação.
- Caracterização das fibras de PS/grafeno através das técnicas Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO DE LITERATURA

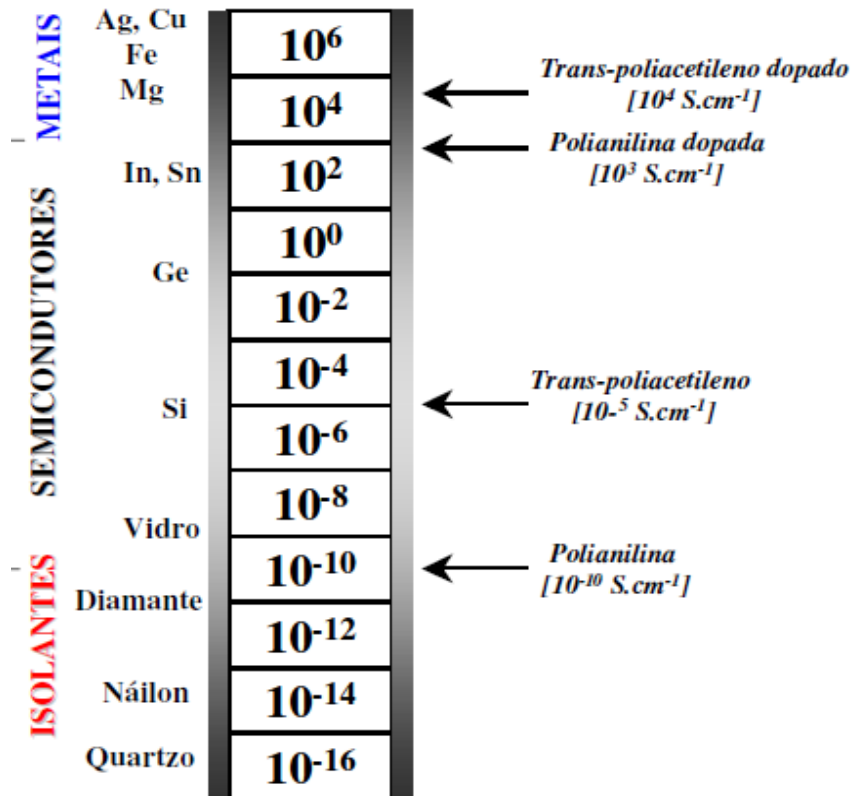
Será descrito na revisão de literatura o surgimento dos polímeros condutores, bem como as principais propriedades dos materiais utilizados durante a pesquisa. Além disso, será descrito o processo de eletrofiação e os parâmetros utilizados para ter controle no diâmetro e morfologia das fibras.

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

O desenvolvimento dos polímeros condutores se deu por volta de 1977, no qual foi verificado que a condutividade do poliacetileno aumenta mais de dez ordens de grandeza após a dopagem com iodo. (ZOPPI; PAOLI, 1993). Esses materiais além de possuírem as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais, possuem comportamento elétrico, ótico e magnético, semelhante aos metais e semicondutores. (MATTOSO, et. al., 1994). Devido a essas características, os polímeros condutores, apresentam diversas aplicações, tais como, dispositivos eletroluminescentes (PRAKASH, KATIIYAR, 2017; JUN et al., 2018), biossensores (PAU, et al., 2018; XU, et al., 2019), materiais sensores (NITANI, et al., 2019; ŞAHUTOĞLU, KAYA, 2019), proteção contra corrosão (RAMEZANZADEH et al., 2017; BEIKMOHAMMADI, et al., 2018), células solares (CHEBOTAREVA et al., 2017; FAROOQ, et al., 2019;), entre outras.

A condição necessária para o processo de condução, nos polímeros condutores, é a presença de ligações π conjugadas na estrutura da cadeia polimérica, ou seja, alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. (MATTOSO, et. al., 1994; AHMED et al., 2016). Deste modo, para que ocorra o mecanismo da condutividade, agentes de transferência de carga, denominados “dopantes”, são adicionados intencionalmente à cadeia polimérica, para efetuar o processo de oxidação ou redução do polímero. Esse mecanismo ocorre particularmente nos elétrons π das ligações duplas, podendo ser adicionados ou removidos para formar íons. (RIUL JR., 1995; AHMED et al., 2016; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017). Na Figura 1 é apresentado os valores de condutividade de dois polímeros antes e depois da dopagem, comparados com outros materiais.

Figura 1- Comparação da condutividade de polímeros condutores com outros materiais



Fonte: Macdiarmid (2001)

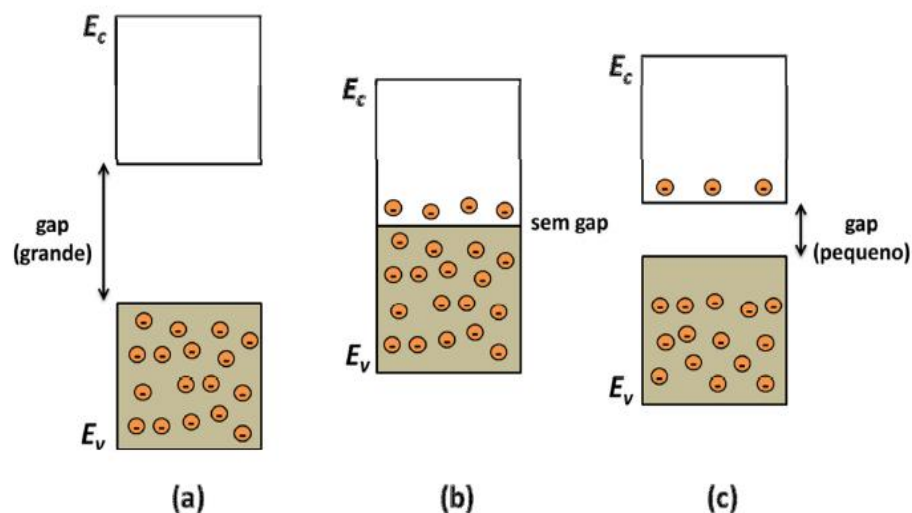
Na Figura 1 observa-se, através da variação do grau de dopagem, a polianilina e o poliacetileno exibem uma faixa de condutividade variando de duas a três ordens de grandeza. Desse modo, alguns polímeros condutores podem apresentar condutividade elétrica próxima a do cobre, na ordem de 10^6 S.cm^{-1} (MAIA, 2000), permitindo que sejam usados em uma série de aplicações em dispositivos eletrônicos (DOBASHI et al., 2017; WEI et al., 2017; WANG et al., 2018; LI, et. al., 2020).

Inicialmente, o modelo de bandas, semelhante ao adotado para descrever os semicondutores inorgânicos, foi proposto para explicar a condutividade dos polímeros condutores. Embora o processo de condução dos polímeros condutores seja diferente dos semicondutores, visto que nestes a condutividade elétrica ocorre devido à existência de elétrons desemparelhados, enquanto que nos polímeros condutores o processo de condução dá-se pela existência de elementos transportadores de carga de spin zero, o termo dopagem acabou sendo adotado para demonstrar a similaridade entre os polímeros condutores e os materiais semicondutores. (BRÉDAS; STREET, 1985; SYED; DINESAN, 1991). Sendo assim, é sabido que, enquanto nos materiais semicondutores a dopagem ocorre pela presença

de íons substitucionais, nos polímeros condutores a dopagem ocorre devido à interação química do polímero e do dopante. (MACDIARMID, 2001; NEAMEN, 2011; AHMED et al., 2016).

Através do modelo de bandas, obtêm-se alguns conceitos importantes: a banda de valência (BV) que é ocupada pelos níveis de mais alta energia e a banda de condução (BC) que são os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia. Essas bandas são separadas por uma faixa de energia proibida chamada de “band-gap”, cuja largura determina as propriedades elétricas do material. (ZOPPI et al., 1993). A Figura 2 resume a diferença entre os materiais isolantes, condutores e semicondutores através de esquemas representando as estruturas de banda correspondentes. Nos polímeros condutores, a condutividade está relacionada com a criação de defeitos na estrutura do polímero, os quais dão origem ao surgimento de estados eletrônicos localizados na região de “band-gap”.

Figura 2- Esquema das estruturas de banda de (a) isolantes, (b) condutores (metais) e (c) semicondutores



Fonte: Zachariasen; Kittel (1996)

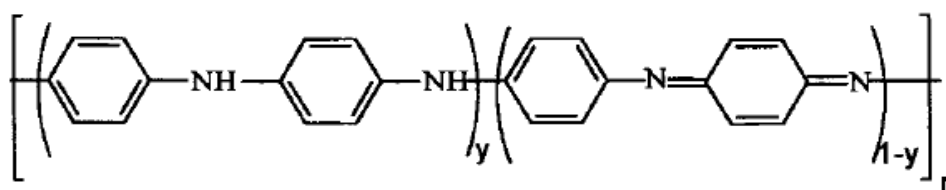
Todos os polímeros condutores podem ser dopados eletricamente e/ou quimicamente através de reações de oxi-redução, convertendo-os em complexos iônicos, constituindo em um cátion polimérico, referente à dopagem do tipo-p quando são parcialmente oxidados por agentes oxidantes, ou um ânion polimérico, referente à dopagem tipo-n quando são parcialmente reduzidos por agentes redutores, e um contra-íon, que é a forma reduzida do agente oxidante ou a forma oxidada do agente redutor. Além desse método de dopagem,

existe a dopagem realizada através da protonação, reação importante na obtenção da polianilina condutora. Em adição, é importante ressaltar que o processo de dopagem nos polímeros condutores é reversível (BRÉDAS; STREET, 1985; SYED; DINESAN, 1991; MACDIARMID, 2001; AHMED et al., 2016).

2.1.1 Polianilina

A polianilina (PAni) e os polímeros derivados da anilina são os polímeros condutores que tem recebido uma grande atenção na última década, visto que possuem facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo do monômero e estabilidade química de sua forma condutora em condições ambientais,. (NISHIO, et. al., 1995; PERRIN; OUEINY, 2017; FU, et. al., 2019; SUN, et al., 2020). Uma característica relevante da PAni é a mudança na sua coloração quando se altera as condições de pH ou de potencial aplicado. A depender das condições aplicadas, pode-se obter estados diferentes de oxidação. Esses estados são denominados leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranlina. Sendo a esmeraldina 50% oxidada mais estável. (FAEZ, et. al., 2000; LAI et al., 2016; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017). A forma de base (não dopada) contém y unidades repetitivas na forma reduzida e (1-y) unidades oxidadas. Sua composição química é representada na Figura 3 por sua estrutura geral.

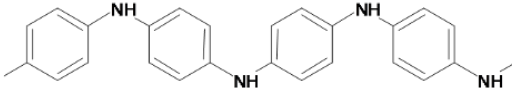
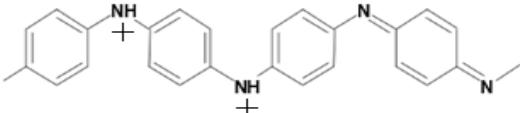
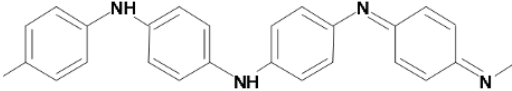
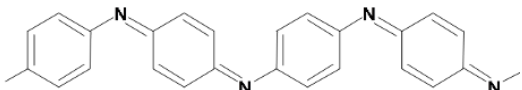
Figura 3- Estrutura geral da polianilina



Fonte: Ray et. al. (1989)

O valor de y pode variar entre 1 (polímero completamente reduzido, com presença apenas de nitrogênios amina) e zero (polímero completamente oxidado, com a presença somente de nitrogênios imina). Na Tabela 1, observa-se os principais estados de oxidação da PAni e suas características em relação à cor e condutividade. A PAni apresenta um eletrocromismo: amarelo-verde-azul-violeta (LAI et al., 2016).

Tabela 1- Principais estados de oxidação e estruturas da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta 320, 530	Isolante completamente oxidada

Fonte: Faez et al. (2000).

* Os valores referem-se ao comprimento de onda em nanômetros (λ nm) onde a absorção é máxima.

2.1.1.1 Síntese da PAni

A PAni pode ser sintetizada principalmente pelos métodos químico e eletroquímico. A síntese química pode ser obtida diretamente no estado dopado e apresenta vantagens como a formação de um polímero de alta massa molar. Porém, há a necessidade do uso de solventes e reagentes, como também etapas adicionais de isolamento e purificação. Em contrapartida, a síntese eletroquímica pode ser feita com um consumo menor de reagentes e em única etapa.

Essa reação também produz filmes finos diretamente sobre um eletrodo que pode ser usado na caracterização estrutural do material e servir como base para o desenvolvimento de dispositivos. Como desvantagem, a síntese eletroquímica, normalmente, produz um polímero de baixa massa molar e gera quantidades limitadas pelas dimensões do eletrodo (MATTOSO, 1996; FEAST, et al., 1996).

A síntese química da PANi, normalmente, é preparada com peroxidissulfato de amônio e em solução aquosa de HCl com PH variando de 0 a 2. Concentração de monômero variando entre 0,01 a 2M e a razão molar de agente oxidante por monômero variando de 2 a 1. Também podem ser utilizados outros oxidantes, como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , etc. Para obtenção da PANi com massa molar alta, a temperatura de polimerização normalmente varia entre 0 e 2°C, contudo também é possível que a síntese seja feita à temperatura ambiente, obtendo o polímero com massa molar relativamente elevada e condutividade na faixa de 2-10 S/cm (MATTOSO, 1996; STEJSKAL; GILBERT, 2002; KANE; KRAFCIK, 2013).

A síntese eletroquímica da PANi ocorre por oxidação anódica da anilina num eletrodo de metal inerte como ouro ou platina, vidro condutor ou outros materiais como o carbono vítreo. Os métodos mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. O eletrólito (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) irá influir nas propriedades como massa molar, condutividade e solubilidade do polímero sintetizado (MATTOSO, 1996; FEAST, et al., 1996).

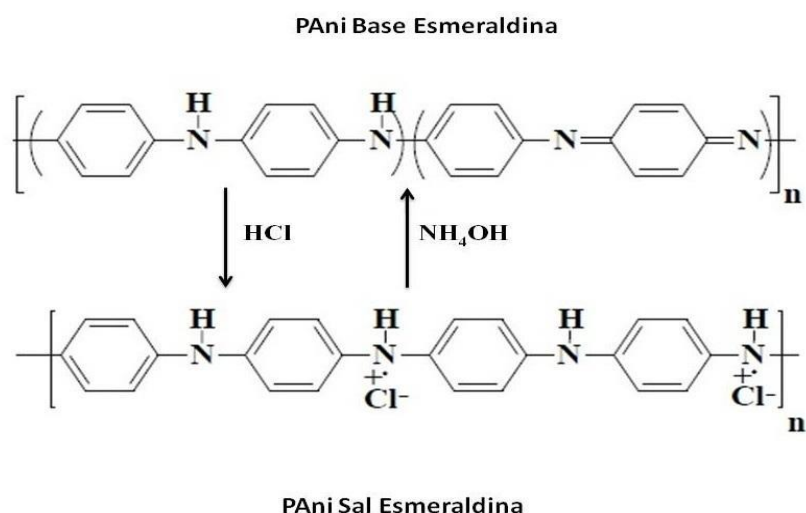
Outros métodos, atualmente, também são utilizados para síntese da polianilina, como, polimerização interfacial, (CHETIA et al., 2021), método hidrotérmico fácil (SALEHI et al., 2022), polimerização catiônica fotossensibilizada (LOZA, 2020), polimerização em emulsão reversa (CALHEIROS et al., 2017), uso de estabilizador polimérico (WU et al., 2018), síntese induzida por radiação (AL-HADA et al., 2020), entre outros.

2.1.1.2 Dopagem da PANi

O processo de dopagem da PANi e seus derivados pode ocorrer por protonação, isto é, sem ocorrer alteração no número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, dado que seus nitrogênios imínicos podem estar parcialmente ou totalmente protonados. Deste modo, a polianilina pode apresentar cinco formas básicas, sendo a leucoesmeraldina a forma totalmente reduzida ($y=1$), protoesmeraldina ($y=0,75$), esmeraldina ($y=0,5$), nigranilina ($y=0,25$) e pernigranilina ($y=0$). Após a dopagem, a forma esmeraldina apresenta os valores mais altos de condutividade da PANi (MATOSSO, 1996). Em adição, a PANi pode ser protonada por dois métodos: a protonação primária e a protonação secundária.

A reação de protonação da PANi ocorre através das interações dos íons H^+ com os átomos de nitrogênio, que estão ligados à duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e imina-quinoma. (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986; RIUL JR., 1995; FAEZ, 2000). A condutividade elétrica e o grau de protonação dependerá do pH da solução, cuja condutividade máxima é atingida quando o pH é próximo de zero. O aumento da condutividade ocorre através da transição de base esmeraldina para sal esmeraldina, durante o processo de protonação, mostrado na Figura 4.

Figura 4- Esquema da reação de protonação da PANi base esmeraldina (PANi-EB) (forma isolante) para PANi sal esmeraldina (PANi-ES) (forma condutora)



Fonte: De Barros (2016)

Na Figura 4 pode ser observado o esquema simplificado de protonação da PANi em que os agentes primários, utilizados em pequenas quantidades, alteram as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e estruturais do polímero. É importante destacar que esse processo é reversível, porém, a cada processo de dopagem e desdopagem as propriedades da PANi diminuem. Com relação a dopagem secundária, o agente dopante utilizado normalmente é o ácido orgânico fraco, que atua como tensoativo, induzindo a dopagem secundária, quando aplicado a um polímero dopado primariamente. Nesse caso, o polímero altera suas propriedades estruturais de conformação para uma mais estendida. Logo, sua característica mais planar melhora a cristalinidade para o polímero e favorece o aumento da condutividade elétrica (AVLYANOV; MACDIARMID; EPSTEIN, 1995).

O primeiro exemplo de dopagem de um polímero orgânico até obter um regime alto de condutividade, através de protonação, foi a forma base esmeraldina. Esse mecanismo está

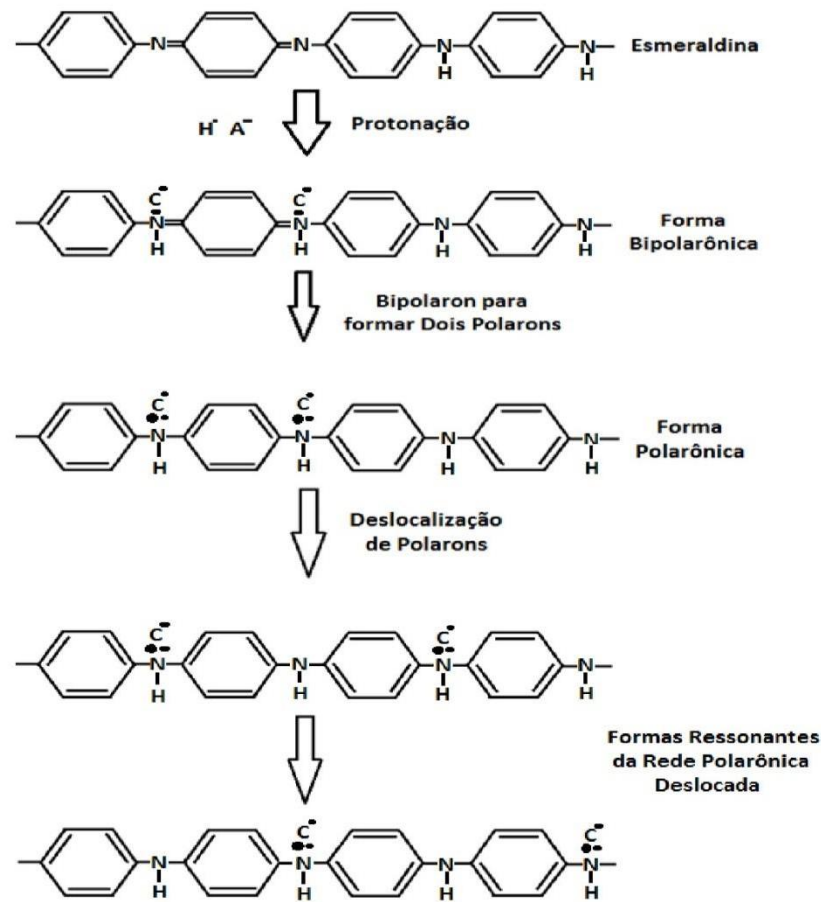
diretamente ligado ao seu comportamento ácido-base. Os pares de elétrons antiligantes do átomo de nitrogênio, no estado não dopado, associados à hibridização sp^3 , classificam a polianilina como base de Brønsted-Lewis, chamada de base esmeraldina. Desta forma, quando a mesma está na presença de um ácido de Brønsted, espécie doadora de prótons, torna-se a forma de um sal de esmeraldina, portando condutividade de várias ordens de grandeza maior que na forma base esmeraldina. Normalmente, o ácido utilizado é o HCl, pois possui um elevado grau de dissociação em meio aquoso (MATTOSO; MACDIARMID, 1996; WANG; HUANG; MACDIARMID, 1999).

Para explicar o mecanismo de condução da PANi foi proposto os portadores de cargas (polarons e bipolarons). Assim, podendo mover-se através da cadeia polimérica, os polarons e bipolarons, formados no processo de dopagem, provoca mudanças geométricas. Ao remover um elétron da cadeia polimérica, em uma dopagem tipo-p (oxidação), há uma distorção da cadeia. Nesse processo, há a formação de uma carga $+e$ e spin $\frac{1}{2}$, que estão localizados em algumas unidades repetitivas, esta espécie é denominada polaron positivo, que corresponde a um radical cátion em uma cadeia polimérica (BREDAS; STREET, 1985; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013).

Em adição, quando há remoção de um elétron de um polaron, é obtido uma espécie de carga $+2e$ e de spin zero, denominada bipolaron, correspondente a um dicátion. Por ser uma estrutura instável devido à presença de cargas positivas nos átomos de hidrogênio, os bipolarons sofrem uma reação interna redox para dar maior estabilidade ao polímero. Esse processo ocorre pela migração do elétron da ligação dupla entre o átomo de hidrogênio e o anel benzênico para o anel. Através dessa migração há uma quebra das ligações duplas, ocorrendo uma redistribuição de carga na estrutura da cadeia polimérica, ou seja, os elétrons das ligações π externas mudam para dentro do anel, então se completam as ligações dos anéis (BREDAS; STREET, 1985; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013).

Com essa redistribuição dos elétrons π são formados dois polarons separados, formando estruturas mais estáveis. Outra vez, através da deslocalização dos elétrons livres, ocorre a movimentação da carga positiva. Esses polarons são considerados níveis de energia localizados na banda de gap, que possibilitam a mobilidade dos portadores de carga na cadeia polimérica, resultando uma banda de condução polarônica com cargas positivas que residem nos átomos de nitrogênio (HUANG; HUMPHREY; MACDIARMID, 1986; BHADRA et. al., 2009; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013). A Figura 5 mostra o processo de dopagem da PANi na forma base esmeraldina.

Figura 5- Processo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina



Fonte: Medeiros et.al. (2012)

A PANi pode sofrer auto dopagem na forma base esmeraldina, podendo reagir com o ácido sulfúrico concentrado e o átomo de hidrogênio do anel benzênico é substituído pelo grupo $-SO_3H$, tornando-se polianilina sulfonada dopada, dessa forma há um aumento na condutividade (BHADRA et. al., 2009; ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, 2013)

A condutividade da PANi depende de fatores como a temperatura, massa molar, umidade, grau de cristalinidade, nível de dopagem, grupos funcionais das espécies constituintes, configurações das cadeias poliméricas, etc. A condutividade aumenta, geralmente, com o aumento da temperatura, massa molar, nível de dopagem, umidade, estiramento e grau de cristalinidade (MATTOSO, 1996; WALLACE; SPINKS; TEASDALE, 1997).

2.1.2 Polipirrol

O polipirrol também é um polímero condutor que vem recebendo atenção para diversas aplicações, devido à sua processabilidade, estabilidade ambiental, alta condutividade e a possibilidade de formar compósitos com boas propriedades mecânicas (CABRERA et al., 2009; GARCÍA-FERNÁNDEZ et.al., 2017). Devido a essas características, o PPI apresenta diversas aplicações, tais como células solares (WANG et al., 2014; MALARSELVI et.al., 2019), sensores (ŠETKA et.al., 2020; TANG et.al., 2020), baterias (WU et.al., 2018; JIANG et al., 2019), proteção contra corrosão (HUNG et.al., 2019; YAN et.al., 2019), entre outras.

2.1.2.1 Síntese do PPI

O PPI pode ser sintetizado principalmente pelos métodos químico e eletroquímico. No que diz respeito à síntese eletroquímica, destaca-se a formação de um filme condutor que recobre o eletrodo, a grande eficiência do processo, em que se permite o controle da massa e espessura do filme, além do controle das propriedades do filme através da rota de síntese (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997)

Com relação a polimerização do pirrol através do método químico, o nível de condutividade é menor quando comparado com a síntese química. Porém, o método químico possui destaque na obtenção do PPI para fins comerciais, visto que é um método reprodutível e controlável (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

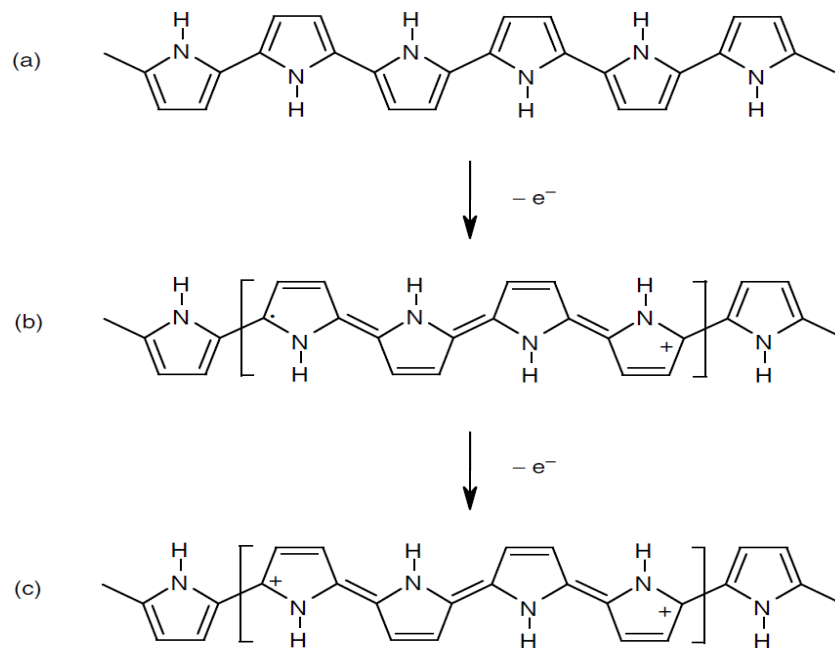
Em adição, a obtenção do PPI na sua forma condutora pode ocorrer durante a polimerização do monômero pirrol via síntese química, através de agentes que atuem como contra ânions durante o processo de oxidação. Isto ocorre porque o pirrol possui um baixo potencial de oxidação quando comparado ao polipirrol, o que significa que o polímero é oxidado ao mesmo tempo em que é formado. Assim, devido a este baixo potencial, diversos compostos podem ser usados neste processo, como: compostos clorados, sais metálicos, peróxidos, etc. (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

Recentemente, o polipirrol foi obtido por outros métodos como, polimerização em emulsão reversa (LAKOURAJ; REZAEI; HASANTABAR, 2021), polimerização por emulsão (GRIJALVA-BUSTAMANTE et al., 2020), fotopolimerização (KASISOMAYAJULA; JADHAV; GELLING, 2016), polimerização interfacial (SUN et al., 2019), entre outros.

2.1.2.2 Dopagem do PPI

O mecanismo de condução do PPI é explicado a partir da formação dos defeitos pólaron e bipólaron, que pode ser observado na Figura 6.

Figura 6- Processo de dopagem do polipirrol: estado neutro (a); formação de pólaron (b); formação de bipólaron (c)



Fonte: Skotheim; Reynolds (2007)

Na Figura 6, observa-se que ao ser oxidada, a cadeia polimérica, tem um elétron retirado e a remoção deste elétron seguida de um relaxamento da cadeia polimérica, implica na formação de um pólaron, que pode ser observado na Figura 5. Quando outro elétron é retirado da cadeia polimérica que contém um pólaron, forma-se um bipólaron, o qual se estende sob quatro anéis de pirrol, visto que a estrutura é energeticamente mais favorável (KAUFMAN et al., 1984; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

2.2 ARGILAS

As argilas têm sido utilizadas desde a idade da pedra, devido à sua disponibilidade na terra, na agricultura (solos), cerâmicas e como material de construção. O avanço do conhecimento na estrutura e nas propriedades das argilas está acompanhando o rápido crescimento em processamento e modificação dessas argilas para diversos usos comerciais

(ZHOU; KELLING, 2013; ZACARONI et al., 2015; MERCIER et.al., 2019). Em adição, argilominerais, tais como caulinita (CHEN et. al., 2020), montmorilonita (MOSALEHEH; SARVI, 2020), vermiculita (FENG et.al., 2019) estão sendo bastante utilizadas em sensores (SILVA, et. al., 2018), biomateriais (VAEZI; ASADPOUR; SHARIFI, 2019), em catálises (MAROSZ; KOWALCZYK; CHMIELARZ, 2019), como adsorventes (YANG et.al., 2010), como materiais antibacterianos (RAPACZ-KMITA et. al., 2017), como pesticidas (NWOSU et. al., 2019), entre outros.

A utilização da argila como reforço polimérico está ligada ao aumento de resistência de propriedades físicas e mecânicas, da estabilidade dimensional e térmica, podendo também aumentar a resistência à degradação por ultravioleta (UV) (THOSTENSON et al., 2005; CHIERUZZI; MILIOZZI; KENNY, 2013).

Em relação a estrutura dos argilominerais, eles possuem estruturas lamelares, sendo cada uma delas formada pelo arranjo estrutural de dois tipos de organizações cristalinas em formato de folhas: uma com arranjo de uma ou duas folhas de silicato tetraédrico (Si-O) e uma ou duas folhas de óxido ou hidróxido de metal octaédrico (M-O ou M-OH). Os diferentes grupos de argila são definidos de acordo com a organização da estrutura cristalina, o formato 1:1, em que apenas uma estrutura cristalina no formato de folha tetraédrica está ligada a outra estrutura cristalina no formato de folha octaédrica; ou o tipo 2:1, na qual uma estrutura cristalina no formato de folha octaédrica está sendo envolvida por duas estruturas cristalinas no formato de folhas tetraédricas; ou ainda o tipo 2:2, que é composta por quatro folhas, sendo essas alternadas no arranjo pelas folhas octaédrica e tetraédrica (KE; STROEVE, 2005; ZHOU; KELLING, 2013).

Na Tabela 2, observa-se a classificação dos silicatos em camadas de acordo com o tipo de unidade estrutural. As argilas mais utilizadas, na área dos nanocompósitos, fazem parte da família dos silicatos em camadas 2:1, por exemplo, a saponita, vermiculita e montmorilonita (ZHOU; KELLING, 2013).

Tabela 2- Classificação dos silicatos

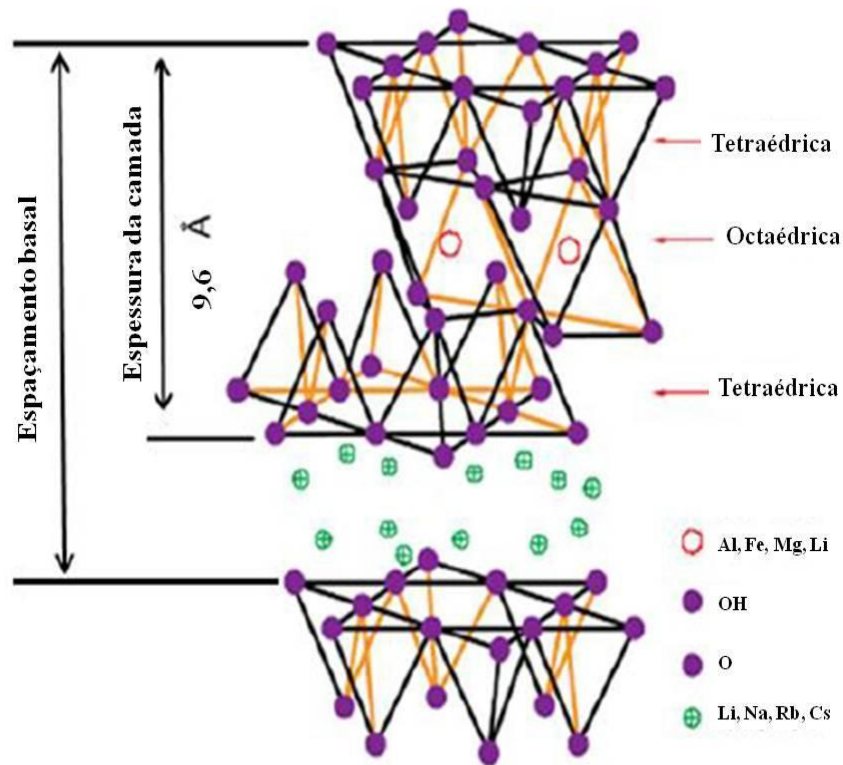
Tipo da unidade	Família da argila	Exemplo de argila
1:1	Caulinita	Caulinita, Perlita
	Septocloritas	Amesita, crisólita
2:1	Esmectitas	Bentonita, montmorilonita, saponita, hectorita
	Hidromica	Ilita, gualconita
	Vermiculita	Vermiculita
2:2	Clorita	Clorita
Mistura entre estruturas em cadeias e em camadas	Saponita	Sepiolita, poligorsquita, talco

Fonte: Zhou; Kelling (2013)

2.2.1 Argila montmorilonita

As argilas do tipo esmectita, são formadas com elementos como o silício, alumínio, ferro, magnésio, cálcio, hidrogênio e oxigênio. A Figura 7 mostra a estrutura da montmorilonita, que é argila mais utilizada, quando aplicada em nanocompósitos, devido grande quantidade na natureza e baixo custo (SANTOS, 1992; SILVA; DAHMOUCHE; SOARES, 2011).

Figura 7- Estrutura da montmorilonita



Fonte: Pavlidou, Papaspyrides, (2008)

Como mostra a Figura 7, a montmorilonita é um material cristalino, em que sua estrutura consiste em duas folhas de silicato tetraédrica unidas por uma folha octaédrica compartilhadas por átomos de hidróxido de magnésio ou alumínio. Sua estrutura química é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_{4,n}H_2O$, em que M representa os íons monovalentes e x o grau de substituição isomórfica (entre 0,5 e 1,3) (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000). Essa substituição pode ocorrer dentro da folha, visto que o Al^{3+} pode ser substituído por Fe^{2+} ou Mg^{2+} e o Mg^{2+} por Li^+ . O caráter hidrofílico é aumentado pelas plaquetas carregadas negativamente, que são contrabalanceadas por álcalis e cátions de metais alcalinos (Na^+ , Ca^{2+}) (BHARADWAJ et. al., 2002; BORDES; POLLET; AVÉROUS, 2009). Este fenômeno está relacionado com a capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas. A montmorilonita possui um elevado CTC (GOMES, 1986).

Os argilominerais do grupo esmectita, particularmente a montmorilonita, possuem propriedades como elevada capacidade de inchamento em contato com a água, capacidade de adsorção, pequenas dimensões dos cristais, elevada CTC, o que possibilita uma intercalação rápida e eficiente com os compostos orgânicos. Esse processo de intercalação é chamado de organofilização (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SILVA et. al., 2018).

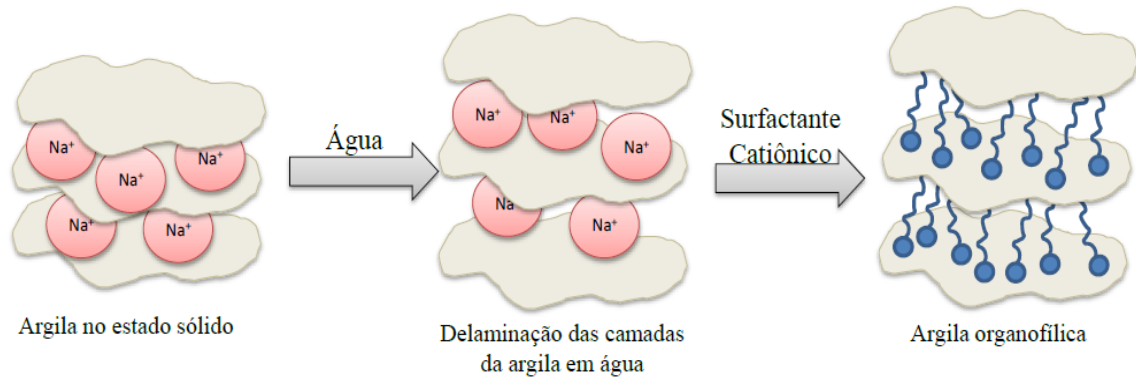
Com o processo de organofilização algumas propriedades da argila são modificadas. Essa técnica afeta algumas propriedades físicas como a capacidade de inchamento, propriedades mecânicas e estabilidade térmica, além de propriedades geoquímicas, como potencial zeta, hidrofobicidade e adsorção (ZHAO et al., 2017).

A organofilização da argila ocorre através dos cátions presentes nas lamelas cristalinas, principalmente cátions interlamelares, em que podem ser trocados por outros cátions ou por compostos orgânicos e inorgânicos, sem afetar a estrutura da argila (TEXEIRA-NETO; TEXEIRA-NETO, 2009). Em adição, os métodos mais utilizados para modificação das argilas são troca iônica, interações íon-dipolo, graftização de compostos orgânicos, pontes de hidrogênio, interação dipolo-dipolo, entre outros. Dentre esses mecanismos, a troca iônica é o mais utilizado, sendo normalmente empregado na intercalação de surfactantes catiônicos, representado pelos sais quaternários de amônio. (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; JAYRAJSINH et al., 2017). Desta forma, a troca de cátions aumenta o espaçamento interplanar, facilitando o processo de permeação das moléculas orgânicas e inorgânicas (KIM et al., 2003; BAE et. al., 2004; COELHO; DE SSANTOS; DE SSANTOS, 2007).

Devido a sua alta capacidade de esfoliação, quando colocadas em contato com a água, nas argilas montmorilonita, é bastante comum a modificação através da troca de cátions por íons de sais quaternários. Normalmente, a esfoliação das argilas é feita para que ocorra a intercalação de compostos orgânicos entre as lamelas, tais como, os surfactantes catiônicos, alterando sua natureza hidrofílica para organofílica ou hidrofóbica. Desta forma, a argila organofilizada possui menor energia superficial e, como consequência, aumenta sua compatibilidade com os polímeros. Além de possuir um espaçamento interlamelar maior, o que facilita a intercalação das cadeias poliméricas (COELHO; DE SSANTOS; DE SSANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; SILVA; FERREIRA, 2008).

A Figura 8 mostra o processo de modificação da argila, através da troca catiônica pelos íons quaternários de amônio.

Figura 8- Troca de cátions por íons de sais quaternários de amônio em meio aquoso.

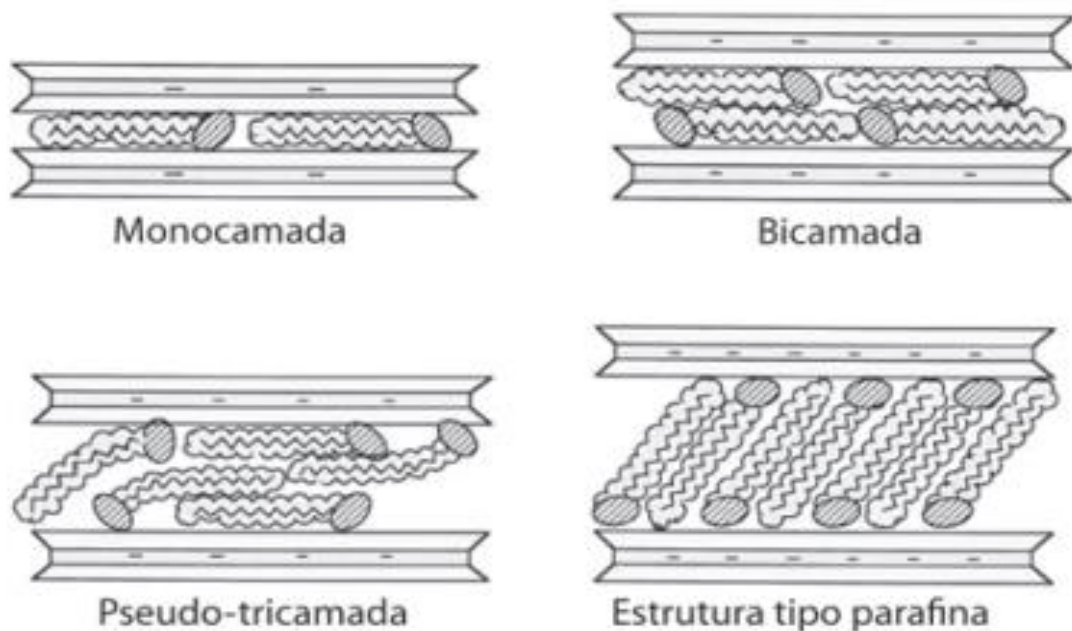


Fonte: De Barros (2016)

Pode ser observado na Figura 8 inicialmente, a argila no estado sólido é mais agregada, em seguida com a adição de água e um tratamento químico, o espaçamento entre as lamelas aumenta, facilitando a permeação do sal quaternário de amônio. Esse processo de modificação é interessante quando pretende-se obter a intercalação dos polímeros nos espaços lamelares da argila

Os compostos orgânicos podem obter formas diferentes de orientação nas lamelas das argilas. Estas orientações podem ser identificadas através do espaçamento basal das argilas e podem se encontrar em quatro diferentes formas (Figura 9): monocamada lateral, bicamada lateral, pseudotricamada e parafina. A orientação destas estruturas intercaladas depende de fatores como a densidade de carga superficial da argila, proporção entre a quantidade de surfactante utilizado e a CTC da argila, além do comprimento das cadeias de alquil dos surfactantes, que variam de acordo com o número de carbonos. A combinação destes fatores resultará na orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas (XI et al., 2004; BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

Figura 9- Orientação dos compostos orgânicos entre as lamelas das argilas



Fonte: Paiva; MoraleS; Díaz (2008)

2.3 NANOCOMPÓSITO POLÍMERO/ARGILA

Materiais compósitos são uma combinação de dois ou mais materiais com propriedades físicas e químicas diferentes, com o objetivo de atingir uma combinação de propriedades que não são exibidas por qualquer material isolado, além da incorporação de melhores características de cada um dos materiais que os compõe. (KE; STROEVE, 2005; CALLISTER, 2008). Em adição, os nanocompósitos são novos materiais que combinam componentes em que ao menos uma das dimensões apresentam escala nanométrica (BALDISSERA; SOUZA; FERREIRA, 2013; CHIU et al., 2014).

Os nanocompósitos polímero/argila são uma classe de material compósito com matrizes poliméricas, na qual a fase dispersa é o silicato, formada por partículas elementares que tem pelo menos uma de suas dimensões de ordem de nanômetros, sendo também utilizados no desenvolvimento de novos produtos industriais (SILVA et. al., 2018; SUAREZ-MARTINEZ et al., 2018; PERCIVAL et al., 2020). As argilas mais utilizadas nesses materiais são as esmectitas (montmorilonita, saponita e hectorita), possuindo morfologia lamelar, com lados de ordem de um micrômetro e espessura de aproximadamente um nanômetro (SUAREZ-MARTINEZ et al., 2017; DHATARWAL; SENGWA; CHOUDHARY, 2017).

É reportado na literatura a existência de três tipos de nanocompósitos, dependendo das interações interfaciais entre a matriz polimérica e o silicato, conforme Figura 10.

Figura 10- ipos de nanocompósitos



Fonte: Azeez et.al. (2013)

Como mostra Figura 10, o microcompósito é formado pela inserção da matriz polimérica na estrutura do silicato de forma regular cristalograficamente, alternando camadas entre argila e polímero. Neste tipo de compósito, a argila permanece com camadas empilhadas por toda matriz polimérica. Dessa forma, a dispersão incompleta da fase de reforço dificulta o contato ideal entre a argila e a superfície do polímero, criando grandes regiões de polímero puro no compósito (AZEENZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Em relação ao nanocompósito intercalado, também chamado de floculado, pode-se observar que se assemelha ao microcompósito, porém as camadas de silicato, algumas vezes, encontram-se floculadas devido à interação entre os grupos hidroxilas do silicato. Nesse tipo de nanocompósito, a dispersão ainda não é completa, mostrando regiões com muita e pouca concentração de reforço. Esta dispersão limita a transferência da tensão por todo nanocompósito (AZEENZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Já os nanocompósitos esfoliados são constituídos por camadas individuais da argila distribuídas aleatoriamente e separadas na matriz polimérica. Desta forma, é possível produzir nanocompósitos com melhores propriedades como aumento de resistência, aumento das propriedades físicas e mecânicas e estabilidade dimensional e térmica. Em adição, esta dispersão gera uma ligação interfacial entre a matriz polimérica e as camadas individuais da argila, permitindo a transferência de tensão para o reforço (AZEENZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

No entanto, a esfoliação completa pode não ser atingida, devido à afinidade da argila com a matriz polimérica. Essa afinidade pode ser melhorada através da escolha da estrutura do surfactante usado no processo de modificação da argila, de modo que haja uma melhor interação com as cadeias poliméricas. (ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011; AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Em alguns casos, os polímeros ou a argila, não são compatíveis quimicamente. Nesses casos, existe a necessidade de modificação química destes materiais. Geralmente são utilizadas duas técnicas, o emprego de agente compatibilizante, que pode ser um polímero que ofereça compatibilidade com o nanocompósito polímero/argila e o processo de organofilização da argila (AZEEZ et al., 2013; TAN; THOMAS, 2016).

Para obter-se nanocompósitos com as propriedades finais melhoradas, é interessante que haja um grande nível de interações entre o polímero e a argila. Portanto, é utilizada a técnica de organomodificação da argila. Sendo assim, organofilização da argila consiste na troca dos cátions interlamelares e da superfície (íons sódio e cálcio) por moléculas orgânicas detentoras de carga positiva que neutralizam as cargas negativas vindas das camadas de silicato, incorporando a hidrofobicidade. Estudos sucedidos de organomodificação foram realizados com argilas nacionais e os sais Dodigen (cloreto de alquila dimetil benzil amônio), Praepagen (cloreto de estearil dimetil amônio), Genamin (cloreto de cetil trimetil amônio) e Cetremide (brometo de cetil trimetil amônio). Através da difração de raios X, foi observado que houve uma intercalação dos sais quartenários de amônio entre as camadas de silicato, através do deslocamento do pico para ângulos menores e do aumento da distância interlamelar basal de valores de 12 a 16 Å para valores entre 20 e 40 Å (ANADÃO; WIEBECK; VALENZUELA-DIAZ, 2011; KOTAL; BHOWMICK, 2015).

São utilizados diversos métodos para obtenção do nanocompósito polímero/argila. A dispersão da argila montmorilonita organofílica é um método em que se utiliza um solvente orgânico que também dissolve o polímero. Assim, o polímero é intercalado junto com o solvente e depois o nanocompósito é obtido com a evaporação do solvente. Outros métodos usados são a intercalação do monômero através do processo de polimerização *in situ*, método sol-gel e intercalação de polímero fundido de forma estática ou sob tensão mecânica (COELHO; DE SANTOS; DE SANTOS, 2007; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Os nanocompósitos que contém montmorilonita podem ser obtidos através de diversos métodos, podendo ser classificados em três grupos: polimerização *in situ*, intercalação/dispersão do polímero a partir de uma solução e intercalação no estado fundido, envolvendo mistura do silicato com o polímero e aquecimento da mistura acima do ponto de

derretimento do polímero. Com a finalidade de melhorar as propriedades dos nanocompósitos, combinações entre os métodos podem ser utilizadas (KOTAL; BHOWMICK, 2015).

Na polimerização *in situ*, a argila é dispersa em um monômero ou uma solução do mesmo, afim de que o monômero penetre no espaço interlamelar, causando a delaminação. Depois dessa etapa, é iniciado o processo de polimerização, através da ativação do catalisador por calor ou radiação. Com esse método, nanocompósitos esfoliados são obtidos. Através da possibilidade de escolher os reagentes e rotas da polimerização mais suscetíveis a obter uma melhor afinidade entre a argila e o polímero, é possível a obtenção de nanocompósitos esfoliados (TANOUE, et. al., 2006; KOTAL; BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

Além disso, a polimerização *in situ* é um meio eficaz para a síntese de nanocompósitos polímero condutor/argila. Com isso, existem outros métodos que são utilizados para a preparação de nanocompósitos com dispersão fina das partículas inorgânicas por encapsulamento superficial, como, por exemplo, a polimerização em emulsão. Esse método tem a vantagem significativa de produzir nanopartículas de polímeros com peso molecular controlado e o uso de água como meio de dispersão. Além disso, a polimerização em emulsão *in situ* é uma maneira conveniente para o encapsulamento e a preparação de partículas de polímero condutor/argila em larga escala. Neste método, as nanopartículas são dispersas inicialmente na solução de surfactante aquoso do monômero e depois a mistura é polimerizada pela adição do iniciador. BHANVASE; SONAWANE, 2014).

O método de intercalação do polímero fundido consiste na mistura física da argila ao polímero durante o processo no estado fundido. Quando há afinidade entre a argila e o polímero, poderão ser formados nanocompósitos de estrutura intercalada ou esfoliada. Existem diversas vantagens nesse processo, como a simplicidade no processo, produção contínua e em grande escala, não há necessidade do uso de reagentes orgânicos ou solventes que podem causar danos ao ambiente. Porém a obtenção de nanocompósitos esfoliados é difícil para maioria dos sistemas poliméricos (KOTAL; BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

A técnica de solução dos nanocompósitos utiliza um solvente que além de dissolver o polímero também dispersa a argila, então o sistema é misturado de modo similar à intercalação no polímero fundido, porém com uma viscosidade menor. O esperado é que o polímero seja adsorvido na superfície das lamelas da argila. Com a posterior evaporação do solvente, as lamelas se reagrupem, retraindo o polímero e formando assim uma estrutura de multicamadas. Como no método de intercalação de polímero fundido, há dificuldade de obter nanocompósitos esfoliados (KOTAL; BHOWMICK, 2015; TAN; THOMAS, 2016).

2.4 POLÍMEROS CONDUTORES E SENSORES

Historicamente, a partir da descoberta dos polímeros condutores, começaram a surgir diversas pesquisas que utilizam esses materiais, em que se destaca a polianilina e polipirrol, ou compósitos baseados neles. Grande parte desses trabalhos estudam a aplicação desses novos materiais no desenvolvimento de sensores (RAJESH; AHUJA; KUMAR, 2009; MEGHA et al., 2018; BAE et al., 2019; REHMAN; ZENG, 2020).

Apesar desta área ser trabalhada há cerca de 40 anos, ela continua sendo bastante explorada, afim da descoberta de novos materiais e novos processos de fabricação desses sensores, buscando um material que possua elevada sensibilidade, estabilidade, resposta rápida e baixo custo (LIN; CHANG; WU, 2013; BITTENCOURT et al., 2019; NAGARE et al., 2019; LENG et al., 2018).

Assim, com a finalidade de analisar o efeito desses compostos, utiliza-se a propriedade elétrica desses materiais. Normalmente, essas propriedades são representadas pela resistência elétrica, capacitância e impedância. Isto decorre da reversibilidade das mesmas após a exposição ao gás e sua retirada (DAS; PRUSTY, 2012; BLANK; EKSPERIANDOVA; BELIKOV, 2016).

Li et al., (2019), sintetizaram nanocompósitos de PAni/SnO₂, através da polimerização in situ. Depois de caracterizado o material também foi analisado a área superficial através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os resultados mostraram que esse material possuía uma microestrutura e uma grande área superficial específica. Em adição, o material foi carregado em um substrato flexível de tereftalato de polietileno (PET) e suas propriedades de detecção de gás foram investigadas à temperatura ambiente. Comparando o senso apenas com PAni, o sensor com o compósito PAni/SnO₂ exibiu uma resposta 6,2 vezes maior ($R_{gas}/R_{air} = 29,8$) a 100 ppm de NH₃ à temperatura ambiente. Além disso, o sensor de PAni/SnO₂ tinha a capacidade de detectar baixas concentrações de NH₃ de 10-200ppb e excelente seletividade. Esse melhor desempenho foi atribuído à microestrutura com uma grande área de superfície específica.

Já Eising et al., (2017) estudaram compósitos baseados em nanotubos de carbono e filmes de PAni e testaram como sensor de gás de amônia com três abordagens de dopagem, sendo elas: ácido sulfúrico, ácido canforossulfônico e m-cresol. A alta sensibilidade da PAni à amônia com a estabilidade do nanotubo de carbono aumentou a reprodutividade dos sensores quando comparada à PAni comum. Em adição, o sensor em que o doping foi realizado com

ácido canforsulfônico apresentou a melhor resposta do sensor para gás amônia (418%) quando comparado aos demais.

No estudo de Li et al. (2016), mostraram a preparação e caracterização de nanofolhas de SnO_2 e PPI e suas propriedades sensoriais de gases em relação à baixa concentração de NH_3 . Em adição, os sensores nanocompósitos exibiram uma magnitude de reposta muito maior em relação ao NH_3 do que os sensores baseados apenas no PPI. Os sensores nanocompósitos mostraram sensibilidade (sensibilidade $\pm 6,2\%$ / ppm na faixa de 1 a 10,7 ppm de NH_3 , limite de detecção ± 257 ppb), resposta seletiva e repetível ao NH_3 .

Farea et. al., (2022) desenvolveram um sensor ultrasensível de monóxido de carbono baseado em PPI/ TiO_2 . Esse sensor foi fabricado por drop-casting dos nanocompósitos de PPI/ TiO_2 na superfície de eletrodos, sintetizados através da oxidação química. Testaram o sensor com PPI puro e com o nanocompósito, sendo o sensor do nanocompósito exibindo uma sensibilidade quatro vezes maior. Além disso, apresentou uma resposta superior na ordem de 93 a 270 ppm de monóxido de carbono, um tempo de resposta rápida de 36 s e tempo de recuperação 38 s e excelente repetitividade.

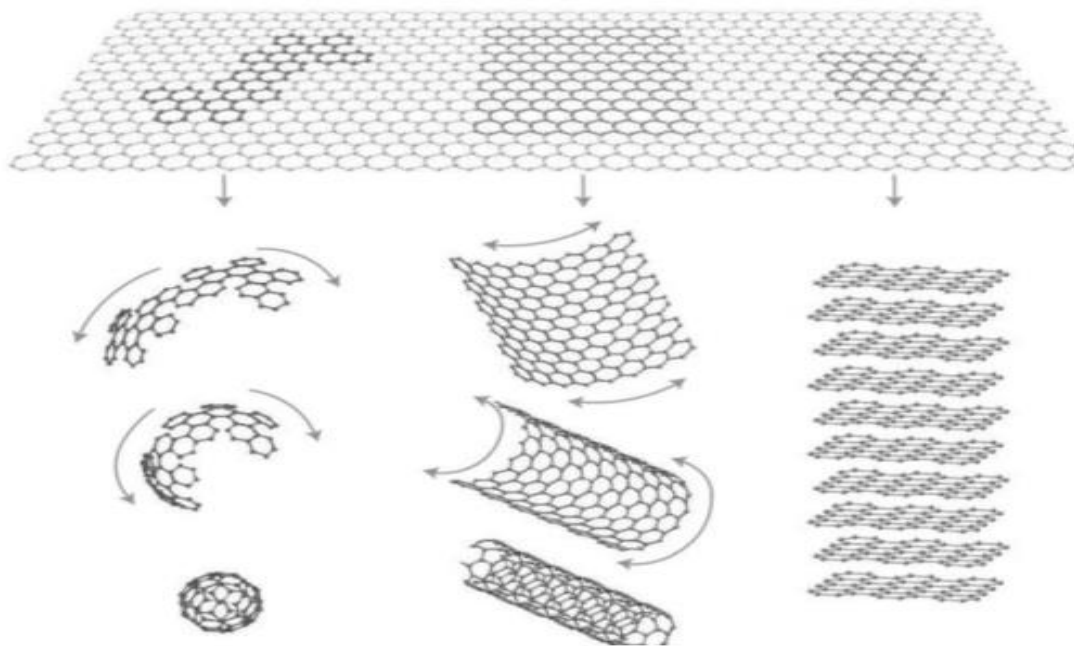
Na pesquisa de Ismail et al. (2020) avaliaram o desempenho óptico de três tipos diferentes de polímeros condutores, PANi, poli (3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) e PPI em relação ao gás amônia (NH_3). As análises sensoriais dos respectivos polímeros condutores foram medidas nas faixas de comprimento de onda otimizadas que manifestam resposta de absorvância após exposição ao gás NH_3 . Com base na resposta dinâmica em que os respectivos polímeros condutores foram expostos ao gás NH_3 na faixa de concentração de 0,0625% a 1%, o PEDOT exibiu a maior sensibilidade (9,03 %) em relação ao gás NH_3 em comparação ao PANi e PPI com o limite de detecção de 2,73 ppm, de acordo com as respectivas tendências de condutividade.

Entretanto, apesar das respostas exibidas pelos sensores relatadas na literatura se dividirem em dois tipos, aumentar ou diminuir a propriedade analisada, a explicação da interação analito-polímero não é a mesma. O trabalho de Fratoddi et al. (2015) explica a interação da PANi com diversos compostos distintos, citando inclusive a ainda falta de explicação para alguns deles.

2.5 GRAFENO

Descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, o grafeno consiste de uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p. A partir dele pode-se construir com outras dimensionalidades como embrulhar para obter fulereno (0D), enrolar para obter nanotubos (1D) e empilhar para obter grafite (3D), como pode ser observado na Figura 11 (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Figura 11- Formação de materiais com outras dimensionalidades a partir da monocamada de grafeno



Fonte: Vieira Segundo; Vilar (2016)

Efetivamente, o grafeno possui condutividade elétrica de até 2.104 S/cm e a mobilidade elétrica de $2.105 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, o que é mais de 100 vezes superior a do silício. Em adição, como condutor de calor supera todos os materiais conhecidos. É o material mais fino, mais forte e mais duro conhecido, tem módulo de Young 1 TPa e resistência intrínseca de aproximadamente 130 GPa (TIWARI et al., 2020).

Com relação a condutividade térmica do grafeno, em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K (para comparação, a do cobre é 400 W/m.K), o que mostra seu grande potencial para uma variedade de aplicações (DHINAKARAN et al., 2020). Além disso,

apresenta área superficial bastante elevada de 2600 m²/g, muito maior quando comparado as áreas superficiais do grafite (10 m²/g) e de nanotubos de carbono (1300 m²/g) (NANDANAPALLI; MUDUSU; LEE, 2019). Quanto as propriedades ópticas, o grafeno apresenta uma transparência quase total e pode absorver uma fração de 2,3% da luz ((VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Estas propriedades tornam o grafeno um material bastante promissor, o que tem despertado bastante interesse em pesquisas de diversas áreas. Assim, crescem as pesquisas com materiais à base de carbono, devido as suas propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, estrutura e abundância, além de serem benéficos ao ambiente (VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016). Assim, o grafeno tornou-se bastante promissor para ser utilizado em dispositivos eletrônicos (LAREF et al., 2019; SELVARAJ; KRISHNAN, 2020), células solares (REDONDO-OBISPO et al., 2020; MEHMOOD et al., 2020), sensores (YEO et al., 2019), HARIDAS et al., 2020), armazenamento de hidrogênio (WARGA et al., 2019, LENG; MIAO; LI, 2020), catalisadores (JIA et al., 2019, RIVERA-GAVIDIA et al., 2020), entre outros.

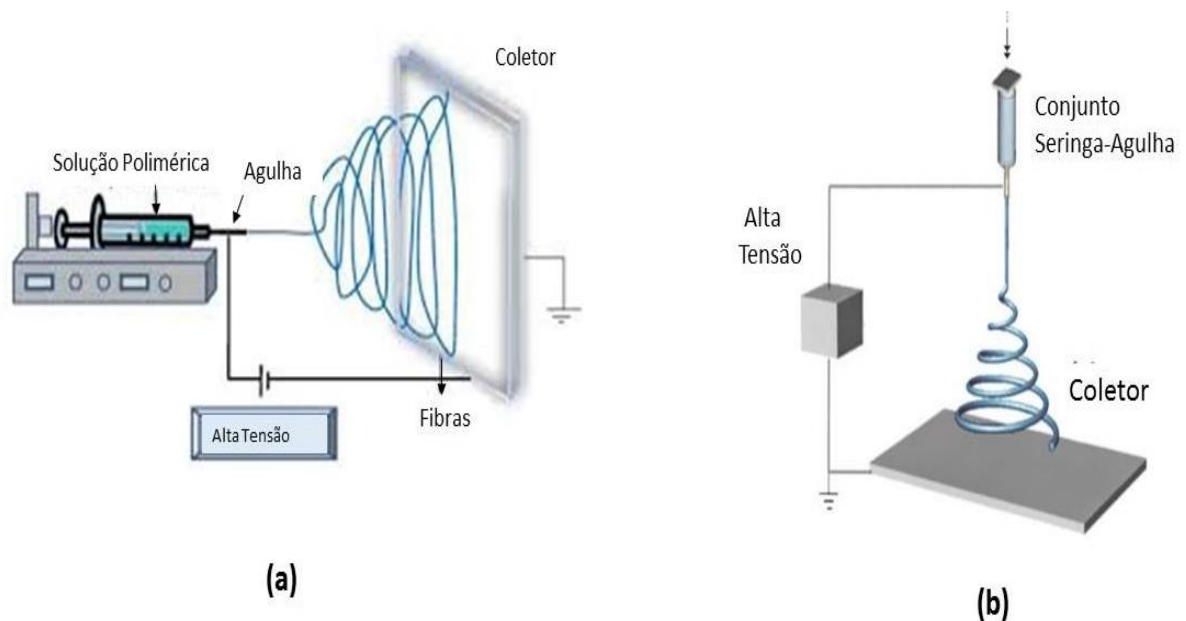
Em adição, as nanofibras de grafeno também já estão sendo bastante pesquisadas em diversas áreas como aplicação antitumoral (FU et.al., 2022), sensor eletroquímico (KIRANMAI, et. al., 2022), biosensor (LOTFI et al., 2022), supercapacitores (ZHANG et al., 2019), engenharia de tecidos ósseos (BUDI et al., 2022), entre outros.

2.6 PROCESSO DE ELETROFIAÇÃO

A eletrofiação é uma técnica de uso crescente, que permite a produção de fibras em malhas, ou mantas ou membranas poliméricas com diâmetro variando de 10 nm a 10 µm (HEMAMALINI; DEV, 2017; SARWAR et. al., 2019; TRIPATHI; PARTHASARATHY; ROY, 2020).

O processo de eletrofiação pode ser observado na Figura 12, tanto na configuração horizontal, quanto na configuração vertical. Para utilização dessa técnica são essenciais tais componentes: fonte de alta tensão, tubo capilar com uma agulha de pequeno diâmetro e uma placa condutora (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). As fibras são produzidas a partir de uma força resultante entre a força elétrica, que é originada de uma fonte de alta tensão, aplicada na ponta de um capilar metálico (agulha), e a tensão superficial das gotas da solução na saída da agulha.

Figura 12- Eletrofiação na (a) configuração horizontal e (b) configuração vertical



Fonte: Venturelli; Grip, (2017)

O procedimento geral da técnica de eletrofiação consiste na formação de um campo elétrico, entre a agulha conectada ao recipiente contendo a solução polimérica e o coletor metálico. Devido ao campo elétrico, são injetadas cargas na solução, que é forçada a passar pela agulha através da ação da bomba de infusão. Uma gota é formada na ponta da agulha, com uma superfície esférica ou semiesférica, sendo alongada quando as forças de atração superam a tensão superficial do líquido, gerando uma estrutura conhecida como cone de Taylor. Então a solução polimérica é lançada em direção ao coletor. Durante esse trajeto, há a evaporação do solvente, resultando no estiramento e na deposição das fibras (ARUNA et al., 2017).

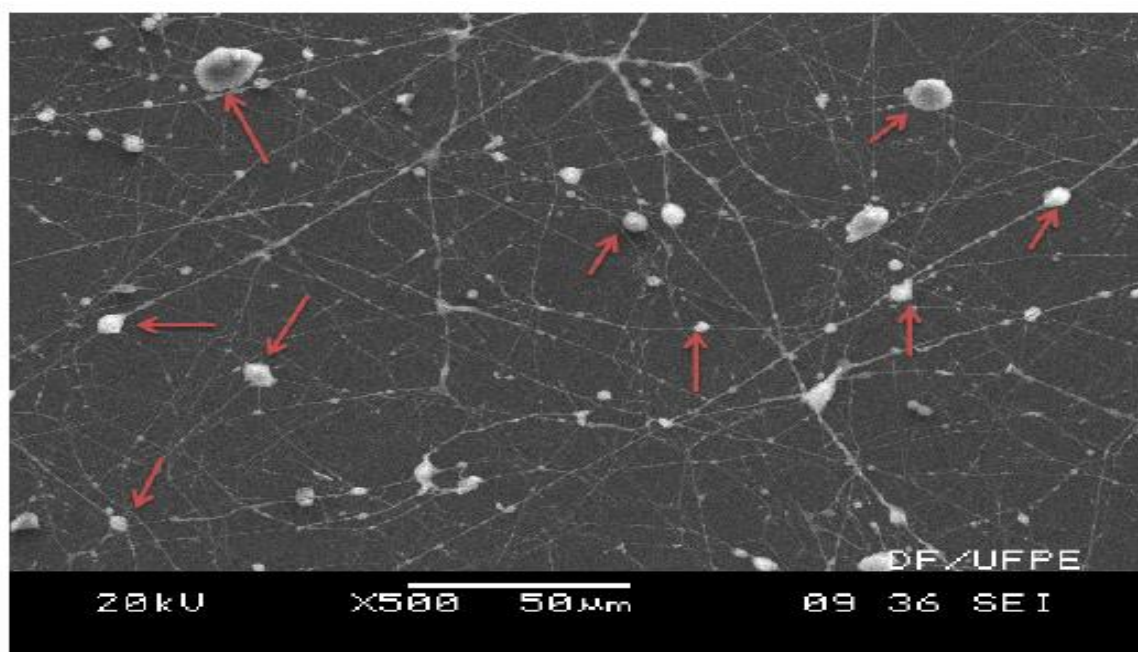
Entre as vantagens da utilização desse processo para formação das nanofibras destacam-se: obtenção com variedade de formas e tamanhos, alta área superficial, possuir propriedades e funcionalidades a partir do controle da composição (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Embora a técnica de eletrofiação possua um equipamento bastante simples, ela é um processo bastante dinâmico, em que há possibilidade de se obter resultados variados a partir da realização de mudanças simples. Através da adição na solução polimérica, pode-se obter fibras com materiais funcionais encapsuladas nela. Em adição, pode ser obtido, também, fibras com superfície porosa a partir da retirada de materiais destas fibras após elas serem formadas (LI; XIA, 2004). Por meio de modificações no capilar metálico, há a possibilidade

de obtenção de fibras com fases distintas ou com interior oco. Ou seja, pequenas modificações como estas possibilitam a obtenção de materiais com uma melhora nas respostas em suas aplicações (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015).

Depois do processo de eletrofiação, através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, pode ser estudado a morfologia das fibras. Em alguns casos as fibras podem apresentar estruturas redondas chamadas de contas ou *beads*, em inglês, como pode ser observado na Figura 13. Essas estruturas são formadas durante o processo de eletrofiação, devido a tensão superficial do solvente. Como a tensão superficial tende a reduzir a razão da área superficial por unidade de volume, ela tende a adquirir um formato esférico, que pode ser visto nas *beads*. Sendo assim, soluções com baixas viscosidades, em que há um maior número de moléculas de solvente livre, há uma maior chance de ocorrer a formação de *beads*. Contudo, para soluções mais viscosas, há uma maior interação entre as moléculas do solvente e dos polímeros, reduzindo a tendência de formação das *beads*. Entretanto, não é apenas a viscosidade da solução que define a possibilidade de formação dessas estruturas. Outros parâmetros como vazão e voltagem também devem ser levados em consideração para realização da técnica de eletrofiação (CHAI; AMIRUL; VIGNESWARI, 2020).

Figura 13- Imagens de MEV de nanofibras de álcool polivinílico/polipirrol-montmorilonita, mostrando algumas beads



Fonte: Aguiar (2020)

É de grande importância o estudo dos parâmetros utilizados no processo de eletrofiação, não apenas para evitar a formação de *beads*, mas para controlar morfologia e espessura das fibras, e consequentemente, suas propriedades. Assim, a técnica de eletrofiação depende de diversos parâmetros, os quais tem papel importante no processo de formação das nanofibras, permitindo que as dimensões e propriedades sejam ajustadas (JÚNIOR; ÁVILA; TRIPLETT, 2013). Esses parâmetros podem ser divididos em três: parâmetros da solução, parâmetros do processo e parâmetros ambientais (ALCOBIA, 2013).

2.6.1 Parâmetros da solução

Os parâmetros da solução estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e da interação entre eles, o que influencia a morfologia e a geometria das fibras.

2.6.1.1 Viscosidade

A viscosidade está ligada com o grau de formação das fibras, sendo necessário que essas tenham um valor pequeno de emaranhados (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHO, 2004). Fibras com diâmetro maior e mais uniformes são formadas quando há um aumento na viscosidade. Entretanto, quando a viscosidade é muito alta, pode haver a obstrução da agulha, ou a bomba não ter potência suficiente para bombear a solução. Por outro lado, quando a viscosidade é muito baixa pode não haver material suficiente no jato e emaranhado adequado para formação da fibra (KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010; COLLINS et al., 2012).

2.6.1.2 Solvente

Para que a morfologia das fibras seja adequada, é necessário um solvente ideal para que cada tipo de polímero seja totalmente solubilizado (WANNATONG; SIRIVAT; SUPAPHO, 2004). O solvente precisa ter a capacidade de solubilizar totalmente o polímero utilizado. Quando o solvente é muito volátil, pode causar o entupimento do capilar. Por outro lado, solventes pouco voláteis podem impedir a evaporação completa do solvente durante o processo de eletrofiação, ocasionando formação de *beads* (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

2.6.1.3 Tensão superficial

As soluções com baixa concentração de soluto tendem a formar *beads*, que são formadas por causa da tensão superficial, a qual tem o efeito de diminuir a razão entre a área superficial e o volume, fazendo com que o solvente assuma a forma esférica. Devido à alta concentração de moléculas de solvente, durante a trajetória dessas soluções no ar, tendem a se agregar no formato esférico. Após a evaporação do solvente, o material polimérico permanece no formato esférico, formando os *beads* (COLLINS et al., 2012).

2.6.1.4 Condutividade

A quantidade de carga da solução é associada à condutividade elétrica. O diâmetro das fibras e o número de defeitos diminuem com o aumento da condutividade elétrica. A baixa condutividade da solução forma um alongamento insuficiente do jato pela força elétrica na formação das fibras uniformes (RAMAKRISHNA et al., 2005; BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

O diâmetro das fibras é controlado por todos esses fatores ligados ao tipo de solvente utilizado, a tensão aplicada, a condutividade elétrica e a concentração dos polímeros na solução (BAJI et al., 2010).

2.6.2 Parâmetros do processo

Os parâmetros do processo estão relacionados com os equipamentos essenciais e a forma que são utilizados no processo de eletrofiação, o que influencia a morfologia e a geometria das fibras.

2.6.2.1 Voltagem

É fundamental a utilização de uma fonte de alta voltagem no processo de formação das fibras na técnica de eletrofiação. Com o aumento da voltagem, aumenta-se a concentração das cargas na solução, aumentando assim, a força de Coulomb. Consequentemente, o jato da solução polimérica terá uma velocidade maior, ocasionando uma diminuição no diâmetro das fibras. No entanto, voltagens muito elevadas favorece a formação de *beads* ou até o

crescimento das fibras, visto que haverá uma redução do cone de Taylor e da sua estabilidade (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

2.6.2.2 Fluxo da solução

Para manter o cone de Taylor estável, o fluxo ou taxa em que a solução polimérica é ejetada deve ser proporcional a voltagem aplicada. A utilização de um grande fluxo da solução polimérica pode ocasionar a formação de fibras maiores, além de *beads*. Embora com o aumento do fluxo haja um aumento na quantidade de formação de fibras, a sua morfologia pode ser comprometida. Em adição, maiores fluxos provocam em maiores volumes ejetados pelo capilar. Assim, o jato precisa de um tempo maior para que o solvente seja completamente evaporado. Para que o solvente evapore, é ideal que a taxa de alimentação seja baixa e o fluxo seja contínuo. Quando a vazão é alta, necessita-se de um tempo maior para evaporação do solvente, afim de não formar defeitos. Normalmente, é desejado um fluxo menor (YUAN, 2004, WANG et.al., 2004, HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

2.6.2.3 Coletor

As fibras formadas no processo de eletrofiação, ao serem depositadas no coletor, então carregadas eletricamente. Assim, dois parâmetros causam efeitos no processo: o material do coletor, que pode ser isolante ou condutor, e a sua geometria (RAMAKRISHNA et al., 2005). Assim, com um coletor de material condutor, as cargas são dissipadas facilmente, possibilitando que mais fibras sejam atraídas ao coletor. Com relação ao coletor isolante, haverá uma concentração de cargas, ocasionando forças repulsivas, dificultando a deposição de mais fibras no coletor (HAIDER; HAIDER; KANG, 2018).

Em adição, a mudança de geometria do coletor possibilita a formação de fibras com alta porcentagem de alinhamento. Enquanto membranas depositadas em um coletor de placa plana possuem um alinhamento aleatório das fibras, os coletores rotativos ou de placas paralelas possibilitam a obtenção de fibras alinhadas. Esta propriedade é importante para aplicações como engenharia eletrônica, fotônica e de tecidos (HUANG et al., 2003, PERSANO et al., 2013)

2.6.2.4 Distância do capilar ao coletor

A intensidade do campo elétrico e o tempo de deposição das fibras poliméricas no coletor são influenciados pela distância do capilar metálico até o coletor. Quando a distância é reduzida, aumenta-se o campo elétrico, em consequência, o jato da solução, além de possuir uma menor distância para atravessar, é acelerado. Assim, o solvente pode não ter tempo suficiente para ser completamente evaporado, podendo causar formação de *beads*. Contudo, isto não significa que quanto maior a distância as fibras serão mais uniformes, visto que haverá mais tempo para que a solução seja alongada. O aumento na distância pode ocasionar fibras com menor alongamento, visto que haverá uma redução na intensidade do campo elétrico, além de fibras com maiores diâmetros (SUBBIAH et al., 2005).

2.6.2.5 Diâmetro do capilar

O diâmetro interno do capilar pode alterar o diâmetro das fibras e até impedir a sua formação. Com o aumento do diâmetro do capilar, mais solvente entra em contato com o ar, aumentando a evaporação, aumentando, também, a possibilidade de entupimento do capilar (RAMAKRISHNA et al., 2005).

2.6.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros do ambiente estão relacionados a umidade e a temperatura onde está sendo realizado o processo de eletrofiação, o que influencia a morfologia e a geometria das fibras.

2.6.3.1 Temperatura

A variação da temperatura pode influenciar tanto viscosidade quanto na taxa de evaporação do solvente. A viscosidade do solvente diminui com o aumento da temperatura, diminuindo assim, o diâmetro das fibras. Já a taxa de evaporação do solvente diminui com o aumento da temperatura, fazendo com que o jato da solução polimérica demore mais tempo para se solidificar, ocasionando maior alongamento e menor diâmetro das fibras (DE VRIEZE et. al., 2009).

2.6.3.2 Umidade

A umidade do ambiente pode afetar tanto a morfologia quanto ao diâmetro das fibras formadas no processo de eletrofiação. Com relação a morfologia, o aumento da umidade pode formar fibras com uma superfície porosa. Esses poros são formados em decorrência do aumento da probabilidade da água ser condensada sobre a superfície das fibras e ser evaporada juntamente com o solvente (RAMAKRISHNA et al., 2005).

Com relação ao diâmetro das fibras, a umidade pode tanto influenciar no aumento como na diminuição do diâmetro das fibras, dependendo da natureza química do polímero utilizado (DE VRIEZE et. al., 2009).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Abaixo serão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados na formação da membrana de polianilina/argila montmorilonita organofílica.

3.1 MATERIAIS

Abaixo são listados os materiais utilizados para síntese do nanocompósito polianilina/argila montmorilonita organofílica e para o processo de formação das fibras.

- Anilina (Nuclear, Brasil) destilada a vácuo e armazenada em ambiente refrigerado e escuro;
- Argila Montmorilonita (MMTK10), (Sigma-Aldrich, EUA), do tipo sódica natural e foi organicamente tratada para melhorar a interação com o polímero.
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Persulfato de amônio (APS) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Água deionizada, obtida através de um sistema de purificação (Millipore, EUA).
- Metanol (CH_3OH) (Química Moderna);
- Ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna) que foi utilizada como solução diluída de concentração 0,1 mol/L;
- Álcool polivinílico (PVA) (Sigma-Aldrich, EUA)

3.2 METODOLOGIA

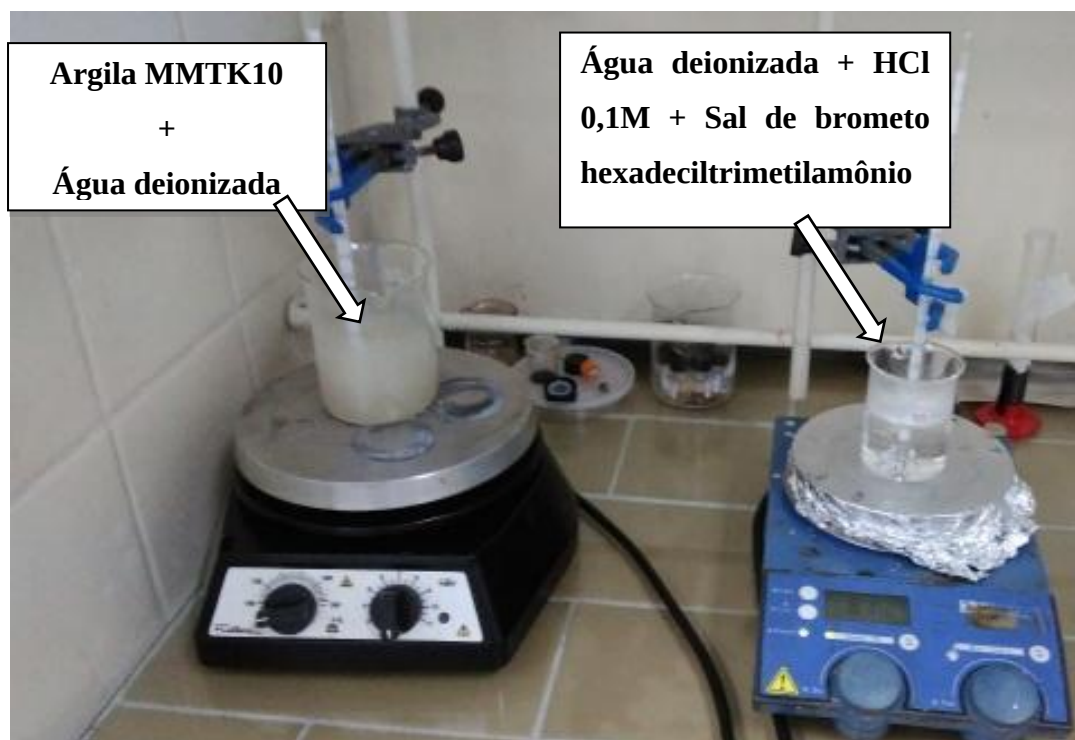
Abaixo será descrito os procedimentos realizados em laboratório na formação do nanocompósito e das fibras de PANi/MMTO.

3.2.1 Processo de organofilização da argila

O processo de organofilização da argila MMTK10 foi realizado de acordo com Lira (2006). Duas soluções foram preparadas (Figura 14): em um béquer de 100 mL, foi feita uma solução contendo 2,25 g de HDTMAB, 62,5 mL de água deionizada e 0,375 mL de HCl 0,1 molar; em outro béquer de 250 mL foi feita a outra solução contendo 2,5 g de MMTK10 e 162,5 mL de água deionizada. As duas soluções foram mantidas sob agitação e aquecidas até

a temperatura de 80°C. Após atingir essa temperatura, as soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 2 horas. Depois desse processo, o material foi filtrado e seco em estufa por 4 horas a 60 °C para a obtenção da argila montmorilonita organofílica (MMTO) em forma de pó.

Figura 14- Soluções de argila e sal de amônio sob agitação e aquecimento



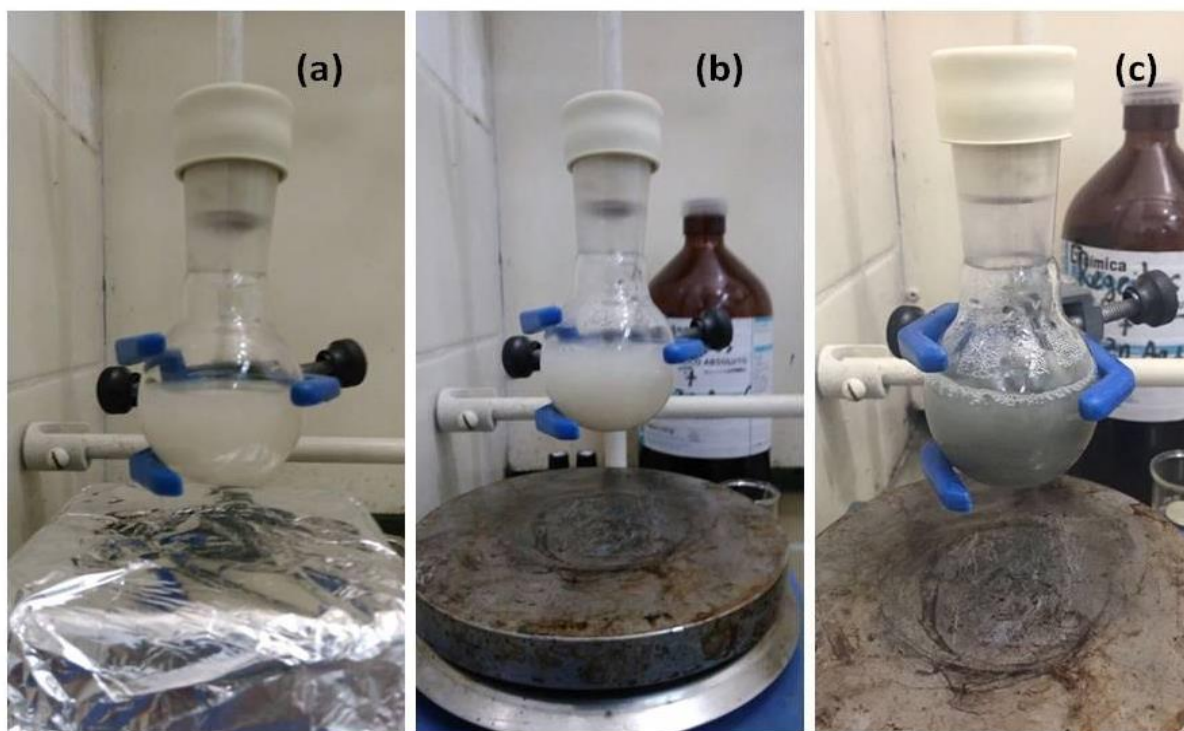
Fonte: O Autor (2022)

3.2.2 Síntese do nanocompósito de PANi/MMTO

Os nanocompósitos de PANi/MMTO foram obtidos através da polimerização em emulsão *in situ* da anilina, utilizando o procedimento de (MEDINA-LLAMAS et.al., 2014), na presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), persulfato de amônio (APS) e argila montmorilonita organofílica (MMTO) em solução de HCl 0,1 molar. Foi preparada uma solução contendo 0,30 g de MMTO e 0,43 g SDS, utilizando como solvente 30 mL de HCL (Figura 15a). Esta solução foi mantida sob forte agitação por 24 horas. Após isto, 91 µL de anilina foi adicionada à solução (Figura 15b) e a agitação foi mantida por mais 2 horas. Depois desse período, 0,57 g de APS (Figura 15c) foi adicionado lentamente, previamente dissolvido em 2 mL de HCl 0,1 molar, a esta solução, sendo mantido sob agitação por mais 24h. Assim, foi obtida uma dispersão estável e de coloração verde.

O material foi filtrado, coletado em papel filtro através da adição de metanol em excesso. Em seguida, o pó obtido foi armazenado em estufa sob uma temperatura de 60°C por 24 horas.

Figura 15- Síntese do nanocompósito PAni/MMTO, solução contendo (a) MMTO, SDS e HCl, (b) adição de anilina (c) adição de HCl



Fonte: O Autor (2022)

3.2.3 Preparação da membrana de PAni/MMTO

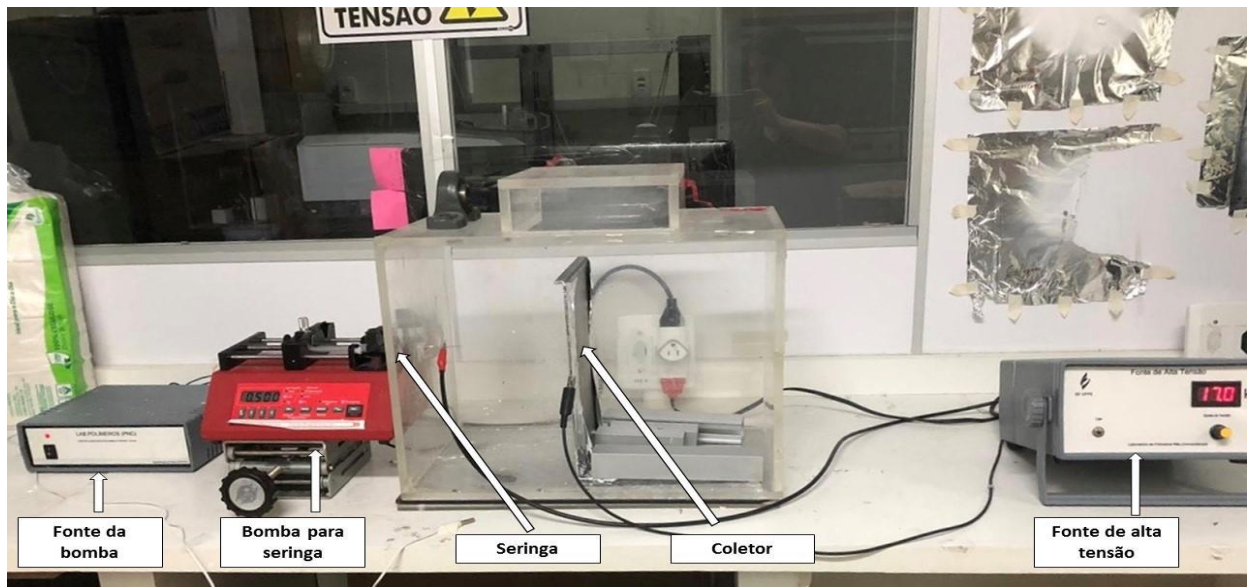
Antes de iniciar o processo de eletrofiação, foi necessário preparar a solução a ser utilizada. Para isto, uma quantidade do nanocompósito PAni/MMTO foi dispersa em água deionizada, mantendo-se sob agitação por 1h. Após este tempo, foi adicionado o PVA, de forma que a razão de massa do compósito - água deionizada - PVA fosse 1% - 94% - 5%, mantendo então esta dispersão sob agitação por 24h. Decorrido este tempo, a solução foi colocada em uma seringa de 3 mL com uma agulha de aço de ponta reta (SILVA, et al 2018).

O processo de eletrofiação foi realizado na configuração horizontal. O mesmo consistiu na introdução da solução a partir de uma seringa de plástico com uma agulha de aço de ponta reta controlada por uma bomba para seringa NE-400, sendo a ponta da agulha

conectada ao terminal elétrico positivo e o aparato coletor, coberto por papel alumínio a fim de facilitar a retirada das fibras, conectado ao terminal negativo.

Foram testadas diferentes configurações a fim de obter fibras que mais se adequassem a aplicação de sensores, neste caso, formando as fibras. Desta forma, os parâmetros ideais encontrados foram: concentração de PVA equivalente a 5,0%p da solução (utilizado para aumentar a viscosidade da solução, conseqüentemente melhorar a processabilidade para formação das fibras); vazão de 0,200 mL/h, diferença de potencial de 18kV; distância de trabalho de 13 cm da ponta da agulha ao coletor aterrado (Figura 16).

Figura 16- Equipamento para técnica de eletrofiação

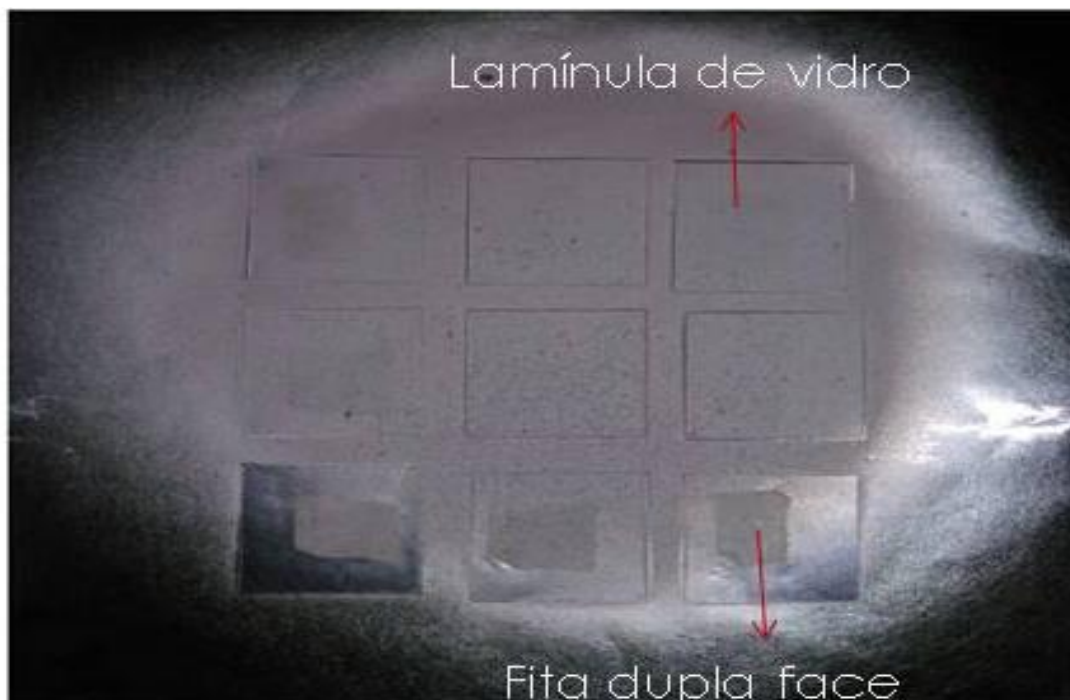


Fonte: O Autor (2022)

Em relação aos parâmetros ambientais, foram registrados 18 °C para a temperatura e 51% a umidade do ambiente.

Com a finalidade de facilitar a retirada das nanofibras e padronizar as amostras utilizadas em uma posterior aplicação, lamínulas de vidro de 20 x 20 mm foram fixadas no papel alumínio, ocorrendo a deposição das fibras diretamente sobre estas lamínulas (Figura 17).

Figura 17- Lamínulas de vidro fixadas no papel alumínio



Fonte: O Autor (2022)

3.2.4 Caracterização

O Difratorômetro de raios-X modelo 7000 da Shimadzu foi utilizado para as análises de difratometria de raios-X, utilizando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, em que o comprimento de onda é $\lambda = 1,5818 \text{ \AA}$. As medidas foram obtidas com o passo de $0,02^\circ/\text{seg}$ em 2θ de 2° até 10° . Essa técnica foi realizada para as argilas MMTK10 e MMTO.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 da Shimadzu, com varredura na região 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , por meio da técnica de pastilhas de KBr. Sendo realizada para as argilas MMTK10, MMTO, PAni e nanocompósito PAni/MMTO.

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível foram realizadas através do espectrofotômetro modelo UV-2600 da Shimadzu, com faixa de comprimento de onda 320 nm até 880 nm . Essa técnica foi realizada para a PAni e o nanocompósito PAni/MMTO.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras em pó foram depositadas em fita de carbono dupla face presa em um porta amostra. Já as amostras de nanofibras, as quais estavam depositadas sobre o papel alumínio, foram coladas diretamente sobre a fita de carbono. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de ouro utilizando a metalizadora Quick Coater

SC-701 da Sanyu Electron. Essa técnica foi realizada para as argilas MMTK10, MMTO, nanocompósito PANi/MMTO e fibras do nanocompósito PANi/MMTO.

Para avaliar as propriedades dielétricas das fibras, foi realizado ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica. Para isto, as fibras foram colocadas em um porta amostra 12962A (Solartron, Reino Unido) com disposição de eletrodos na forma de placas paralelas e distância de 0,110 mm. O mesmo foi conectado a uma interface dielétrica 1296 ligada a um analisador de impedância 1260 (Solartron, Reino Unido). As análises foram realizadas sob uma tensão AC com amplitude de 100 mV e frequência de 1 Hz até 1 MHz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Será descrito, a seguir, os resultados obtidos através das técnicas de caracterização para a argila montmorilonita, a polianilina e o nanocompósito PAni/MMTO.

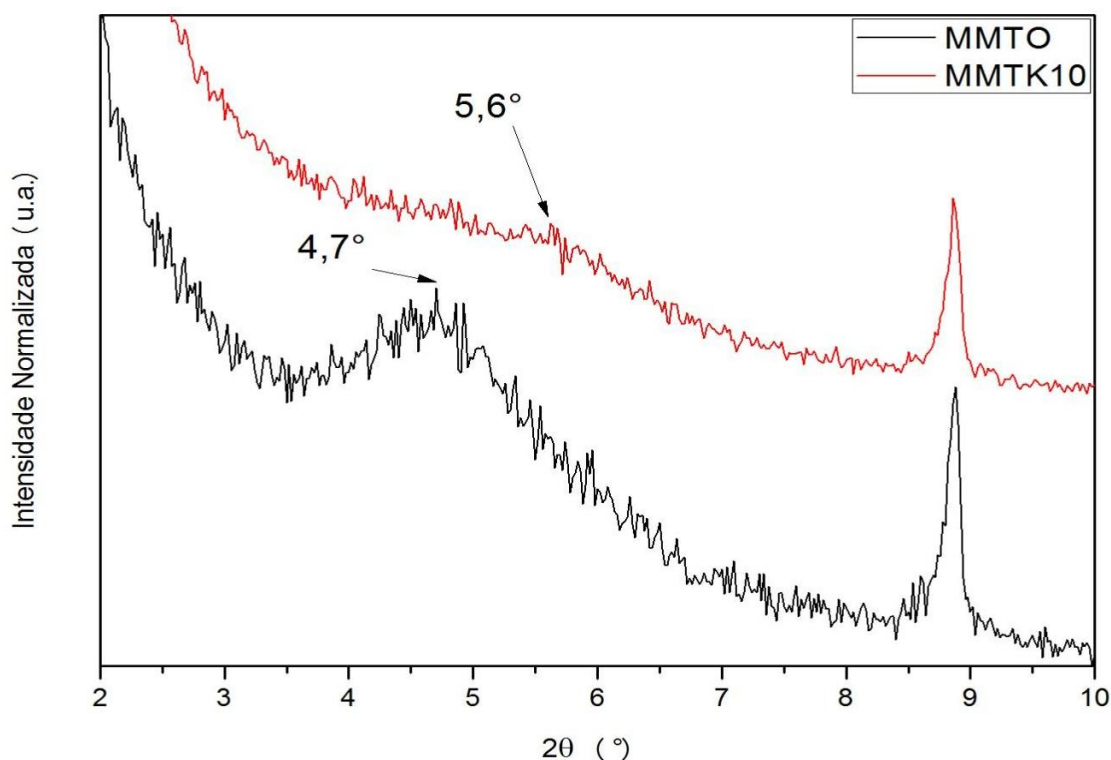
4.1 ARGILAS

Os resultados de caracterização obtidos para argila montmorilonita serão descritos a seguir.

4.1.1 Difração de raios-X

Pode ser observado na Figura 18 o resultado do DRX da argila MMTK10 e MMTO. Nota-se a presença de picos cristalinos de difração do plano (001) em $\sim 5,6^\circ$ e $\sim 4,7^\circ$ para a argila MMTK10 e MMTO respectivamente. Através da lei de Bragg foi possível calcular o espaçamento basal d_{001} dessas argilas, sendo 1,576 nm e 1,878 nm, respectivamente. O deslocamento para menores ângulos, conseqüentemente o aumento no espaçamento basal acontece devido a inserção das cadeias carbônicas do sal quaternário de amônio entre as lamelas da argila (XI et. al., 2004). O pico observado em $\sim 8,8^\circ$ nas argilas é devido a presença de mica (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

Figura 18- DRX das argilas MMTK10 e MMTO

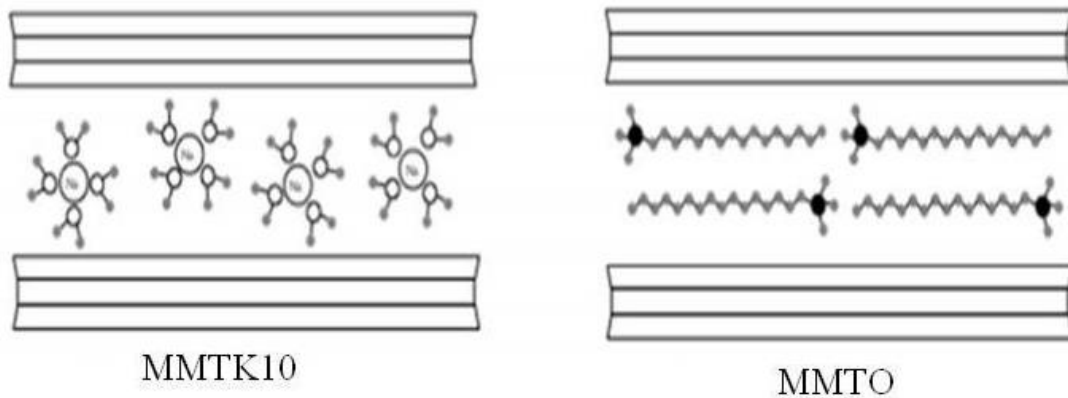


Fonte: O Autor (2022)

Devido aos diferentes níveis de hidratação dos seus cátions trocáveis, a argila montmorilonita pode ser encontrada com diferentes espaçamentos basais, em que as moléculas de água são adsorvidas pela mesma em decorrência das ligações por pontes de hidrogênio (XI et. al., 2004; PONTES et. al., 2013). Assim, a argila montmorilonita natural pode ser encontrada em 5 estados de hidratação diferentes, sendo elas anidrida, em que não há camada de água, ou com até 4 camadas de água. Esses estados possuem os seguintes espaçamentos basais, aproximadamente: 0,96 nm, 1,24 nm, 1,80 nm e 2,08 nm, respectivamente. Portanto, podemos dizer que a MMTK10 encontra-se no estado hidratado com 2 camadas de água entre as lamelas (WERSIN; CURTI; APELLO, 2004; PAIVA, 2009).

Através dos ângulos de difração do plano (001), e consequentemente, seu espaçamento basal, os surfactantes catiônicos intercalados na argila podem adquirir 4 orientações diferentes: monocamada lateral, bicamada lateral, pseudo-tricamada e parafina (XI et. al., 2004). Portanto, a MMTO com seu espaçamento basal de aproximadamente 1,878 nm, indica que seu arranjo é do tipo bicamada lateral. Na Figura 19 podemos observar a modificação da MMTK10 em MMTO, segundo Zhao et.al. (2017).

Figura 19- Modificação da MMTK10 para MMTO

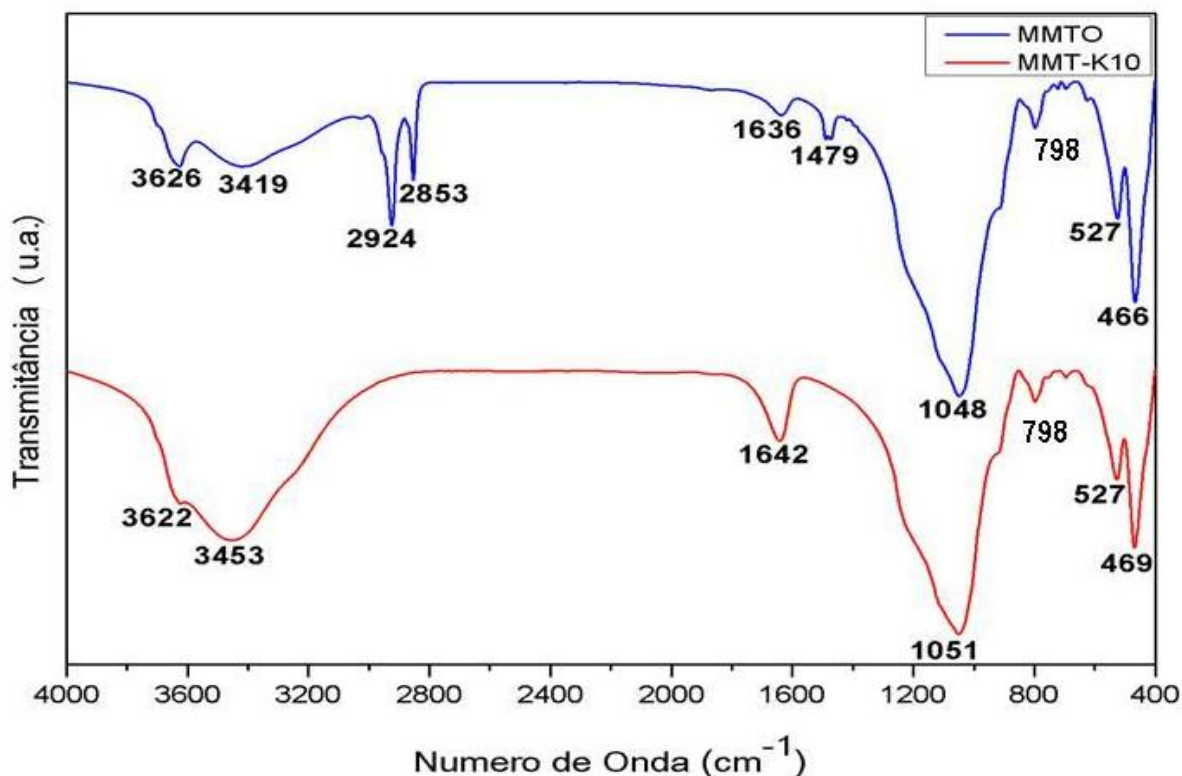


Fonte: Zhao et. al. (2017)

4.1.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 20 mostra o resultado do FTIR para as argilas MMTK10 e MMTO. A banda em 3622 e 3626 cm^{-1} , para MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorrem devido a vibrações de estiramento das ligações O – H, as mesmas são comuns em argilas esmectitas com altas concentrações de Al nas folhas octaédricas (MADEJOVÁ, 2003). As bandas 3453 e 3419 cm^{-1} , na MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorrem devido a presença da água, podendo ser observadas nas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O – H e nas vibrações de deformação das ligações O – H, em 1642 e 1636 cm^{-1} (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

Figura 20- Espectro de FTIR das argilas MMTK10 e MMTO



Fonte: O Autor (2022)

Em relação às argilas montmorilonitas, suas bandas características estão relacionadas com as vibrações das ligações de silício. Assim, as bandas 1051 e 1048 cm^{-1} nas argilas MMTK10 e MMTO respectivamente estão relacionadas às vibrações de estiramento das ligações Si – O. A banda 527 cm^{-1} para ambas as argilas relaciona-se as vibrações de deformação das ligações Si – O – Al. E as vibrações nas bandas 469 e 466 para a MMTK10 e MMTO respectivamente, ocorre devido à deformação da ligação Si – O – Si (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

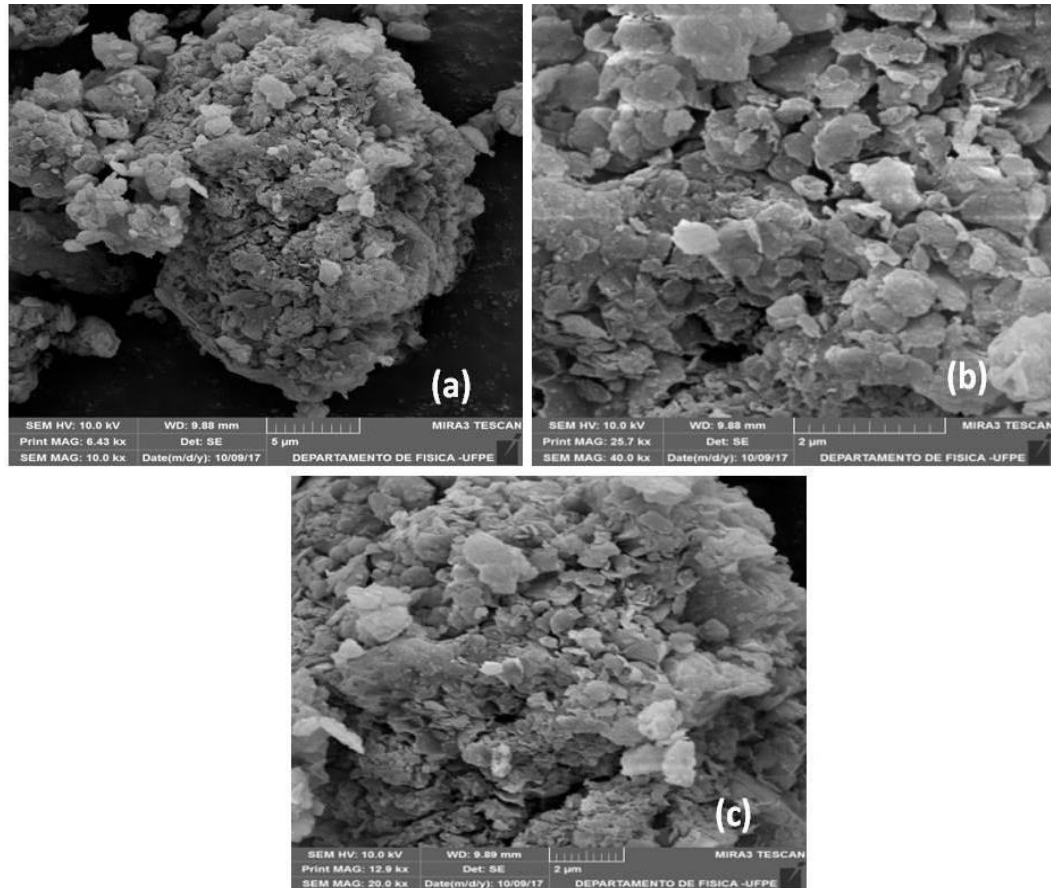
No espectro da MMTO, a banda 2924 cm^{-1} está relacionada com o estiramento simétrico das ligações C – H, referentes aos grupos CH_2 e CH_3 enquanto que a banda 2853 cm^{-1} ocorre devido ao estiramento dessas ligações. A banda 1479 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de deformação das ligações C – H. Essas bandas estão relacionadas com as ligações do sal quaternário de amônio, indicando a sua presença entre as lamelas da argila (FONTANA et. al., 2013).

Em ambas as argilas foi observada banda em 798 cm^{-1} , esta indica a presença de sílica amorfa nas argilas (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 21 mostra as imagens obtidas do MEV para a argila MMTK10.

Figura 21- Imagens obtidas por MEV da argila MMTK10 com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000vezes, (c) 40000 vezes



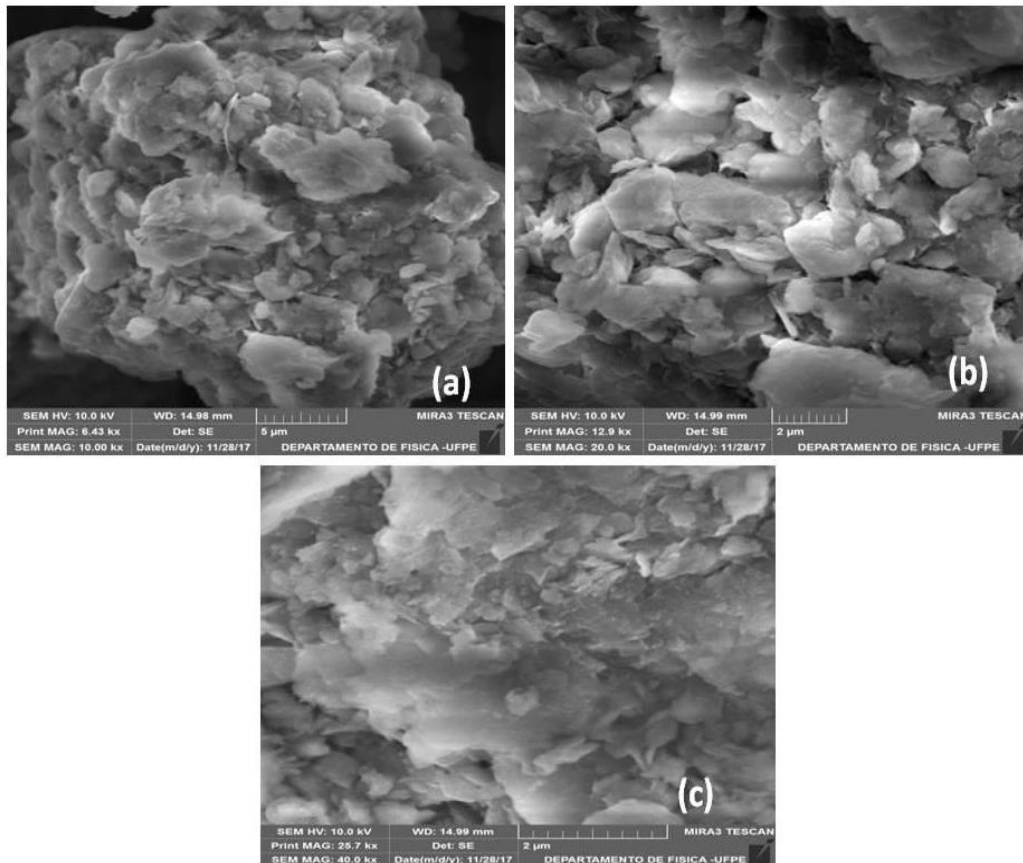
Fonte: O Autor (2022)

Podemos observar nas imagens partículas agregadas e compactadas, em formato de placas, além de irregularidades no formato dessas partículas, isto é, ocorrendo uma variação entre o comprimento e a largura destas placas.

Já na micrografia da MMTO, que pode ser observada na Figura 22, é possível visualizar que a morfologia é semelhante a MMTK10, sendo constituída por plaquetas irregulares formando o grão, sugerindo a estrutura em camadas da montmorilonita. Assim, essa morfologia similar é esperada, uma vez que o mecanismo de intercalação só ocorre no espaçamento intermolecular da argila (MARTINS et al., 2015). É possível verificar, também, que as placas apresentam um aspecto expandido, sugerindo a inserção dos cátions do sal brometo hexadeciltrimetilamônio entre as lamelas da argila.

Desta forma, o processo de organofilização, de fato, afeta o espaçamento intercalar das argilas montmorilonitas e sua superfície, reduzindo assim a hidrofiliabilidade do material (MARTINS et al., 2015).

Figura 22- Imagens obtidas por MEV da argila MMT0 com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 40000 vezes



Fonte: O Autor (2022)

4.2 POLIANILINA

Os resultados de caracterização obtidos para a polianilina serão descritos a seguir.

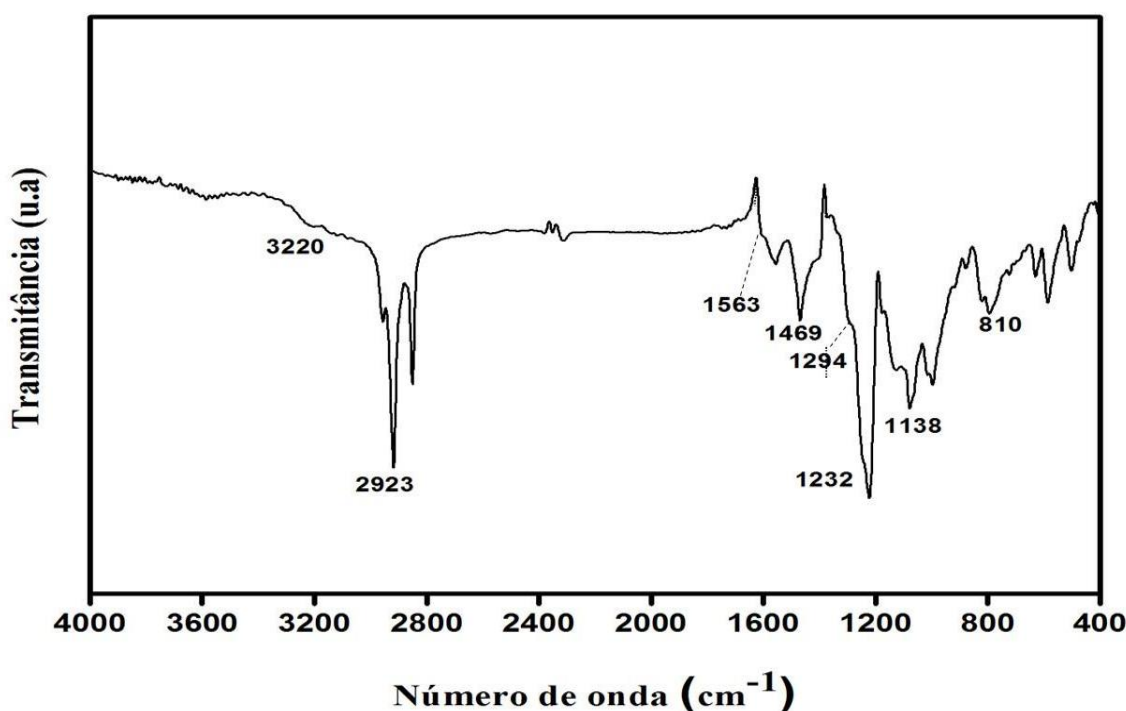
4.2.1 Espectroscopia da região do infravermelho

Os espectros FTIR da PANi são mostrados na Figura 23. As bandas de absorção em 1563 cm^{-1} e 1469 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinoide (Q) e benzenóide (B), respectivamente (ZHANG et al. 2011), enquanto que a banda 1294 cm^{-1} é relacionada ao alongamento C-N da amina secundária

(ALVES et al., 2013). Quanto a banda 1232 cm^{-1} , essa pode ser atribuída as vibrações de alongamento C-N associadas à estrutura bipolaron característica da forma condutora da PANi (HAN et. al., 2002). A banda 1138 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações N=Q=N, em que Q representa o anel aromático quinoide, esse pode ser descrito como uma “banda eletrônica”, e tomadas como uma boa medida do grau de localização de elétrons (ALVES et al., 2013). Já a banda 810 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de flexão fora do plano C-H do anel de benzeno (KUCZYNSKA et. al., 2010), enquanto a banda 3220 cm^{-1} é atribuída à vibrações de alongamento N-H (ALVES et al., 2013).

Em particular, a banda localizada em 2923 cm^{-1} está relacionada com as vibrações de estiramento dos grupos $-\text{CH}_2-$, confirmando assim que as cadeias alifáticas do surfactante (SDS) são incorporadas na estrutura da PANi (KUCZYNSKA et. al., 2010; ALVES et. al., 2013).

Figura 23- Espectro de FTIR da PANi



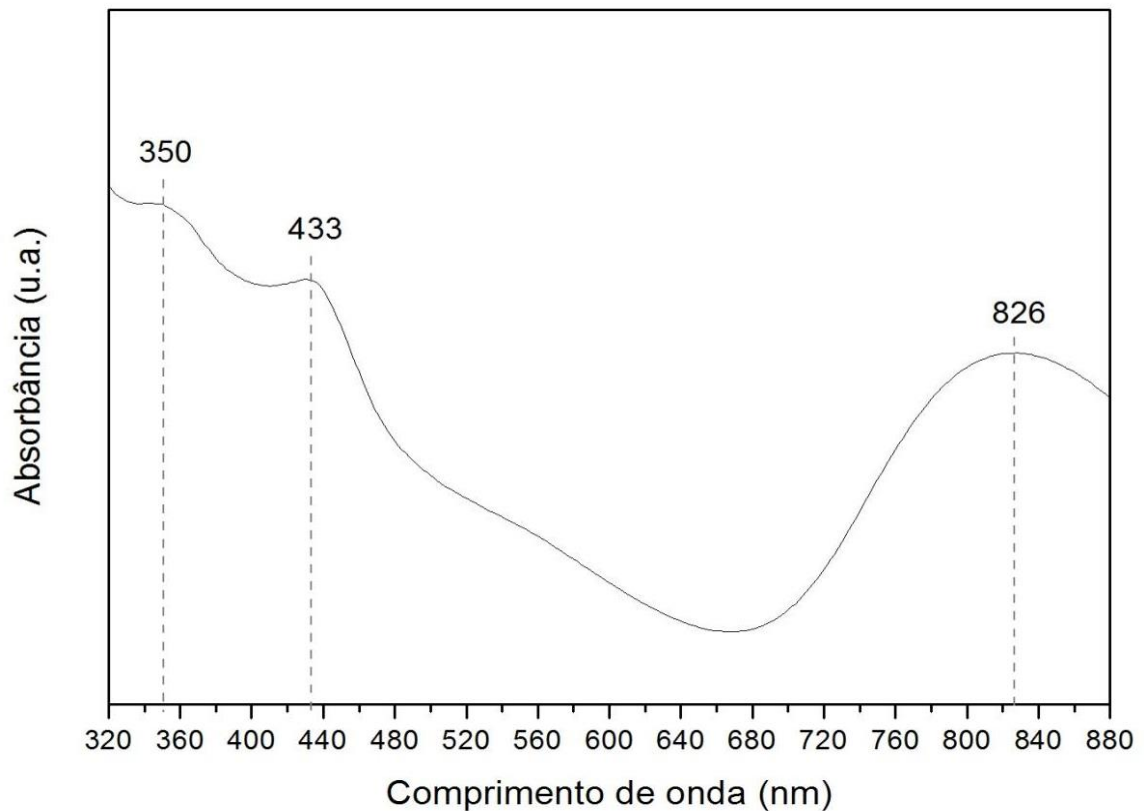
Fonte: O Autor (2022)

4.2.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

O espectro do UV-VIS, apresentado na Figura 24, mostra que a polianilina pura (PANi) apresenta bandas características do estado sal de esmeraldina, estado condutor da PANi. A banda centrada em 350 nm ocorre devido às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ nos anéis

benzenóides e/ou quinoides. Em 433 nm e 826 nm, as transições eletrônicas estão relacionadas às bandas polarônicas de baixa e alta energia, respectivamente (ALVES et al., 2013).

Figura 24- Espectro de UV-vis da PANi



Fonte: O Autor (2022)

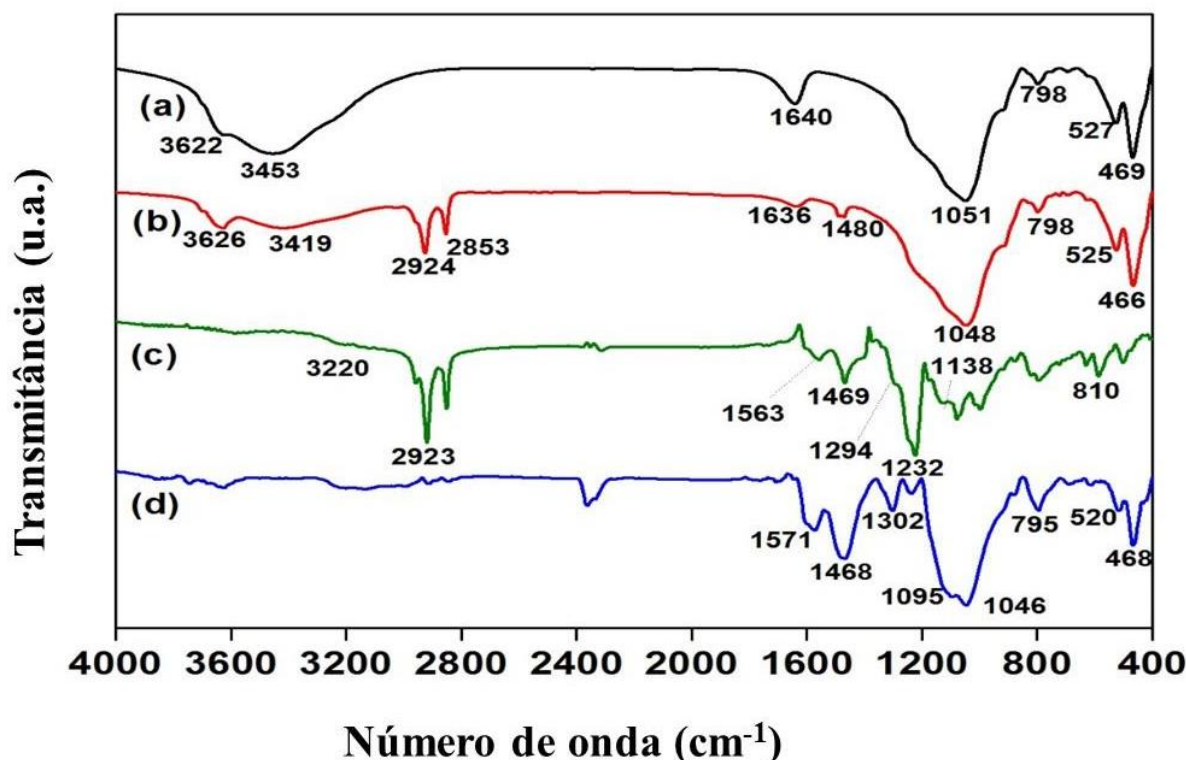
4.3 NANOCOMPÓSITO PANi/MMTO

Os resultados de caracterização obtidos para o nanocompósito PANi/MMTO serão descritos a seguir.

4.3.1 Espectroscopia da região do infravermelho

A Figura 25 mostra o resultado do FTIR do nanocompósito PANi/MMTO em comparação com as argilas MMTK10, MMTO e PANi.

Figura 25- Espectro de FTIR da (a) MMTK10, (b) MMTO (c) PANi e (d) PANi/MMTO



Fonte: O Autor (2022)

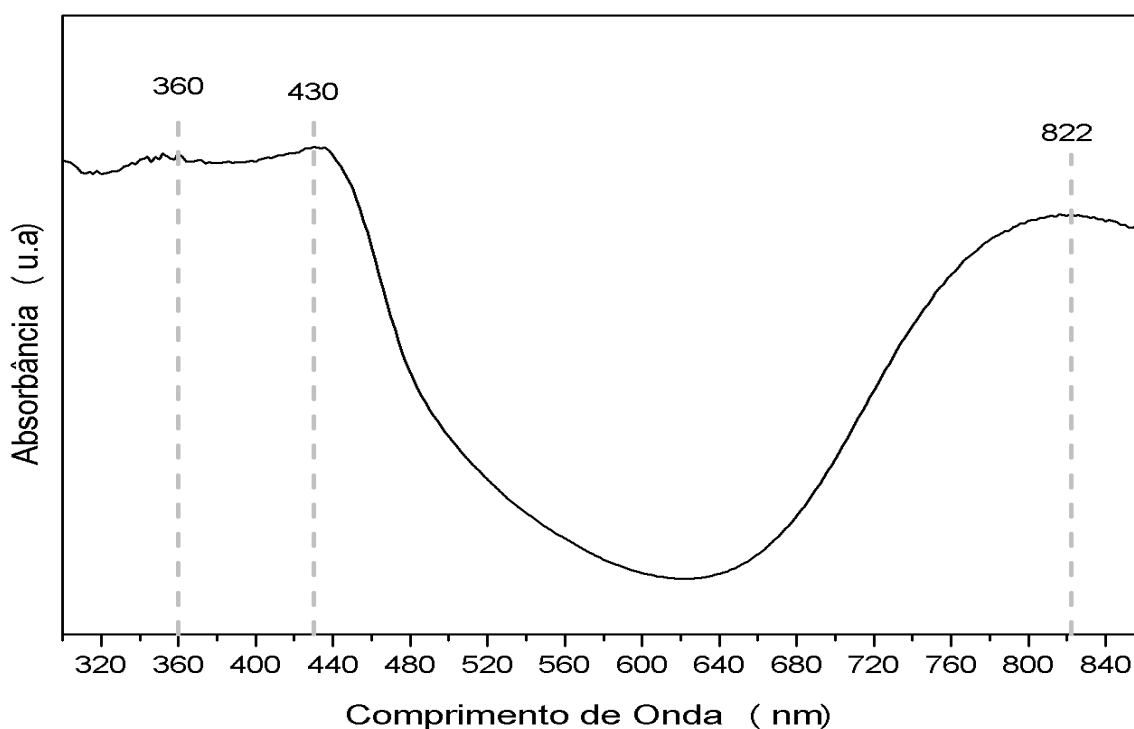
No espectro do compósito PANi/MMTO podem ser observadas bandas de absorção tanto da argila quanto da polianilina, assegurando a formação do compósito polímero condutor/argila organofílica. No que se referem às argilas, as bandas em 1046 cm^{-1} , 520 cm^{-1} e 468 cm^{-1} , como descrito anteriormente, ocorrem devido às ligações Si-O, Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente. Já em relação à polianilina, podemos observar a presença de algumas bandas de absorção. Em 1571 cm^{-1} e 1468 cm^{-1} temos duas fortes bandas de absorção, as quais são atribuídas ao estiramento das ligações C=C do anel aromático dos grupos quinóide (Q) e benzenóide (B), respectivamente. Estes valores são semelhantes aos descritos na literatura (HO et al, 1999). A banda em 1302 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações C-N-H e a banda em 1095 cm^{-1} é atribuída à formação dos polarons $\text{H}+\text{N}=\text{Q}=\text{NH}^+$. A presença de bandas entre 2400 cm^{-1} e 2300 cm^{-1} no compósito PANi/MMTO está relacionada às ligações do CO_2 (BAL et al., 2001).

Tanto nas argilas MMTK10 e MMTO quanto no compósito PANi/MMTO foi observado uma banda de absorção em 798 cm^{-1} . Esta banda ocorre devido à presença de sílica amorfa na argila (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016).

4.3.2 Espectroscopia na região do ultravioleta visível

O resultado do UV-Vis do nanocompósito PANi/MMTO, que pode ser observado na Figura 26, mostra a presença da polianilina na forma condutora de sal de esmeraldina, comprovando então que o processo de polimerização foi realizado com êxito. O pico localizado na banda 360 nm é relacionado às transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ envolvendo os anéis benzenóides e/ou quinoides. Já os picos localizados em 430 e 822nm são relacionados às bandas polarônicas de baixa e alta energia, respectivamente. Este resultado comprova que a anilina foi efetivamente polimerizada em presença da argila montmorilonita organofílica (MMTO), indicando, além disto, que a PANI se encontra no estado de sal de esmeraldina (ALVES *et al.*, 2013; ALCARAZ-ESPINOZA *et al.*, 2015).

Figura 26- Espectro de UV-vis do PANi/MMTO



Fonte: O Autor (2022)

O nível de dopagem da PANI no estado sal de esmeraldina, e, conseqüentemente, o seu grau de condutividade, pode ser estimado a partir da proporção entre os anéis quinoides e benzenóides (Q/B). Esta relação pode ser calculada através da proporção entre a intensidade de absorção entre a banda polarônica de alta energia e a banda devido à transição eletrônica $\pi-$

π^* , conforme pode ser visto na Equação 1 (ABDIRYIM; XIAO-GANG; ZHANG, 2005; ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015).

$$Rel_{Q/B} = \frac{Absorção_{polaron\ alta\ energia}}{Absorção_{\pi-\pi^*}} \quad (1)$$

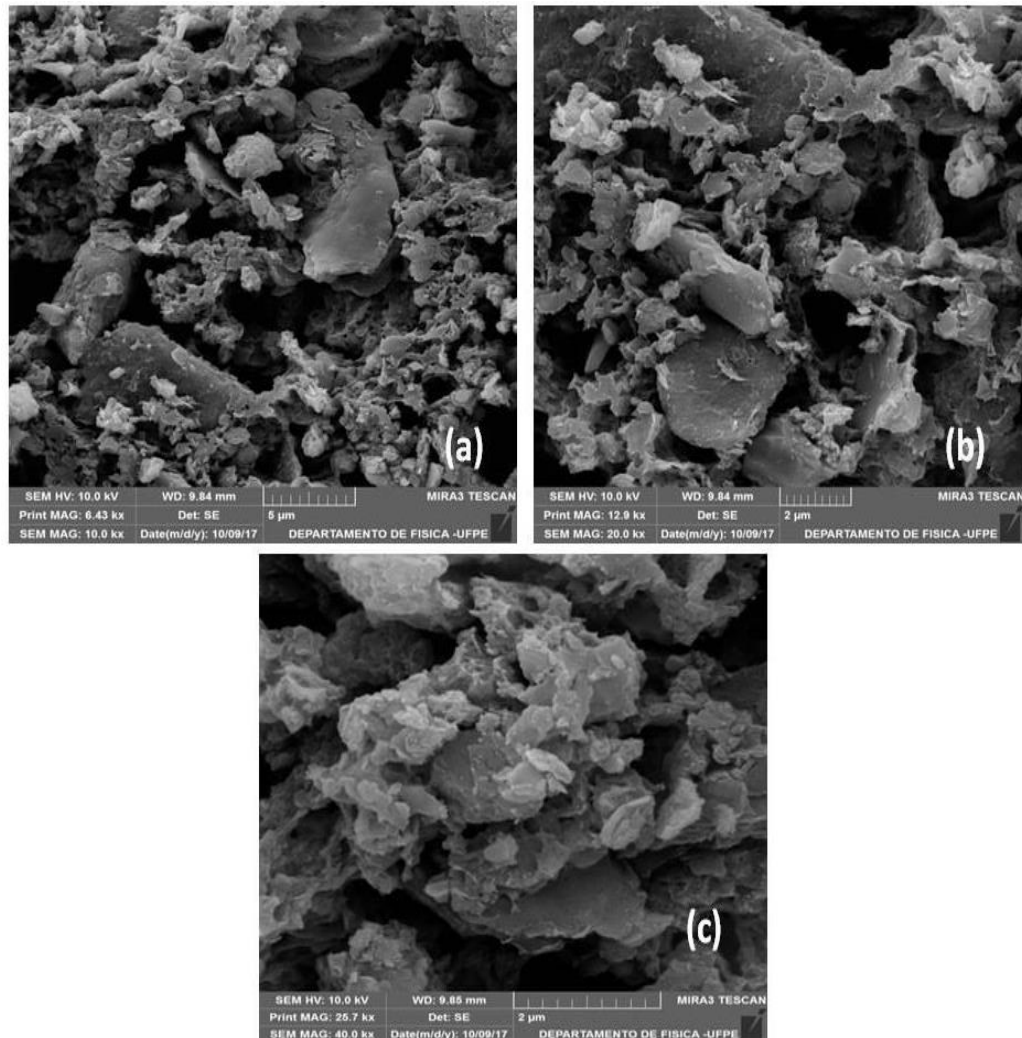
Utilizando a Equação 1 e os valores obtidos do espectro do UV-VIS (Fig. 26), obtêm-se que para a PANI pura a relação Q/B é igual a 0,81, enquanto para o nanocompósito PANi/MMTO possui o valor de 1,15. Através dos valores obtidos nessa relação, é possível observar que o nível de dopagem aumentou, indicando um possível aumento na condutividade.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Pesquisas anteriores sobre imagens de MEV de PANi/MMTO em diversas concentrações foram relatadas. E de acordo com a literatura, quando a morfologia da PANi/MMTO se assemelha a uma estrutura em camadas de argila, pode-se concluir que a polimerização da PANi ocorreu, principalmente, entre as camadas da argila, ocasionando a intercalação do monômero entre as camadas da argila (OYHARÇABAL et al., 2012; GUPTA et. al., 2014).

A Figura 27 mostra imagens obtidas através do MEV do nanocompósito PANi/MMTO na forma de pó, mostrando uma estrutura tipo “flocos”, com distribuição homogênea. Esse tipo de distribuição favorece uma maior área superficial do compósito, aumentando assim sua capacidade sensorial (DONG et al., 2014).

Figura 27- Imagens obtidas por MEV do nanocompósito PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 40000 vezes



Fonte: O Autor (2022)

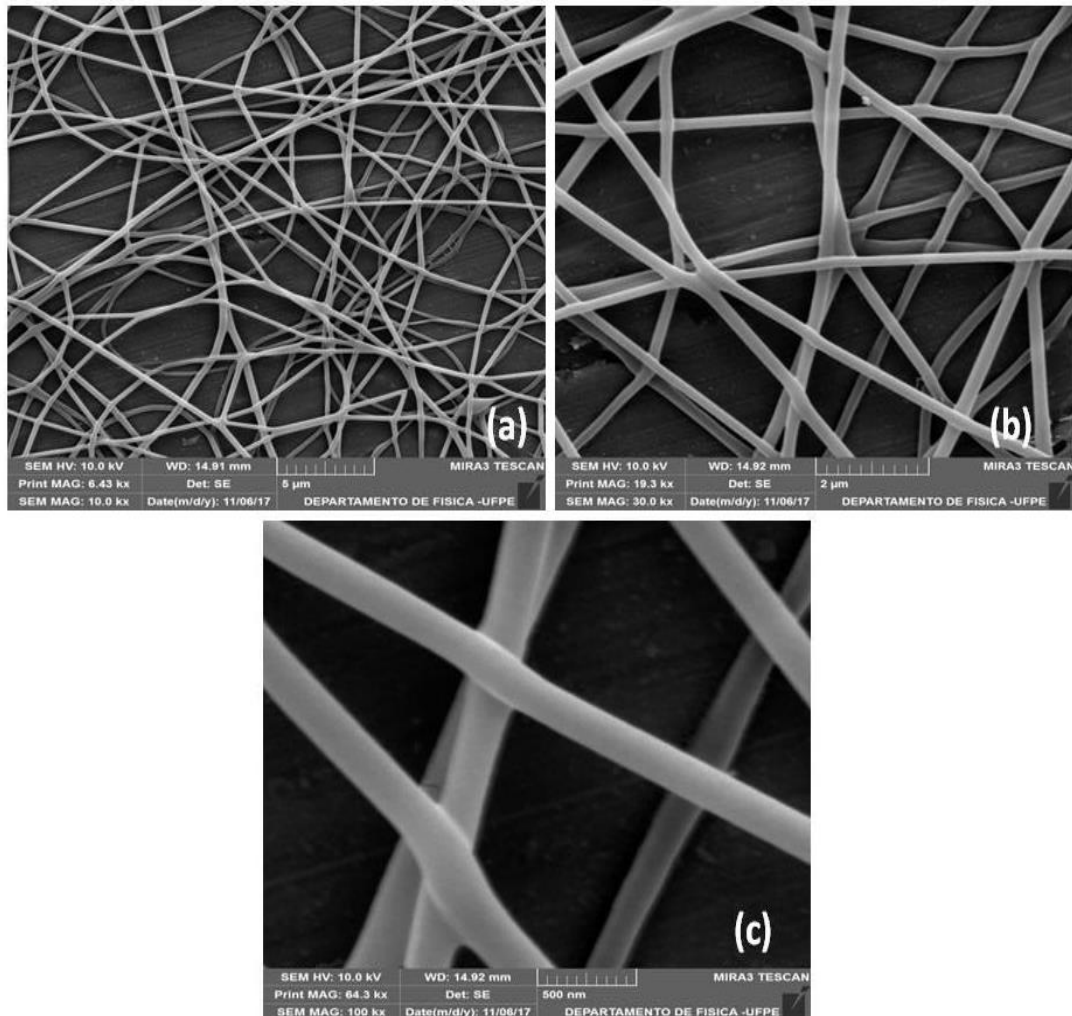
4.4 NANOFIBRAS PANi/MMTO

Os resultados de caracterização obtidos para a membrana de PANi/MMTO serão descritos a seguir.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 28 mostra as imagens obtidas através de MEV das nanofibras de PANi/MMTO.

Figura 28- Imagens obtidas por MEV das fibras de PANi/MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 30000 vezes, (c) 100000 vezes



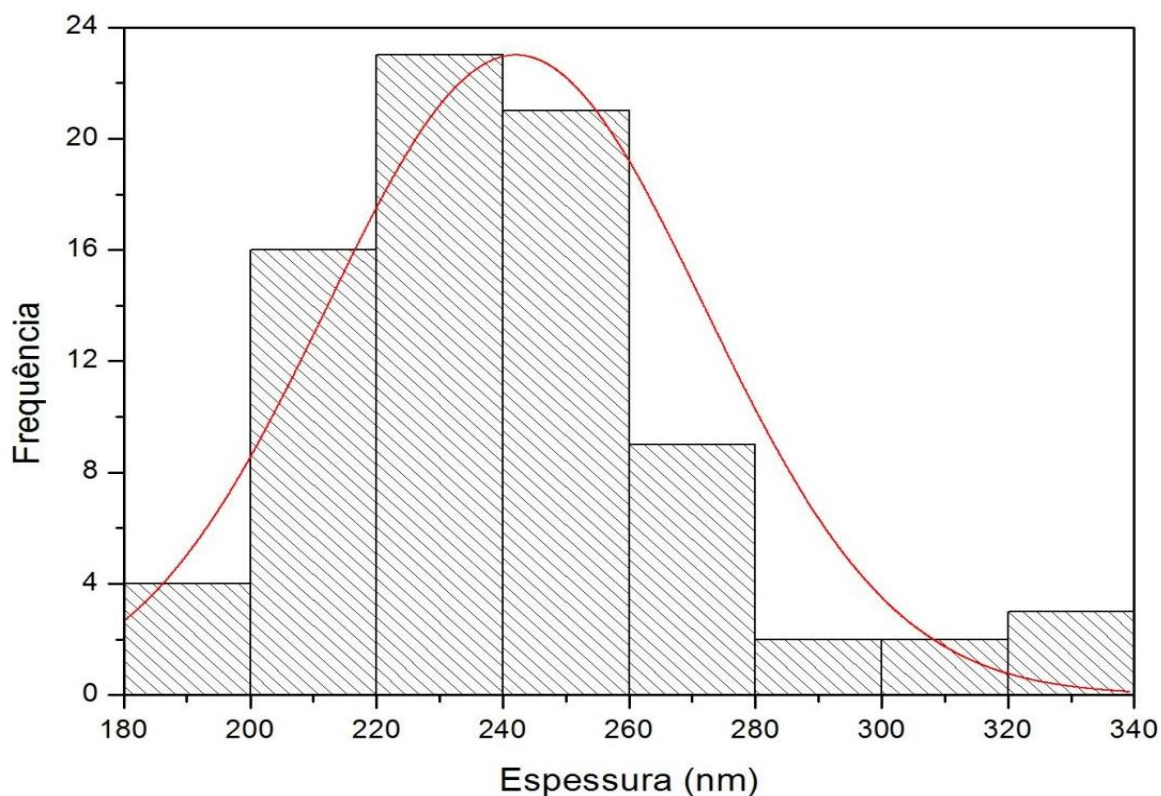
Fonte: O Autor (2022)

Analisando as imagens é possível concluir que a deposição das nanofibras no substrato é aleatória, apresentando alguns pontos de maior concentração. Desta forma, algumas características podem ser observadas tais como: as nanofibras não apresentam defeitos como *beads* e rupturas súbitas ao longo do seu comprimento; não existe orientação preferencial, fato que condiz com o método de deposição em coletor plano utilizado; as nanofibras possuem superfície lisa e não há variação na espessura das fibras ao longo do seu comprimento.

Com a finalidade de se obter uma estimativa sobre o diâmetro médio das nanofibras de PANi/MMTO foi obtida uma amostra com total de 80 medidas de pontos variados, utilizando a imagem com aumento de 30000 vezes, conforme Figura 28b. Para tal, foi utilizado o *software* ImageJ versão 1.48 e a coleta de cada espessura foi realizada individualmente. Assim, com os dados obtidos, foram calculadas as medidas estatísticas média ($\bar{x}$) e desvio

padrão (s). Logo, foram obtidos os seguintes valores: Média= 242,06 nm e Desvio padrão = 29,89 nm. Na Figura 29, pode ser observado o histograma e a curva normal das medidas obtidas.

Figura 29- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras



Fonte: O Autor (2022)

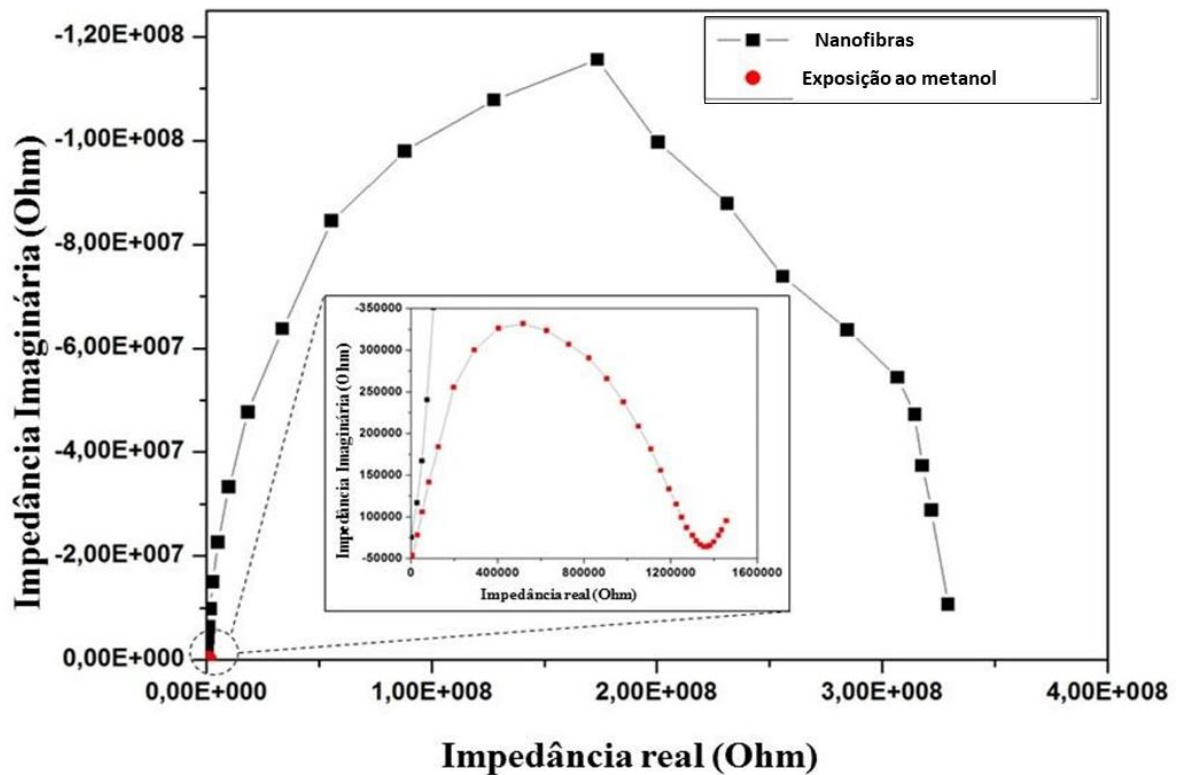
Pesquisas mostradas por Li e Xia (2004) demonstram que os materiais utilizados na solução no processo de eletrofiação não se encontram na superfície das nanofibras, mas sim encapsuladas e dispersas dentro das mesmas, sejam elas nanopartículas, nanotubos ou espécies moleculares, por exemplo. Desta forma, na técnica de microscopia eletrônica de varredura, que é utilizada para observar a morfologia de um material, não é possível distinguir a presença dos nanocompósitos de PAni/MMTO dentro das nanofibras obtidas.

4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Na Figura 30, pode ser observado gráficos preliminares de EIE obtidos para as fibras de PAni/MMTO em condições ambientais e após exposição prolongada a vapores de metanol. A impedância diminui, ou seja, há um aumento na condutividade, confirmando que este

material exibe uma resposta quando exposto a esse vapor. Portanto, é possível que essas fibras sejam um material promissor para ser usado em sensores de compostos voláteis.

Figura 30- Gráfico de Nyquist para a exposição de nanofibras Pani/MMTO ao vapor de metanol



Fonte: O Autor (2022)

Na Tabela 3, é apresentado uma comparação de como as fibras compostas de outros materiais baseados em Pani, relatados na literatura, respondem à exposição de vapores de metanol. Pode-se observar facilmente que a fibra de Pani/MMTO exibe maiores capacidades de resposta ao vapor de metanol quando comparado aos outros materiais relatados.

Tabela 3- Resultados de sensores de metanol baseados em compósitos de PAni reportados na literatura

Material	Preparação da amostra	Resposta relativa	Concentração (ppm)	Referência
MWCNT/PAni	Pellet	3	Saturado a 250	Bora et al. (2017)
ZnO/PAni	Nanopartículas	-30%	5000	Konwer et al. (2013)
Pd/PAni	Pellet	$> 10^6$	Saturado a 5	Athawale et al. (2006)
PAni/OG	Pellet	37	Saturado a 500	Li et al. (2018)
Carb-PAni/Nafion	Fibras	~ 1000	-	Pasti et al. (2016)
PAni/MMTO	Fibras	$< 1\%$ (100 Hz) $< 1\%$ (1600 Hz)	-	*

Fonte: O Autor (2022)

MWCNT/PANI- nanotubo de carbono de paredes múltiplas carboxilado / nanotubo de polianilina , Pd- Paládio,
(*) Este trabalho

Na Tabela 3, pode ser observado resultados correspondentes ao uso de sistemas que são, em princípio, como o apresentado neste trabalho, ou seja, também compósitos de PAni com outros materiais. Por exemplo, Bora et al. (2017) relataram o uso de compósitos de nanotubo de carbono de paredes múltiplas carboxiladas/nanotubo de polianilina (MWCNT/PAni), com o nanocompósito mostrando condutividade elétrica superior, como evidenciado por medições de quatro sondas, relações tensão-corrente e voltametria cíclica. Assim, o MWCNT/Pani foi testado como elemento sensor de metanol usando uma configuração simples de duas sondas, e sua resposta foi comparada com os nanotubos de Pani. Em adição, quando expostos à vapores de metanol, os nanotubos de Pani formam ligações de hidrogênio com as moléculas de metanol, levando a uma alteração em sua resistência. Essa mudança foi correlacionada com a resposta do elemento sensor.

O mesmo padrão foi observado para os compósitos PAni/Óxido de grafeno (PAni/OG) utilizados por Konwer et al. (2013), cuja condutividade elétrica de corrente contínua foi medida pela técnica de quatro sondas. Esse material compósito foi investigado como sensor de vapor de metanol e comparado com a PAni pura. As características de detecção de metanol

foram monitoradas medindo-se a mudança na resistividade elétrica na exposição ao vapor de metanol em diferentes concentrações. Assim, a resistividade da PANi aumentou com a exposição ao vapor de metanol, devido à forte ligação de hidrogênio entre o metanol e a cadeia polimérica. A presença de OG no compósito PANi/OG aumentou a sensibilidade ao metanol em comparação com a PANi pura.

Li et al (2018) relataram o uso do compósito de nanopartículas de ZnO cobertas com anilina polimerizada em fase de vapor (ZnO/PAni), que demonstrou desempenho sensorial ideal, apresentando alta magnitude de resposta (alteração relevante da resistência de $\sim 2150\%$ em relação à concentração de NH_3 tão baixa quanto 10 ppm), limite de detecção muito baixo (~ 5 ppb), boa repetibilidade e excelente seletividade. Sendo assim, propõe-se que a morfologia e as interações entre o PANi do tipo p e o ZnO do tipo n sejam responsáveis pelas propriedades sensoriais altamente desejáveis dos nanocompósitos.

Athawale et al. (2006) relataram o uso do nanocompósito de Paládio/polianilina (Pd/PAni), explicando o mecanismo baseado na espectroscopia FTIR. Os resultados mostraram que o nanocompósito era altamente seletivo e sensível aos vapores de metanol. Por fim, Pasti et al. (2016) relataram o uso de compósitos de polianilina carbonizada nanoestruturada e Nafion (Carb-PAni/Nafion) e mostraram que os sensores respondem aos vapores de água, acetona, etanol e metanol. Nos últimos dois casos, alcançou-se alta sensibilidade, resposta rápida, ampla faixa de concentração e boa recuperação.

Quando comparado com os materiais acima, o nanocompósito PANi/MMTO, apresentado neste trabalho, mostra um grande potencial, pois sua resposta só é saturada quando grandes concentrações de metanol são utilizadas. Além disso, nosso método fornece uma síntese rápida e de baixo custo, permitindo a preparação de compósitos na forma de fibras com funcionalidade variada.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Abaixo serão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados na formação da membrana de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica.

5.1 MATERIAIS

Abaixo são listados os materiais utilizados para preparação das fibras de poliestireno recobertas com polímeros condutores polianilina e polipirrol) e argila montmorilonita organofílica.

- Polímero poliestireno (PS) (MM = 280 kg/mol) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Anilina (Nuclear, Brasil) e pirrol (Sigma-Aldrich, EUA) destilado a vácuo e armazenado em ambiente refrigerado e escuro
- Argila Montmorilonita (MMTK10), (Sigma-Aldrich, EUA), do tipo sódica natural e foi organicamente tratada para melhorar a interação com o polímero.
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Dodecil sulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Persulfato de amônio (APS) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Dimetilformadida (DMF) (Química moderna, Brasil);
- Água deionizada, obtida através de um sistema de purificação (Millipore, EUA).
- Metanol (CH_3OH) (Química Moderna, Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl) (Química Moderna) que foi utilizada como solução diluída de concentração 0,1 mol/L;
- Água deionizada de elevada pureza obtida através do equipamento Millipore;

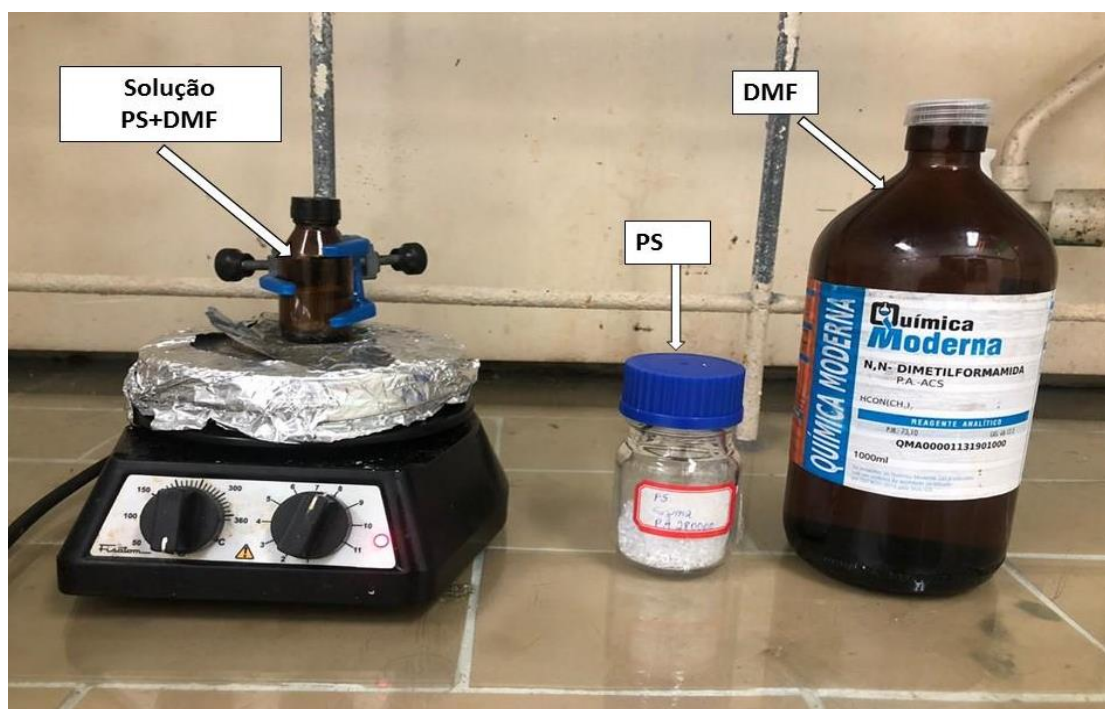
5.2 METODOLOGIA

Abaixo será descrito os procedimentos realizados em laboratório na formação da membrana de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica.

5.2.1 Preparação da Membrana de Poliestireno

A preparação das membranas de PS foi realizada através do processo de eletrofiação na configuração horizontal (ALCARAZ-ESPINOZA et al. 2015). Primeiramente, foi preparada uma solução polimérica contendo 2g de PS em 10 mL de DMF (Figura 31).

Figura 31- Síntese da solução de PS



Fonte: O Autor (2022)

Esta solução foi deixada sob agitação por 24h, para a mesma tornar-se homogênea. Em seguida, esta solução foi colocada em uma seringa de plástico de 3 mL com uma agulha de ponta reta de aço inoxidável 18G (Beckton Dickinson, EUA). Assim, deu-se início ao processo de eletrofiação, que foi realizado sobre os seguintes parâmetros de processo e ambientais: vazão de 0,5 mL/h controlada por uma bomba de seringa NE-4000 (New Era, EUA), distância da ponta da agulha até o coletor de 15 cm, diferença de potencial de 17 kV fornecida por uma fonte de fabricação caseira, temperatura do ambiente de 19 °C e umidade relativa de 52%. As fibras formadas foram depositadas em um coletor metálico de placa de alumínio recoberto com papel alumínio. Na Figura 32 a seguir pode ser observado a membrana formada no papel alumínio (SILVA et al., 2018).

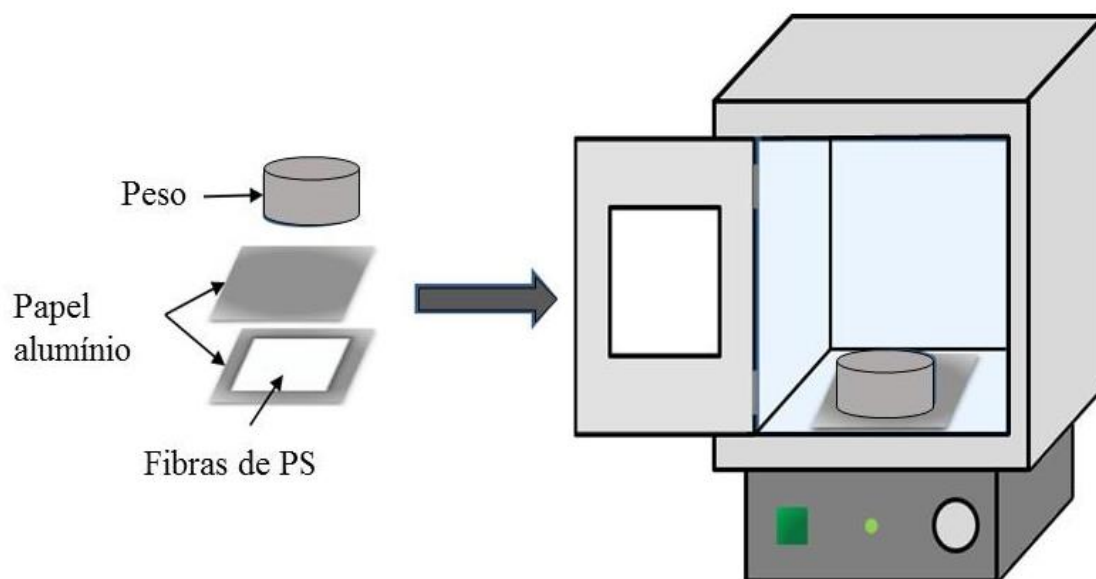
Figura 32- Membrana de PS depositada no papel alumínio



Fonte: O Autor (2022)

Após a técnica de eletrofiação, o papel alumínio em que estavam depositadas as fibras de PS foi deixado secando sob condições ambientais. Para haver garantia da evaporação completa do solvente, a fibra só pode ser utilizada após, no mínimo, 12 horas da sua obtenção. Com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas das fibras e possibilitar que as mesmas fossem utilizadas, realiza-se um tratamento térmico. Assim, para poder realizar este tratamento, coloca-se um papel alumínio por cima do PS, formando uma espécie de sanduíche. Este material é colocado na estufa a 80 °C com uma massa de 250 g sobre ele durante 30 horas, como pode ser observado na Figura 33. Em seguida foi obtido a membrana de PS tratada termicamente (PS-TT) e a mesma foi cortada em pedaços quadrados de dimensão de 2 cm por 2 cm para futuras aplicações.

Figura 33- Ilustração do tratamento térmico das fibras



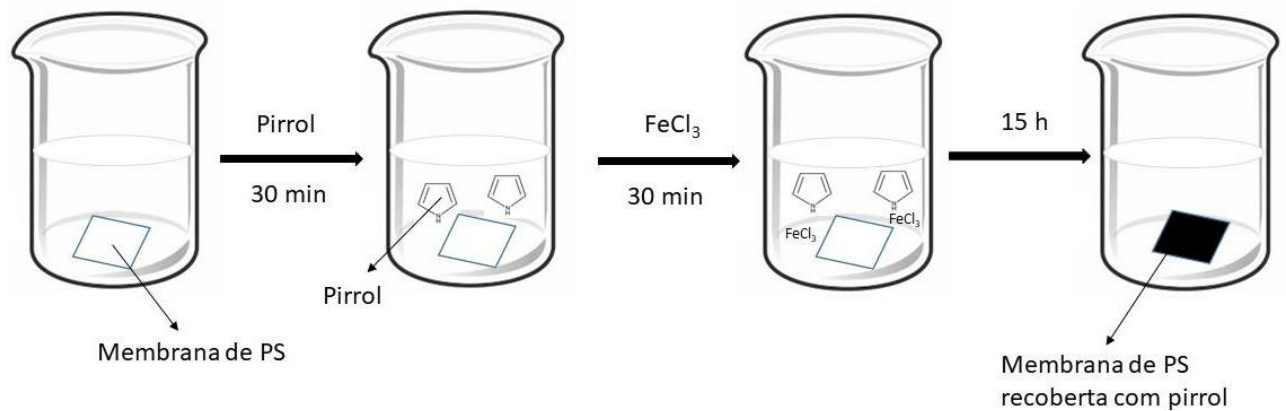
Fonte: O Autor (2022)

5.2.2 Recobrimento das fibras de PS com PPI e PAni

As fibras de PS foram recobertas com os polímeros condutores através da polimerização in situ do monômero do polímero condutor na presença da membrana. No entanto, antes da realização do processo de polimerização, foi preciso realizar um tratamento nas fibras de PS-TT, com a finalidade de modificar sua propriedade superficial de caráter hidrofóbico para um material hidrofílico (DE AGUIAR et al., 2021). Assim, o tratamento de plasma de ar foi realizado através do uso do equipamento Plasma Cleaner PDC-002 (Harrick, EUA), em que a membrana de PS-TT foi submetida ao plasma durante 5 minutos. Logo, foi obtido fibras de poliestireno com caráter hidrofílico (PS-plasma).

Depois do processo de plasma, realizou-se a polimerização do pirrol. Inicialmente, em um béquer de 250 mL foram adicionados 48 mL de água deionizada e a membrana de PS-plasma com dimensão 2 cm x 2 cm. Este béquer foi fixado em uma incubadora shaker SL-221 (Solab, Brasil) e mantido sob agitação a 120 rpm e 5 °C por 30 minutos. Em seguida, foi adicionada ao béquer 0,48 mmol do pirrol mantendo-o sob agitação por mais 30 minutos. Depois, adicionou-se 2 mL de uma solução 0,24 mmol de FeCl_3 , oxidante responsável pela polimerização e dopagem do pirrol. Na Figura 34, pode-se observar o esquema do processo de polimerização.

Figura 34- Esquema da polimerização in situ do pirrol na presença da membrana de PS



Fonte: O Autor (2022)

Este processo de polimerização foi mantido sob as mesmas condições de rotação e temperatura por 15h, finalizando com a retirada das fibras recobertas com polipirrol (PS/PPi), lavando-as com água deionizada e deixando-as secar à temperatura ambiente. A Figura 35 mostra imagens das fibras de PS/PPi após o processo de polimerização.

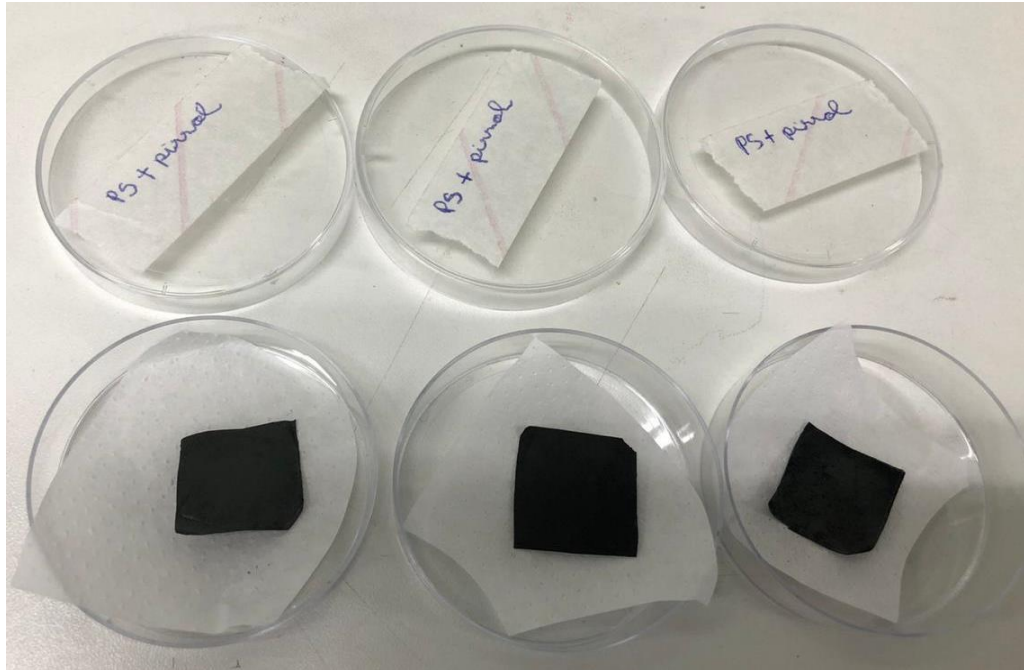
Figura 35- Fibras de PS/PPi após o processo de polimerização



Fonte: O Autor (2022)

A Figura 36 pode ser observado as fibras de PS/PPi após processo de lavagem e secagem.

Figura 36- Fibras de PS/PPI após processo de lavagem e secagem.

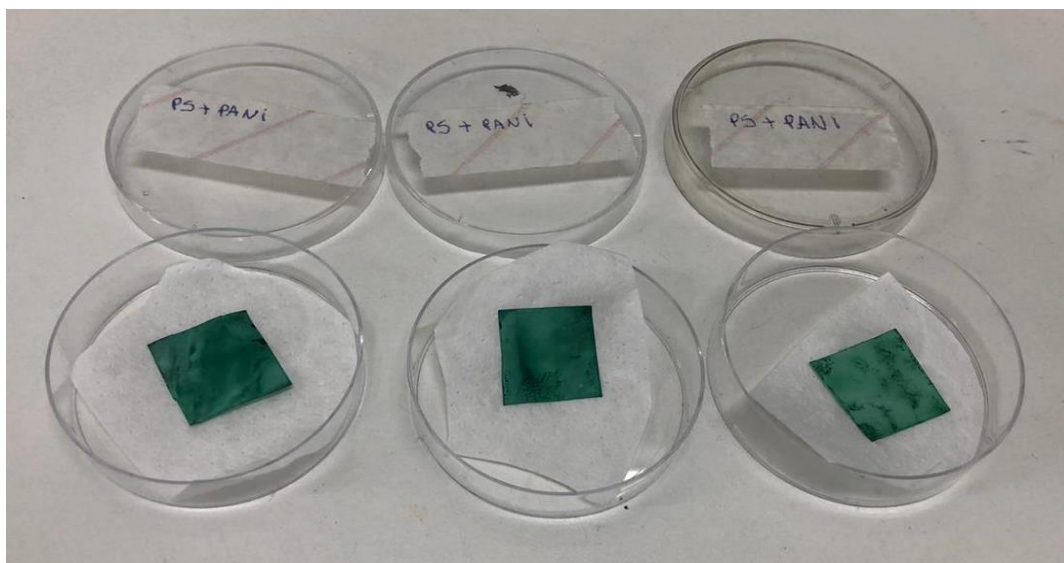


Fonte: O Autor (2022)

Com relação ao recobrimento com PANi, o processo ocorreu de forma semelhante ao do PPI. Em um béquer de 250 mL, foi adicionado 48 mL de uma solução de HCl 1M e a membrana de PS-plasma com dimensão 2 cm x 2 cm. O béquer foi mantido sob agitação de 120 rpm e temperatura de 5 °C durante 30 minutos. Em seguida, foi adicionada ao béquer 0,48 mmol do monômero. Após esse tempo, foi adicionado ao béquer 2 ML de uma solução 0,15 mM do agente oxidante APS, responsável pela polimerização da anilina, mantendo-o sob agitação. O processo de polimerização foi mantido por 15 horas. Depois do processo de polimerização, as fibras foram retiradas do béquer e lavadas com uma solução de HCl 1 M, com a finalidade de manter a PANi no seu estado condutor sal de esmeraldina. Em seguida, as fibras foram secas à temperatura ambiente, obtendo-se fibras de PS recobertas com PANi (PS/PANi).

A Figura 37 pode ser observado as fibras de PS/PANi após processo de lavagem e secagem.

Figura 37- Fibras de PS/PAni após processo de lavagem e secagem.



Fonte: O Autor (2022)

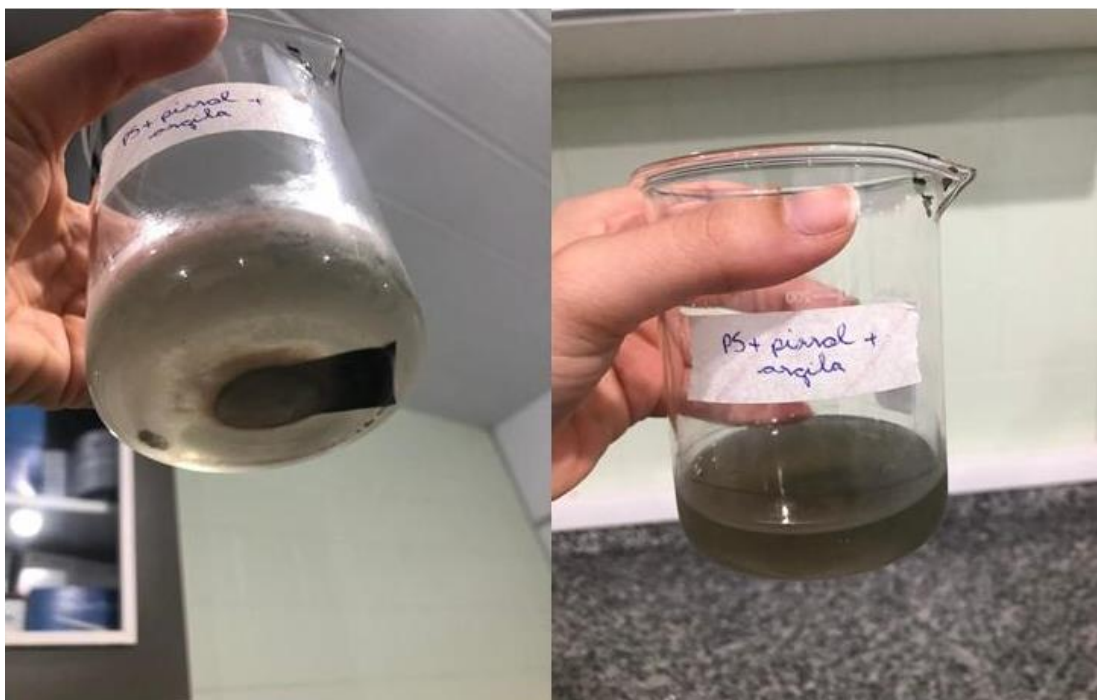
5.2.3 Recobrimento das fibras de PS com o compósito PPi/MMTO e PAni/MMTO

O processo de recobrimento das fibras de PS com os polímeros condutores e com MMTO ocorreu semelhante ao recobrimento das fibras com apenas os polímeros condutores.

Assim, após o tratamento de plasma foi realizado o recobrimento da fibra de PS com PPi e MMTO. Inicialmente, em um béquer de 250 mL foram adicionados 48 mL de água deionizada e 0,48 mmol do pirrol. Este béquer foi fixado em uma incubadora e mantido sob agitação a 120 rpm e 5 °C por 30 minutos. Em seguida, a membrana de PS-plasma com dimensão 2 cm x 2 cm foi adicionada ao béquer, mantendo-o sob agitação por mais 30 minutos. Depois, adicionou-se 2 mL de uma solução 0,24 mmol de FeCl_3 , oxidante responsável pela polimerização e dopagem do pirrol. Em seguida foi adicionado 0,3 g de MMTO. Este processo de polimerização foi mantido sob as mesmas condições de rotação e temperatura por 15h, finalizando com a retirada das fibras recobertas com polipirrol (PS/PPi-MMTO), lavando-as com água deionizada e deixando-as secar à temperatura ambiente (DE AGUIAR et al., 2021).

A Figura 38 mostra imagens das fibras de PS/PPi-MMTO após o processo de polimerização.

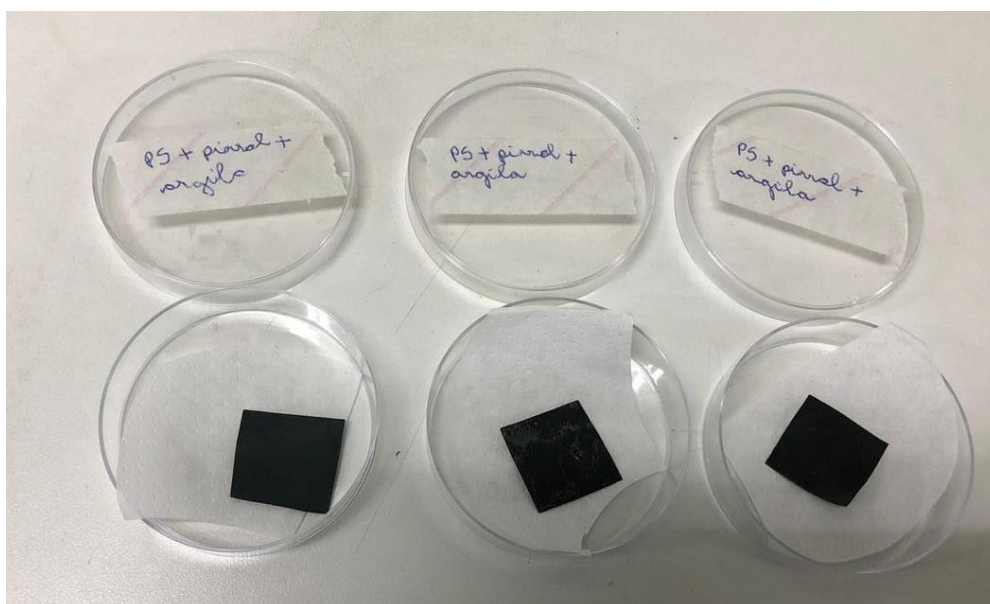
Figura 38- Fibras de PS/PPi-MMTO após o processo de polimerização



Fonte: O Autor (2022)

A Figura 39 pode ser observado as fibras de PS/PPi-MMTO após processo de lavagem e secagem.

Figura 39- Fibras de PS/PPi-MMTO após o processo de lavagem e secagem

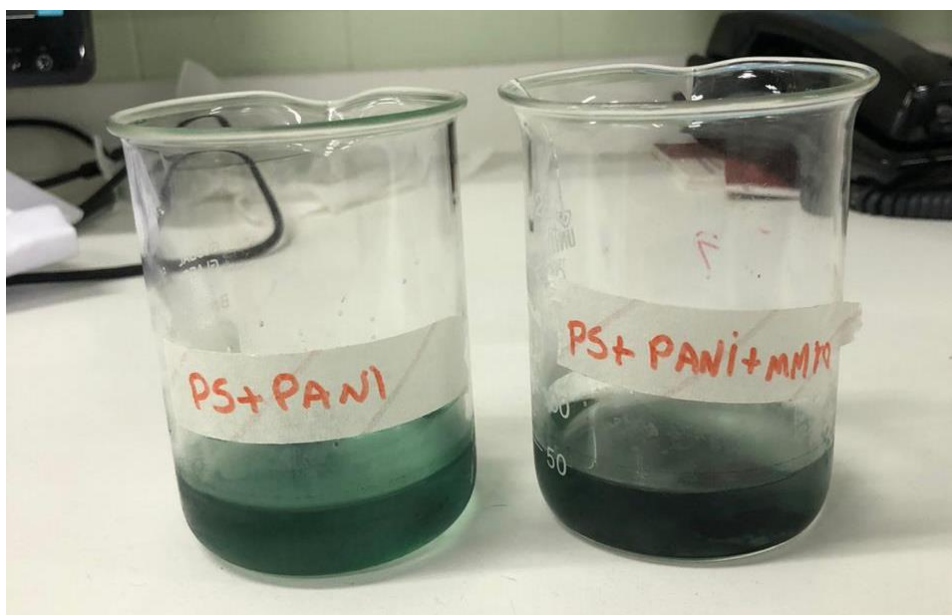


Fonte: O Autor (2022)

Já o recobrimento com a PANi ocorreu de forma semelhante ao do PPI. Em um béquer de 250 mL, foi adicionado 48 mL de uma solução de HCl 1M e 0,48 mmol do monômero anilina. O béquer foi mantido sob agitação de 120 rpm e temperatura de 5 °C durante 30 minutos. Após esse tempo, a membrana de PS-plasma foi adicionada e mantida sob agitação por mais 30 minutos. Em seguida foi adicionado ao béquer 2 ML de uma solução 0,15 mM do agente oxidante APS, responsável pela polimerização da anilina, mantendo-o sob agitação. Em seguida foi adicionado 0,3 g de MMTO. O processo de polimerização foi mantido por 15 horas. Depois do processo de polimerização, as fibras foram retiradas do béquer e lavadas com uma solução de HCl 1 M, com a finalidade de manter a PANi no seu estado condutor sal de esmeraldina. Em seguida, as fibras foram secas à temperatura ambiente, obtendo-se fibras de PS recobertas com PANi (PS/PANi-MMTO).

A Figura 40 mostra a solução que contém as fibras de PS/PANi-MMTO após o processo de polimerização.

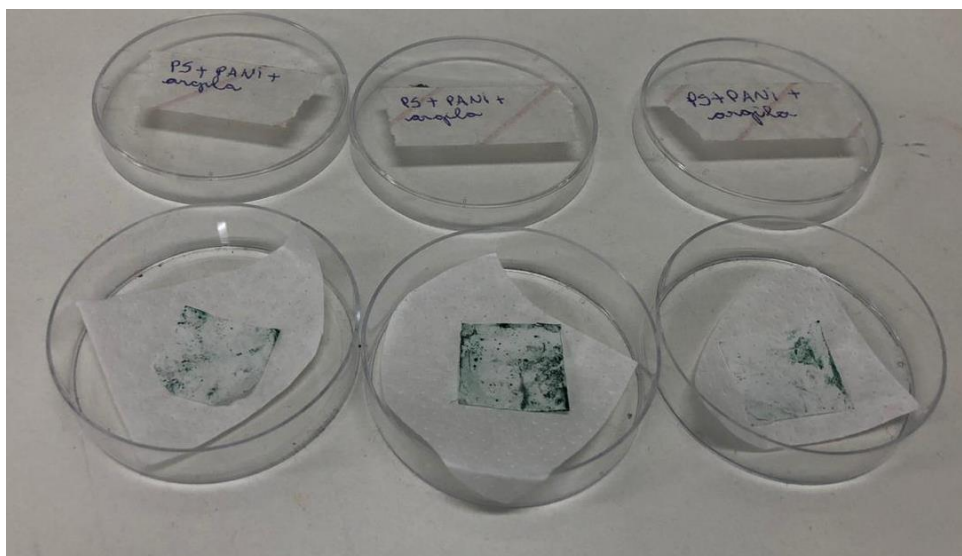
Figura 40- Fibras de PS/PANi-MMTO após o processo de polimerização



Fonte: O Autor (2022)

Na Figura 41 pode ser observado as fibras de PS/PANi-MMTO após processo de lavagem e secagem, a partir da imagem podemos verificar que o revestimento das fibras de PS com PANI, na presença da argila, não ocorreu de forma uniforme

Figura 41- Fibras de PS/PAni-MMTO após o processo de lavagem e secagem

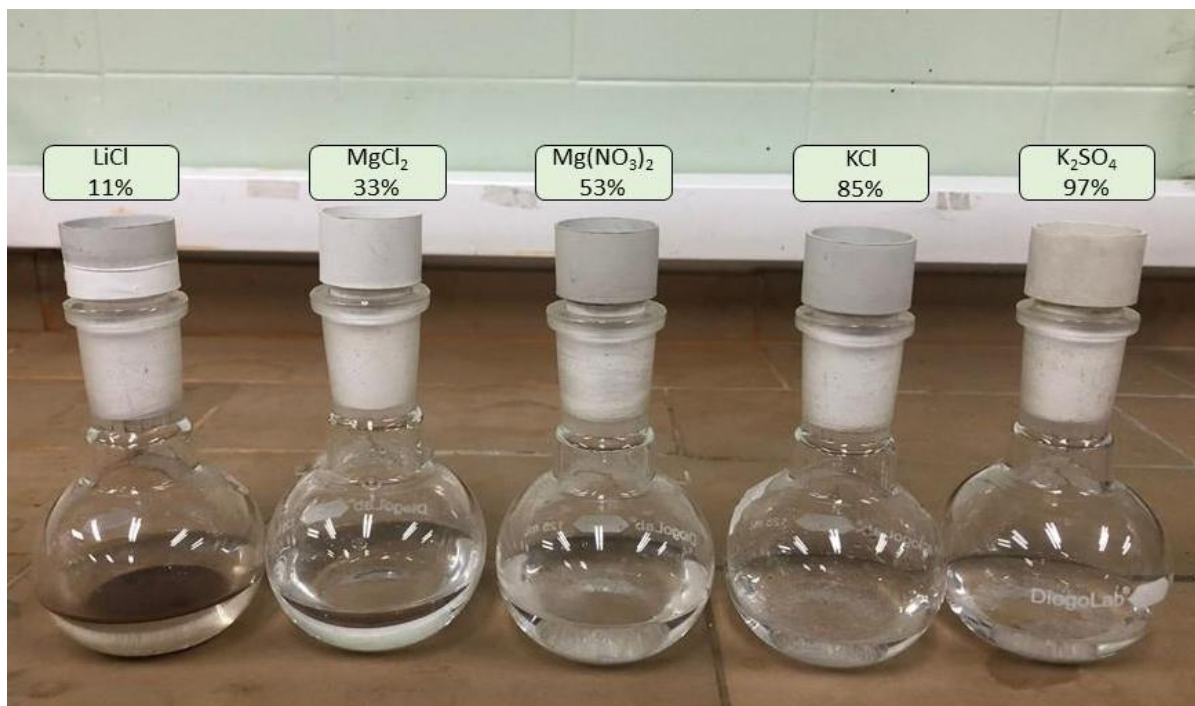


Fonte: O Autor (2022)

5.2.4 Sensor de umidade

Conforme já bem difundido na literatura, pode-se prever a umidade relativa de um ambiente na presença de soluções de sal saturado (O'BRIEN, 1948; GREENSPAN, 1977; ROCKLAND, 1960). Assim, para realizar a verificação do comportamento das membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO no sensoriamento de umidade, foi preparado algumas soluções contendo sal saturado. Logo, foram preparadas soluções dos seguintes sais, com as porcentagens de umidade relativa na temperatura de 25 °C: LiCl (11%); MgCl₂ (33%); Mg(NO₃)₂ (53%); KCl (85%) e K₂SO₄ (97%). Através dessas soluções, uma alíquota de 30 mL foi retirada e adicionada em erlenmeyers de 125 mL, conforme pode ser visto na Figura 42. Com a finalidade de garantir que o equilíbrio fosse atingido, uma pequena quantidade de sal foi adicionada ao fundo do Erlenmeyer, estabilizando a umidade relativa.

Figura 42- Soluções de sal saturado com os valores de umidade relativa



Fonte: O Autor (2022)

Depois da preparação desses ambientes, as membranas de PS/PPI e PS/PPI-MMTO foram recortadas nas dimensões de 1,5 cm². As mesmas, foram submetidas ao tratamento de plasma por 5 minutos, com a finalidade de torná-las hidrofílicas novamente.

Para realização dos contatos elétricos nas membranas, houve uma adaptação na vedação utilizado tampas de silicone. Na tampa, foi feito um furo para passagem dos contatos elétricos, em seguida essa passagem foi vedada com cola de silicone (Figura 43). Assim, os contatos elétricos foram feitos nas membranas, que foram submetidas a diferentes umidades relativas, trocando apenas a tampa do Erlenmeyer.

Figura 43- Erlenmeyer com tampa adaptada para aplicação do sensor de umidade



Fonte: O Autor (2022)

O monitoramento do sensor foi feito através de curvas I-V, e, conseqüentemente, através da resistência do material. Portanto, foi analisado o comportamento em diferentes valores de umidades relativas (regime permanente), e também a sua variação no tempo durante a transferência de ambientes (regime transitório).

5.2.5 Caracterização

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 da Shimadzu, com varredura na região 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , por meio da técnica de pastilhas de KBr. Sendo realizada para as fibras de PS, PS/PPI, PS/PPI-MMTO, PS/PAni e PS/PAni-MMTO

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível foram realizadas através do espectrofotômetro modelo UV-2600 da Shimadzu, com faixa de comprimento de onda 320 nm até 880 nm. Essa técnica foi realizada para as fibras PS, PS/PPI, PS/PPI-MMTO, PS/PAni e PS/PAni-MMTO.

Os estudos da molhabilidade de superfície foram realizados através da medição do ângulo de contato formado devido à interação de gotas de água deionizada e a superfície das

membranas. Este monitoramento foi realizado através de um medidor de ângulo de contato CAM 100 (KSV, Finlândia).

A área superficial específica foi investigada via adsorção/dessorção de N₂ nos filmes PS, PS/PPi e PS/PPi-MMTO, usando o instrumento Quantachrome Autosorb-iQ (Anton Paar, Alemanha). Antes de cada análise, as amostras foram submetidas à degaseificação a 80 °C por 5 h. A área de superfície foi calculada seguindo o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras foram colocadas em cima de uma fita de carbono dupla face, a qual estava fixada no porta amostra. Sobre todas as amostras foi depositada uma camada de 20 nm de ouro-paládio utilizando a metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra). Essa técnica foi realizada para as fibras PS, PS/PPi, PS/PPi-MMTO, PS/PAni e PS/PAni-MMTO.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Será descrito, a seguir, os resultados obtidos através das técnicas de caracterização para as membranas de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica.

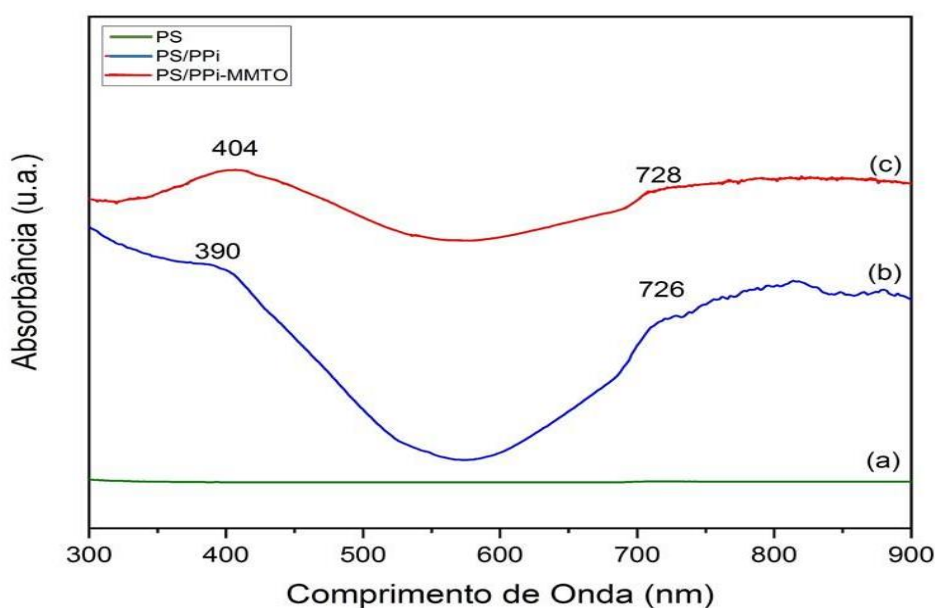
6.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA VISÍVEL

Os resultados da espectroscopia na região do ultravioleta visível obtidos para as membranas de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica serão descritos a seguir.

6.1.1 Fibras de PS, PS/PPi e PS/PPi-MMTO

A Figura 44 mostra o espectro de absorção na região do UV-Vis das fibras de PS, PS/PPi e PS/PPi-MMTO. Como pode ser observado, o poliestireno não possui transições eletrônicas na faixa de absorção de 300 nm à 900 nm, visto que não há bandas de absorbância (AZIZ et al., 2013). Assim, a presença de bandas de absorção está relacionada ao espectro tanto das fibras de PS/PPi quanto das fibras de PS/PPi-MMTO.

Figura 44- Espectro de absorção no UV-Vis das fibras de, (a) PS, (b) PS/PPi e (c) PS/PPi-MMTO



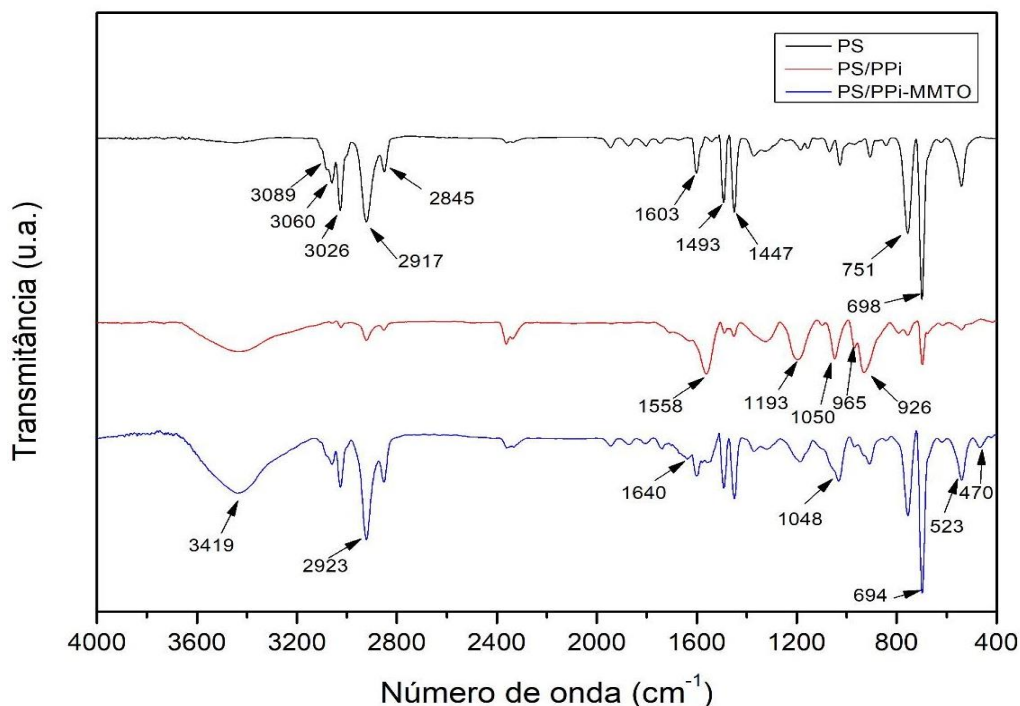
Fonte: O Autor (2022)

Portanto, na Figura 44 pode ser visualizado a presença de pirrol devido às bandas 390 e 404 cm para as fibras de PS/PPi quanto para as fibras de PS/PPi-MMTO respectivamente, correspondentes a transição eletrônica π - π^* , e as bandas 726 e 728 cm, relativas as transições bipolarônicas (JOULAZADEH; NAVARCHIAN, 2015). Sendo assim, a presença destas bandas caracteriza a obtenção do polipirrol no seu estado condutor, visto que conseguiu-se distinguir a presença dos bipólarons, que são responsáveis por realizar o transporte de cargas. Em adição, este resultado prova que o pirrol foi efetivamente polimerizado na presença da MMTO (JÚNIOR et al., 2019).

6.2. ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO INFRAVERMELHO

Na Figura 45 pode ser observado o espectro de absorção no infravermelho das membranas das fibras de PS (a), PS/PPi (b) e PS/PPi-MMTO. Com relação ao espectro das membranas de PS, observa-se a presença de bandas de vibração característica do poliestireno. As 3089 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos. Em adição, as bandas 2917 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente. Já a banda 1603 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento das ligações C=C no anel aromático. As bandas 1493 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular das ligações C-H. Por fim, as bandas de vibração em 751 cm^{-1} e 698 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular fora do plano das ligações C-H, bandas estas características dos anéis de benzeno monossustituído (OLMOS; MARTIN; GONZALEZ-BENITO, 2014; GORZA et al., 2018; AKKOC et al., 2022).

Figura 45- Espectro de absorção no infravermelho das membranas



Fonte: O Autor (2022)

No espectro da membrana de PS/PPI, é possível observar a presença de bandas características do polipirrol. A banda 1558 cm^{-1} está relacionada com o estiramento das ligações C=C e C-C dos anéis do polipirrol (TABACIAROVÁ et al., 2015). Já em 1193 cm^{-1} , tem-se uma banda de vibração dos anéis do PPI (REUNG-U-RAI et al., 2008; MINISY et al., 2019). Em 1050 cm^{-1} são observadas bandas que estão relacionadas com as vibrações de deformação angular das ligações C – H e N – H (CÍKOVÁ et al., 2018). As bandas 965 cm^{-1} e 926 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular fora do plano, as quais são relativas às ligações C – H (SUNILKUMAR et al., 2019).

Finalmente, no espectro da membrana de PS/PPI-MMT0, é possível observar as bandas características da argila montmorilonita. A banda 3419 cm^{-1} , ocorre devido a presença da água, podendo ser observadas nas vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O – H e nas vibrações de deformação das ligações O – H em 1642 e 1636 cm^{-1} (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016). A banda 2923 cm^{-1} está relacionada com o estiramento simétrico das ligações C – H, referentes aos grupos CH_2 e CH_3 . Já a banda 1048 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento das ligações Si – O. E as bandas em 1048 cm^{-1} , 523 cm^{-1} e 470 cm^{-1} , ocorrem devido às ligações Si-O, Si-O-Si e Si-O-Al, respectivamente.

6.3 ÂNGULO DE CONTATO

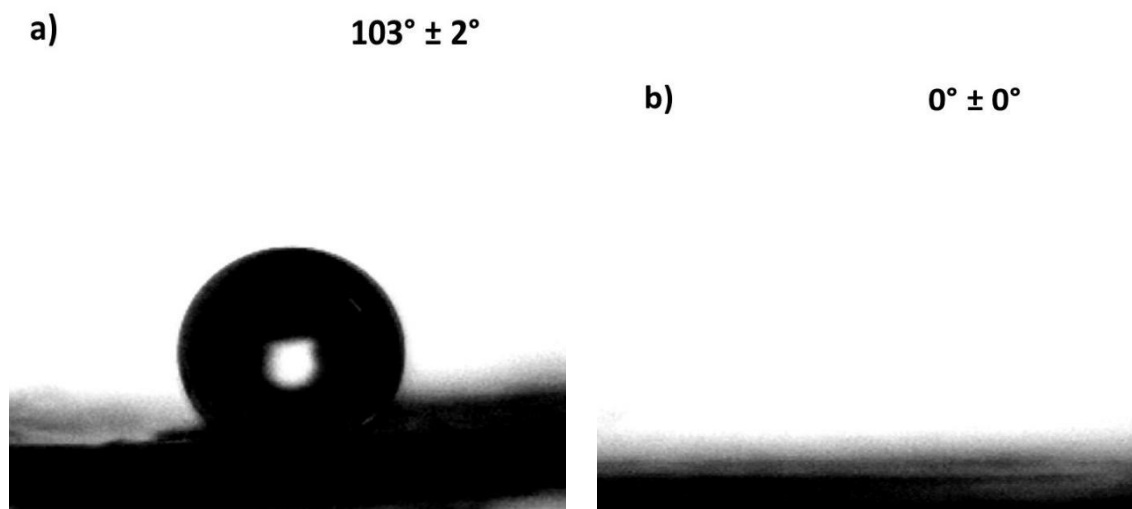
Os resultados de ângulo de contato obtidos para as membranas de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica serão descritos a seguir.

6.3.1 Fibras de PS-TT e PS-Plasma

A técnica de ângulo de contato foi realizada a partir de 5 medidas diferentes com a finalidade de estudar o grau de molhabilidade da superfície das membranas. Para o recobrimento das fibras é necessário que haja uma transformação na característica da superfície do material de hidrofóbico para hidrofílico. Sendo assim, o caráter hidrofílico atrai o monômero utilizado para sua superfície externa. E, quando passa pelo processo de polimerização, cresce no exterior das fibras (ALCARAZ-ESPINOZA et al., 2015).

Na Figura 46 pode ser observado as medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b). A fibra de PS-TT possui caráter hidrofóbico, visto que seu ângulo de contato foi de $103^\circ \pm 2^\circ$ (KANG et al., 2008). Com relação ao PS-plasma, o tratamento de plasma é responsável pela introdução de grupos funcionais polares na superfície das fibras. Assim, devido à polaridade destes grupos o ângulo de contato reduz até o valor de $0^\circ \pm 0^\circ$, o que é característico de uma superfície hidrofílica (GURUVENKET et al., 2004).

Figura 46- Medidas de ângulo de contato das membranas de PS-TT (a) e PS-Plasma (b).

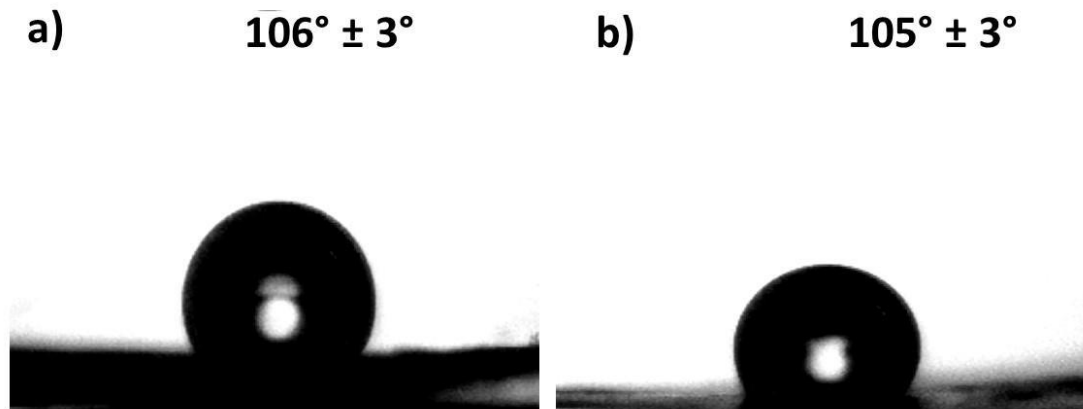


Fonte: O Autor (2022)

6.3.2 Fibras PS/PPI e PS/PPI-MMTO

Depois do processo de polimerização das fibras de PS/PPI, PS/PPI-MMTO, PS/PAni e PS/PAni/MMTO, foi analisado o comportamento superficial das mesmas, como pode ser observado na Figura 47 e Figura 48, respectivamente. Ou seja, avaliou-se a permanência ou não do caráter hidrofílico ou se o material se torna hidrofóbico.

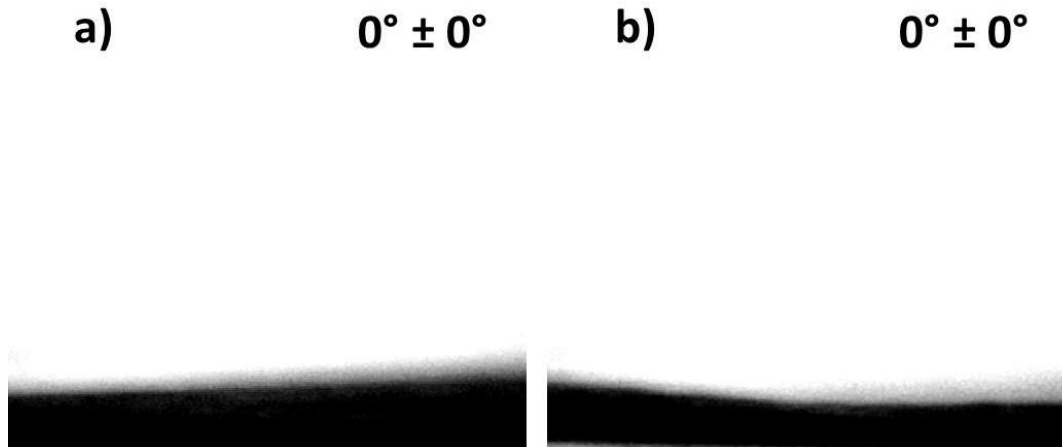
Figura 47- Medidas de ângulo de contato das fibras de PS/PPI (a) e PS/PPI/MMTO (b)



Fonte: O Autor (2022)

Com relação as fibras de PS/PPI e PS/PPI/MMTO, observou-se que houve uma mudança na sua hidrofobicidade, representado pela medida de ângulo de contato de $106^{\circ} \pm 3^{\circ}$, $105^{\circ} \pm 3^{\circ}$, respectivamente (Figura 48). Este é um resultado esperado, visto que o polipirrol é um polímero de caráter hidrofóbico. Logo, sua aderência à superfície das fibras de PS resultaria em um aumento da hidrofobicidade da mesma (TALEBI; LABBAF; KARIMZADE, 2019).

Figura 48- Medidas de ângulo de contato das fibras de PS/PAni (a) e PS/PAni/MMTO(b)



Fonte: O Autor (2022)

Já em relação as fibras de PS/PAni e PS/PAni/MMTO (Figura 48), foi verificado que o caráter hidrofílico do material foi mantido, visto que o ângulo de contato observado foi de $0^\circ \pm 0^\circ$. Este resultado, também era esperado, visto que a PAni, no seu estado sal de esmeraldina, apresenta caráter hidrofílico (AYAD; TORAD, 2009).

6.4 BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET)

A análise BET mostrou que a média específica da área de superfície era de $14,30 \text{ m}^2/\text{g}$, $21,23 \text{ m}^2/\text{g}$ e $22,29 \text{ m}^2/\text{g}$, para as fibras de PS, PS/PPi e PS/PPi-MMTO, respectivamente. Sendo assim, pode-se observar que há um aumento na área superficial de PS/PPi e PS/PPi-MMTO quando comparado a membrana de PS. Estes valores são importantes neste contexto, visto que uma maior área superficial aumenta a capacidade de sensoriamento do material.

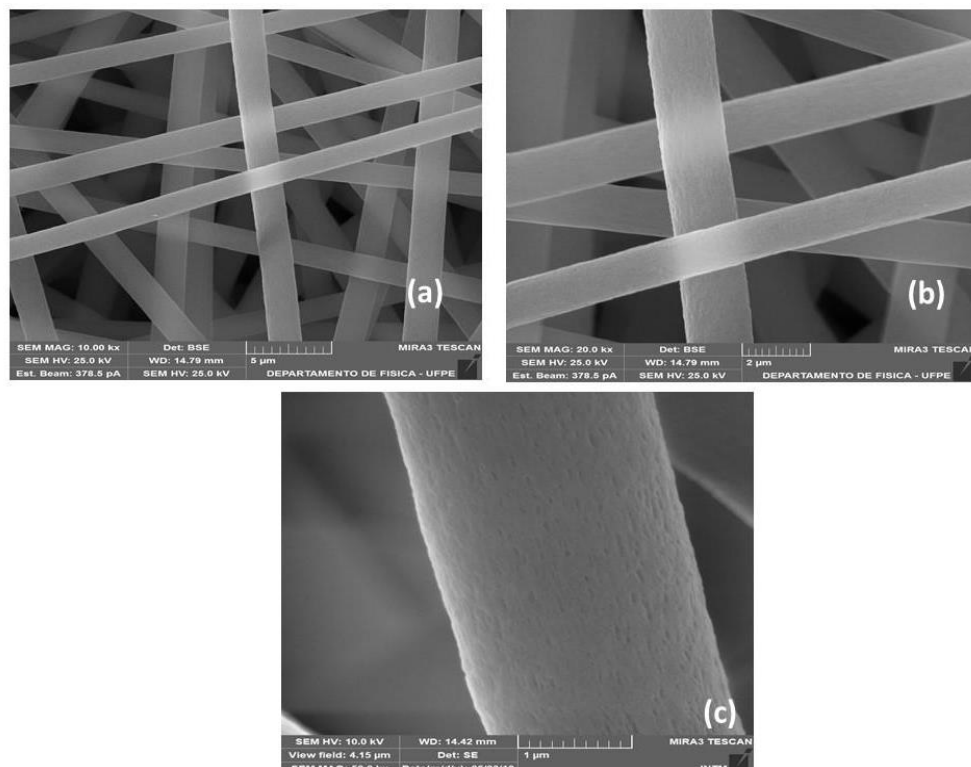
6.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura obtidos para as membranas de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica serão descritos a seguir.

6.5.1 Fibras de PS

A Figura 49 mostra as imagens obtidas através de MEV das fibras de PS.

Figura 49- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 50000 vezes

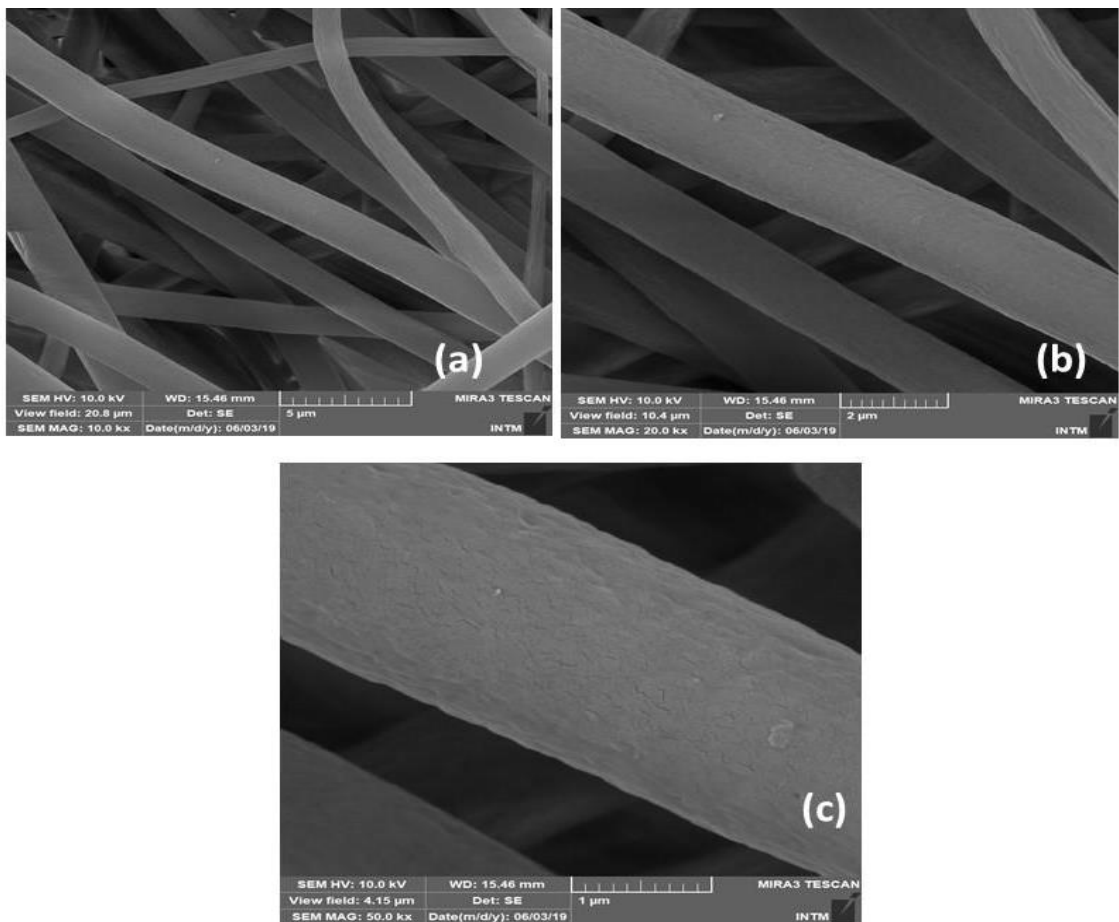


Fonte: O Autor (2022)

Portanto, quando se analisa as imagens é possível verificar algumas características: as fibras de PS não mostram defeitos como *beads*, além de não apresentarem rupturas ao longo do seu comprimento e também não apresentam orientação preferencial, visto que o coletor foi plano. (PERSANO et al., 2013; RAMAKRISHNA, 2005). Além dessas características, observa-se, também, que as fibras possuem superfície lisa e não há variação de espessura ao longo do seu comprimento.

Na Figura 50, pode ser observado as imagens de MEV das fibras de PS logo após o tratamento de plasma.

Figura 50- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS após tratamento de plasma com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 50000 vezes



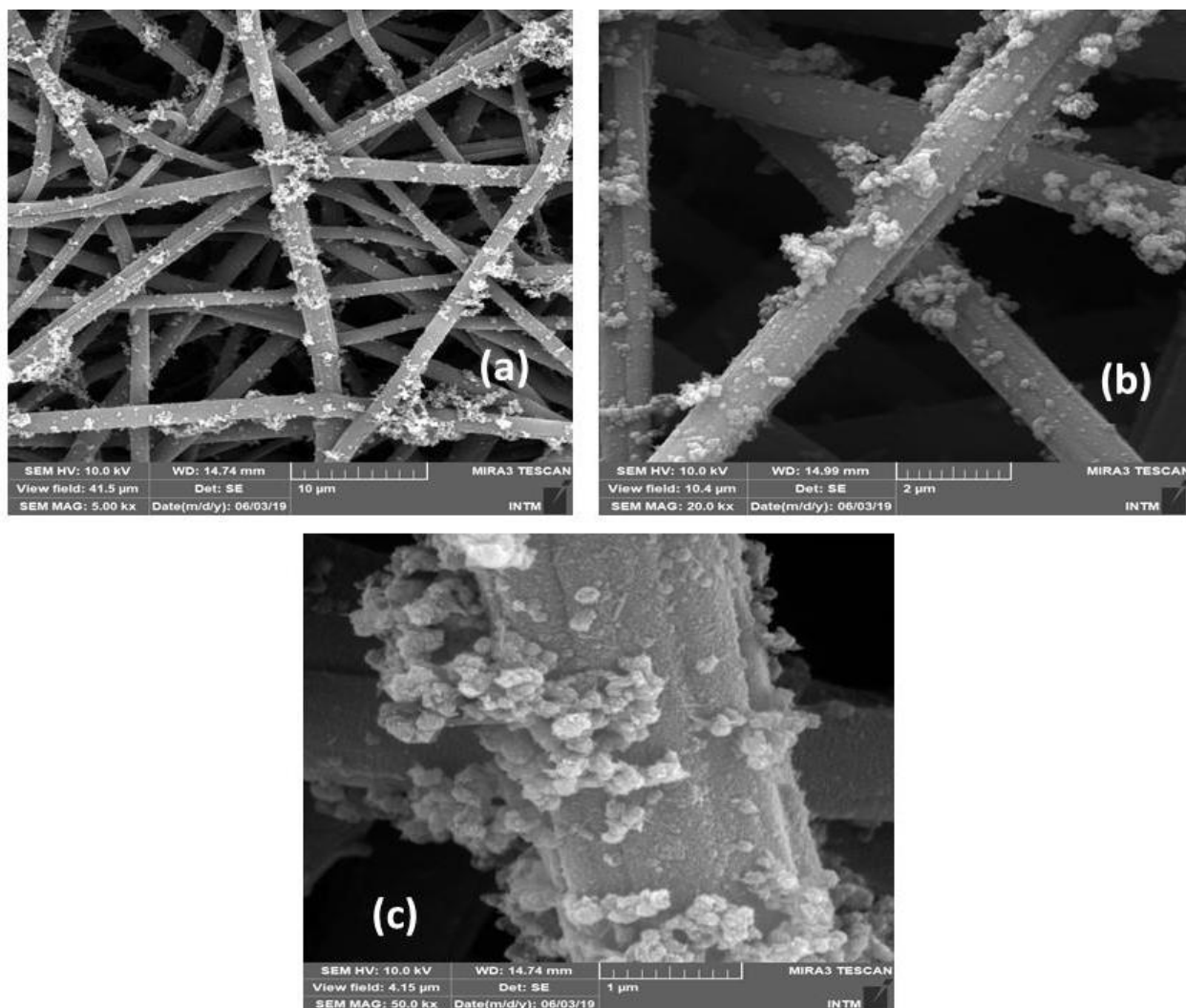
Fonte: O Autor (2022)

Por fim, pode ser observado na Figura 50 que, após o tratamento de plasma, a superfície das membranas se apresenta mais rugosa, fato que deve decorrer devido à alteração química da estrutura do poliestireno na superfície das fibras (DE AGUIAR et al., 2021)

6.5.2 Fibras de PS/PPi e PS/PPi/MMTO

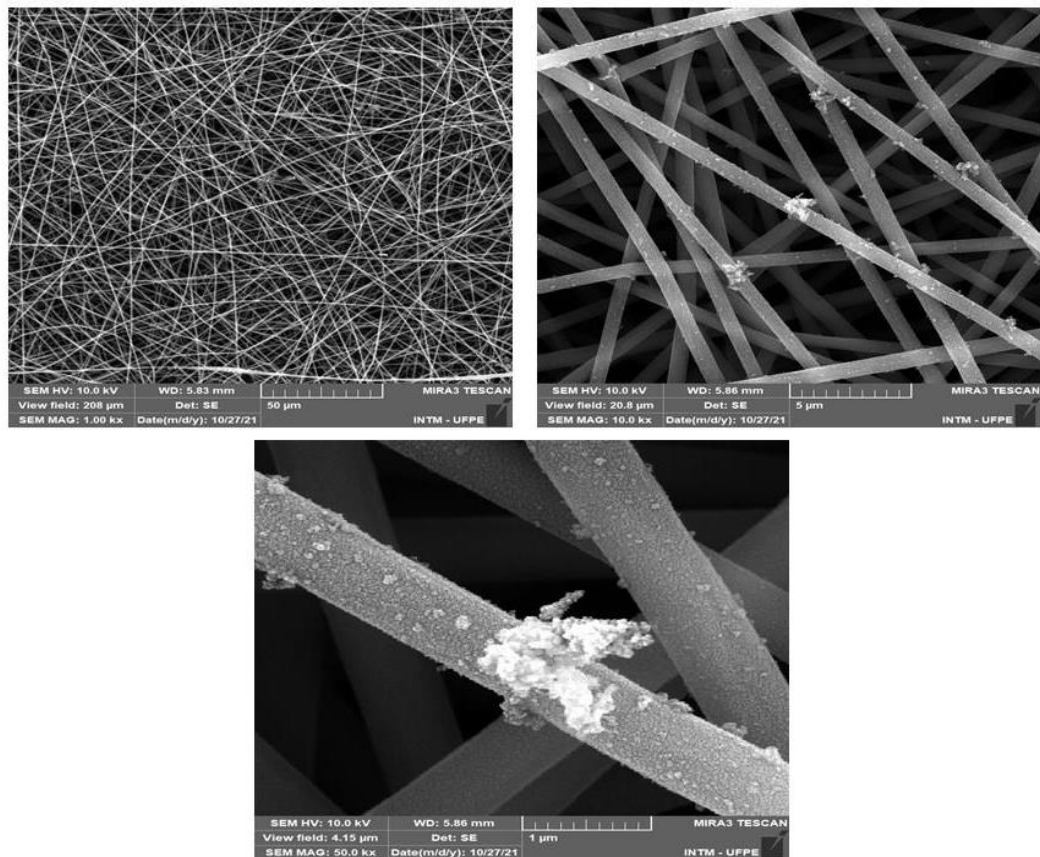
As Figura 51 e 52 e mostras as imagens obtidas através de MEV das fibras de PS/PPi e PS/PPi/MMTO, respectivamente.

Figura 51- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/PPi com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 50000 vezes



Fonte: O Autor (2022)

Figura 52- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/PPi-MMTO com aumento de, (a) 10000 vezes, (b) 20000 vezes, (c) 50000 vezes



Fonte: O Autor (2022)

Pode-se observar que tanto na Figura 51 quanto na Figura 52 que as fibras de PS foram recobertas pelo polipirrol, nota-se, também, alguns pontos de aglomeração do polímero condutor da argila.

6.6 SENSORIAMENTO DE UMIDADE

Os resultados de sensoriamento de umidade obtidos para as membranas de poliestireno recoberto com polímero condutor e argila montmorilonita organofílica serão descritos a seguir.

6.6.1 Fibras de PS/PPi e PS/PPi-MMTO

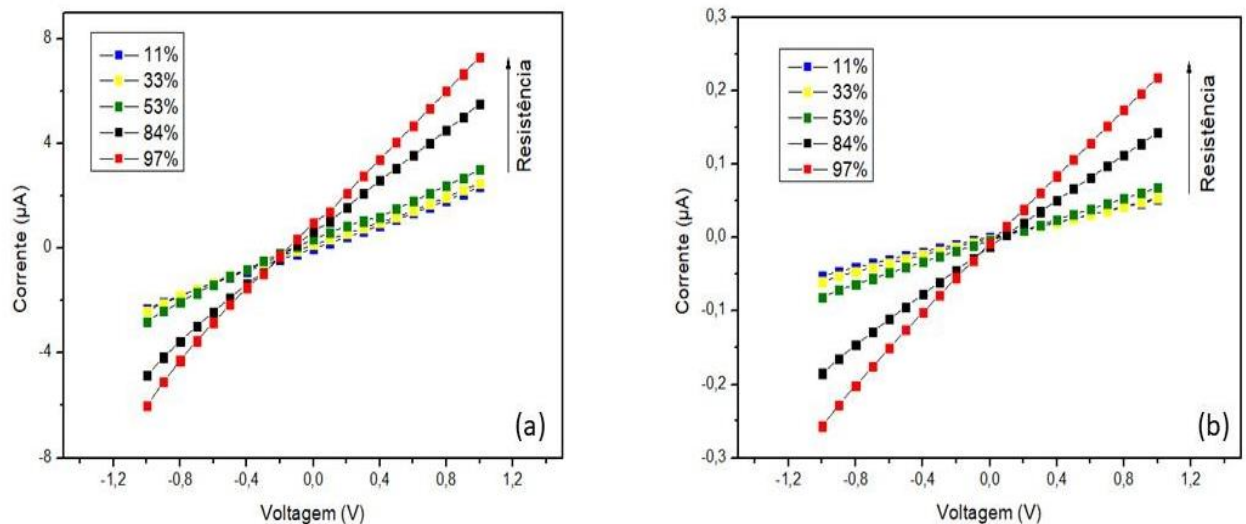
A seguir será mostrado os resultados obtido através das membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO.

6.6.1.1 Curva I-V

Inicialmente, o estudo de resposta das fibras de PS/PPi e PS/PPi-MMTO como sensor resistivo de umidade foi realizado com as fibras hidrofílicas, que foram obtidas a partir de um segundo tratamento por plasma.

Assim, as fibras foram submetidas as diferentes soluções de sal saturado, e sua condutividade monitorada através da curva I-V, como pode ser observado na Figura 53. Estas medidas foram obtidas após um tempo de exposição de 5 minutos, tempo suficiente para haver uma estabilização na resposta.

Figura 53- Curva I-V das fibras de (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO



Fonte: O Autor (2022)

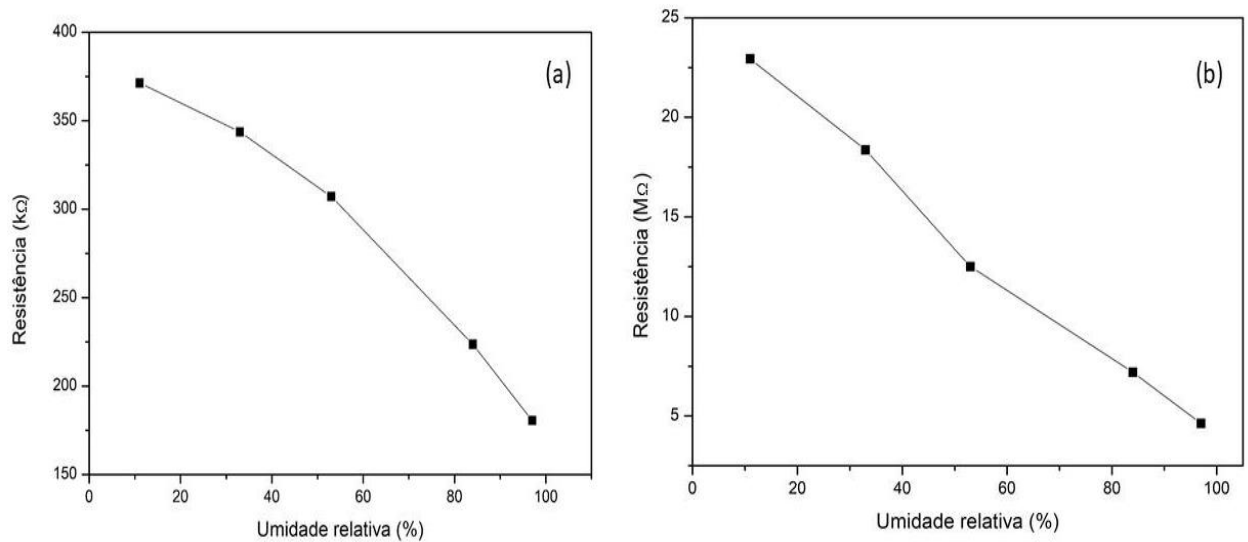
6.6.1.2 Resistência elétrica

Todas as curvas da Figura 53 apresentam linearidade, isso é confirmado pelo fit linear de cada curva, em que menor valor do coeficiente de determinação R^2 é 0,995 e 0,999 para as fibras PS/PPi e PS/PPi-MMTO, respectivamente, configurando um ótimo ajuste linear dos

dados. Em adição, esta linearidade das respostas caracteriza essas fibras como um material ôhmico.

Sendo assim, foi calculado a resistência elétrica das membranas para cada uma das umidades relativas através do inverso da inclinação da reta pelo fit linear. Além disso, cada curva está relacionada a uma determinada umidade e resistência elétrica, podendo ser obtido um gráfico resistência x umidade relativa Figura 54.

Figura 54- Resistência elétrica da membrana de (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO



Fonte: O Autor (2022)

Portanto, o sensor possui resposta linear de umidade relativa. Além disto, podemos relacionar a resistência elétrica da membrana com a umidade relativa a partir da Equação 2.

$$R_{RH} = -191,8582 \cdot RH + 29369,187 \quad (2)$$

6.6.1.3 Sensibilidade

Através da curva resistência x umidade relativa, a sensibilidade é outro parâmetro que pode ser verificado. Esse parâmetro é obtido para cada medida através da Equação 3,

$$S_{RH} = \frac{R_{RH} - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (3)$$

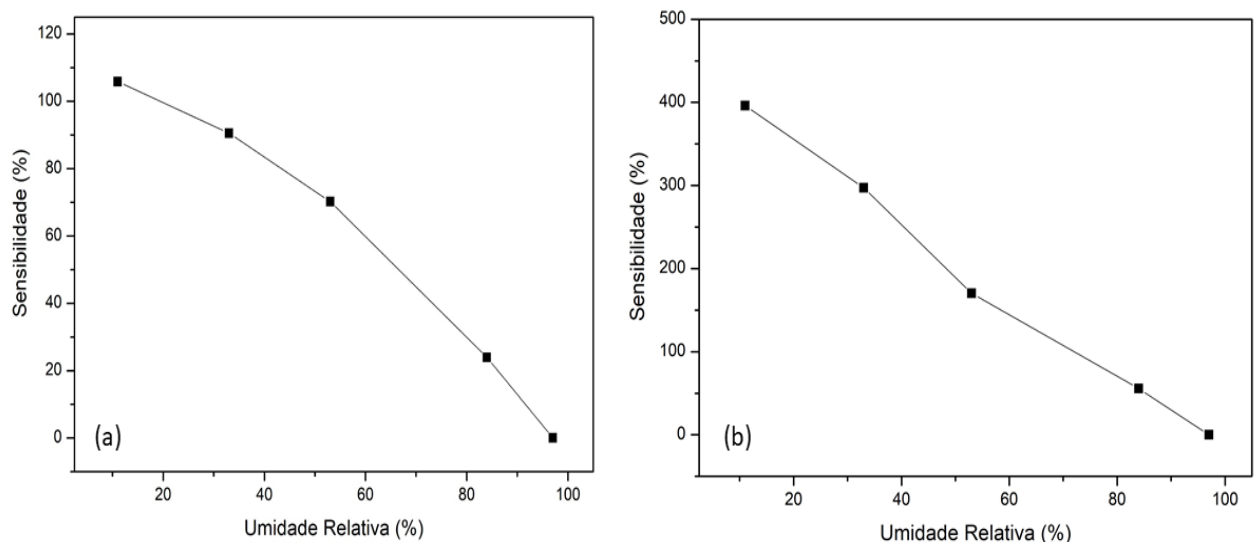
em que:

R_{RH} - resistência em determinada umidade relativa

R_0 - menor resistência obtida

Através dos dados obtidos, pode ser obtido o gráfico sensibilidade x umidade relativa (Figura 55) em que se verifica uma sensibilidade máxima de 105%, e 397% em relação à umidade de 11% para as membranas PS/PPi e PS/PPi-MMTO, respectivamente. Em adição, pesquisas mostram o a grande capacidade dos polímeros condutores serem aplicados na área de sensor de umidade (SUNILKUMAR et al., 2019, XIAOQIANG et al., 2020). Logo, os resultados obtidos confirmam um grande potencial deste material para ser utilizado como sensor de umidade.

Figura 55- Curva de sensibilidade x umidade relativa (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO



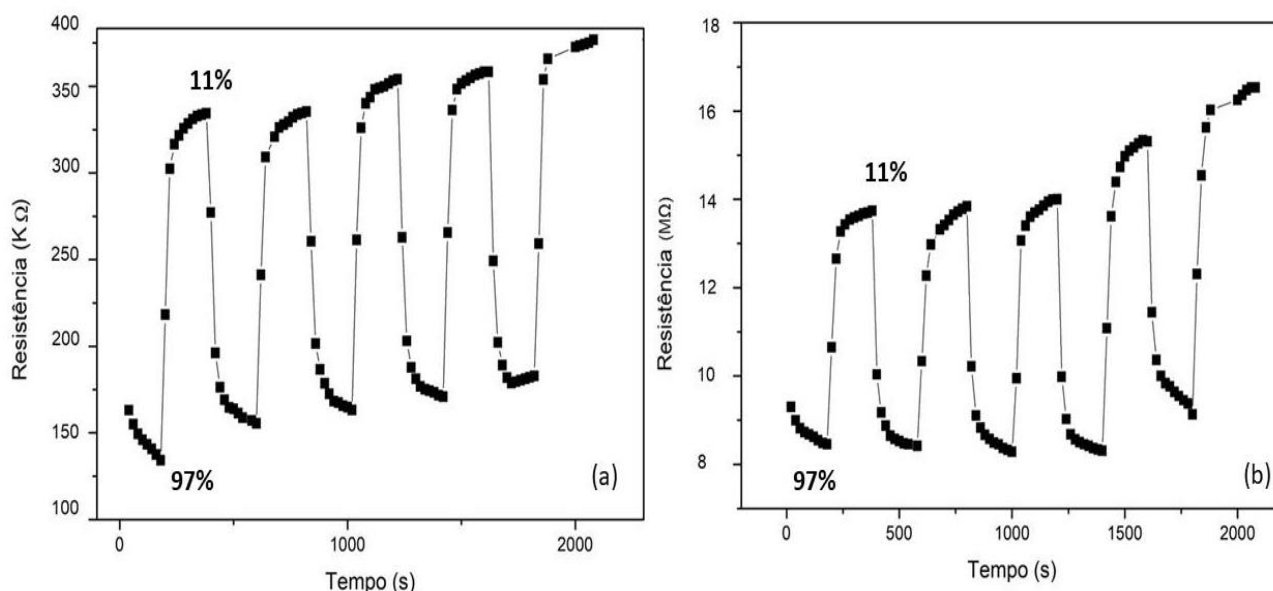
Fonte: O Autor (2022)

6.6.1.4 Reversibilidade das membranas

Outro dado analisado foi a reversibilidade das membranas, em que foi observado sua capacidade de retornar ao estado inicial depois de passar por uma perturbação. Para essa análise, as fibras de PS/PPi e PS/PPi-MMTO foram submetidas a ciclos de exposição ao ambiente de 97% de umidade relativa seguido do ambiente de 11%, realizando-se medições de curva I-V em períodos de 20 segundos (AGUIAR et al., 2021). Em adição, após a obtenção das curvas, todas foram ajustadas linearmente e a resistência elétrica foi calculada para cada

ponto. Assim, foi obtido o gráfico de resistência x tempo, como pode ser observado na Figura 56.

Figura 56- Reversibilidade das membranas quando exposta a ambientes de 97% e 11% de umidade relativa (a) PS/PPi e (b) PS/PPi-MMTO



Fonte: O Autor (2022)

Através do gráfico pode ser verificado a capacidade do sensor voltar ao estado inicial/final, isto é, sua repetitividade. Além disso, o tempo de resposta é outro parâmetro que pode ser analisado. Este tempo é definido, na literatura, como tempo necessário para o sensor atingir 90% da resposta (MIAO et al., 2018; SHELKE; LATE, 2019). Logo, dois tempos foram calculados, o tempo de adsorção, do ambiente de 11% para 97% e o tempo de dessorção, de 97% para 11%. Estes valores foram de $(68,9 \pm 3,1)s$ e $(72,1 \pm 10,1)s$ para as membranas de PS/PPi e de $(56,98 \pm 3,6)s$ e $(67,4 \pm 11,2)s$ para membranas de PS/PPi-MMTO.

Com a obtenção destes resultados, é de extrema importância compará-los com outros trabalhos com a finalidade de avaliar a competitividade das membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO como sensor de umidade. Então, foram analisados diferentes trabalhos de sensores resistivos que utilizam como material os polímeros condutores. Os dados destes trabalhos podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4- comparação de sensores de umidade baseados em polímeros condutores

Material	Faixa de Medição	Sensibilidade	Tempo de Resposta		Ref
			Adsorção	Dessorção	
PPi/WS2	11% - 97%	97%	52 s	58 s	SUNILKUMAR et al. (2019)
PANI/TaS2	11% - 97%	97%	10 s	20 s	MANJUNATHA et al. (2019)
PPi/ZnO	11% - 95%	32,4 V/% RH	180 s	60 s	NIJJAR E NEMATDOUST (2016)
MCM-41/PPy (90)	11-95% RH	~119%	~915 s	~100 s	QI, RONGRONG et al (2018)
ZnCo2O4/PPy	0-97%RH	58.4 Hz/%RH	8 s	7 s	ZHANG et al (2019)
PS/Ppi	11% - 97%	105%	68,9 s	72,1 s	Esta tese
PS/Ppi-MMTO	11% - 97%	397%	56,9 s	67,4 s	Esta tese

Fonte: O Autor (2022)

Como pode ser visto na Tabela 4, os resultados que foram obtidos com as membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO mostram um grande potencial para serem utilizadas como sensores. Isto devido a sua elevada sensibilidade, quando comparada a outros trabalhos, como também por seu tempo de resposta bastante competitivo.

Em adição, as pesquisas demonstram que quando sintetizados os compósitos, a sensibilidade do sensor aumenta consideravelmente, quando comparados com um material isolado, como pode ser observado nos trabalhos Qi et al (2019) e Zhang et al (2019), que comparam os testes de sensores com o polímero condutor isolado e com o compósito.

Outra vantagem desse material é a sua morfologia e flexibilidade. Muitas pesquisas, reportadas na literatura, envolvendo os polímeros condutores, são realizadas com peças sólidas, que são obtidas pelos processos de prensagem de compósitos e/ou polímeros em discos circulares, como pode ser visto nos trabalhos de Sunilkumar et al. (2019) e Manjunatha et al. (2019). Mesmo ambos possuindo uma elevada sensibilidade, ainda são menores comparados às membranas apresentadas nesse trabalho. A utilização de outro elemento sensitivo ao material não se mostrou suficiente para superar a sensibilidade das membranas, esse fato deve decorrer da elevada área superficial/volume presente na membrana PS/PPi e PS/PPi-MMTO.

Um fator fundamental para material sensor é a razão área superficial/volume, inclusive para diferentes formas de fabricação, como no caso de filmes, apresentados por Nijjar e Nematdoust (2016). As membranas dessa pesquisa de PS/PPi demonstraram um excelente

resultado e a introdução de MMTO, que formou um compósito na superfície das fibras, potencializou ainda mais a aplicação desse material na área de sensoriamento.

Finalmente, as análises de sensoriamento foram repetidas tanto para as membranas de PS/PPi quanto para as membranas de PS/PPi-MMTO, agora sem o tratamento de plasma, que possuía um caráter hidrofóbico. Esse procedimento foi realizado com a finalidade de avaliar a importância das propriedades superficiais da membrana, apesar desta propriedade já ter sido considerada fundamental. Isto acontece devido a interação destes materiais com a umidade e com seu mecanismo de detecção, que se dá por troca de prótons (SHUKLA et al., 2018; CHETHAN et al., 2019). Com o aumento da umidade relativa, um maior número de moléculas de água adsorve na superfície da membrana. Assim, são formadas diversas camadas de água. Por causa do aumento destas camadas a condutividade aumenta, pois há um aumento no número de portadores de carga. Este fenômeno é explicado através do mecanismo de Grotthus, que corresponde a uma transferência iônica, que pode ser observado na Equação 4.



Portanto, é necessário que o material tenha natureza hidrofílica, o que permite maior aderência de camadas de água na superfície do material. Em adição, esta teoria foi confirmada quando o experimento foi repetido com as membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO hidrofóbicas, obtidas após o processo de polimerização. A sensibilidade máxima obtida foi de 21,6% e 159,7%, valores inferiores a 105% e 397% para as membranas de PS/PPi e PS/PPi-MMTO, respectivamente. Sendo assim, é confirmado a importância do controle das propriedades superficiais para a utilização das membranas como sensor de umidade.

7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Abaixo serão descritos os materiais e a metodologia que foram utilizados na formação da membrana de poliestireno e grafeno.

7.1 MATERIAIS

Abaixo são listados os materiais utilizados para síntese do nanocompósito poliestireno/grafeno para o processo de formação das fibras.

- Polímero poliestireno (PS) (MM = 280 kg/mol) (Sigma-Aldrich, EUA);
- Dimetilformadida (DMF) (Química moderna, Brasil);
- Grafeno (XG sciences, EUA)

7.2 METODOLOGIA

Abaixo será descrito os procedimentos realizados em laboratório na formação da membrana de poliestireno e grafeno.

7.2.1 Síntese do nanocompósito de PS/grafeno

A preparação das membranas de PS foi realizada através do processo de eletrofiação na configuração horizontal e utilizando os parâmetros experimentais do trabalho de Alcaraz-Espinoza et al. (2015). A princípio, foi preparada uma solução polimérica contendo 2g de PS e 0,05 g de grafeno em 10 mL de DMF.

Esta solução foi deixada sob agitação por 24h, afim de que a mesma tornar-se homogênea. Em seguida, esta solução foi colocada em uma seringa de plástico de 3 mL com uma agulha de ponta reta de aço inoxidável 18G (Beckton Dickinson, EUA). Assim, deu-se início ao processo de eletrofiação, que foi realizado sobre os seguintes parâmetros de processo e ambientais: vazão de 0,5 mL/h controlada por uma bomba de seringa NE-4000 (New Era, EUA), distância da ponta da agulha até o coletor de 15 cm, diferença de potencial de 17 kV fornecida por uma fonte de fabricação caseira, temperatura do ambiente de 19 °C e umidade relativa de 53%. As fibras formadas foram depositadas em um coletor metálico de placa de alumínio recoberto com papel alumínio.

7.3 CARACTERIZAÇÃO

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando um espectrofotômetro modelo IRTracer-100 da Shimadzu, com varredura na região 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} , por meio da técnica de pastilhas de KBr.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada pelo equipamento de microscopia de modelo MIRA3 da TESCAN. As amostras foram colocadas em cima de uma fita de carbono dupla face, a qual estava fixada no porta amostra. Sobre a amostra foi depositada uma camada de 20 nm de ouro-paládio utilizando a metalizadora SC7620 (Quorum Technologies, Inglaterra). Essa técnica foi realizada para as fibras de PS/grafeno.

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Será descrito, a seguir, os resultados obtidos através das técnicas de caracterização para as membranas de poliestireno e grafeno.

8.1 GRAFENO E FIBRAS DE PS/GRAFENO

Os resultados de caracterização obtidos para as membranas de poliestireno e grafeno serão descritos a seguir.

8.1.1 Membrana de PS/grafeno

Na Figura 57 pode ser visualizado a membrana de PS/grafeno obtida após o processo de eletrofiação. Assim, pode ser observado a deposição das fibras sobre o papel alumínio, o que facilita a sua retirada, para ser utilizada posteriormente. Visualmente, a membrana mostra-se uniforme e sem presença de aglomerados.

Figura 57- Fibras de PS/grafenos depositadas no papel alumínio

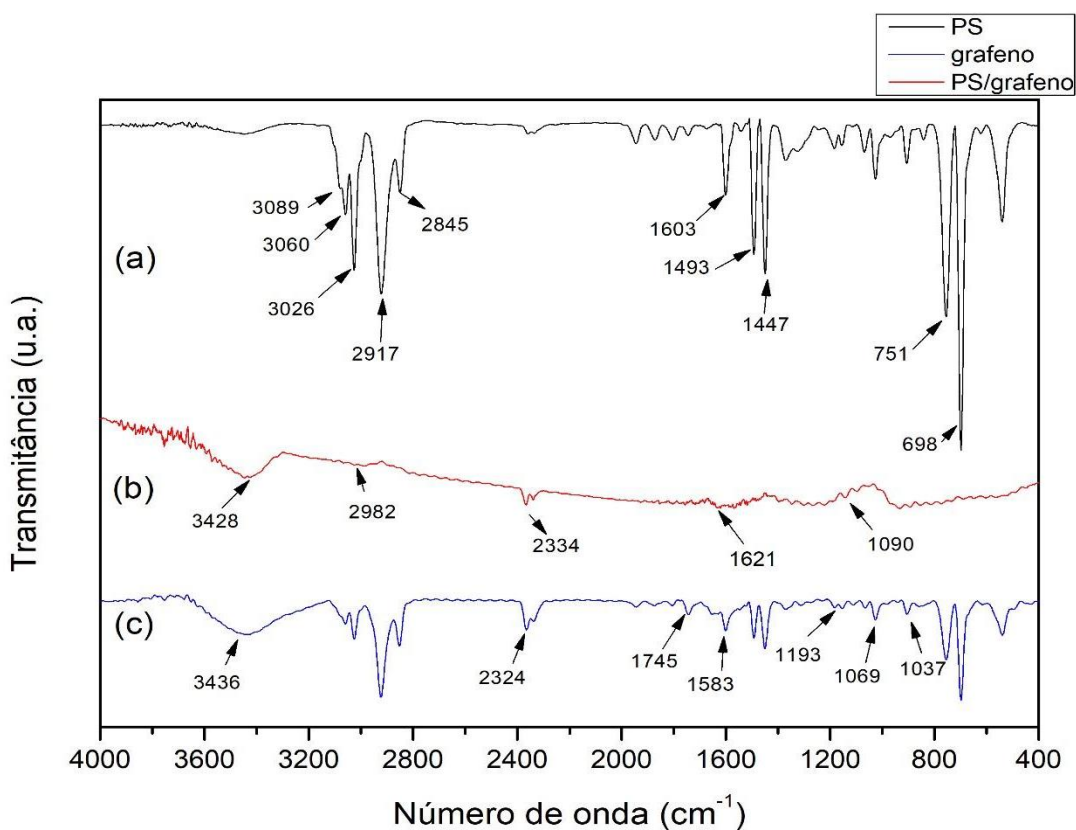


Fonte: O Autor (2022)

8.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 58 pode ser observado o espectro de absorção no infravermelho das membranas das fibras de PS (a), grafeno (b) e PS/grafeno (c). Com relação ao espectro das membranas de PS, observa-se a presença de bandas de vibração característica do poliestireno. As 3089 cm^{-1} , 3060 cm^{-1} e 3026 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento das ligações C-H dos anéis aromáticos. Em adição, as bandas 2917 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} estão relacionadas com o estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente. Já a banda 1603 cm^{-1} relaciona-se ao estiramento das ligações C=C no anel aromático. As bandas 1493 cm^{-1} e 1447 cm^{-1} estão relacionadas com a deformação angular das ligações C-H. Por fim, as bandas de vibração em 751 cm^{-1} e 698 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular fora do plano das ligações C-H, bandas estas características dos anéis de benzeno monossustituído (OLMOS; MARTIN; GONZALEZ-BENITO, 2014; GORZA et al., 2018; AKKOC et al., 2022).

Figura 58- Espectro de absorção no infravermelho das membranas de (a) PS e (b) PS/grafeno



Fonte: O Autor (2022)

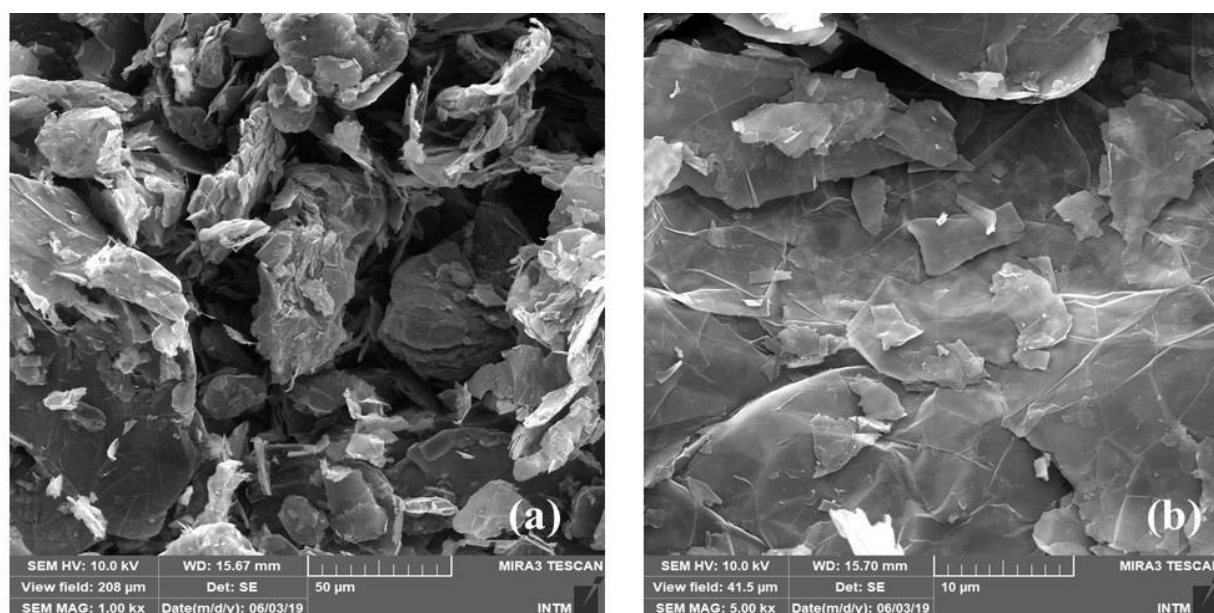
Com relação ao espectro do grafeno observam-se as bandas 3428 cm^{-1} correspondente à vibração de estiramento do grupo hidroxila O-H. Em 2324 cm^{-1} é atribuído à vibração de estiramento das ligações duplas C = C. Além disso, as bandas de absorção que apareceram em 2982 e 1621 cm^{-1} são atribuídos à vibração de alongamento de ligações simples C – H e C – O, respectivamente. Em adição, a banda em 1090 cm^{-1} corresponde à flexão e deformação no plano C - H (YUE et. Al., 2014; GILL et.al., 2020; ATTIA et. Al., 2021).

Finalmente, nas fibras de PS/grafeno observam-se tanto bandas relacionadas com o PS quanto bandas características do grafeno. A banda 3436 cm^{-1} e 1090 cm^{-1} relacionadas com a água absorvida ou grupo hidroxila. A banda 1583 cm^{-1} está relacionada com o alongamento C = C dos grupos aromáticos. As bandas em torno de 1193 cm^{-1} e 1745 cm^{-1} são devido à vibração de estiramento C = O e grupo hidroxila (- OH) e deformação de flexão dos grupos carboxílicos (-COOH) do superfície de nanografite oxidada por ácido. A banda 1069 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de uma pequena quantidade de grupos de oxidação C – O – C. Por fim, a banda 1037 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento das ligações C – O (YUE et al., 2014; LV et al 2018; DE ARAÚJO 2020). Sendo assim, existem bandas de absorção características tanto do PS quanto do grafeno, afirmando que o nanocompósito de PS/grafeno foi sintetizado.

8.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 59 mostra as imagens obtidas do MEV para o grafeno.

Figura 59- Imagens obtidas por MEV do grafeno com aumento de, (a) 1000 vezes, (b) 5000 vezes

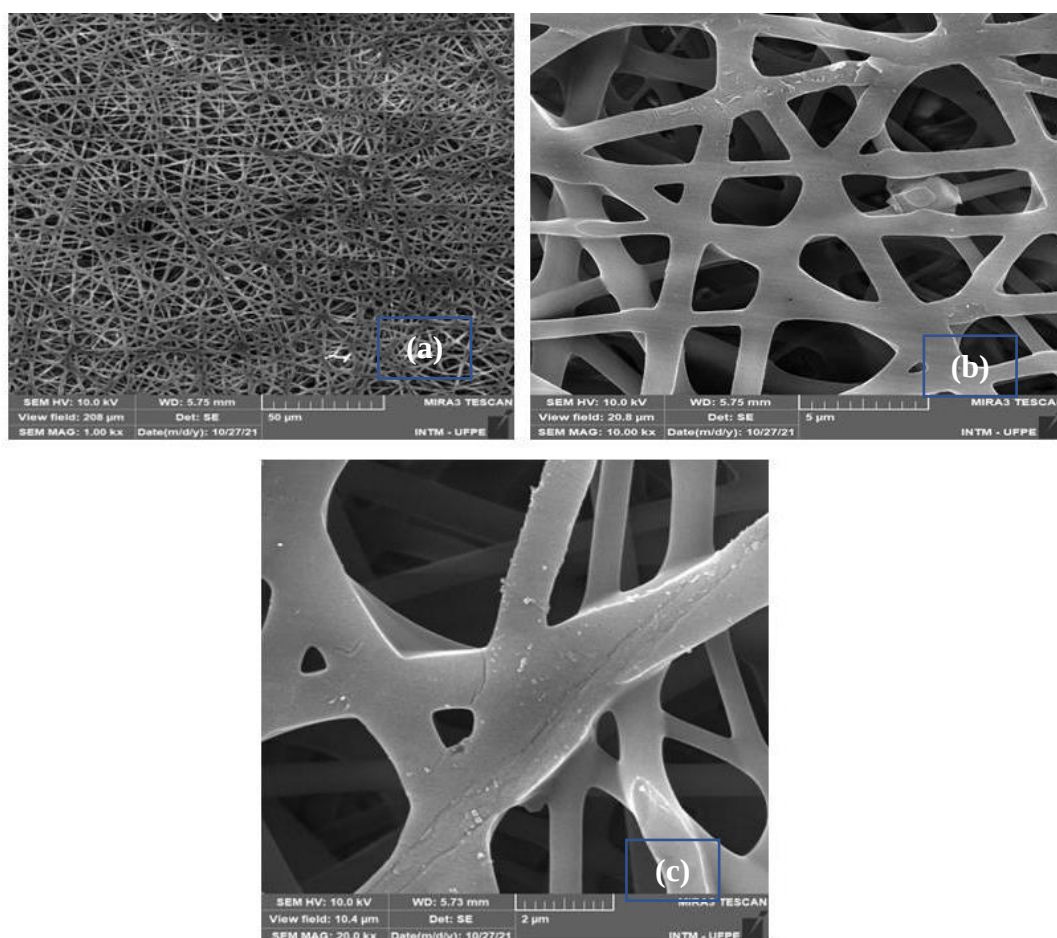


Fonte: O Autor (2022)

As imagens apresentam folhas finas enrugadas, sobrepostas e torcidas e estreitamente associadas umas com as outras, formando um sólido desordenado, característico do grafeno. As rugas observadas sobre a superfície do grafeno são atribuídas às folhas de grafeno (RODBARI, et al., 2016, DEEPA, RAJESHKUMAR, RAMESH, 2022).

Em adição, pode ser observado na Figura 60 o MEV das fibras de PS/grafeno.

Figura 60- Imagens obtidas por MEV das fibras de PS/grafeno com aumento de, (a) 1000 vezes, (b) 20000 vezes e (c) 50000 vezes

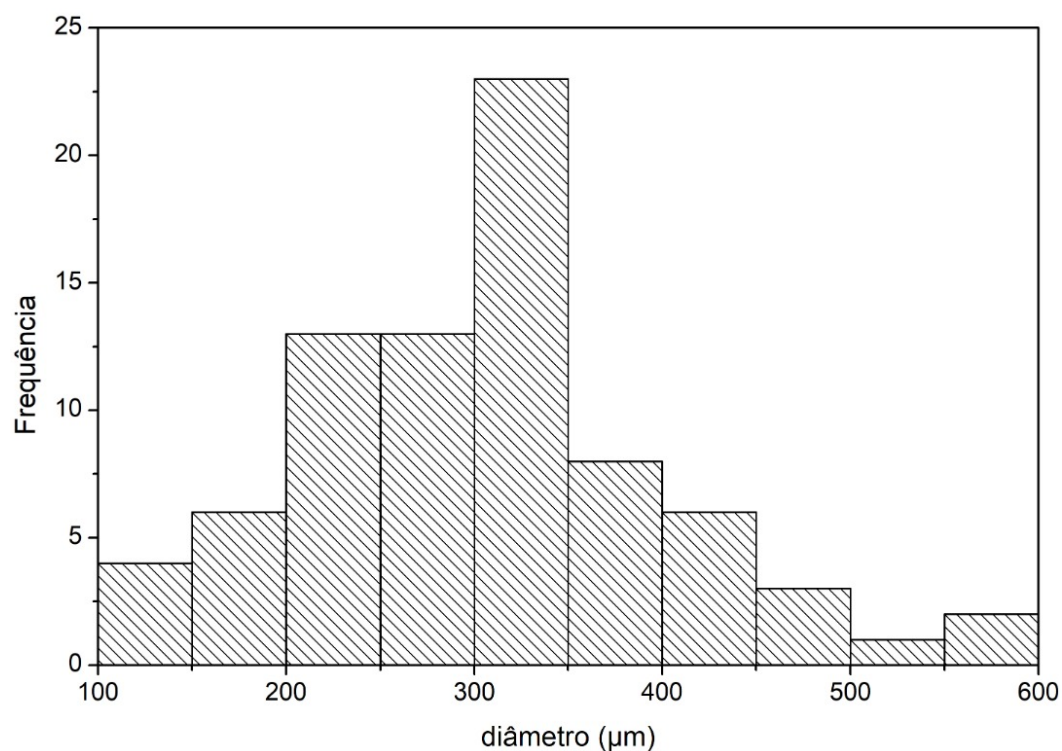


Fonte: O Autor (2022)

Observando as imagens é possível verificar a deposição aleatória das fibras no substrato e quando comparadas as fibras de PS, nota-se, visualmente, que as fibras de PS/grafeno mostram-se mais diâmetros maiores, porém também não apresentam defeitos, como os *beads*.

Com a finalidade de se obter uma estimativa sobre o diâmetro médio das nanofibras de PS/grafeno foi obtida uma amostra com total de 80 medidas de pontos variados, utilizando a imagem com aumento de 20000 vezes, conforme Figura 61. Para tal, foi utilizado o *software* ImageJ versão 1.48 e a coleta de cada espessura foi realizada individualmente. Assim, com os dados obtidos, foram calculadas as medidas estatísticas média e desvio padrão. Logo, foram obtidos os seguintes valores: Média= 310,25 μm e Desvio padrão= 101,91 μm . Na Figura 29, pode ser observado o histograma das medidas obtidas.

Figura 61- Histograma e curva normal da distribuição da espessura das nanofibras de PS/grafeno



Fonte: O Autor (2022)

Por fim, foi visto a possibilidade de formação de compósitos em forma de fibras através do processo de eletrofiação.

9 CONCLUSÕES

No Capítulo II foi apresentado a obtenção e caracterização de argila montmorilonita organofílica, síntese do nanocompósito de polianilina com argila montmorilonita organofílica e a formação de fibras obtidas através do processo de eletrofiação. Através das técnicas de caracterização (difração de raios-X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho) foi possível confirmar que houve a organofilização da argila a partir da inserção de sais orgânicos entre as lamelas da argila. Assim, pela simplicidade no método de obtenção da organofilização, o processo se mostra promissor na obtenção de argilas organofílicas. Em adição, a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho possibilitou verificar a síntese do nanocompósito polianilina/argila montmorilonita organofílica. Além disso, uma investigação preliminar de espectroscopia de impedância mostrou que as nanofibras respondem bem à exposição ao metanol, um composto orgânico volátil, com notável aumento em sua condutividade. Portanto, conseguimos preparar e caracterizar um material com propriedades interessantes, como boa condutividade, promissor para ser aplicado nas áreas de sensores de gases.

No capítulo III foi apresentado a preparação e caracterização de fibras de poliestireno através do processo de eletrofiação e seu recobrimento com os polímeros condutores (polianilina e polipirrol) e argila montmorilonita organofílica. A partir das imagens de MEV foi possível verificar a uniformidade das membranas de poliestireno. Em adição, o MEV possibilitou visualizar o recobrimento das fibras de PS com polímeros condutores. Além do MEV, através da técnica de UV-Vis, foi possível identificar a presença dos polímeros condutores na superfície das fibras. Em adição, foi possível observar, através das curvas I-V o grande potencial dessas fibras serem utilizadas como sensor de umidade.

Por fim, no capítulo IV foi reportado a síntese e caracterização de fibras de poliestireno com grafeno. Assim, através do MEV foi possível observar que as fibras obtidas não apresentam defeitos como *beads* e rupturas súbitas ao longo do seu comprimento. Assim, visto que o grafeno é um material bastante promissor, propõe-se que as membranas também sejam aplicadas na área de sensoriamento de gases e de umidade.

9.1. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos, até o momento, demonstram um grande potencial do uso dos polímeros condutores relacionados a fibras obtidas através da técnica de eletrofiação na área de sensores de compostos orgânicos voláteis e sensores de umidade, através do monitoramento de suas propriedades elétricas.

Como perspectivas para continuidade do trabalho, sugere-se testar as fibras do nanocompósito PAni/MMTO com outros compósitos orgânicos voláteis, além de verificar como o percentual de argila influencia nas propriedades finais do nanocompósito. Examinar, também, as fibras para remediação ambiental através de contaminação de corantes ou metais pesados.

Por fim, sugere-se o estudo mais aprofundado das fibras de PS/grafeno, como também das suas possíveis aplicações como sensores de gases e umidade, visto que foi um trabalho iniciado no fim do doutorado necessitando mais pesquisas.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, M. F. de. Desenvolvimento de membranas recobertas com polímeros condutores: avaliação no sensoriamento de umidade e voláteis. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2020.
- AHMED, F. et al. Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination*, v. 391, p. 1-15, 2016.
- AHMED, Farah Ejaz; LALIA, Boor Singh; HASHAIKEH, Raed. A review on electrospinning for membrane fabrication: challenges and applications. *Desalination*, 2015, 356: 15-30.
- AKKOC, Ece et al. Manufacturing of polystyrene panels with tunable colors. *Results in Materials*, v. 13, p. 100248, 2022.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. et al. Hierarchical composite polyaniline-(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 13, p. 7231-7240, 2015.
- ALCARAZ-ESPINOZA, J. J. et al. Hierarchical composite polyaniline-(electrospun polystyrene) fibers applied to heavy metal remediation. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 13, p. 7231-7240, 2015.
- ALEXANDER, Christopher L.; ORAZEM, Mark E. Indirect electrochemical impedance spectroscopy for corrosion detection in external post-tensioned tendons: 1. Proof of concept. *Corrosion Science*, v. 164, 108331, 2020.
- ALEXANDRE, Michael; DUBOIS, Philippe. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 28.1-2, p. 1-63, 2000.
- AL-HADA, Naif Mohammed et al. Radiation-induced synthesis, electrical and optical characterization of conducting polyaniline of PANI/PVA composites. *Materials Science and Engineering: B*, v. 261, p. 114758, 2020.
- ALIGIZAKI, Kalliopi K. Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements. Crc Press, 2005.
- ALMEANAZEL, Osaïd, et al. Nanotechnology as a Tool to Overcome the Bariatric Surgery Malabsorption. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 2020.
- ALVES, K. G. B. et al. Magnetite/polypyrrole hybrid nanocomposites as a promising magnetic resonance imaging contrast material. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 128, n. 5, p. 3170-3176, 2013.
- ANADÃO, P.; WIEBECK, H.; VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Panorama da pesquisa acadêmica brasileira em nanocompósitos polímero/argila e tendências para o futuro. *Polímeros*, v. 21, n. 5, p. 443-452, 2011.

ANDRADE, Douglas; OLIVEIRA, Leonardo Bruno Assis; COLHERINHAS, Guilherme. Design and analysis of polypeptide nanofiber using full atomistic Molecular Dynamic. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 302: 112610.

ANGELOPOULOS, M. et al. Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity. *Synthetic Metals*, v. 84, n. 1-3, p. 35-39, 1997.

ANJU, V. P.; NARAYANANKUTTY, Sunil K. High dielectric constant polymer nanocomposite for embedded capacitor applications. *Materials Science and Engineering: B*, v. 249, 114418, 2019.

ARCHIBONG, E. et al. Synthesis, characterization, and electrospinning of novel polyaniline–peptide polymers. *Applied Materials Today*, v. 4, p. 78-82, 2016.

ARUNA, S. T. et al. Electrospinning in solid oxide fuel cells–A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 673-682, 2017.

ATHAWALE, Anjali A.; BHAGWAT, S. V.; KATRE, Prachi P. Nanocomposite of Pd–polyaniline as a selective methanol sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 114, n. 1, p. 263-267, 2006.

ATTIA, Nour F. et al. Greener approach for fabrication of antibacterial graphene-polypyrrole nanoparticle adsorbent for removal of Mn²⁺ from aqueous solution. *Synthetic Metals*, v. 282, p. 116951, 2021.

AVLYANOV, J. K.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level. *Synthetic Metals*, v. 72, p. 65–71, 1995.

AYAD, M. M.; TORAD, N. L. Alcohol vapours sensor based on thin polyaniline salt film and quartz crystal microbalance. *Talanta*, v. 78, n. 4-5, p. 1280-1285, 2009.

AZEEZ, A. A. et al. Epoxy clay nanocomposites–processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, v. 45, n. 1, p. 308-320, 2013.

AZIZ, S. B. et al. Optical characteristics of polystyrene based solid polymer composites: effect of metallic copper powder. *International Journal of Metals*, v. 2013, 2013.

BAE, Joonwon, et al. A succinct review of refined chemical sensor systems based on conducting polymer–cyclodextrin hybrids. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019.

BAE, W. J. et al. Exfoliated nanocomposite from polyaniline graft copolymer/clay. *Macromolecules*, v. 37, n. 26, p. 9850-9854, 2004.

BAJI, A. et al. Electrospinning of polymer nanofibers: effects on oriented morphology, structures and tensile properties. *Composites science and technology*, v. 70, n. 5, p. 703-718, 2010.

BALDISSERA, A. F.; SOUZA, J. F.; FERREIRA, C. A. Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic Metals*, v. 183, p. 69-72, 2013.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 2^a ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2018.

BEIKMOHAMMADI, Maryam, et al. Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study of anticorrosive properties of p-type conductive polymer/TiO₂ nanoparticles. *Solid State Ionics*, 324: 138-143, 2018.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. Pillared clays and clay minerals. *Handbook of clay science*, v. 1, n. 05, p. 393-421, 2006.

BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.

BHANVASE, B. A.; SONAWANE, S. H. Ultrasound assisted in situ emulsion polymerization for polymer nanocomposite: a review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 85, p. 86-107, 2014.

BHARADWAJ, R. K. et al. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. *Polymer*, v. 43, n. 13, p. 3699-3705, 2002.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.

BITTENCOURT, J. et al. Gas sensor for ammonia detection based on poly (vinyl alcohol) and polyaniline electrospun. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 13, p. 47288, 2019.

BOBER, P. et al. Conducting polyaniline–montmorillonite composites. *Synthetic Metals*, v. 160, n. 23, p. 2596-2604, 2010.

BORA, Anindita et al. A room temperature methanol vapor sensor based on highly conducting carboxylated multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanotube composite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 253, p. 977-986, 2017.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 2, p. 125-155, 2009.

BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res*, v. 18, n. 10, p. 309-315, 1985.

BUDI, Hendrik Setia et al. Preparation of antibacterial Gel/PCL nanofibers reinforced by dicalcium phosphate-modified graphene oxide with control release of clindamycin for possible application in bone tissue engineering. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 139, p. 109336, 2022.

CABRERA, L., et al. Magnetic conducting composites based on polypyrrol and iron oxide nanoparticles synthesized via electrochemistry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321.14: p. 2115-2120, 2009

CALHEIROS, Loan F.; SOARES, Bluma G.; BARRA, Guilherme MO. DBSA-CTAB mixture as the surfactant system for the one step inverse emulsion polymerization of aniline: Characterization and blend with epoxy resin. *Synthetic Metals*, v. 226, p. 139-147, 2017.

CALLISTER, Jr; CIÊNCIA, W. D.; DE MATERIAIS, Engenharia. Uma introdução. 7^a Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPBELL, D.; WHITE, J.R. Polymer Characterization. London: Chapman & Hall, 1989.

CHAI, C. J.; AMIRUL, A. A.; VIGNESWARI, S. Data on the effect of electrospinning parameters on the morphology of the nanofibrous poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) scaffolds. *Data in brief*, v. 28, 104777, 2020

CHEBOTAREVA, A. B. et al. Transparent conductive polymers for laminated multi-wire metallization of bifacial concentrator crystalline silicon solar cells with TCO layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 165, p. 1-8, 2017.

CHEN, Jun, et al. Systematic exploration of the interactions between Fe-doped kaolinite and coal based on DFT calculations. *Fuel*, v. 266, 117082, 2020.

CHENG, H. et al. The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review. *Thermochimica Acta*, v. 545, p. 1-13, 2012.

CHETHAN, B. et al. Polypyrrole based core-shell structured composite based humidity sensor operable at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 296, p. 126639, 2019.

CHETIA, Mitali et al. Synthesis of copper containing polyaniline composites through interfacial polymerisation: An effective catalyst for Click reaction at room temperature. *Journal of Molecular Structure*, v. 1233, p. 130019, 2021.

CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 45, p. 44-48, 2013.

CHIU, C. et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, v. 39, n. 3, p. 443-485, 2014.

ĆIRIĆ-MARJANOVIĆ, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*, v. 177, p. 1-47, 2013.

COELHO, A. C. V.; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas-uma revisão. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1282, 2007.

COLLINS, G. et al. Charge generation, charge transport, and residual charge in the electrospinning of polymers: a review of issues and complications. *Journal of Applied Physics*, v. 111, n. 4, p. 044701, 2012.

DAS, T. K.; PRUSTY, S. Review on conducting polymers and their applications. *Polymer-plastics technology and engineering*, v. 51, n. 14, p. 1487-1500, 2012.

DE AGUIAR, Maurício F. et al. Polypyrrole-coated electrospun polystyrene films as humidity sensors. *Talanta*, v. 234, p. 122636, 2021.

DE BARROS, A. Filmes de nanocompósitos de polímero condutor, nanopartículas de argila e nanopartículas de ouro para aplicação em sensores ambientais. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2016. 36p. (Tese, doutorado em Ciência e Tecnologia dos Materiais).

DE OLIVEIRA, Michele Cândida Carvalho, et al. Development of ethylene-vinyl acetate copolymer/graphene oxide nanocomposites for crystalline silicon photovoltaic modules. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 102595, 2020

DE ROUX, Edwin, et al. OFDM-based electrical impedance spectroscopy technique for pacemaker-induced fibrosis detection implemented in an ARM microprocessor. *Microprocessors and Microsystems*, v. 70, p. 38-46, 2019.

DE VRIEZE, S. et al. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 5, p. 1357-1362, 2009.

DEEPA, C.; RAJESHKUMAR, L.; RAMESH, M. Preparation, synthesis, properties and characterization of graphene-based 2D nano-materials for biosensors and bioelectronics. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022.

DESHAWAR, D.; CHOKSHI, P. Stability analysis of an electrospinning jet of polymeric fluids. *Polymer*, v. 131, p. 34-49, 2017.

DHATARWAL, P.; SENGWA, R. J.; CHOUDHARY, S. Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes. *Composites Communications*, v. 5, p. 1-7, 2017.

DHINAKARAN, V., et al. Review on exploration of graphene in diverse applications and its future horizon. *Materials Today: Proceedings*, 2020.

DOBASHI, Y. et al. Ion Transport in Polymer Composites with Non-Uniform Distributions of Electronic Conductors. *Electrochimica Acta*, v. 247, p. 149-162, 2017.

DURAN, N.; MORAIS, P. C.; MATTOSO, L. H. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. Artliber, 2006.

EGERTON, R. F. Physical principles of electron microscopy. New York: Springer, 2005.

EISING, Marcelo, et al. Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 245: 25-33.

ELMELOUKY, A., et al. Impedance spectroscopy as a tool to monitor the adsorption and removal of nitrate ions from aqueous solution using zinc aluminum chloride anionic clay. *Heliyon*, v. 4.2, p. e00536, 2018

FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, v. 11, n. 1, p. 13-18, 2000.

FAREA, Maamon A. et al. Ultrahigh sensitive and selective room-temperature carbon monoxide gas sensor based on polypyrrole/titanium dioxide nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 165397, 2022.

FAROOQ, Shehna, et al. Efficient photocatalysis through conductive polymer coated FTO counter electrode in platinum free dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 320: 134544, 2019.

FEAST, W. J. et al. Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. *Polymer*, v. 37, n. 22, p. 5017-5047, 1996.

FENG, Jinpeng, et al. Study on the influence mechanism of Mg^{2+} modification on vermiculite thermal expansion based on molecular dynamics simulation. *Ceramics International*, 2019.

FONTANA, Juliana Pedro, et al. Evaluation of the role of an ionic liquid as organophilization agent into montmorillonite for NBR rubber nanocomposite production. *Applied clay science*, v. 83, p. 203-209, 2013

FOO, Chuan Yi, et al. Hydrostatic bath synthesis of conductive polypyrrole/reduced graphene oxide aerogel as compression sensor. *European Polymer Journal*, v. 117, p. 227-235, 2019.

FRATODDI, I. et al. Chemiresistive polyaniline-based gas sensors: A mini review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 220, p. 534-548, 2015.

FU, Xudong, et al. Designing high electrochemical surface area between polyaniline and hydrogel polymer electrolyte for flexible supercapacitors. *Applied Surface Science*, 145135, 2019.

FU, Yijun et al. Photothermal properties of PLGA/graphene composite nanofiber membrane for potential anti-tumor application. *Journal of Molecular Structure*, p. 134628, 2022.

GARCÍA-FERNÁNDEZ, M. Jesús, et al. Surfactant-assisted synthesis of conducting polymers. Application to the removal of nitrates from water. *Journal of colloid and interface science*, v. 494, p. 98-106, 2017.

GHAZI, Abdelkrim; BELARBI, Mostefa; CHOUARFIA, Abdallah. Contribution to the development of a rapid prototyping platform model for reconfigurable nano-biosensors based on nanotechnologies. *Procedia Computer Science*, v. 151, p. 891-896, 2019.

GILL, Nisha et al. Improved electromagnetic shielding behaviour of graphene encapsulated polypyrrole-graphene nanocomposite in X-band. *Composites Science and Technology*, v. 192, p. 108113, 2020.

GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4^a ed. [S.I.]: Springer, 2017.

GOMES, C. F. Argilas; ARGILAS, O. o que são e para que servem. Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.

GORZA, F. D. S. et al. Electrospun polystyrene-(emeraldine base) mats as highperformance materials for dye removal from aqueous media. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 82, p. 300-311, 2018.

Graw-Hill, 2011.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v. 81, n. 1, p. 89-96, 1977.

GRIJALVA-BUSTAMANTE, G. A. et al. A novel bile salt-assisted synthesis of colloidal polypyrrole nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 600, p. 124961, 2020.

GURUVENKET, S. et al. Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene. *Applied Surface Science*, v. 236, n. 1-4, p. 278-284, 2004.

HAIDER, Adnan; HAIDER, Sajjad; KANG, Inn-Kyu. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 11.8, p. 1165-1188, 2018

HARIDAS, Vijayasree, et al. α -Fe₂O₃ loaded less-defective graphene sheets as chemiresistive gas sensor for selective sensing of NH₃. *Applied Surface Science*, 146158, 2020

HIDA, Y., et al. Pure Titanium Corrosion inhibition by heat treatment in 3M HCl solution: An Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) study. *Materials Today: Proceedings*, v. 13, p. 899-908, 2019

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. *Princípios de análise instrumental*. Bookman, 2009.

HOSSAIN, MD Mozammel, et al. Separation detection of hemoglobin and glycated hemoglobin fractions in blood using the electrochemical microfluidic channel with a conductive polymer composite sensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 142: 111515, 2019

HOURLAKIS, E. et al. Three-dimensional vertical Si nanowire MOS capacitor model structure for the study of electrical versus geometrical Si nanowire characteristics. *Solid-State Electronics*, 2017.

HUANG, W. S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.

HUANG, Yixuan, et al. Protein adsorption behavior on reduced graphene oxide and boron-doped diamond investigated by electrochemical impedance spectroscopy. *Carbon*, v. 152, p. 354-362, 2019.

HUANG, Z. 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.

HUNG, Ha Manh, et al. Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. *Progress in Organic Coatings*, v. 131, p. 407-416, 2019.

ISMAIL, Abdul Hadi, et al. Optical ammonia gas sensor of poly (3, 4-polyethylenedioxythiophene), polyaniline and polypyrrole: A comparative study. *Synthetic Metals*, 2020, 260: 116294.

JAYRAJSINH, S. et al. Montmorillonite nanoclay as a multifaceted drug-delivery carrier: A review. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2017.

JIA, Xiaoxia, et al. Poly (triazine imide)(PTI) and graphene hybrids supported PtSn catalysts for enhanced electrocatalytic oxidation of ethanol. *Applied Surface Science*, v. 492, p. 879-885, 2019

JIANG, Yinan, et al. Zn-Al layered double hydroxide growing on the substrate of graphene and polypyrrole composite as anode material for Zn-Ni secondary battery. *Materials Letters*, 2019, 255: 126558.

JOULAZADEH, M.; NAVARCHIAN, A. H. Polypyrrole nanotubes versus nanofibers: A proposed mechanism for predicting the final morphology. *Synthetic Metals*, v. 199, p. 37-44, 2015.

JUN, S., et al. Extremely flexible, transparent, and strain-sensitive electroluminescent device based on ZnS: Cu-polyvinyl butyral composite and silver nanowires. *Applied Surface Science*, v. 429, p. 144-150, 2018.

JÚNIOR, Lindemberg PC, et al. Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning. *Journal of Molecular Liquids*, v. 275, p. 452-462, 2019

KALAIVASAN, N.; SHAFI, S. S. Enhancement of corrosion protection effect in mechanochemically synthesized Polyaniline/MMT clay nanocomposites. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.

KANE, M.; KRAFCIK, K.. Nanostructured soluble conducting polyaniline produced by emulsion polymerization. *Synthetic Metals*, v. 181, p. 129-135, 2013.

KANG, M. et al. Preparation of superhydrophobic polystyrene membranes by electrospinning. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 313, p. 411-414, 2008.

KASISOMAYAJULA, Subramanyam; JADHAV, Niteen; GELLING, Victoria Johnston. Conductive polypyrrole and acrylate nanocomposite coatings: mechanistic study on simultaneous photopolymerization. *Progress in Organic Coatings*, v. 101, p. 440-454, 2016.

KAUFMAN, J. H. et al. Evolution of polaron states into bipolarons in polypyrrole. *Physical Review Letters*, v. 53, n. 10, p. 1005, 1984.

KE, Y. C; STROEVE, P. Chapter 1: Background on polymer-layered silicate and silica nanocomposites. In: *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*. Elsevier, 2005, p 1-67.

KIM. T. H.; LIM, S. T.; LEE, C. H.; CHOI, H. J.; JHON, M. S.; Preparation and rheological characterization of intercalated polystyrene/organophilic montmorillonite nanocomposite. *Journal of applied polymer science*, v 87, 2106-2112, 2003

KIRANMAI, S. et al. Construction of ultrasensitive electrochemical sensor using TiO₂ reduced graphene oxide nanofibers nanocomposite for epinephrine detection. *Surfaces and Interfaces*, p. 102455, 2022.

KONWER, Surajit; GUHA, Ankur Kanti; DOLUI, Swapan K. Graphene oxide-filled conducting polyaniline composites as methanol-sensing materials. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 4, p. 1729-1739, 2013.

KOO, J. H. Polymer nanocomposite, processing, characterization and applications. New York: Mc Graw-Hill. 272p. 2006.

KOPP, Alexander, et al. Effect of process parameters on additive-free electrospinning of regenerated silk fibroin nonwovens. *Bioactive Materials*, 2020, 5.2: 241-252.

KOTAL, M.; BHOWMICK, A. K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*, v. 51, p. 127-187, 2015.

KULKARNI, A.; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 49, n. 5, p. 427-441, 2010.

LAI, J. et al. Polyaniline-based glucose biosensor: A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 782, p. 138-153, 2016.

LAKOURAJ, Moslem Mansour; REZAEI, Masoume; HASANTABAR, Vahid. Synthesis, characterization and in-vitro prolonged release of L-DOPA using a novel amphiphilic hydrogel based on sodium alginate-polypyrrole. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 193, p. 609-618, 2021.

LAREF, A., et al. Impact of phosphorous and sulphur substitution on Dirac cone modification and optical behaviors of monolayer graphene for nano-electronic devices. *Applied Surface Science*, v. 489, p. 358-371, 2019

LENG, Haiyan; MIAO, Ning; LI, Qian. Improved hydrogen storage properties of MgH₂ by the addition of KOH and graphene. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020.

LENG, X. et al. Modified graphene oxide/Nafion composite humidity sensor and its linear response to the relative humidity. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 257, p. 372-381, 2018.

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

LI, Meng, et al. Highly thermal conductive and electrical insulating polymer composites with boron nitride. *Composites Part B: Engineering*, 107746, 2020.

LI, Siqi, et al. Room temperature gas sensor based on tin dioxide@ polyaniline nanocomposite assembled on flexible substrate: ppb-level detection of NH₃. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 299, 126970, 2019.

LI, Ting, et al. Study on electromechanical property of polypyrrole-coated strain sensors based on polyurethane and its hybrid covered yarns. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 306: 111958, 2020

LI, Yang et al. High performance gas sensors based on in-situ fabricated ZnO/polyaniline nanocomposite: The effect of morphology on the sensing properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 264, p. 285-295, 2018.

LI, Yang; BAN, Huitao; YANG, Mujie. Highly sensitive NH₃ gas sensors based on novel polypyrrole-coated SnO₂ nanosheet nanocomposites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 224, p. 449-457, 2016.

LIMA, S. V. *Investigação de Sistemas e Processos Biológicos pela Técnica de Espectroscopia de Impedância Elétrica*. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

LIN, W. D.; CHANG, H. M.; WU, R. J. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 181, p. 326-331, 2013.

LIRA, L. F. B. de. Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Characterization of Porous solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Springer Science, New York, 2004.

LOTFI, Fariba; SANG-NOURPOUR, Nafiseh; KHERADMAND, Reza. Graphene-based plasmonic U-shaped nanofiber biosensor: Design and analysis. *Optik*, v. 270, p. 169890, 2022.

LOZA, Natalia V. et al. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane. *Synthetic Metals*, v. 261, p. 116292, 2020.

LU, L. et al. Electrospinning core-sheath piezoelectric microfibers for self-powered stitchable sensor. *Nano Energy*, v. 76, p. 104966, 2020.

LV, Qun-Chen et al. Preparation and dielectric properties of novel composites based on oxidized styrene-butadienestyrene copolymer and polyaniline modified exfoliated graphite nanoplates. *Applied Surface Science*, v. 441, p. 945-954, 2018.

LVOVICH, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2012.

MACDIARMID, A. G. Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, v. 73, n. 3, p. 701, 2001.

MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, 2000.

MALARSEVI, R. Ida, et al. Effect of organic dyes and polypyrrole on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Materials Today: Proceedings*, 2019.

MALISKA, A. M. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de

Imagens - UFSC. Disponível em http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em 03/07/2019.

MANJUNATHA, S. et al. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature. *Physica B: Condensed Matter*, v. 561, p. 170-178, 2019.

MAROSZ, Monika; KOWALCZYK, Andrzej; CHMIELARZ, Lucjan. Modified vermiculites as effective catalysts for dehydration of methanol and ethanol. *Catalysis Today*, 2019.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química nova*, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996.

MATTOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N. Filmes Langmuir-Blodgett de polímeros condutores. *Polímeros Ciência e Tecnologia*, v. 4, n. 2, p. 23-34, 1994.

MC G., K.; RAO, A. M. Characterization techniques in carbon nanotube research. In.: MEYYAPPAN, M. Carbon nanotubes, science and applications. CRC Press. Boca Raton – Florida. 2005. p. 117-136

MEDEIROS, E. S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de polímeros condutores em sensores. Parte 1: Introdução aos polímeros condutores. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MEDINA-LLAMAS, J. C. et al. Use of magnetic polyaniline/maghemite nanocomposite for DNA retrieval from aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, v. 434, p. 167-174, 2014.

MEGHA, R., et al. Conducting polymer nanocomposite based temperature sensors: a review. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 98, p. 11-28, 2018.

MEHMOOD, Umer, et al. Effect of graphene contents in polyaniline/graphene composites counter electrode material on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy*, 2020, 196: 132-136.

MERCIER, Patrick HJ, et al. First quantification of < 2 µm clay, < 0.2 µm ultrafines and solids wettability in process streams from naphthenic froth treatment plant at commercial mined oil sands operations. *Fuel*, v. 237, p. 961-976, 2019.

MIAO, J. et al. Polyoxometalate/Polypyrrole films and their humidity sensing performance. *ACS Applied Nano Materials*, v. 1, n. 2, p. 564-571, 2018.

MORAES, E. C.; FIORIO, P. R. Fundamentos de sensoriamento remoto. São José dos campos: INPE, 2002.

MOSALEHEH, Navid; SARVI, Mehdi Nasiri. Minimizing the residual antimicrobial activity of tetracycline after adsorption into the montmorillonite: Effect of organic modification. *Environmental Research*, v. 182: 109056, 2020

NAGARE, A. B. et al. Chemiresistive ammonia gas sensor based on branched nanofibrous polyaniline thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, p. 1-10, 2019.

NANDANAPALLI, Koteeswara Reddy; MUDUSU, Devika; LEE, Sungwon. Functionalization of graphene layers and advancements in device applications. *Carbon*, 2019.

NAVEEN, M. H.; GURUDATT, N. G.; SHIM, Y.B. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. *Applied Materials Today*, v. 9, p. 419-433, 2017.

NEAMEN, D. A. *Semiconductor Physics and Devices: Basic Principles*. 4. ed. [S.l.]: Mc

NISHIO, Motohiro, et al. The CH/ π interaction: significance in molecular recognition. *Tetrahedron*, 1995, 51.32: 8665-8701.

NITANI, Masashi, et al. Organic temperature sensors based on conductive polymers patterned by a selective-wetting method. *Organic Electronics*, v. 71: p. 164-168, 2019

NWOSU, Friday Onyekwere, et al. Adsorption of chlorotriazine herbicide onto unmodified and modified kaolinite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *The Egyptian Journal of Aquatic Research*, v. 45.2, p. 99-107, 2019.

O'BRIEN, F. E. M. The control of humidity by saturated salt solutions. *Journal of Scientific Instruments*, v. 25, n. 3, p. 73, 1948.

OLMOS, D.; MARTIN, E. V.; GONZALEZ-BENITO, J. New molecular-scale information on polystyrene dynamics in PS and PS-BaTiO₃ composites from FTIR spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 16, n. 44, p. 24339-24349, 2014.

OTRISAL, Pavel et al. Protecting emergency workers and armed forces from volatile toxic compounds: Applicability of reversible conductive polymer-based sensors in barrier materials. *Science of The Total Environment*, v. 694, p. 133736, 2019.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 5, p. 213 – 226, 2008.

PAL, Ramendra K., et al. Micropatterned conductive polymer biosensors on flexible PDMS films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 259: p. 498-504, 2018

PAPADOPOULOS, Lazaros et al. Synthesis and characterization of novel polymer/clay nanocomposites based on poly (butylene 2, 5-furan dicarboxylate). *Applied Clay Science*, v. 190, p. 105588, 2020.

PAREL, M. M. P.; GILLADO, A. V.; HERRERA, M. U. Morphology and Electrical Conductivity of Polyaniline Coating on Acetate Film. *Surfaces and Interfaces*, 2017.

PAŠTI, Igor A. et al. Resistive gas sensors based on the composites of nanostructured carbonized polyaniline and Nafion. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 11, p. 3061-3069, 2016.

PAVIA, D. L. et al. *Introdução à Espectroscopia*. [S.I.]: Cengage Learning, 2010.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in polymer science*, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, 2008.

PERCIVAL, Stephen J., et al. Nanoscale thin film corrosion barriers enabled by multilayer polymer clay nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, v. 383, 125228, 2020.

PERRIN, F. X.; OUEINY, C. Polyaniline thermoset blends and composites. *Reactive and Functional Polymers*, v. 114, p. 86-103, 2017.

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

PRAKASH, A., KATIYAR, M. (2017). Correlation between electroluminescence, charge transport and photophysical properties of polymer blends. *Synthetic Metals*, v. 223, p. 184-191, 2017

QI, Rongrong et al. Humidity sensors based on MCM-41/polypyrrole hybrid film via in-situ polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 277, p. 584-590, 2018.

RAJAEI, Elaheh; RAVANDI, Seyed Abdolkarim Hosseini; VALIPOURI, Afsaneh. Electrochemical and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells based on Ag-doped TiO₂ nanorods. *Optik*, v. 158, p. 514-521, 2018.

RAJESH; AHUJA, T.; KUMAR, D. Recent Progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 136, n. 1, p. 275-286, 2009.

RAJU, A. et al. Adduct modified nano-clay mineral dispersed polystyrene nanocomposites as advanced corrosion resistance coatings for aluminum alloys. *Applied Clay Science*, v. 126, p. 81-88, 2016.

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

RAMEZANZADEH, B. et al. Effects of highly crystalline and conductive polyaniline/graphene oxide composites on the corrosion protection performance of a zinc-rich epoxy coating. *Chemical Engineering Journal*, v. 320, p. 363-375, 2017.

RAPACZ-KMITA, A., et al. Characterisation, in vitro release study, and antibacterial activity of montmorillonite-gentamicin complex material. *Materials Science and Engineering: C*, v. 70, p. 471-478, 2017.

RAY, A. et al. Polyaniline: Doping, structure and derivatives. *Synthetic Metals*, v. 29, n. 1, p. 141-150, 1989.

REDONDO-OBISPO, C., et al. Enhanced stability and efficiency in inverted perovskite solar cells through graphene doping of PEDOT: PSS hole transport layer. *Materials & Design*, 108587, 2020

REHMAN, Abdul; ZENG, Xiangqun. Interfacial Composition, Structure and Properties of Ionic Liquids and Conductive Polymers for the Construction of Chemical Sensors and Biosensors: A Perspective. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020.

RIUL JR., A. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de polianilina processada com ácidos funcionalizados. São Carlos: Universidade de São Paulo, 1995.

RIVERA-GAVIDIA, L. M., et al. S-and N-Doped Graphene-based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Electrochimica Acta*, 135975, 2020

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5° and 40° C. *Analytical Chemistry*, v. 32, n. 10, p. 1375-1376, 1960.

RODBARI, Reza Jamshidi et al. Study of physical and chemical characterization of nanocomposite polystyrene/graphene oxide high acidity can be applied in thin films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 61, n. 3, p. 3120-3124, 2016.

SAHINER, Nurettin; DEMIRCI, Sahiner. The use of p (4-VP) cryogel as template for in situ preparation of p (An), p (Py), and p (Th) conductive polymer and their potential sensor applications. *Synthetic Metals*, v. 227, p. 11-20, 2017.

SAHU, Kavita, et al. RF magnetron sputtered Ag-Cu₂O-CuO nanocomposite thin films with highly enhanced photocatalytic and catalytic performance. *Applied Surface Science*, 2020, 146169.

ŞAHUTOĞLU, Ayşenur Karaönder; KAYA, İsmet. Synthesis and a new mercury (II) ion sensor application of conductive polymer containing rhodamine B. *Reactive and Functional Polymers*, v. 141: p. 50-57, 2019.

SALEHI, Elahe et al. Synthesis and electrochemical properties of polyaniline/S-Rgo nanocomposites with different S-rGO contents for hybrid energy storage devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 909, p. 116138, 2022.

SALEHI, Mohammad Hadi et al. Electrically conductive biocompatible composite aerogel based on nanofibrillated template of bacterial cellulose/polyaniline/nano-clay. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 173, p. 467-480, 2021.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas, Vol. 2, 2 a Edição, Editora Edgard Blücher Ltda. S. Paulo, Brasil, p. 666-672, 1992.

SARMA, Gautam Kumar; GUPTA, Susmita Sen; BHATTACHARYYA, Krishna G. Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. *Journal of environmental management*, v. 171, p. 1-10, 2016

SARWAR, Zahid, et al. Fabrication and characterization of PEBA fibers by melt and solution electrospinning. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8.6, p. 6074-6085, 2019.

SEERAM, R. et al. An introduction to electrospinning and nanofibers. World Scientific, 2005.

SELVARAJ, Vishnuprasad; KRISHNAN, Haribabu. Synthesis of graphene encased alumina and its application as nanofluid for cooling of heat-generating electronic devices. *Powder Technology*, v. 363, p. 665-675, 2020

ŠETKA, M., et al. Love wave sensors based on gold nanoparticle-modified polypyrrole and their properties to ammonia and ethylene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 304: 127337, 2020.

SHABZENEDAR, Sahar, et al. Novel conductive multi-walled polymeric nanotubes of poly (diazaminobenzene) for single-layer polymer solar cell. *Reactive and Functional Polymers*, v. 149: 104529, 2020

SHELKE, N. T.; LATE, D. J. Hydrothermal growth of MoSe₂ nanoflowers for photoand humidity sensor applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 295, p. 160- 168, 2019.

SHKLOVSKY, Jenny, et al. Towards fully polymeric electroactive micro actuators with conductive polymer electrodes. *Microelectronic Engineering*, v. 199, p. 58-62, 2018.

SHUKLA, S. K. et al. Integrated approach for efficient humidity sensing over zinc oxide and polypyrrole composite. *Materials Science and Engineering: C*, v. 90, p. 325-332, 2018

SIKARWAR, S.; YADAV, B. C. Opto-electronic humidity sensor: A review. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 233, p. 54-70, 2015.

SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. *Applied Clay Science*, v. 54, n. 2, p. 151-158, 2011.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 2, p. 26-35, 2008.

SILVA, Dáfenes B.R dos S., et al. Preparation and characterization of nanofibers of polyvinyl alcohol/polyaniline-montmorillonite clay. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 272: 1070-1076.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 6^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*. 3^a ed. [S.I.]: CRC Press, 2007

SONNTAG, Maximilian, et al. Improved control over polymer nanofiber deposition with a programmable 3-axis electrospinning apparatus. *Journal of Electrostatics*, v. 103: 103406, 2020

STEJSKAL, J.; GILBERT, R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74.5: p. 857-867, 2002

STUART, B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. [S.I.]: John Wiley & Sons, 2004.

SUAREZ-MARTINEZ, Pilar C., et al. Polymer-clay nanocomposite coatings as efficient, environment-friendly surface pretreatments for aluminum alloy 2024-T3. *Electrochimica Acta*, v. 260, p. 73-81, 2018

SUAREZ-MARTINEZ, Pilar C., et al. Polymer-clay nanocomposite coatings as efficient, environment-friendly surface pretreatments for aluminum alloy 2024-T3. *Electrochimica Acta*, v. 260, p. 73-81, 2018.

SUBBIAH, T. et al. Electrospinning of Nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.

SUMA, G. R., et al. Nanotechnology Enabled E. Coli Sensors: An Opto-Electronic Study. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4.10: 11300-11304.

SUN, Min, et al. Anticorrosive performance of polyaniline/waterborne epoxy/poly (methylhydrosiloxane) composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105462.

SUN, Yuanyuan et al. Synthesis of polypyrrole coated melamine foam by in-situ interfacial polymerization method for highly compressible and flexible supercapacitor. *Journal of colloid and interface science*, v. 557, p. 617-627, 2019.

SUNAHASE, Yuki, et al. Effect of electrothermal heat on driving of polymer nanofiber as an actuator. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 295, p.231-236, 2019.

SUNILKUMAR, A. et al. A tungsten disulphide-polypyrrole composite-based humidity sensor at room temperature. *Bulletin of Materials Science*, v. 42, n. 6, p. 271, 2019.

SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, v. 38, n. 8, p. 815-837, 1991.

TAKTAK, S. et al. Behavior under electron irradiation of two clay-based polymer nanocomposites PPgMA/OMMT and PBS/OMMT. *Materials Chemistry and Physics*, v. 275, p. 125230, 2022.

TALEBI, A.; LABBAF, S.; KARIMZADEH, F. Polycaprolactone-chitosan-polypyrrole conductive biocomposite nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Polymer Composites*, 2019.

TAN, B.; THOMAS, N. L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. *Journal of Membrane Science*, v. 514, p. 595-612, 2016.

TANG, Jiawei; YIN, Wuliang; LU, Mingyang. Bio-impedance spectroscopy for frozen-thaw of bio-samples: Non-contact inductive measurement and finite element (FE) based cell modelling. *Journal of Food Engineering*, v. 272, 109784, 2020

TANG, Xiaohui, et al. An ammonia sensor composed of polypyrrole synthesized on reduced graphene oxide by electropolymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 305: 127423, 2020.

TANOUE, S. et al. Effect of screw rotation speed on the properties of polystyrene/organoclay nanocomposites prepared by a twin-screw extruder. *Journal of applied polymer science*, v. 101, n. 2, p. 1165-1173, 2006.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOSTENSON, E. T.; LI, C.; CHOU, T. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology*, v. 65, n. 3, p. 491-516, 2005.

TIWARI, Santosh K., et al. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020.

TRIPATHI, Manorama; PARTHASARATHY, Surekha; ROY, Prasun Kumar. Mechanically robust polyurea nanofibers processed through electrospinning technique. *Materials Today Communications*, v. 22: 100771, 2020

VAEZI, Khashayar; ASADPOUR, Ghasem; SHARIFI, Hassan. Effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, barrier and optical properties of thermoplastic cationic starch/montmorillonite biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*, v. 124, p. 519-529, 2019.

VENTURELLI, Rafaela Bohaczuk; GRIPA, Sidnei. ELETROFIAÇÃO: UMA ALTERNATIVA PARA A PRODUÇÃO DE NÃOTECIDOS. *Revista da UNIFEBE*, v. 1.22, p. 150-165, 2017

VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, v. 66, n. 5, p. 443, 1997.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v. 11.2, 2016.

WALLACE, G. G. et al. Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems. CRC press, 2008.

WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R. Conductive Electroactive Polymers; Intelligent Materials Systems, 1997. Lancaster: Technomic

WANG, H. et al. Materials and processing of polymer-based electrochromic devices. *Materials Science and Engineering: B*, v. 228, p. 167-174, 2018.

WANG, M. et al. Mechanical properties of electrospun silk fibers. *Macromolecules*, v. 37, n. 18, p. 6856-6864, 2004.

WANG, Wei-Yan, et al. Pulse-reversal electropolymerization of polypyrrole on functionalized carbon nanotubes as composite counter electrodes in dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, v. 137, p. 721-727, 2014

WANG, Yingli, et al. Film-type rain energy converters from conductive polymer/PtCo hybrids. *Applied Energy*, v. 218: 317-324, 2018

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

WARGA, T., et al. The influence of the hydrogenation degree on selected properties of graphene as a material for reversible H₂ storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44.41, p. 23149-23159, 2019.

WEI, G. et al. Integrated FeOOH nanospindles with conductive polymer layer for high-performance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 728, p. 631-639, 2017.

WU, Lang et al. Enhanced electrical conductivity and competent mechanical properties of polyaniline/polyacrylate (PANI/PA) composites for antistatic finishing prepared at the aid of polymeric stabilizer. *Progress in Organic Coatings*, v. 125, p. 99-108, 2018.

WU, M. C., et al. Carbonized tubular polypyrrole with a high activity for the Br₂/Br⁻ redox reaction in zinc-bromine flow batteries. *Electrochimica Acta*, v. 284, p.569-576, 2018.

WU, Xinming, et al. A novel inorganic-conductive polymer core-sheath nanowire arrays as bendable electrode for advanced electrochemical energy storage. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 1464-1470, 2019

XI, Y. et al. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *Journal of colloid and interface science*, v. 277, n. 1, p. 116-120, 2004.

XIAOQIANG, Li et al. Self-powered humidity sensor based on polypyrrole modified melamine aerogel. *Materials Letters*, v. 277, p. 128281, 2020. XU, Lian-Hua, et al. ATMP-induced three-dimensional conductive polymer hydrogel scaffold for a novel enhanced solid-state electrochemiluminescence biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 143: 111601, 2019.

YAN, Qingyu, et al. Effect of solvents on the preparation and corrosion protection of polypyrrole. *Progress in Organic Coatings*, v. 132, p. 298-304, 2019.

YANG, Yixuan, et al. A novel multifunctional adsorbent synthesized by modifying acidified organo-montmorillonite with iron hydroxides. *Applied Clay Science*, v. 185: 105420, 2020.

YANIK, Mahir Ozan, et al. Magnetic conductive polymer-graphene nanocomposites based supercapacitors for energy storage. *Energy*, v. 138, p. 883-889, 2017.

YEO, Sunmog, et al. Sensing response enhancement of graphene gas sensors by ion beam bombardment. *Thin Solid Films*, v. 677, p. 73-76, 2019.

YUAN, X. et al. Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International*, v. 53, n. 11, p. 1704-1710, 2004.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. *In: BRACCO, G.; HOLST, B. Surface Science Techniques*. [S.I.]: Springer, 2013.

YUE, Gentian et al. Highly efficient and stable dye-sensitized solar cells based on nanographite/polypyrrole counter electrode. *Electrochimica Acta*, v. 129, p. 229-236, 2014.

ZACARONI, Lidiany Mendonça, et al. Natural clay and commercial activated charcoal: Properties and application for the removal of copper from cachaça. *Food control*, v. 47, p. 536-544, 2015.

ZACHARIASEN, W. H.; KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 1966.

ZARE, Y. An approach to study the roles of percolation threshold and interphase in tensile modulus of polymer/clay nanocomposites. *Journal of colloid and interface science*, v. 486, p. 249-254, 2017.

ZHANG, Dongzhi et al. In-situ polymerization of metal organic frameworks-derived ZnCo₂O₄/polypyrrole nanofilm on QCM electrodes for ultra-highly sensitive humidity sensing application. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 295, p. 687-695, 2019.

ZHANG, Ran et al. Achieving ion accessibility within graphene films by carbon nanofiber intercalation for high mass loading electrodes in supercapacitors. *Journal of Power Sources*, v. 513, p. 230559, 2021.

ZHAO, Q. et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclays in barrier applications. *Applied Clay Science*, v. 142, p. 2-20, 2017.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: from climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, v. 74, p. 3-9, 2013.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química nova*, v. 16, n. 6, p. 560-569, 1993.

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

Journal of Molecular Liquids 272 (2018) 1070–1076



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

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



Preparation and characterization of nanofibers of polyvinyl alcohol/polyaniline-montmorillonite clay

Dáfenes B.R. dos S. Silva^a, Lindemberg P.C. Júnior^a, Maurício F. de Aguiar^a,
Celso P. de Melo^b, Kleber G.B. Alves^{a,*}

^a Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 March 2018

Received in revised form 15 October 2018

Accepted 17 October 2018

Available online 18 October 2018

Keywords:

Nanofibers

Polyaniline

Clays

Montmorillonite

Composites

Electrospinning

ABSTRACT

This work describes the preparation of polyvinyl alcohol/polyaniline-montmorillonite clay (PVA/PANI-OMMT) nanofibers through electrospinning. Initially, for improving the compatibility of the clay towards the organic polymer, the montmorillonite (MMT) was submitted to an organophilization process using hexadecyltrimethylammonium bromide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_2)_3$). The PANI-OMMT composite, which was obtained after the in situ polymerization of aniline in presence of the organophilic clay (ratio of $\approx 1:3$ in weight), was then placed in a matrix of PVA (weight ratio of 1:7 of composite:PVA) for the production of the PVA/PANI-OMMT composite fibers through electrospinning. We used several characterization techniques (X-ray diffraction (XRD); infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-Vis), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)) to analyze the different samples produced. The clay organophilization was confirmed after observing the (001) plane displacement from 5.6° to 4.7° and absorption bands in 2924 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} and 1479 cm^{-1} , as analyzed by XRD and FTIR, respectively. The presence of polyaniline in its emeraldine salt was identified by the presence of the characteristic UV-Vis absorption bands in 360 nm, 430 nm and 822 nm, while the formation of the PANI/OMMT nanocomposite was confirmed by observing the characteristic FTIR bands of each individual component. From the SEM images, we could establish that the resulting nanocomposite mats were composed by uniform fibers with an average diameter of 240 nm and presented good surface quality. We have found that EIS is an efficient technique for the evaluation of changes in the electric properties of the nanofibers after their exposure to vapors of methanol. We suggest that this organic-inorganic composite may find useful applications in the preparation of several devices based on polymers, such as heavy metal filtration membranes and gas sensors.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Nanomaterials usually present a pallet of properties that can substantially differ from those traditionally associated with macroscopic samples of the same materials. Nowadays, it is well established the im-

active agents in actuators, energy conversion and sensors, and as energy storage and adsorbents [19–22]. In special, polymer/clay nanocomposites have been extensively investigated in search of establishing how the clay can influence polymers properties and vice versa [23–25].

The techniques used to obtain these nanocomposites allow the inclu-



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

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

Preparation and characterization of polypyrrole/organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning

Lindemberg P.C. Júnior^a, Dáfenes B.R. dos S. Silva^a, Maurício F. de Aguiar^a,
Celso P. de Melo^b, Kleber G.B. Alves^{a,*}

^a Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2018

Received in revised form 16 November 2018

Accepted 18 November 2018

Available online 20 November 2018

Keywords:

Clay

Nanocomposite

Nanofiber

Polypyrrole

Electrospinning

ABSTRACT

We performed an aqueous *in situ* polymerization of pyrrole in presence of modified montmorillonite particles to obtain a polypyrrole/organophilic montmorillonite clay (PPy/MMTO) nanocomposite with an intercalated structure. The natural clay was previously modified to become organophilic. The PPy/MMTO was mixed to PVA to prepare nanofibers through electrospinning methods. The different nanocomposites were characterized through Fourier transform infrared spectroscopy and UV–Vis spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy. We confirmed the clay organophilization by observing the (001) plane displacement from 6.1° to 5.5° and the presence of absorption bands in 2924 cm^{−1}, 2853 cm^{−1} and 1479 cm^{−1}, by XRD and FTIR analyses, respectively. We observed that the conductivity of the final PVA/PPy-MMTO nanofibers increased upon exposure to ammonia vapors, confirming that this hybrid material exhibits promising properties for use as active elements in gas sensors.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The field of conducting polymers has experienced an expressive growth since the discovery of the first examples of this new class of materials in the 1970s. These polymers, which can be obtained at low cost, combine the processability of plastics with a high electric conductivity, a peculiar characteristic that allowed their usage in new applications, such as electromagnetic radiation shielding, antistatic protection of electronic circuits, as well as active materials in sensing devices for atmosphere-polluting gases [1–4].

In special, polypyrrole (PPy), as one of the most studied conductive polymers, has found several commercial applications due to its high chemical and environmental stability, high electrical conductivity and

Polypyrrole has found applications in electronic devices, batteries, capacitors, artificial muscles, sensors, biosensors, among others [12–14]. While it can be obtained as a final product in the form of an insoluble and infusible black powder, the prevailing inter and intramolecular interactions and the possibility of crosslink formation allow the preparation of PPy in the form of films, or even as nanofibers, when an appropriate dispersion is submitted to the electrospinning process.

In their natural form, clays are usually hydrophilic and present low compatibility towards polymeric materials. However, montmorillonite clays have a high exfoliation capacity when placed in contact with water and this allow their modification through cation exchange, causing the change of their hydrophilic nature to a hydrophobic character; quaternary alkylammonium salts are commonly used to change the

ARTIGO



CIENTEC

Revista de Ciência, Tecnologia e Humanidades do IFPE



Polimerização da Anilina com Argila Montmorilonita Modificada e Avaliação da Condutividade do Nanocompósito Produzido

Polymerization of Aniline with Modified Montmorillonite Clay and Evaluation of the Conductivity of the Produced Nanocomposite

Recebido em 18/10/2017. Aprovado em 04/12/2017.

Lindembergue Pereira Costa Júnior*

Universidade Federal de Pernambuco | *ljunior_15@hotmail.com

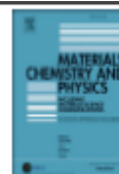
Dáfenes Rodrigues dos Santos Silva; Maurício Fonsêca de Aguiar; Kleber Gonçalves Bezerra Alves

Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

O trabalho descreve a síntese de nanocompósitos da polianilina/argila montmorilonita organofílica por polimerização *in situ*, com objetivo de demonstrar seu efeito nas propriedades condutoras do polímero. Inicialmente, a argila comercial montmorilonita K10 (MMT-K10) foi submetida ao tratamento de organofiliação através do uso do sal de brometo hexadeciltrimetilamônio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$). A polimerização da anilina ocorreu através da polimerização em emulsão junto com a argila organofílica. Os materiais foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-VIS) e difração de raios-X (DRX). Através da técnica de FTIR e DRX foi possível identificar a organofiliação da argila, e por meio do FTIR e do UV-VIS foi identificada a polimerização da anilina no estado de sal de esmeraldina, formando o nanocompósito. Os resultados mostram a formação do nanocompósito e a influência da argila modificada, principalmente, na diminuição da condutividade da polianilina. Conclui-se que a perda de condutividade foi irrelevante e que dependendo do tipo de material desenvolvido, fibras ou filmes, por exemplo, poderemos obter um nanocompósito a base de polímero e argila com maior condutividade.

Palavras-chaves: argila organofílica, nanocompósitos, polímero condutor.



Electrospun polystyrene/graphene oxide fibers applied to the remediation of dye wastewater

Larissa M.S. de Farias^a, Marcos G. Ghislandi^{b,c,*}, Maurício F. de Aguiar^a, Dáfenes B.R.S. Silva^a,
Andressa N.R. Leal^d, Felipe de A.O. Silva^b, Tiago J.M. Fraga^c, Celso P. de Melo^d, Kleber G.
B. Alves^a

^a Department of Mechanical Engineering, Federal University of Pernambuco UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^b Engineering Campus (UACSA), Federal Rural University of Pernambuco URPE, 54518-430, Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil

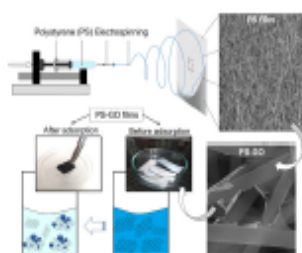
^c Department of Chemical Engineering, Federal University of Pernambuco UFPE, Av. Prof. Moraes Rogo 1235, Cidade Universitária, 50670-901, Recife, PE, Brazil

^d Department of Physics, Federal University of Pernambuco UFPE, 50670-901, Recife, PE, Brazil

HIGHLIGHTS

- Fabrication and use of electrospun polystyrene fiber covered with graphene oxide.
- GO-coated polystyrene is a promising adsorbent of the Methylene Blue dye.
- Outstanding adsorptive capacity in comparison to other reported adsorbents.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Polystyrene fiber
Electrospinning
Graphene oxide
Remediation
Textile wastewater
Polymeric composite

ABSTRACT

After preparing composite PSGO films by coating electrospun polystyrene (PS) fibers with graphene oxide (GO), we examined their use as dye adsorbents for water remediation. The GO, which was synthesized via a modified Hummers' method, was adsorbed on the surface of the PS fibers. Through X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetry (TGA) analyses, we characterized the structure and morphology of the composite films, confirming that the GO was successfully incorporated onto the PS fibers. SEM images revealed that the PS fibers exhibited a smooth surface and that the GO was uniformly deposited on them. TGA analysis indicated that the PSGO is composed of ~13 wt % GO and ~87 wt% PS, and that both components exhibited similar thermogravimetric behavior. We examined the removal of the methylene blue (MB) dye from aqueous solutions as a model system to assess the adsorptive properties of the PSGO films. The composite films had a removal capacity that was approximately 2.3 times greater than that of pure PS membranes. For all MB concentrations investigated, the removal of the dye, which was very fast in the first 30 min, the equilibrium value of the adsorption capacity ($q_{\text{e}} = 114 \text{ mg g}^{-1}$) was reached after 120 min. The kinetics of the adsorption process was best described by the pseudo-second-order (PSO)

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS EM COBGRESSO



NANOCOMPÓSITOS HÍBRIDOS Fe_3O_4 /POLIPIRROL: UM MATERIAL PROMISSOR PARA ADITIVOS EM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Dáfenes B. R. dos S. Silva¹, Maurício F. de Aguiar¹, Adriel R. F. de Lima², Celso P. de Melo³, Kleber G. B. Alves^{1*}

1 - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

2 - Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), Caruaru, PE

3 - Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

kleber.galves@ufpe.com.br

Resumo: No presente trabalho, nanocompósitos híbridos de polipirrol/nanopartículas de Fe_3O_4 ($\text{PPi/NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$) (NH) foram utilizados como aditivos anticorrosivos em uma tinta epóxi para proteger o aço SAE 1010. O NH foi obtido por polimerização química do pirrol em solução aquosa na presença de dodecil sulfato de sódio e $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ foram caracterizadas por espectrometria de absorção no infravermelho (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de impedância (EI). O FTIR indica a formação de ligação de hidrogênio entre o PPI e as $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$. Os dados do DLS mostraram que os $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{PPi/NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ obtidos apresentam diâmetros médios de $(19,7 \pm 9,6)$ nm e $(63,5 \pm 27,7)$ nm, respectivamente. O DRX indica a presença de Fe_3O_4 com estrutura cúbica do tipo espinélio. As medidas da EI mostraram que a adição de NH à tinta epóxi pode melhorar a eficiência do revestimento anticorrosivo, quando comparado com a tinta epóxi original sem qualquer inibidor de corrosão.

Palavras-chave: Nanocompósitos, polipirrol, magnetita, nanopartículas.

Fe_3O_4 /Polypyrrole hybrid nanocomposites: a promising material for additives in organic coatings

Abstract: In this work, polypyrrole/ Fe_3O_4 ($\text{PPy/NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$) hybrid nanocomposites (HB) were used as anti-corrosive additives in epoxy paint to protect SAE 1010 steel. HB were obtained by pyrrole chemical polymerization in an aqueous solution containing sodium dodecyl sulfate and $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$, they were characterized through infrared absorption spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS) X-ray diffraction (XRD) and impedance spectroscopy (EIS). FTIR results indicates hydrogen bond between PPy and $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$. DLS showed that $\text{NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{PPy/NP}_5\text{-Fe}_3\text{O}_4$ obtained presents a medium diameter of $(19,7 \pm 9,6)$ nm and $(63,5 \pm 27,7)$ nm, respectively. XRD pattern indicates the presence of Fe_3O_4 in spinel cubic structure. EIS measurements indicate that the addition of HN to epoxy paint could improve the anti-corrosive coating efficiency, if compared with original epoxy paint, which has no corrosion inhibitor.



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE PVA/POLITIOFENO/MMTO OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO

Maurício F. de Aguiar¹, Lindemberg P. C. Júnior², Dáfenes B. R. dos S. Silva¹, Adriel R. F. de Lima³, Juliana C. M. Fonseca⁴, Celso P. de Melo⁵, Kleber G. B. Alves^{1*}

1 – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

kleber.galves@ufpe.com.br

2 – Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

3 – Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), Caruaru, PE

4 – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Cabo de Santo Agostinho, PE

5 – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

Resumo: No presente trabalho é descrito a síntese de nanocompósitos de politiofeno/argila montmorilonita organofílica (PT/MMTO) através da polimerização *in situ* do tiofeno, e a sua incorporação em membranas poliméricas de álcool polivinílico (PVA) obtidas através da eletrofiliação. Para melhorar a compatibilidade da argila montmorilonita K10 (MMTK10) com a matriz polimérica, realizou-se o processo de organofilização através da inserção do sal brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB) entre as lamelas da argila. A caracterização foi realizada através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O DRX e o FTIR confirmaram tanto a organofilização, identificando a estrutura dos sais entre as lamelas, quanto a obtenção do nanocompósito PT/MMTO. As imagens de MEV confirmaram a obtenção do politiofeno com morfologia predominantemente globular e das membranas de PVA/PT/MMTO uniformes e ausentes de defeitos.

Palavras-chave: Politiofeno, montmorilonita, membranas, eletrofiliação.

Synthesis and Characterization of PVA/Polythiophene/OMMT membranes obtained through electrospinning

Abstract: This work describes polythiophene/organophilic montmorillonite clay nanocomposites (PT/OMMT) synthesis through thiophene *in situ* polymerization, and its incorporation in polymeric membranes of polyvinyl alcohol (PVA) obtained through electrospinning. To improve K10 montmorillonite clay (MMTK10) compatibility with the polymer matrix, it was carried out the clay's organophilization through the insertion of hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMAB) salt. Characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). XRD and FTIR confirmed both organophilization,



PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO/POLIANILINA-ARGILA MONTMORILONITA

Maurício F. de Aguiar, Lindemberg P. C. Júnior, Dáfenes B. R. dos S. Silva, Kleber G. B. Alves*(1)

1 - Departamento de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE.

kleber.gbalves@ufpe.br

Resumo: No presente trabalho é descrito a síntese de nanocompósitos de argila montmorilonita organofílica/polianilina (MMTO/PANI) por polimerização *in situ* e utilização deste como aditivo em uma matriz de álcool polivinílico (PVA) obtidos através da técnica de eletrofiliação. Inicialmente a argila comercial montmorilonita K10 (MMT) foi submetida ao tratamento de organofilização através do uso de sal de brometo hexadeciltrimetilamônio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$). Por sua vez, o PVA/PANI-MMTO foi obtido na forma de fibras através da polimerização *in situ* da polianilina na presença da argila organofílica, adicionado a matriz de PVA. As nanofibras foram caracterizadas através das técnicas de espectroscopia absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis-NIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI). Através da técnica de FTIR e UV-Vis-NIR foi possível identificar a organofilização da argila e a polimerização da anilina no compósito. Em adição, imagens de MEV possibilitaram verificar a obtenção dos nanocompósitos na forma de fibras. Resultados mostram que a técnica de EI é uma técnica eficaz na avaliação das propriedades elétricas frente aos vapores de metanol.

Palavras-chave: Nanofibras, polianilina, argila, montmorilonita e eletrofiliação.

Preparation and characterization of polypinyl alcohol nanofibras/polyanylin-argila montmorilonite

Abstract: There is no present work and description of the synthesis of nanocomposites of organophilic montmorillonite/polyaniline clay (MMTO/PANI) by *in situ* polymerization and its use as an additive in a polyvinyl alcohol matrix (PVA) obtained by electrochemical technique. Initially, a commercial montmorillonite clay K10 (MMT) was subjected to the organophilization treatment through the use of hexadecyltrimethylammonium bromide salt ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$). In turn, PVA/PANI-MMTO was obtained in the form of fibers by the *in situ* polymerization of polyaniline in the presence of organophilic clay, with a PVA matrix added. As nanofibers were characterized by infrared absorption spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible (UV-Vis-NIR) absorption spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and impedance spectroscopy (EI). Through the FTIR and UV-Vis-NIR technique it was possible to identify an organophilization of the clay and a polymerization of the aniline in the composite. In addition, MEV images allowed to verify the obtaining of the nanocomposites in the form of fibers. What is the EI technique is an effective technique in the evaluation of the electrical properties against the vapors of methanol.

Keywords: Nanofibers, polyaniline, clay, montmorillonite and electrospinning



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE PVA/POLIPÍRROL-ARGILA MONTMORILONITA

Maurício F. de Aguiar, Lindemberg P. C. Júnior, Dáfenes B. R. dos S. Silva, Kleber G. B. Alves*(1)

1 - Departamento de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE.

kleber.gbvalves@ufpe.br

Resumo: No presente trabalho é descrito a síntese de nanocompósitos híbridos (NH) PVA/polipirrol/argila montmorilonita (PVA/PPy-MMT) obtidos através da técnica de eletrospinning. A argila comercial montmorilonita K10 (MMT) foi submetida ao tratamento de organofilização através do uso de sal de brometo hexadeciltrimetilamônio ($(CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3)$). Na etapa posterior do trabalho o nanocompósito PVA/PPy-MMT foi obtido na forma de fibra através da técnica de eletrospinning. A caracterização do mesmo foi realizada através das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Resultados de FTIR mostram modificações na argila devido a organofilização e a presença do polipirrol. A obtenção do compósito na forma de fibras foram visualizadas através de MEV, que mostram nanofibras dispersas e com a presença das estruturas do tipo beads.

Palavras-chave: montmorilonita, organofílica, polipirrol, álcool polivinílico, nanocompósitos, eletrospinning.

Synthesis and Characterization of Polyvinyl Alcohol Nanofibres/Polypyrrole-Clay Montmorillonite

Abstract: In the present work the synthesis of hybrid nanocomposites (NH) PVA/polypyrrole/montmorillonite clay (PVA / PPy-MMT) obtained by the electrophying technique is described. The commercial montmorillonite clay K10 (MMT) was subjected to the organophilization treatment through the use of hexadecyltrimethylammonium bromide salt ($(CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3)$). In the later stage of the work the nanocomposite PVA/PPy-MMT was obtained in the form of fiber through the technique of electrospinning. The X-ray diffraction (XRD), infrared absorption spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM) techniques were performed. FTIR results show changes in clay due to organophilization and the presence of polypyrrole. The fiber composites were visualized through MEV, which shows dispersed nanofibers and the presence of beads.

Keywords: montmorillonite, organophilic, polypyrrole, nanocomposites, electrospinning.

Introdução

Os polímeros condutores são materiais que apresentam propriedades ópticas e elétricas dos metais e semicondutores mantendo as propriedades mecânicas atrativas e as vantagens de processamento dos polímeros. Esta combinação levou a substituição de peças metálicas por componentes poliméricos em muitas aplicações [1].

Os nanocompósitos polímero/argila são uma classe de material compósito com matrizes poliméricas, em que a fase dispersa é o silicato, formada por partículas elementares que tem pelo menos uma de suas dimensões de ordem de nanômetros [2]. A modificação das argilas é bastante



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS POLIPÍRROL/NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Breno A. A. Valença, Maurício F. de Aguiar, Dáfenes B. R. dos S. Silva, Lindemberg P. C. Júnior, Kleber G. B. Alves^{*(1)}

1 - Departamento de Engenharia de Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE.

kleber.gbvalves@yahoo.com.br

Resumo: No presente trabalho nanofibras PVA/polipirrol-nanopartículas de prata (PVA/PPi-Ag) foram obtidas através da técnica de eletrospinning. As técnicas de caracterização utilizadas foram espectroscopia de infravermelho (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de impedância (EI). Inicialmente a partir da polimerização em emulsão foram obtidos nanocompósitos PPi/NPs_Ag com diâmetro médio de 85nm, e através da técnica de DRX foi possível identificar a presença da prata pelos picos de difração em $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ e 77° , que correspondem aos planos de difração: (111), (200), (220) e (311), respectivamente. Finalmente, o uso da eletrospinning possibilitou a obtenção de nanocompósitos em forma de fios. A partir das imagens de MEV foi possível verificar a obtenção de fibras uniformes com pequena variação quanto ao diâmetro. A técnica de EI se mostrou uma técnica eficaz na avaliação das propriedades elétricas frente aos vapores de álcoois. Os nanocompósitos híbridos se mostram como uma excelente alternativa de novos materiais híbridos, promissores na área de detecção de vapores de álcoois.

Palavras-chave: nanofibra, polipirrol, prata e eletrospinning

Synthesis and characterization of PVA / polypyrrole-nanoparticles silver

Abstract: In the present work, nanofibres PVA/polypyrrole-silver nanoparticles (PVA/PPi-Ag) were obtained by the electro-spinning technique. The characterization techniques used were infrared spectroscopy (FTIR), dynamic light scattering (DLS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and impedance spectroscopy (IR). Initially from the emulsion polymerization, PPi /NPs_Ag nanocomposites with an average diameter of 85nm were obtained, and through the XRD technique it was possible to identify the presence of silver by the diffraction peaks at $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ$ and 77° , corresponding to the Diffraction planes (111), (200), (220) and (311), respectively. Finally, the use of electrospinning made it possible to obtain nanocomposites in the form of wires. From the MEV images it was possible to verify the obtaining of uniform fibers with small variation in diameter. The EI technique proved to be an effective technique in the evaluation of the electrical properties against alcohols vapors. Hybrid nanocomposites are an excellent alternative for hybrid materials new, promising in the field of detection of alcohol vapors.



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSITO DE POLIESTIRENO RECOBERTO COM POLIANILINA E YVO_4 OBTIDOS POR ELETROFIAÇÃO

Adriel R.F. de Lima^{1*}, Dáfenes B. R. S. Silva², Maurício F. de Aguiar², Celso P. de Melo³, Kleber G.B. Alves²

¹ - Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), Campus Caruaru,

² - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

³ - Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, PE

*adriel.lima@ifpe.caruaru.edu.br

Resumo: Sintetizamos Polianilina (PAni) utilizando o ortovanadato de Ítrio co-dopado com Érbio e Ytérbio [$YVO_4(Ln)$] como agente oxidante. A PAni recobriu uma membrana de poliestireno produzida por eletrofiação. Imagens de MEV indicam obtenção de um compósito formado por fibras com diâmetro de $1,207 \pm 0,398 \mu m$. Por meio da medida de DRX confirmamos uma estrutura do tipo tetragonal para o YVO_4 depositado sobre as fibras cujo tamanho médio do cristalito foi de $0,655 \pm 0,161 nm$. O material comportou-se como condutor ôhmico quando submetido a tensões DC. Sua resistência elétrica aumentou significativamente quando exposto ao vapor de amônia. Quando excitado com radiação de comprimento de onda $\lambda=980 nm$, o material atuou como elevador de frequência emitindo radiação na região do visível com picos característicos em 525, 545 e 553 nm, o que denominamos efeito UC. Quando exposto a um fluxo de NH_3 , o material registrou redução de quase 70% no efeito UC.

Palavras-chave: Polianilina, Ortovanadato de Ítrio, sensor de gás, Elevador de frequência, eletrofiação.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE POLYSTYRENE COVERED WITH POLYANILINE AND YVO_4 OBTAINED BY ELECTROSPINNING

Abstract: We synthesized polyaniline (PAni) using orthovanadate of Yttrium co-doped with Erbium and Ytterbium [$YVO_4(Ln)$] as oxidizing agent. PAni coated a polystyrene membrane produced by electrospinning. MEV images indicate a composite formed by fibers with a diameter of $1,207 \pm 0,398 \mu m$. By XRD measurement we confirmed a tetragonal type structure for YVO_4 deposited on the fibers whose mean crystal size was $0.655 \pm 0.161 nm$. The material behaved as an ohmic conductor when subjected to DC voltages. Its electrical resistance increased significantly when