



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

Dissertação de Mestrado

Preparação de Nanofibras de Compósitos Poliméricos por Eletrofiação e sua Caracterização

ETELINO JOSÉ MONTEIRO VERA CRUZ FEIJÓ DE MELO

Orientador(1): Prof^o. Dr. Severino Alves Junior (DQF – UFPE)
Orientador(2): Prof^o. Dr. Celso Pinto de Melo (DF – UFPE)
Co-orientador: Prof^o. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves
(DEMEC – UFPE)

Recife, Setembro de 2012



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental

Dissertação de Mestrado

Preparação de Nanofibras de Compósitos Poliméricos por Eletrofiação e sua Caracterização

Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo*

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química
da UFPE como requisito para obtenção do
título de mestre em Química.

*Bolsista CNPq

Recife, Setembro de 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

Melo, Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de.
Preparação de nanofibras de compósitos poliméricos
por eletrofiação e sua caracterização / Etelino José
Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo– Recife: O Autor,
2012.

116 p.: fig.; tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2012.

Inclui bibliografia

1. Nanocompósito. 2. Óxido de zinco. 3. Polímeros
condutores. 4. Metais de terras-raras I. Júnior, Severino
Alves. (orientador). II. Título.

543

(22. ed.)

FQ 2012-041

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:

Prof. Severino Alves Júnior
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Marcelo Oliveira Rodrigues
Instituto de Química
Universidade de Brasília

Prof. Braúlio Silva Barros
Escola de Ciência e Tecnologia
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

**“Preparação de Nanofibras de compósitos poliméricos
Por eletrofiação e sua caracterização”**

Por

Etelino José Monteiro Vera Cruz Feijó de Melo

**Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
28 de Setembro de 2012**

“A persistência é o melhor caminho do êxito”

Charles Chaplin

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por sempre iluminar os meus caminhos e pelas bênçãos que me tem dado. Em segundo, agradeço aos meu pais pela minha educação, paciência, pela força que eles sempre me deram e o apoio nos momentos mais difíceis. Aos meus irmãos que sempre estiveram ao meu lado me apoiando. Ao meu querido cunhado-irmão Myrtson, esse também sempre esteve presente, a Jacqueline, a Sophia, a Leticia e a Francisco Gabriel. A minha namorada Suelen por ter muita paciência e compreensão das dificuldades.

Agradeço ao meu orientador Severino Alves Junior pelas orientações, amizade e por todo o apoio dado a todo momento. Ao meu segundo orientador Celso Pinto de Melo pelo incentivo, paciência, ensino(não só acadêmico), profissionalismo, amizade e reuniões fundamentais. A todos os professores do DQF e do DF da UFPE.

Agradeço a meu co-orientador Kleber Gonçalves Bezerra Alves pela pessoa que é, amigo, companheiro e família; Por todo o acompanhamento no trabalho e pelas dicas valiosas. A Marcelo Oliveira Rodrigues(Zohio) pela amizade e dicas fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço também a Clécio Gomes dos Santos pelo ensinamentos iniciais, a Cesar Andrade, a Virginia pela paciência, a todos os técnicos e funcionários do departamento de Física e Química Fundamental da UFPE especialmente a Sergio ((da microscopia) sempre quebrando os galhos), Eliete e todos que fazem a central analítica do DQF (Central Analítica).

Aos meus amigos da Química orgânica Wagner Cezar, Marcelo Moreno, André Pimentel, Túlio Couto, Juliano e Nathalia.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente contribuirão, são eles: Deco Digaragem, Tico Neves, Mano Neves.

E a todos os membros do laboratório PNC e BSTR.

Ao CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

No presente trabalho discutimos a preparação e a caracterização de nanofibras poliméricas obtidas pelo método da eletrospinning (“electrospinning”) com o objetivo de desenvolver novos materiais com morfologias fibrosas. Para isso, foram utilizados três diferentes tipos de compósitos. O primeiro foi um compósito de nanopartículas de ZnO com polipirrol (PPi) e álcool polivinílico (PVA). O segundo compósito foi constituído por PVA e dois diferentes polímeros de coordenação, [(Ln)(DPA)(HDPA)] (onde Ln = Tb³⁺ ou Eu³⁺), também conhecidos como MOF – de (“Metal Organic Framework”). Finalmente, o terceiro foi um compósito de N-(4-nitro-2-fenoxifenil)metanesulfonamida (nimesulida) com PVA. As nanofibras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e do UV-Vis, espectroscopia de fluorescência, medidas elétricas de corrente e voltagem, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de fluorescência e análise termogravimétrica (TGA). Muito embora todas as nanofibras estudadas apresentassem as mesmas características morfológicas, elas exibiram diferentes propriedades físicas e químicas. As nanofibras de PVA/ZnO/PPi apresentaram fluorescência na região visível com comprimento de onda de 526 nm e, quando expostas à luz ultravioleta, sua resistência elétrica sofre um aumento de cerca de duas ordens de grandeza (um fato atribuído a um provável aumento da zona de depleção da junção ZnO/PPi quando o material é exposto a luz). Já as nanofibras com MOFs exibiram altas intensidades de fluorescência que, de acordo com a natureza do metal presente (se Tb ou Eu), pode apresentar emissão na região visível: verde ou vermelho, respectivamente. Por fim, a caracterização espectroscópica das nanofibras com nimesulida mostraram que o fármaco se encontra incorporado na matriz polimérica, pois é possível observar sua banda de absorção característica no UV-Vis em 315 nm, como também o espectro de infravermelho das nanofibras revela a presença das bandas típicas de absorção tanto da nimesulida quanto do PVA.

Palavras-chave: electrospinning, nanocompósito, metal organic framework, polipirrol, óxido de zinco, fármacos, lantanídeos.

Abstract

In this work we discuss the preparation and characterization of polymeric nanofibers obtained by electrospinning method ("electrospinning") with the goal of developing new materials with fibrous morphologies. For this, we used three different types of composites. The first was a composite of ZnO nanoparticles with polypyrrole (PPi) and polyvinyl alcohol (PVA). The second composite was composed of PVA and two different coordination polymers, [(Ln) (DPA) (HDPA)] (where Ln = Tb³⁺ or Eu³⁺), also known as MOF - with ("Metal Organic Framework"). Finally, the third was a composite of N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl) metanesulfonamida (nimesulide) with PVA. The nanofibers were characterized by infrared spectroscopy and UV-Vis, fluorescence spectroscopy, electrical measurements of current and voltage, scanning electron microscopy (SEM), fluorescence microscopy and thermal gravimetric analysis (TGA). Although all studied nanofibers presented the same morphological characteristics, they exhibited different physical and chemical properties. The nanofibers of PVA / ZnO /PPi had fluorescence in the visible region with a wavelength of 526 nm and, when exposed to ultraviolet light, their electrical resistance falls by about two orders of magnitude (due to the likely increase of the depletion zone of the junction ZnO /PPi when the material is exposed to light). As for the nanofibers with MOFs, according to the nature of the metal present (if Tb or Eu), they exhibited high fluorescence intensities in the visible region (green and red, respectively). Thus, this can be considered as a promising material for applications in the field of optics, such as for developing displays, LEDs, waveguides, etc.. Finally, the spectroscopic characterization of nanofibers with nimesulide showed that the drug is incorporated into the polymeric matrix, since it is possible to observe a characteristic absorption band in the UV-Vis at 315 nm. Also, the infrared spectrum shows the presence of nanofibers typical absorption bands of both nimesulide as the PVA, suggesting there had been no chemical modification of the materials.

Keywords: electrospinning, nanocomposite metal organic framework, polypyrrole, zinc oxide, drugs, lanthanide.

Sumário

Capítulo 1: Introdução.....	3
1.1. Motivação.....	4
1.2. Objetivos	6
Objetivo Geral:	6
Objetivos Específicos:.....	6
Capítulo 2: Revisão Bibliográfica	7
2.1. <i>Electrospinning</i> e Nanofibras Poliméricas.....	8
2.1.1. A Técnica	8
2.1.2. Um Breve Histórico do <i>Electrospinning</i>	12
2.1.3. Parâmetros que influenciam o electrospinning	13
2.1.4. Diferentes Formas de Coletar as Fibras	18
2.1.5. Técnicas Utilizadas para Caracterização dos Nanofios	20
2.1.6. Aplicações do <i>Electrospinning</i>	20
2.2. Polímeros.....	25
2.2.1. Polímeros Convencionais	26
2.2.2. Polímeros Condutores.....	29
2.2.3. Modelo de Bandas de Energia.....	32
2.2.4 Polipirrol.....	35
2.3. Óxido de Zinco.....	40
2.4. Metal Organic Framework	42
2.4.1. Transferência de energia entre ligante-metal em compostos de coordenação com íons lantanídeos.....	45
2.4.2 Métodos de síntese de MOFs.....	49
2.5. Materiais Compósitos	49
Capítulo 3: Parte Experimental	52
3.1. Procedimento Experimental:	53
3.1.1. Síntese do Compósito de Polipirrol com ZnO.....	53
3.1.2. Síntese das Mofs	53
3.1.3. Síntese do Compósito de PVA com MOF	55
3.1.4. Preparo do Compósito PVA com N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)methanesulfonamide..	56
3.1.5. Procedimento de Limpeza das Lâminas de Vidro	56
3.1.6. Preparo das Nanofibras de Polipirrol com ZnO.....	57
3.1.7. Preparo das Nanofibras de PVA com MOF.....	58

3.1.8. Preparo das Nanofibras de PVA com N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)methanesulfonamide	58
3.2.9. Preparo das Nanofibras de PVA.	58
3.2. Caracterização	59
3.2.1. Espectroscopia no UV-Vis.....	61
3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho	62
3.2.3 Espectroscopia de Fluorescência	63
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
3.2.5. Microscopia de Fluorescência	67
3.2.6. Medidas de Corrente vs Voltagem.....	68
3.2.7. Análise Termogravimétrica – TGA.....	69
Capítulo 4: Resultados e Discussão	71
4.1. Nanofios de Polipirrol com ZnO	72
4.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	72
4.1.2. Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis.....	74
4.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho	77
4.1.4. Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência do Estado Estacionário	79
4.1.5. Caracterização por Microscopia de Fluorescência	83
4.1.6. Caracterização Elétrica – Curva $I - V$	85
4.2. Nanofios de PVA com MOFs.....	88
4.2.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	89
4.2.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho	90
4.2.3. Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência	92
4.2.4. Caracterização por Microscopia de Fluorescência	96
4.2.5. Caracterização por TGA.....	98
4.3 Nanofios de PVA com Nimesulida.....	100
4.3.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	101
4.3.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho	102
4.3.3. Caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis	103
Capitulo 5: Conclusões	105
5.1. Conclusões.....	106
5.2. Perspectivas	108
Referências.....	110

Capítulo 1: Introdução

1.1. Motivação

Ao longo dos últimos anos, a tendência de miniaturização de dispositivos e do entendimento das propriedades dos materiais neles utilizados quando em escalas nanométricas tem se mostrado de crescente interesse, tanto do ponto de vista científico quanto de aplicações. Quando se alcança a escala nanométrica vários fatores de interesse surgem e novas características aparecem, oferecendo inusitadas aplicabilidades desconhecidas para o mesmo material quando em escala micrométrica. É ao longo dessa direção que vem tomando força a pesquisa e o desenvolvimento da nanotecnologia, na busca por materiais que exibam propriedades diversas, o que tem impulsionado o avanço tecnológico no sentido de preparação ou obtenção de novos materiais.

É nesse contexto que os compósitos têm se mostrado bastante promissores, pois a partir de materiais compostos por dois ou mais componentes é possível combinar diferentes propriedades na obtenção de um novo material com propriedades diferenciadas dos componentes isolados. Os nanocompósitos são aqueles compósitos em que pelo menos um dos constituintes se apresenta em escala nanométrica, e acoplam assim as propriedades de um compósito com as vantagens da miniaturização, tais como alta superfície de contato, novas propriedades óticas, novas propriedades elétricas, etc.[1-4].

A eletrofiação (“electrospinning”) é uma técnica de obtenção de fibras finas que para vários efeitos podem ser consideradas como materiais praticamente unidimensionais. As fibras podem ser obtidas nas escalas submicrométrica e nanométrica, e o uso dessa técnica tem se difundido ao longo dos últimos anos, pois ela se mostrou bastante útil para o processamento de fibras de diferentes tipos de materiais, principalmente os de natureza polimérica[5].

Adotar a técnica de *electrospinning* para a obtenção e o processamento de fibras sugere uma nova forma de utilizar e otimizar o uso de compósitos que apresentem novas propriedades. De fato, existem diversas vantagens em se utilizar fibras ao invés de, por exemplo, um filme, tais como maior sensibilidade, seletividade, melhor tempo de resposta, reprodutibilidade, etc., e as fibras

resultantes podem ser utilizadas em diversas áreas, tais como a eletrônica, áreas médicas, em filtros, tecidos, etc. [6].

Diante desta perspectiva, este trabalho visa a utilização da técnica de *electrospinning* para o processamento de compósitos de matrizes poliméricas, possibilitando aplicações tanto na área de óptico-eletrônica como na de biomedicina.

1.2. Objetivos

Objetivo Geral:

A partir do electrospinning, técnica de processamento de nanofibras, preparar e caracterizar novos materiais compósitos, tais como compósitos de (óxido metálico)/(polímero condutor), (polímero convencional)/(polímero de coordenação) e (polímero convencional)/fármaco.

Objetivos Específicos:

- 1) Preparar os seguintes compósitos: a) compósito de álcool polivinílico/óxido de zinco/polipirrol, b) compósito de (álcool polivinílico)/polímeros de coordenação (os polímeros de coordenação utilizados continham os metais Európio e Térbio) e c) compósito de (álcool polivinílico)/N-(4-nitro-2-phenoxifenil)metanesulfonamida.
- 2) Desenvolver a montagem experimental da técnica de *electrospinning* para a obtenção e o processamento dos materiais sob a forma de nanofibras.
- 3) Coletar e caracterizar as nanofibras obtidas através das técnicas de caracterização mais apropriada para cada tipo de material.
- 4) Realizar estudos espectroscópicos de compósitos contendo polímero convencional e polímero de coordenação.
- 5) Propor possíveis aplicações para as nanofibras obtidas.

Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

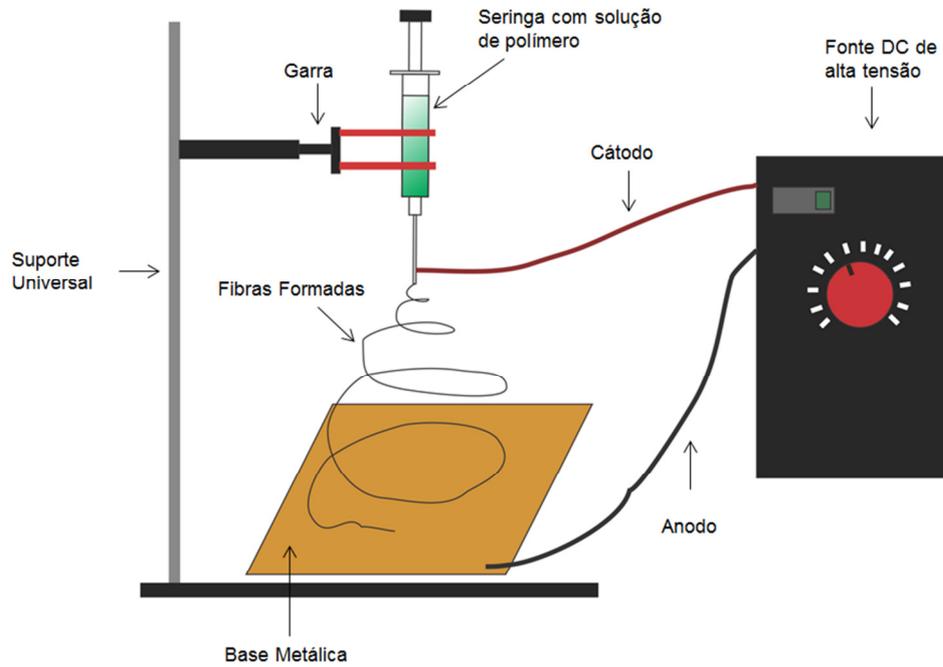
2.1. *Electrospinning* e Nanofibras Poliméricas

2.1.1. A Técnica

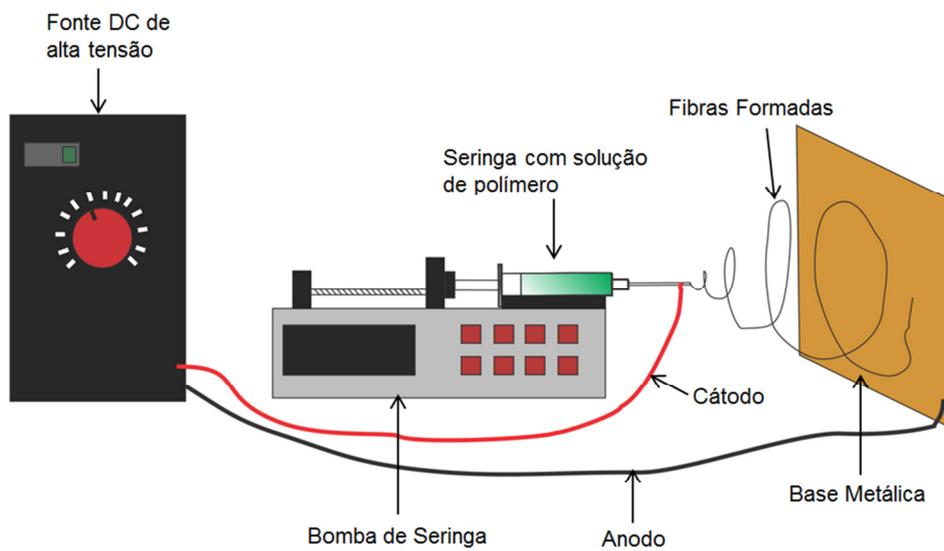
O *electrospinning* ou eletrofiação é um processo de obtenção de fibras contínuas com diâmetros que variam na faixa entre 3 nm e de 5 μm [7]. Esse processo tem sido investigado ao longo das últimas décadas por diversos grupos de pesquisa [8, 9], tendo recebido bastante atenção devido a seu baixo custo de instalação, facilidades de montagem e manipulação, e possibilidade de obtenção de fibras em escala manométrica, as quais encontram potencial aplicação em diversas áreas de conhecimento, o que inclui a fabricação de membranas para filtros, sensores, catálise, tecidos, guias de onda, nanotrilhas para a eletrônica, etc. [6, 7, 10]. As vantagens em relação a fibras micrométricas (i. é, com diâmetros na faixa 10 μm – 100 μm) de se utilizar fibras poliméricas na escala de submicron a nanômetros (i. é, 10 x 10⁻³ μm – 100 x 10⁻³ μm) é a de que naquelas escalas obtém-se diversas características interessantes tais como grande área de superfície, maior desempenho mecânico (por exemplo: rigidez e tração), mais flexibilidade na funcionalização de superfícies etc. [6].

A técnica de eletrofiação consiste basicamente na aplicação de um campo elétrico pelo uso de uma fonte de tensão de alguns kV sobre o fluxo de uma solução polimérica ejetado de uma seringa [11, 12], assim como mostrado na Fig. 1. A seringa pode se encontrar na posição vertical, sendo o fluxo controlado por ação da força da gravidade (Fig. 1a), ou na posição horizontal (Fig. 2b), onde o fluxo da solução é controlado por uma bomba de seringa. O campo elétrico é aplicado entre a ponta da seringa e uma base metálica que pode ser usada para coleta das fibras [11, 12]. Algumas outras montagens experimentais também propostas apresentam algumas vantagens, principalmente no que consiste a coleta das fibras[5]. A operação é normalmente conduzida à temperatura ambiente em condições atmosféricas, utilizando os seguintes componentes principais: fonte de alta voltagem, capilar (que pode ser a ponta de uma seringa ou a ponta de uma pipeta) e um coletor metálico, que funciona como aterramento ou o polo negativo. A fonte de alta voltagem injeta cargas de certa polaridade na

solução do polímero que é acelerada em direção ao coletor de polaridade oposta[13].



(a)



(b)

Figura 1: (a) Aparato de electrospinning com a seringa na posição vertical e (b) horizontal.

Tipicamente o processo de electrospinning é simples e é conduzido basicamente pelas seguintes etapas: os polímeros são completamente dissolvidos para formar uma solução polimérica, em seguida o fluido polimérico é inserido no tubo capilar e os terminais elétricos são ligados na ponta da agulha e no coletor por fim, é induzida a diferença de potencial pela fonte. Nos casos em que os solventes utilizados para dissolver os polímeros exibam odores desagradáveis ou produzam vapores tóxicos, deve-se utilizar uma capela com exaustor.

Quando a solução polimérica, que possui uma tensão superficial na ponta do capilar, é submetida ao processo, as cargas injetadas na superfície do líquido são atraídas pelo campo elétrico através do coletor de cargas opostas. Essas cargas injetadas criam uma força oposta à força da tensão superficial do líquido. Quando o campo elétrico aplicado atinge um valor crítico, as forças elétricas repulsivas superam as forças de tensão superficial. Eventualmente um jato de solução carregada é ejetado a partir da ponta da agulha e é formado o que é conhecido como o “Cone de Taylor”, mostrado na Fig. 2. O solvente é evaporado rapidamente, devido à grande área superficial dos jatos, deixando o polímero em forma de uma fibra sólida fina e alongada [12]. Se as forças de coesão do líquido não forem fortes o suficiente para possibilitar a alongação do material, ao invés de fibras são ejetadas gotículas e o processo passa a ser conhecido como *electrospray*. Geoffrey Ingram Taylor chegou a propor uma equação que descreve a tensão crítica (V_c) para se ter a formação do cone de Taylor (ver Eq. 1).

$$V_c^2 = 4 \frac{H^2}{L^2} \left(\ln \frac{2L}{R} - \frac{3}{2} \right) (0,117\pi\gamma R) \quad (\text{Eq.1})$$

Nessa equação, H é a distância entre os eletrodos, L é o comprimento do tubo capilar (agulha da seringa), R é o raio do tubo e γ é a tensão superficial do fluido[12].

Como o jato formado só é estável na ponta do capilar (logo após deixá-lo, ele se torna instável), as fibras chegam ao coletor de forma desordenada ou aleatória [3, 14, 15]. O *electrospinning* também pode ser realizado com polímeros fundidos como polietileno, polipropileno, Nylon, polietileno tereftalato (PET), ou em solução, tais como álcool polivinílico (PVA), óxido de polietileno (PEO),

polimetilmetacrilato (PMMA), ácido polilático (PLA), poliácridonitrila (PAN), Nylon 6,6, poliestireno – PS, etc.

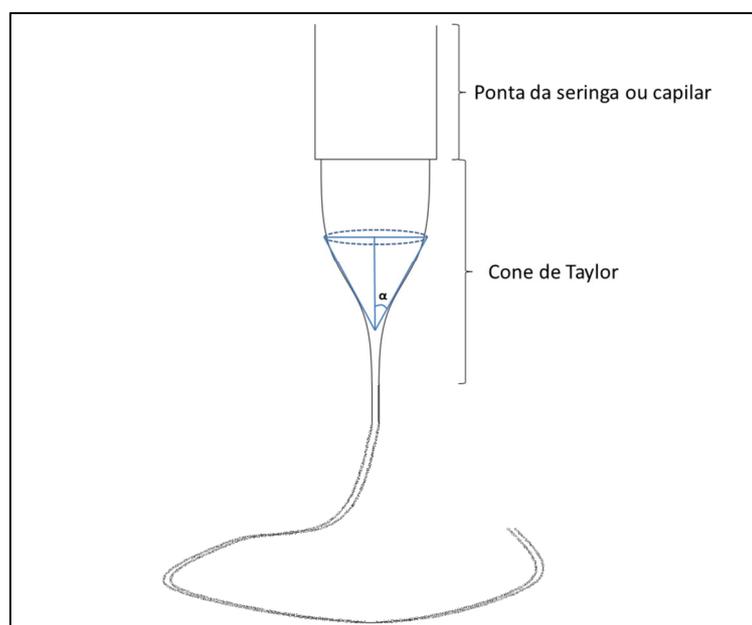


Figura 2: Esquema do cone de Taylor formado na ponta da agulha durante o processo de electrospinning.

Quanto ao aparato do *electrospinning*, ele pode ser feito sob medida, ou pode ser comprado comercialmente. A Fig. 3 mostra um aparato de *electrospinning* comercial em que a seringa se encontra na posição horizontal.

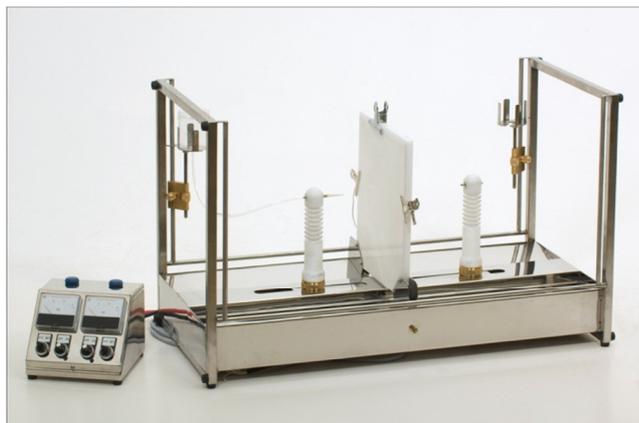


Figura 3: Aparato de Electrospinning comercial Modelo ES4, fabricante Electrospinz Nanofibre Engineering - New Zealand.

2.1.2. Um Breve Histórico do *Electrospinning*

Por volta de 1600, William Gilbert observou que uma gota esférica de água, em uma superfície, quando se aproxima a uma certa distância de um âmbar que fora previamente atritado, é atraída por ele e adquire a forma de um cone [15]. Os primeiros estudos sobre a influência de forças eletrostáticas sobre a água foi realizado por Gray por volta de 1731. Anos mais tarde, Larmor (1800) utilizou a eletrodinâmica para explicar o comportamento de um líquido dielétrico sobre a influência de uma carga elétrica. Isto provavelmente corroborou para a invenção do que viria a ser o *electrospinning*, no início do século XX, o qual seria utilizado por Cooley e Morton para a produção de fibras. Cooley patenteou um sistema de *electrospinning* no qual são utilizados eletrodos auxiliares para direcionar a deposição das fibras produzidas. A partir de então, diversos pesquisadores têm desenvolvido outros sistemas baseados na montagem básica do *electrospinning*.

Em 1914 John Zeleny publicou trabalhos sobre o comportamento de gotículas na extremidade de capilares metálicos, e seus trabalhos serviram para dar início à modelagem matemática do comportamento dos fluidos quando afetados por forças eletrostáticas. Em 1964 e 1969, a partir do estudo da influência do campo elétrico em soluções viscosas, Geoffrey Ingram Taylor estudou e fundamentou a teoria do *electrospinning*; nesse estudo foi explicado como se dava a formação do cone na ponta do capilar, quando a solução era submetida ao campo elétrico. Devido a isto, o cone ficou conhecido como cone de Taylor. Taylor ainda explicou que as fibras só seriam formadas se o ângulo semi-vertical do cone, em destaque na Fig. 2, fosse de $49,3^\circ$; somente nessa condição de equilíbrio é que seria capaz de ser formado um jato estável capaz de formar as fibras [12].

Atualmente vem crescendo o número de publicações referentes ao *electrospinning*, como mostrado na Fig. 4, a qual mostra um gráfico do número de publicações até 2012, relativos à busca da palavra “*electrospinning*” no site de busca www.webofscience.com. Observa-se que o crescimento é exponencial, o que indica o aumento de interesse de pesquisa utilizando esta técnica.

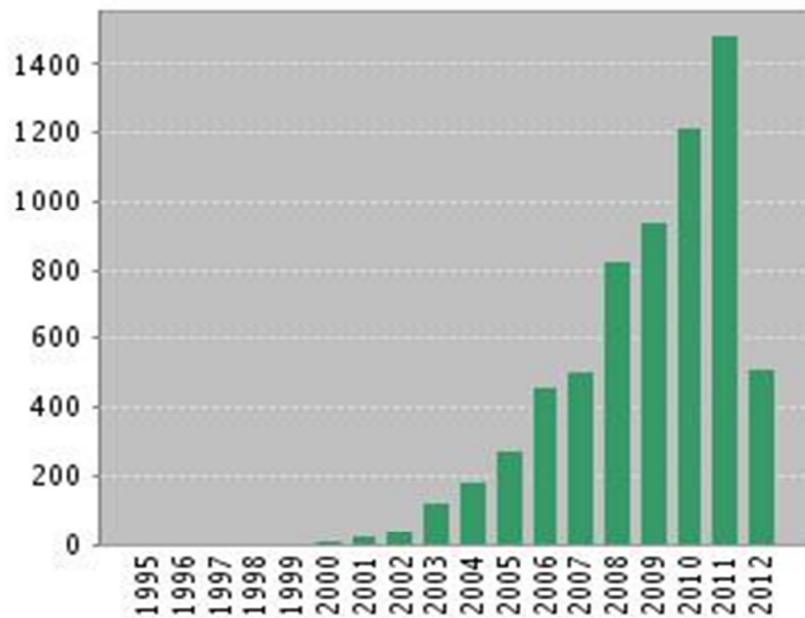


Figura 4: Número de artigos publicados com a palavra electrospinning por ano no site de busca www.webofscience.com até o ano de 2012.

2.1.3. Parâmetros que influenciam o electrospinning

Alguns parâmetros que influenciam o processo de produção das fibras por electrospinning são: (a) as variáveis governadas pelas propriedades da solução, tal como concentração, peso molecular, viscosidade, tensão superficial, condutividade, pH da solução e elasticidade; (b) variáveis como a pressão hidrostática no tubo capilar, diferença de potencial elétrico aplicado entre a ponta do capilar e o coletor, a distância entre o coletor e a ponta do capilar e o tipo de coletor; (c) por fim, os parâmetros influenciados pelas condições locais onde o processo é realizado, tais como a temperatura da solução, a umidade e a velocidade do ar na câmara ou capela. Alguns desses fatores mais importantes são explicados abaixo.

2.1.3.1 - Concentração

Sempre existe uma concentração mínima de polímero em solução para que se faça possível a obtenção de fibras. Se as fibras forem processadas a concentrações baixas, é favorecida a formação de estruturas em forma de contas ou pequenas bolas conhecidas como *beads* em inglês [16], como as que aparecem em destaque na Fig. 5.

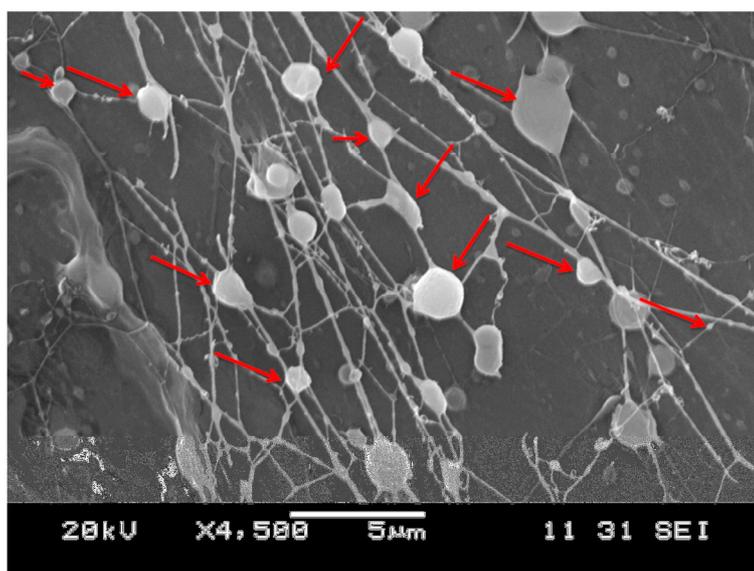


Figura 5: MEV de fibras de álcool polivinílico com polianilina. Algumas contas são mostradas em destaque.

Com o aumento da concentração, as contas vão ficando alongadas até que se obtém fibras uniformes [15]. Porém, um efeito colateral do aumento de concentração é que as fibras resultantes ficam mais espessas, devido ao aumento de viscosidade e resistência [11]. Logo, existe um parâmetro de concentração ideal para se obter fibras uniformes e com menores diâmetros.

2.1.3.2 Peso Molecular

O peso molecular do polímero tem grande importância na reologia (propriedade de escoamento) e nas propriedades elétricas como a viscosidade, a tensão superficial, condutividade e constante dielétrica do meio [17]. Foi observado que soluções poliméricas com baixos pesos moleculares tendem a formar contas, enquanto que para altos pesos moleculares são obtidas fibras mais uniformes, porém, com maiores diâmetros médios [11]. O aumento do peso molecular normalmente afeta de maneira direta o tamanho da cadeia polimérica, o que, por sua vez, aumenta o emaranhamento entre as cadeias poliméricas e, como consequência, aumenta a viscosidade da solução. O emaranhamento entre as cadeias poliméricas é necessário para que sejam obtidas fibras uniformes; quando se tem concentrações baixas de solução, as cadeias poliméricas terminam por não se encontrar suficientemente emaranhadas, e como consequência, o uso de soluções com baixa viscosidade resulta na não obtenção de um jato de fibras homogêneo. Logo, tem-se a formação de contas nas fibras produzidas [18, 19]. Também foi observado que em polímeros que apresentam fortes interações intermoleculares entre as cadeias, as cadeias se mantêm intercomunicadas e, portanto, não se precisa partir de cadeias muito longas, o que possibilita a obtenção de fibras a partir do uso de soluções de oligômeros [20, 21].

2.1.3.3 Viscosidade

A viscosidade é um parâmetro muito importante no *electrospinning* no que se refere ao tamanho e morfologia das fibras. Foi verificado que a partir de soluções em que a viscosidade é muito baixa não se consegue obter fibras contínuas, e que em soluções com viscosidade muito alta, torna-se difícil a formação do jato da solução polimérica durante o processo [22]. Logo, deve existir uma viscosidade ótima com que se deve a ser trabalhar, a qual vai depender de cada solução polimérica, de maneira a se obter fibras contínuas e homogêneas. A viscosidade está correlacionada com a concentração da solução e o peso molecular do polímero, de maneira que pode-se controlar a viscosidade a partir da

concentração. Geralmente, polímeros que apresentam maiores pesos moleculares levam a soluções poliméricas mais viscosas [11].

2.1.3.4 Tensão Superficial

A tensão superficial da solução está correlacionada com a natureza do solvente usado. Assim, de acordo com a mudança do solvente, uma redução da tensão superficial pode levar à obtenção de fibras com pequena quantidade ou ausência de contas [11]. Por sua vez, o aumento da tensão superficial da solução geralmente leva a um jato instável durante o processo de electrospinning, o que pode promover a formação, além de contas, de gotículas ejetadas, tal como no *electrospray* [23]. A diminuição da tensão superficial pode fazer com que não seja necessário o uso de tensões elétricas muito altas para a obtenção das fibras livres de contas e gotículas [17].

2.1.3.5 Condutividade

A condutividade da solução depende do tipo de polímero e do solvente utilizado e a possível presença de sais que iriam fornecer carga em forma de íons. Pesquisas anteriores [11] mostraram que para soluções que apresentam maiores condutividades é possível obter fibras mais finas. Em soluções que apresentam baixas condutividades não é possível ter uma grande elongação do jato pelo campo elétrico; logo, as fibras obtidas nessas condições não apresentam uniformidade, e também são observadas as presenças de contas [11]. Soluções que são extremamente condutoras apresentam instabilidade na presença do campo elétrico, o que resulta em uma distribuição de diâmetro médio muito variável [24].

2.1.3.6 Pressão hidrostática no tubo capilar

O valor da pressão hidrostática no tubo capilar determina o fluxo ou a taxa com que a solução polimérica escoar. Este é também um importante parâmetro

para a obtenção das fibras. Menores fluxos de escoamento são mais recomendados, pois isso fará com que o solvente tenha tempo suficiente para evaporar [25]. Existe, porém, uma taxa mínima de injeção da solução polimérica para que ocorra a formação das fibras [11]. Foi observado que tanto o diâmetro das fibras quanto o dos poros aumentam com o aumento do fluxo da solução polimérica, ao mesmo tempo em que a morfologia da estrutura também é afetada [26, 27]. Altos fluxos promovem a formação de contas uma vez que nesse caso não é dado tempo suficiente para o solvente evaporar [25, 28, 29].

2.1.3.7 Diferença de Potencial Elétrico

A obtenção das fibras por *electrospinning* só é possível devido à alta diferença de potencial aplicada, sendo esse assim este é o principal parâmetro de preparação [11]. A indução de cargas elétricas na solução polimérica com o campo elétrico aplicado é o que dá início ao processo de formação das fibras. Existem algumas controvérsias quanto ao efeito da alta voltagem sobre os diâmetros das fibras: enquanto alguns autores observaram que a variação do campo elétrico não afeta os diâmetros de fibras para o óxido de polietileno [30], outros registram que quanto maior o campo elétrico mais polímero é ejetado e, como consequência, as fibras apresentam diâmetros maiores [31, 32]. Já outros autores reportaram que o aumento no valor da alta voltagem aplicada leva a uma diminuição do diâmetro dos fios, pois, aumentaria a repulsão pelas forças eletrostáticas [11]. Nos casos mais comuns, o que ocorre é que, devido ao grande valor da força Coulombiana, o aumento da voltagem provoca um maior estiramento da solução e, assim, um forte campo elétrico reduz o diâmetro das fibras e aumenta a velocidade de evaporação do solvente. No entanto, esse aumento da voltagem favorece também a probabilidade de formação de contas [31, 33, 34].

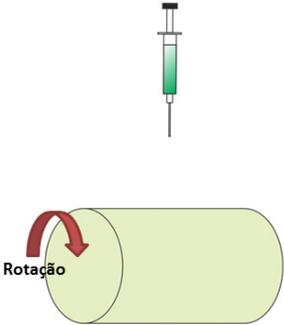
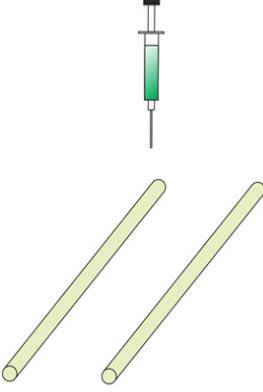
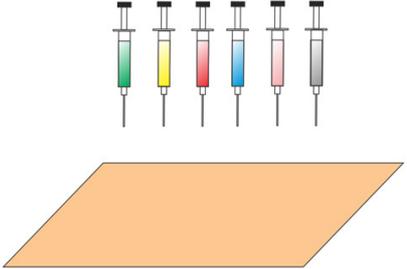
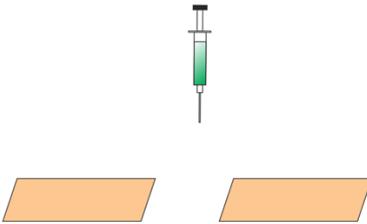
2.1.3.8 Distância Entre o Coletor e a Ponta do Capilar

A distância entre o capilar e a placa coletora é outro fator que influencia o valor do diâmetro e da morfologia das fibras. Foi observado que as distâncias mínimas com as quais se deve trabalhar são aquelas em que é dado um tempo mínimo para permitir a evaporação do solvente, pois em caso contrário contatos podem ser observadas. Para alguns polímeros, como o álcool polivinil (PVA), quitosana e polifluoreto de vinilideno, a distância entre o coletor e a ponta do capilar não se mostrou tão relevante como os demais fatores [31, 35, 36]. Foi observado que para distâncias curtas há tendência de formação de fibras achatadas (fitas) enquanto que, no caso de maiores distâncias, as fibras obtidas são mais cilíndricas [34]. É necessário, porém, que a distância entre o coletor e a ponta do capilar não seja muito pequena de modo a que não haja tempo do solvente evaporar.

2.1.4. Diferentes Formas de Coletar as Fibras

Para se obter fibras arranjadas de forma específica, tal como, por exemplo, uma malha ou um tubo, é necessário manter uma certa ordem na coleta, pois de outra maneira ao longo do processo, as fibras cairiam de forma desordenada. Algumas das diferentes montagens usadas para a coleta das fibras são mostradas na Tabela 1, onde se destaca as vantagens e desvantagens de cada uma. De acordo com a geometria escolhida, podem ser coletadas fibras de várias formas, como mostrado na Tabela 1. Vários autores já sugeriram diferentes arranjos de montagem e obtiveram um conjunto de fibras de diferentes formas, tais como tubular ou de uma manta em que as fibras se encontram alinhadas ou desordenadas, etc. [5].

Tabela 1: Diferentes montagens de *electrospinning* e suas vantagens e desvantagens [5].

Tipo de Montagem	Vantagens e desvantagens
<p>Esquema A: Tambor Rotatório</p> 	<p><u>Vantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Simples montagem. - Podem ser obtidos grandes áreas de fibras alinhadas. <p><u>Desvantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - È difícil obter fibras altamente alinhadas. - Pode haver ruptura da fibra se a rotação do tambor for muito rápida.
<p>Esquema B: Eletrodos Paralelos</p> 	<p><u>Vantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Montagem simples. - Fibras altamente alinhadas e de fácil obtenção. <p><u>Desvantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Não é possível obter camadas espesas de fibras alinhadas. - Os comprimentos das fibras alinhadas são limitados.
<p>Esquema C: Múltiplas Seringas (ou fieiras)</p> 	<p><u>Vantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Montagem relativamente simples. - Podem ser obtidas misturas de fibras de diferentes materiais. <p><u>Desvantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Interferência entre os jatos do electrospinning
<p>Esquema D: Lâminas alinhadas</p> 	<p><u>Vantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Montagem simples. - Os fios coletados são altamente alinhados. <p><u>Desvantagens:</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Os comprimentos das fibras são limitados.

Como mostrado no esquema A da Tabela 1, a montagem deste aparato requer um motor capaz de rotacionar o tambor ou cilindro. Neste esquema a fibra vai sendo depositada até formar um tubo com o diâmetro do cilindro coletor. De acordo com a velocidade de rotação do cilindro podem ser obtidas fibras mais alinhadas. Matthews et al 2002 [37] mostraram que para rotações abaixo de 500 rpm as fibras são depositadas aleatoriamente no cilindro, enquanto que para rotações maiores do que 4500 rpm foi observado um alinhamento significativo das fibras.

2.1.5. Técnicas Utilizadas para Caracterização dos Nanofios

Nesta seção serão apresentadas algumas técnicas clássicas utilizadas para caracterizar os nanofios obtidos por *electrospinning*. As diversas técnicas podem ser subdivididas em: (a) Técnicas de imagem, que podem revelar a geometria e forma das fibras; nesta classe se encontram as diversas microscopias, tais como microscopia eletrônica de varredura – MEV; (b) Técnicas de caracterização químicas, entre as quais se encontram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear – RMN, a espectroscopia na região do infravermelho – FTIR, a difração de raios-X (DRX), a calorimetria via calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do ultravioleta e visível; (c) Caracterizações mecânicas, através das quais irão ser examinadas verificar as propriedades tais como tração e resistência mecânica das nanofibras [11]. A descrição de algumas dessas técnicas estão apresentadas no Capítulo três.

2.1.6. Aplicações do *Electrospinning*

A técnica do *electrospinning* apresenta algumas limitações para uso em escalas industriais, onde um fator extremamente importante é a velocidade de fiação. Nesse contexto, o processo é lento quando comparado aos métodos industriais já estabelecidos: enquanto processos tradicionais de fiação industrial

produzem cerca de 200 m/min a 1500 m/min, o *electrospinning* tem uma velocidade de produção de cerca de 30 m/min [5]. Mesmo assim, devido a diversas outras possibilidades de aplicação do *electrospinning* nos últimos anos têm surgido diversas patentes e artigos científicos referentes a aplicações práticas e ao *design* dessa técnica. Na Fig. 6 mostramos um gráfico relativo ao número de patentes desenvolvidas para aplicações das nanofibras obtidas por *electrospinning* em diferentes áreas [5, 6].

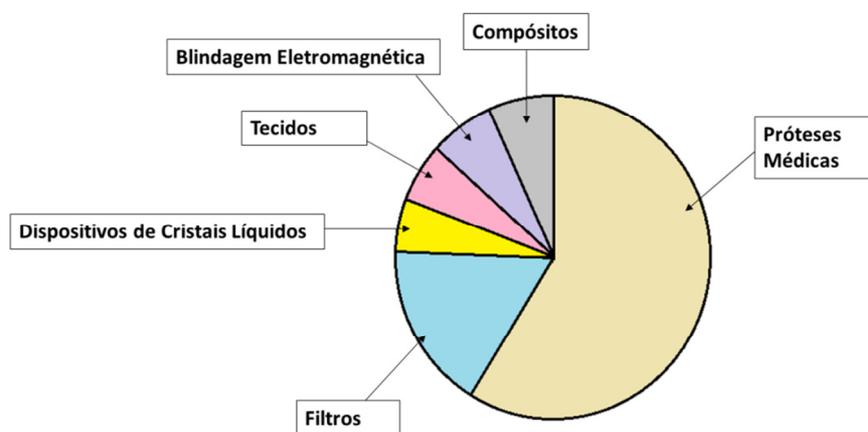


Figura 6: Distribuição de patentes de *electrospinning* no ano de 2003 nos Estados Unidos da América de acordo com a natureza das aplicações [6].

As aplicações das nanofibras produzidas por *electrospinning* podem ser resumidas de maneira esquemática na Fig. 7, onde são mostradas suas potenciais aplicações nas mais diversas áreas. Deve ser levado em conta, no entanto, que essas aplicações ainda se encontram em escalas laboratoriais.

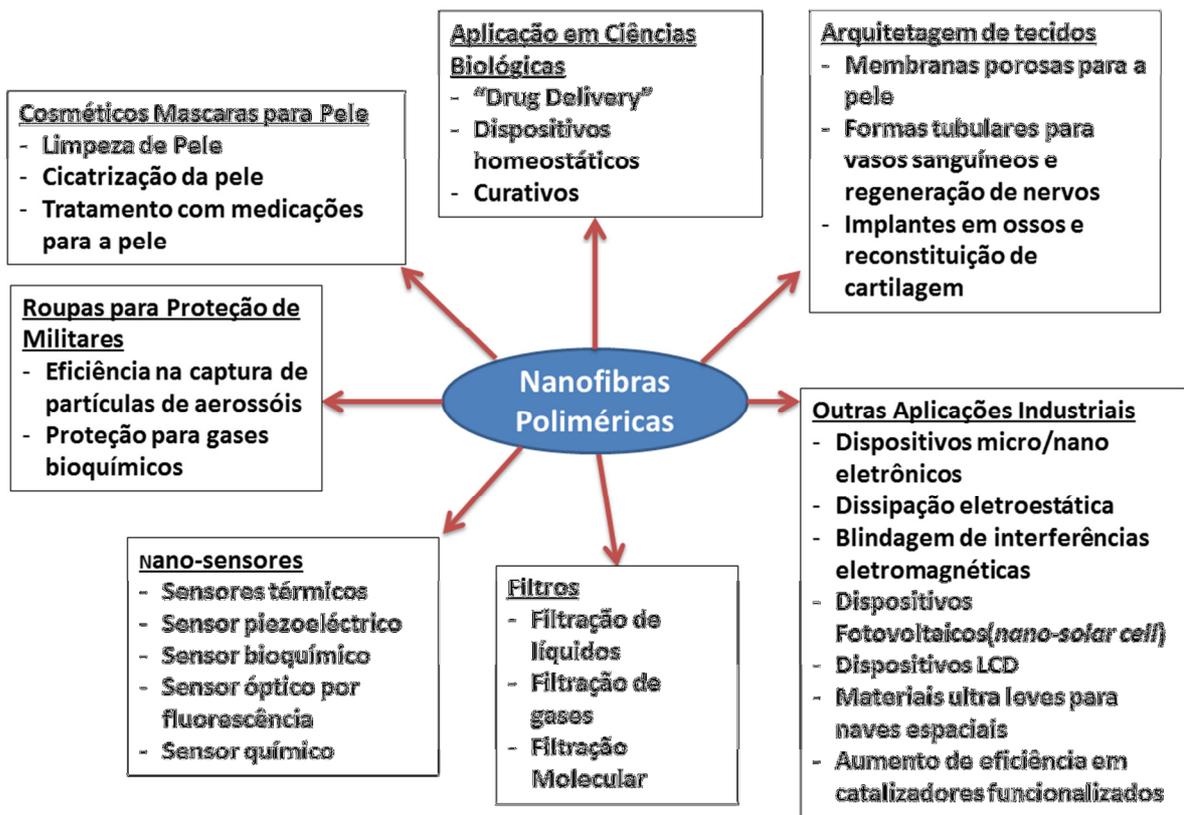


Figura 7: Possíveis aplicações das nanofibras poliméricas [6].

2.1.6.1 Aplicação das Nanofibras como Filtros

A aplicação de materiais fibrosos na fabricação de filtros apresenta vantagens devido à alta eficiência de filtragem e a baixa resistência ao ar resultantes [38]. A eficiência da filtração está relacionada com a espessura das fibras. Filtros preparados com fibras obtidas por *electrospinning* podem ser capazes de filtrar partículas de tamanho na faixa submicrométrica, uma vez que os canais e os elementos estruturais tenham sido preparados de acordo com a dimensão das partículas que se deseja filtrar. Assim, um meio para se ter uma filtração efetiva de partículas na escala de submicron é a utilização de fibras com diâmetros nanométricos na estrutura do filtro [39]. A empresa "Freudenberg Nonwovens", uma das primeiras empresas a produzir comercialmente materiais por *electrospinning* [6] produz filtros de alta eficiência a partir redes contínuas de fibras [40, 41].

2.1.6.2 Aplicação na Área Biomédica

A grande maioria dos tecidos humanos é constituída por estruturas em forma de fibras nanométricas, como exemplo ossos, colágenos, cartilagem, pele e a dentina. É assim evidente a potencial aplicação das nanofibras poliméricas em varias áreas da medicina. A seguir serão detalhadas algumas das potenciais aplicações das nanofibras nas áreas biomédicas.

2.1.6.2.1 Aplicação como e em Próteses

As nanofibras poliméricas obtidas por *electrospinning* podem ser utilizadas como tecidos artificiais para aplicações como próteses mamária, vascular, vasos sanguíneos, etc [23, 42-47]. Além do mais, tecidos compostos por nanofibras de polímero biocompatível preparados por *electrospinning* podem ser introduzidos na interface de uma prótese com tecido humano, de maneira a reduzir, de forma eficaz, a incompatibilidade de rigidez no tecido causado pela prótese [34, 48, 49], de modo a que o implante tenha maior chance de ser compatível com o tecido do paciente.

2.1.6.2.2 Modelo para o Crescimento de Tecidos

As células humanas podem se aderir e se organizar em fibras que apresentam diâmetros menores que as mesmas [50]. Devido a isto, pode se utilizar um suporte fibroso com dimensão em escala nanométricas para direcionar o crescimento das células em um tecido humano danificado. Estes suportes de células têm atraído grande atenção para a utilização de biopolímeros sintéticos e/ou nanofibras biodegradáveis no desenvolvimento de materiais que possam induzir o crescimento celular de modo a levar a uma regeneração completa, ou a realização de um procedimento de substituição do tecido danificado [6].

2.1.6.2.3 Aplicações em Curativos

As nanofibras poliméricas formadas a partir de polímeros biocompatíveis também podem ser utilizadas como tecidos para cobrir queimaduras ou ferimentos na pele. Além do mais, a manta de nanofibras pode proteger o ferimento das ações de bactérias, uma vez que é possível obter tecidos com tamanhos de poros de 500 nm a 1 μm [6].

2.1.6.2.4 Aplicação em “Drug Delivery”

Drug Delivery é o termo utilizado para designar a liberação controlada de fármacos. Este tipo de procedimento vem ganhando cada vez mais importância, uma vez que possibilita dosar a quantidade de medicamento a ser liberada no paciente, a partir de um sistema composto pelo fármaco e o carreador do fármaco. Devido à alta superfície de contato correspondente, as nanofibras são uma alternativa promissora por poder proporcionar uma liberação mais acelerada do fármaco pelo sistema. Kenawy et al. provaram a eficiência das nanofibras na liberação de cloridrato de tetraciclina utilizando como matrizes o polietileno-co-vinilacetato e o ácido polilático [51].

2.1.6.3 Aplicações elétricas e óticas

Nanofibras condutoras podem ainda ser utilizadas na produção de dispositivos eletrônicos pequenos, dispositivos de junção de Schottky, sensores, atuadores, etc. Além disto, devido à sua alta área superficial, as nanofibras também podem ser utilizadas em eletrodos para o desenvolvimento de baterias com alta eficiência; elas podem ainda ser utilizadas na produção de materiais para a proteção de corrosão, materiais para blindagem eletromagnética, dispositivos fotovoltaicos, etc. [6].

2.1.6.4 Outras Possibilidades de Aplicações

Nanofibras preparadas com polímeros que apresentam efeito piezoelétrico, como o fluoreto de polivinildieno, podem ser utilizadas em dispositivos piezoelétricos [46]. Devido à grande área superficial, nanofibras poliméricas obtidas por *electrospinning* apresentam alta sensibilidade quando utilizadas como sensores químicos, bioquímicos e ópticos (baseados em nanofibras poliméricas fluorescentes). Alguns resultados preliminares reportados na literatura mostraram que sensores baseados em nanofibras apresentam sensibilidade de até duas ou três vezes maior do que o mesmo sensor em forma de filmes [6].

Além do mais, nanofibras poliméricas podem ser utilizadas como moldes para a obtenção de tubos em escala nanométrica. Esses tubos podem ser crescidos sobre uma fibra polimérica e, em seguida, a fibra pode ser dissolvida ou removida através da temperatura, dissolução ou degradação química. Dessa forma, poderá ser obtido um tubo com uma cavidade cujo diâmetro é o da nanofibras polimérica [52].

2.2. Polímeros

A palavra *Polímero* (“poly” + “mer”, muitas partes) tem origem grega e foi criada por Berzelius em 1832 [53]. Os polímeros compõem uma gama de novos materiais sintéticos que são utilizados em diversas áreas. Esta classe de compostos são moléculas que apresentam um elevado peso molecular, que são formados por pequenas unidades repetidas chamadas de monômeros. Os plásticos são polímeros que podem ser moldados em formas apropriadas [54]. Duas grandes classes de polímeros podem ser distinguidas de acordo com as suas principais características, são eles: os polímeros convencionais e os polímeros condutores, também conhecidos como polímeros-não-convencionais.

Nas duas próximas seções serão abordadas as principais características dessas duas classes de polímeros.

2.2.1. Polímeros Convencionais

Os polímeros apresentam uma relevância imensa na química e teve uma contribuição imensa no desenvolvimento industrial do século XX. Por volta de 1920, Staudinger apresentou trabalhos, apesar de não ter nenhuma prova, acerca de que a borracha natural e outros produtos de síntese, de estruturas químicas até então desconhecida, eram na verdade materiais constituídos de moléculas de cadeias longas, e não de agregados coloidais de pequenas moléculas, como se acreditava na época. Somente em 1928 foi possível se provar a existência de moléculas com peso molecular elevado e assim, foi possível provar a teoria de Staudinger [53].

O termo polímero, é atribuído à moléculas que apresentam elevado peso molecular, porém, deve ser feita a distinção entre as definições de macromoléculas e polímeros, uma vez que, ambas apresentam elevada massa molecular. Todos os polímeros são macromoléculas, mas nem toda macromolécula é um polímero. As macromoléculas são definidas como moléculas grandes que são constituídas por um grande número de moléculas menores ligadas quimicamente formando assim longas cadeias. Já os polímeros são constituídos por uma sequencia repetida de monômeros. É observado que os polímeros apresentam certa ordem quanto a sequencia de suas cadeias, já as macromoléculas não apresentam tal ordem e nem sequencias lógicas [55].

Um polímero pode ser classificado de diversas maneiras. Segundo a origem do polímero, esse pode ser natural ou sintético. Quanto ao número de monômeros envolvidos os polímeros podem ser classificados como homopolímeros e copolímeros, são homopolímeros aqueles constituídos apenas por um tipo de monômero, enquanto que o copolímero é composto por dois ou mais tipos de monômeros. Os polímeros também podem ser classificados de acordo com a estrutura química da cadeia, como por exemplo: polihidrocarbonetos, poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliacetais, polialcoois, poliuretanos, etc. De acordo com as características de fusibilidade, os polímeros podem ser agrupados como termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros

termoplásticos fundem ao aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível, já os polímeros termorrígidos são infusíveis pois assumem estrutura reticulada, com ligações cruzadas quando estes são aquecidos [53].

As principais características dos polímeros convencionais são que estes podem ser excelentes isolantes térmicos e elétricos, facilmente moldáveis, leves, apresentam boa resistência ao impacto, baixo custo de produção e de tratamento e ainda podem ser reciclados. Devido a essas propriedades os polímeros convencionais sintéticos podem ser encontrados comercialmente sobre diferentes formas tais como: fibras, filmes e folhas, espumas, formando peças com geometria simples e complexas; Esses polímeros são comumente conhecidos como plásticos. Já os polímeros convencionais naturais podem ser encontrados sobre a forma de madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda. Outros polímeros naturais também são bastante importantes em processos biológicos e fisiológicos de plantas e animais, como proteínas (enzimas, anticorpos), o amido e a celulose [55].

Os polímeros convencionais podem apresentar diferenças quanto a solubilidade. Vários fatores influem na solubilidade de um polímero, entre os quais o grau de cristalinidade de um polímero, o peso molecular e a estrutura química . Esses e outros fatores irão influenciar se os determinados polímeros são solúveis em solventes apolares (solventes orgânicos) ou se são solúveis em solventes polares (exemplo água). Abaixo na tabela 2, são encontrados alguns polímeros e os respectivos solventes nos quais estes são solúveis.

Tabela 2: Solubilidade dos polímeros

Polímeros	Solventes
Polisulfonamidas (tendo –NH-)	Solventes ácidos, ácido fórmico, m. cresol, solventes básicos.
Poliâmidas	Solução 10% de hidróxido de sódio, dimetil formamida.
Poliuretanas	Solventes clorados; cloreto de metileno, clorofórmio, misturas de cloreto de metileno ou clorofórmio com metanol a 10-20% em peso.
Poliésteres	Solventes clorados; tricloroetano, diclorobenzeno; poliuretanas.
Polímeros vinílicos	Cetonas, hidrocarbonetos aromáticos, éteres cíclicos, solventes clorados.
Álcool polivinílico	Água, dimetilsulfóxido (DMSO), acetamida, glicóis, dimetilformamida (DMF).
Poli(cloreto de vinila)	Tetrahydrofurano, dioxano.
Poli(acetato de vinila)	Acetona, metil etil cetona
Poliestireno	Xileno, acetato de butila, tetracloreto de carbono.
Ésteres poliacrílicos emetacrílicos	Metil etil cetona, tetrahydrofurano.
Poliacrilonitrila	Dimetilformamida
Epoxi	Benzeno, dioxano, dicloroetileno
Condensados uréia formaldeído	Água, butanol, tolueno.
Condensados fenol-formaldeído	Álcool, acetona.
Alquídicas (tipo ácido ftálico, glicerol)	Acetona, metil etilcetona, ácido acético, tolueno.

Observando a tabela 2, verifica-se que o Álcool Polivinílico (PVA), cujo sua estrutura se encontra na fig. 8 é solúvel em solventes polares, mas o melhor solvente para este polímero é mesmo a água. O PVA completamente hidrolisado

é insolúvel a frio, pois, o elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra- e intermoleculares, impedindo sua solubilização em água. Por outro lado, os grupos acetato residuais no PVA parcialmente hidrolisado são essencialmente hidrófobos e enfraquecem as ligações intra- e intermoleculares dos grupos hidroxila vizinhos. Portanto, a presença de uma quantidade adequada de grupos acetato aumenta a solubilidade em água, a frio [56]. A solubilização do PVA (100% hidrolisado) em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente [57].

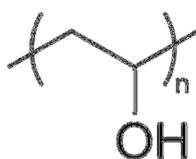


Figura 8: Estrutura química do Álcool Polivinílico.

2.2.2. Polímeros Condutores

Em 1977, durante tentativas de sintetizar o poliacetileno H. Shirakawa e seus estudantes (então no Instituto de Tecnologia, em Tóquio, Japão) produziram de forma inesperada um filme com aspecto metálico que, após tratamento com iodo, apresentava um aumento em até dez ordens de grandeza na sua condutividade. Posteriormente, já em colaboração com A. MacDiarmid e A. Heeger na Universidade da Pensilvânia (EUA), ficou esclarecido que, de forma acidental, em sua síntese Shirakawa haviam usado uma quantidade de catalisador mil vezes maior da que era utilizada na metodologia usual. Segundo Macdiarmid, 2002; Heeger, 2001; Chiang et al, 1978; Chiang et al, 1977, o que tinha ocorrido era que o polímero originalmente isolante tinha sido convertido em um complexo iônico consistindo de um cátion ou ânion polimérico e um contra-íon que seria a forma reduzida do agente oxidante (ou a forma oxidada do agente redutor). Ocorre que, devido à sua grande instabilidade ambiental (o oxigênio torna-o quebradiço ao provocar a ruptura das cadeias poliméricas), o poliacetileno

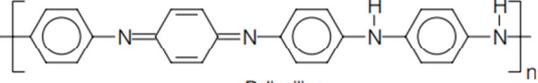
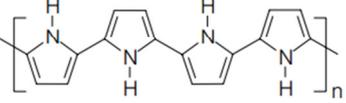
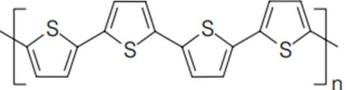
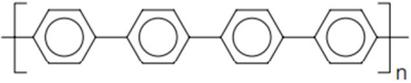
é de difícil manuseio. Assim, os pesquisadores foram incentivados a procurar outros materiais que, além de possuírem condutividade elétrica, apresentassem condições de processamento e boa estabilidade mecânica e ambiental, o que rapidamente levou à descoberta de outros polímeros condutores, tais como polipirrol (PPI) (DIAZ et al, 1979), polianilina (PANI) (DIAZ et al, 1980), politiofeno (WALTMAN et al, 1983) [58] e seus derivados.

Esses polímeros são também conhecidos como “metais sintéticos” devido ao fato de se assemelham aos metais e aos semicondutores, no que diz respeito às propriedades elétricas, magnéticas e óticas. Em comum, esses polímeros apresentam a peculiaridade de serem formados por ligações duplas do tipo C=C conjugadas, e é esta conjugação que permite o fluxo de elétrons através da cadeia polimérica sob condições específicas. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados, o que irá formar um cátion ou um ânion polimérico. Os agentes que provocam a oxidação ou a redução da cadeia polimérica são chamados de dopantes, em analogia com a dopagem usual de semicondutores inorgânicos [59].

A condutividade elétrica dos polímeros condutores pode ser explicada pelo modelo de bandas, que será explicado na seção seguinte. Enquanto os polímeros convencionais (PET, PS, PTFE entre outros) apresentam baixa condutividade elétrica, os polímeros condutores representam uma classe de materiais poliméricos com propriedades eletrônicas, eletroquímicas e óticas interessantes (tais como boa estabilidade química, processabilidade, eletrocromismo, condutividade elétrica e reversibilidade em seus processos eletroquímicos), que os capacitam para diversas aplicações possíveis. Os polímeros condutores podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com o comportamento elétrico, ótico e magnético semelhante ao de metais ou semicondutores inorgânicos [58].

Abaixo, na Tabela 3, são apresentadas a estrutura molecular e a condutividade típica de alguns polímeros condutores comuns.

Tabela 3: Estrutura e condutividade típica dos principais polímeros intrinsecamente condutores [59].

Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Na Tabela 3 pode ser observado que o poliacetileno e a polianilina apresentam uma faixa de condutividade que varia em duas a três ordens de grandeza, como resultado da variação no grau de dopagem desses polímeros. De fato, alguns polímeros condutores podem apresentar condutividades elétricas próximas à do cobre metálico, ou seja, da ordem de 10⁶ S.cm⁻¹ [60]. Isso abre uma gama de possibilidades de aplicações desses polímeros em dispositivos eletrônicos [61]. Algumas das diversas possibilidades de aplicações dos polímeros condutores podem ser resumidas no esquema apresentado na Fig. 9.

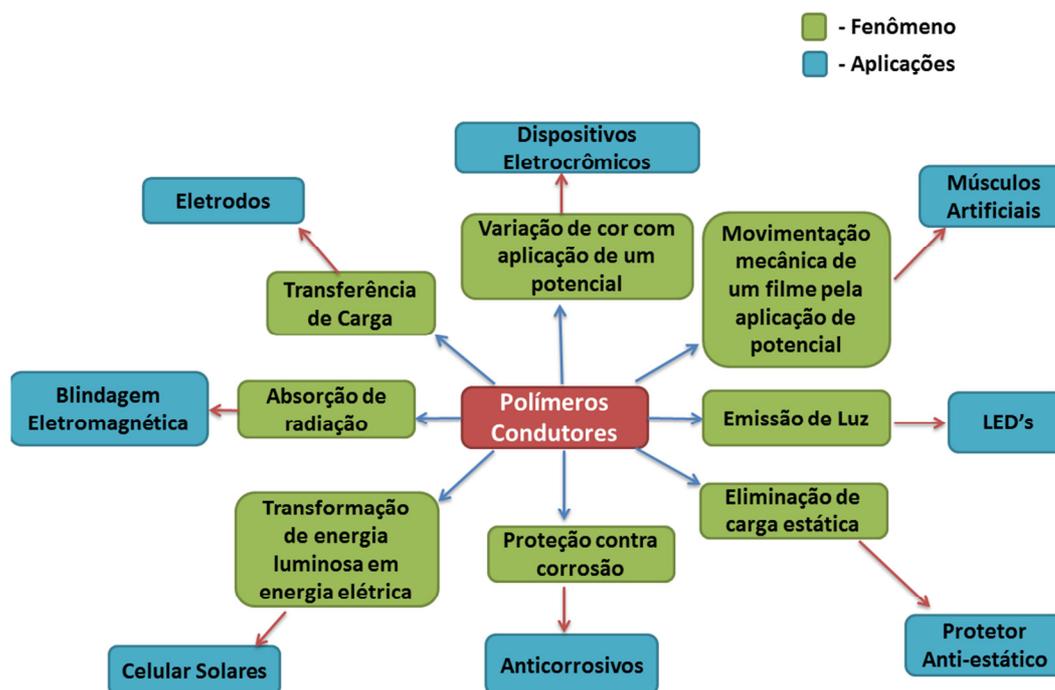


Figura 9: Diversas possibilidades de aplicações para os polímeros condutores [62].

2.2.3. Modelo de Bandas de Energia

Para explicar o modelo de bandas, utilizaremos como exemplo os cristais por esses materiais apresentarem estruturas bem definidas, para em seguida estender o entendimento obtido para outros sistemas, como os polímeros orgânicos. É sabido pela mecânica quântica que se um átomo isolado for aproximado de outro, os níveis de energia de cada um são perturbados pela presença do vizinho. Se agora aproximarmos um grande número de átomos, teremos então um grande número de níveis próximos uns dos outros, o que formará uma faixa quase contínua de energia, ou seja, uma “banda”. Isto pode ser observado na Fig. 9, na qual é representada a variação de energia dos estados eletrônicos com a distância interatômica para átomos de Arsênio que formam um cristal. Na Fig. 10 E_v e E_c , representam os níveis de energia relativos às bandas de valência e de condução do metal, respectivamente [63].

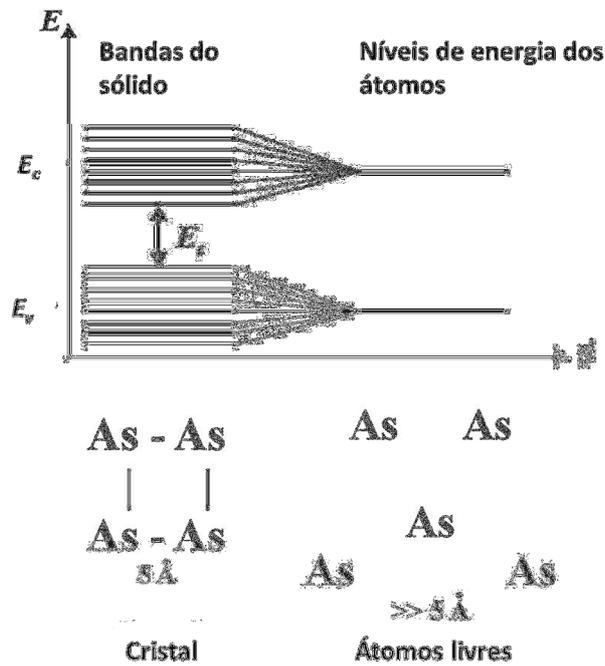


Figura 10: Formação da estrutura de banda do Arsênio pela aproximação de átomos até a formação do cristal [64].

Em um cristal com n elétrons, o estado fundamental é obtido preenchendo primeiramente os níveis de menor energia, de modo a ter somente um elétron em cada estado, de acordo com o princípio da exclusão de Pauling. Considerando um cristal perfeito e o número de células unitárias no cristal como N , cada banda irá conter $2N$ estados eletrônicos, onde o fator 2 é devido aos dois estados possíveis de spin. Logo, como há $2N$ estados em cada banda, o número de bandas cheias no estado fundamental é $n/2N$. Como n/N corresponde ao número de elétrons por célula unitária, deve ser um número inteiro ou semi-inteiro. Logo, em um cristal a $T = 0K$ (estado fundamental), há varias bandas cheias de elétrons, sendo a última necessariamente cheia por completo ou pela metade. As propriedades de condução do cristal dependem fundamentalmente do fato da última banda estar cheia ou não [63].

Os materiais isolantes são aqueles que, por apresentarem as sua banda de valência completamente preenchida, com o nível desocupado mais próximo (no fundo da banda de condução) a uma energia muito alta, não conduzem corrente

elétrica. Para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução é então necessário aplicar muita energia: esses materiais apresentam uma grande separação de energia (*gap*) entre a banda de valência e a banda de condução [64].

Já nos materiais condutores, como os metais, é possível mudar os estados dos elétrons pela aplicação de um campo elétrico de baixa intensidade, o que permitirá a condução da corrente elétrica. Nesses materiais, a banda de condução se encontra apenas parcialmente preenchida, o que torna fácil excitar os elétrons para os próximos níveis de energia desocupados [65].

Já os materiais semicondutores têm sua condutividade aumentada com o aumento da temperatura, o que se dá devido ao fato de suas estruturas eletrônicas serem semelhantes a dos materiais isolantes, mas com uma importante diferença: neles, o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução é pequeno, o que faz com que os elétrons possam passar da banda de valência para a banda de condução com facilidade. A promoção dos elétrons da banda de valência para a de condução cria um par de cargas, sendo uma negativa (elétrons) na E_c e a outra positiva (chamado de buracos, devido à ausência do elétron promovido) na E_v . Os elétrons e os buracos podem se movimentar ao longo do cristal em resposta a um campo aplicado, e assim promover a condução elétrica nesses materiais. A presença dos elétrons na banda de condução pode ser induzida facilmente pela temperatura, e a temperatura ambiente já é suficiente para promover esses elétrons [63].

A Fig.11 resume a diferença entre materiais isolantes, condutores e semicondutores através de esquemas representando as estruturas de bandacorrespondentes. Como dito anteriormente, pode ser observado que os isolantes apresentam as duas bandas, a de valência e a de condução com grande separação de energia entre elas. Os metais apresentam sua banda de condução parcialmente preenchida o que lhes conferem condução de corrente elétrica. E por fim, semicondutores apresentam um *gap* pequeno entre a banda de valência e a de condução [64].

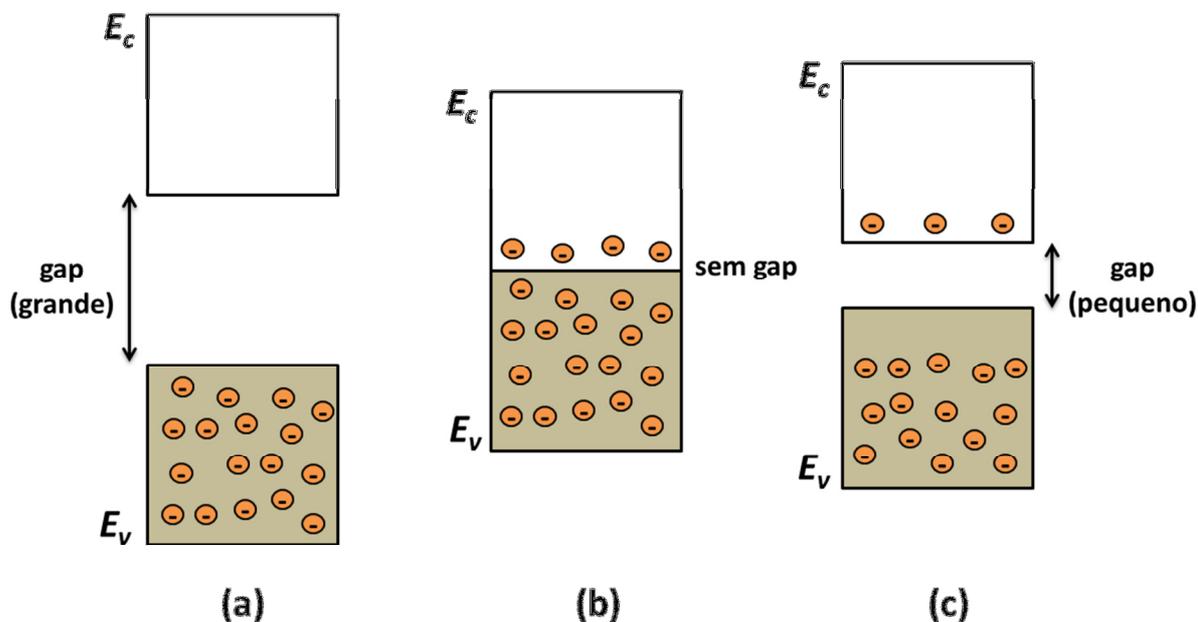


Figura 11: Esquema das estruturas de banda de (a) isolantes, (b) condutores (ou metais) e (c) semicondutores [64].

2.2.4 Polipirrol

O polipirrol foi primeiramente produzido em 1916 através da oxidação do monômero pirrol com água oxigenada (H_2O_2). O produto resultante da polimerização tinha a aparência de um pó preto e amorfo, por isso, ficou conhecido como o “*Pyrrrol Black*” ou negro de pirrol [66]. Devido à dificuldade de processamento do material obtido, na época essa descoberta não despertou tanto interesse, até que em 1968 Dall’Olio e colaboradores conseguiram obter o polímero a partir do pirrol em solução de ácido sulfúrico através do processo de eletropolimerização, utilizando um eletrodo de platina. O produto obtido se apresentava sob a forma de um filme contínuo com condutividade elétrica em torno de 8 S.cm^{-1} ; após análise elementar, foi verificado que o filme consistia 76 % de polipirrol, sendo o restante composto por íons sulfato [66]. Desde então a síntese eletroquímica se tornou um meio fácil de obtenção de polipirrol condutor, além do que é hoje considerado o método mais útil para obter um polímero com alta condutividade. Em 1979 Dall’Olio e colaboradores conseguiram obter o polipirrol com uma condutividade elétrica de 100 S.cm^{-1} , através da polimerização

do pirrol sobre eletrodo de platina em acetonitrila. O filme obtido podia ser destacado da superfície e facilmente manuseado, e era estável ao ar [67]. A possibilidade de manusear o filme auto suportado permitiu uma variedade de estudos a respeito do polipirrol que eram impossíveis de serem realizados com o “Pirrol Black”. Por outro lado a síntese química do polipirrol apresenta a vantagem de se obter uma grande quantidade com baixo custo, o que não é possível através do método eletroquímico [68]. O mecanismo de reação de polimerização do pirrol pode ser observado na Fig. 12, em que um agente oxidante inicia a polimerização retirando o elétron do pirrol, formando o cátion radical. O cátion radical formado encontra outro cátion radical, formando um dímero que é então oxidado formando um trímero, e assim por diante, até formar o polipirrol. Os agentes oxidantes que podem ser utilizados comumente na síntese química do polipirrol são $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [63], FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeBr_3 , CuCl_2 , CuBr_2 , dentre outros [58].

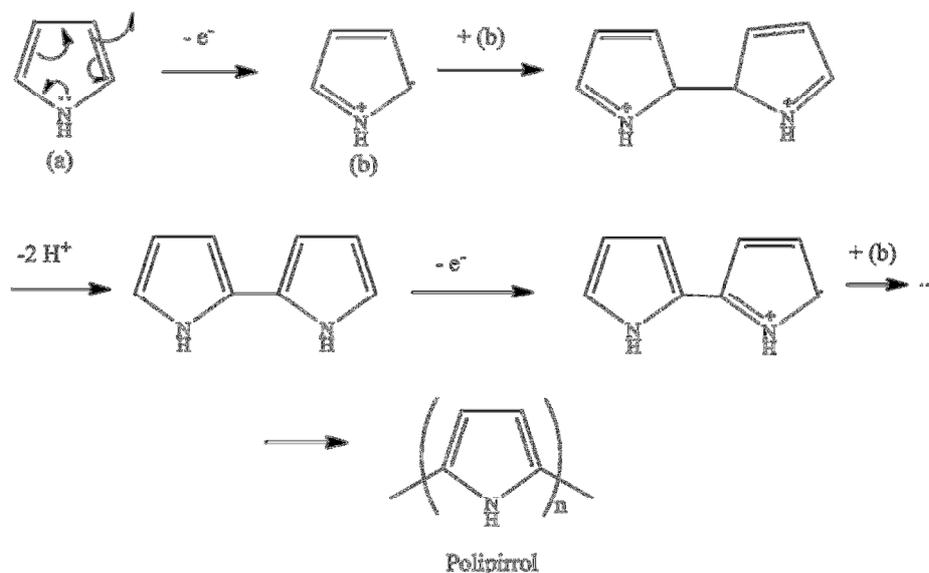


Figura 12: Mecanismo de polimerização química do polipirrol [K9].

O polipirrol pode ser sintetizado já na sua forma oxidada, pois como o potencial de oxidação do polipirrol é menor do que o do pirrol, durante o processo de polimerização o polímero já é automaticamente oxidado pelo próprio agente de polimerização.

A condutividade do polipirrol, assim como a de alguns polímeros condutores, é variada de acordo com o grau de oxidação. O transporte de carga do polipirrol é dado devido à remoção de um elétron da cadeia, o que leva à formação de um pólaron, uma deformação local no retículo do polímero, com a mudança da forma aromática para a forma quinóide, as quais são mostradas na Fig. 13. Baixas concentrações de dopantes favorecem a criação de pólarons, enquanto que o aumento do grau de dopagem converte os pólarons em bipólarons, defeitos que se estendem sobre quatro unidades monoméricas [69].

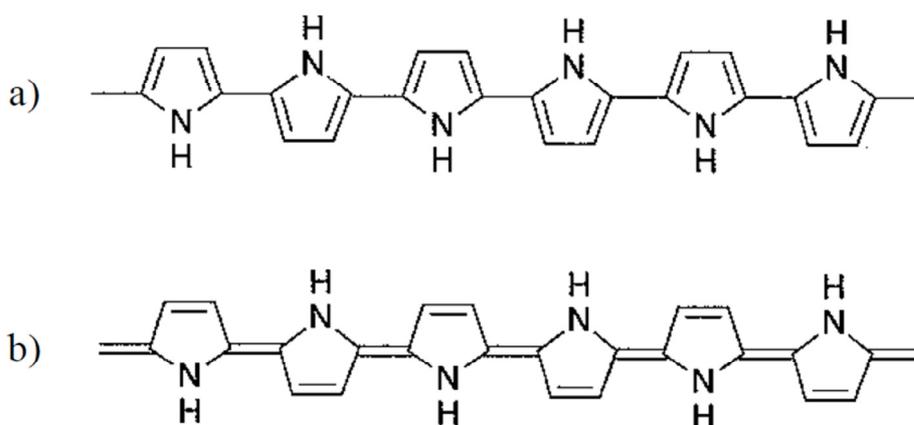


Figura 13: Estrutura (a) aromática e (b) quinoidal do polipirrol [69].

A presença de pólarons e bipólarons ao longo das cadeias também explica as propriedades espectroscópicas de absorção do polipirrol: com o surgimento de níveis de energia na região do *gap*, ocorrem mudanças na densidade de elétrons em cada banda, o que se reflete na variação das intensidades relativas de absorção associada às transições eletrônicas. O espectro UV-Vis do polipirrol depende do nível de dopagem do polímero e exibe duas bandas largas de absorção típicas (Fig.14), a chamada banda A atribuída à transição entre as bandas de valência e a de condução [70], ou seja, com energia maior que as do *gap*, e a banda B, correspondendo às transições envolvendo estados localizados no meio do *gap*. A Fig. 15 mostra como, em função do grau de dopagem, ocorre sucessivamente a formação de pólaron (a) e bipólaron (b e c); porém, o aumento progressivo do grau de dopagem leva à formação de um grande número de

bipólarons, o que faz com que a energia de seus níveis se sobreponha, resultando na formação de bandas (polarônicas) estreitas no interior da região proibida [58].

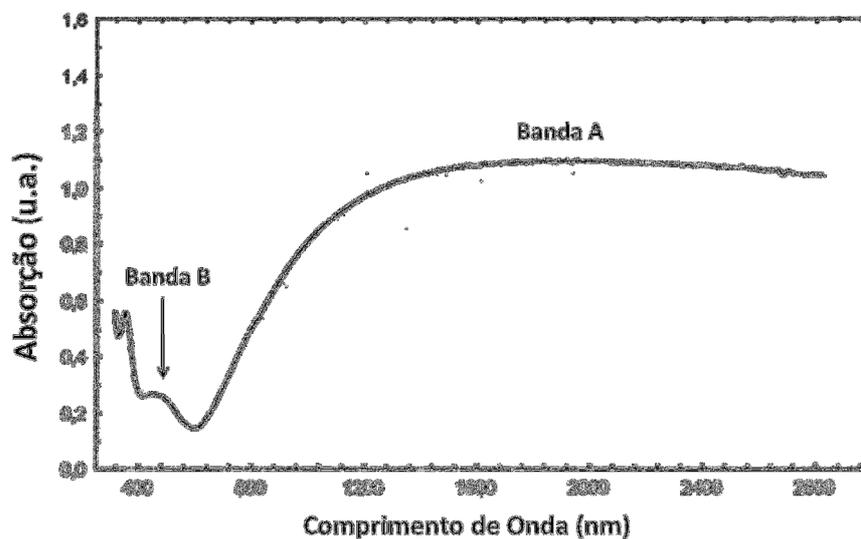


Figura 14: Espectro de absorção genérico do polipirrol (adaptado de J.E.G de Souza e colaboradores, 2002).

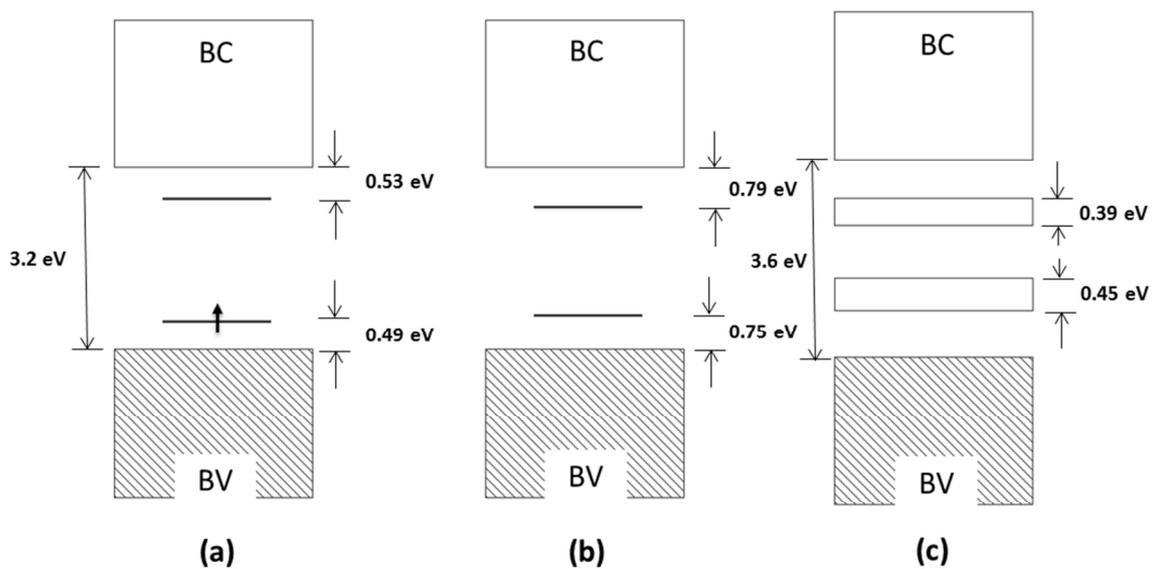


Figura 15: Evolução da estrutura de bandas do polipirrol em função do grau de dopagem: a) baixo grau de dopagem, formação de pólaron, b) nível médio de dopagem, formação de bipólarons, c) alto grau de dopagem (33% em mol), formação de bandas bipolarônicas [58].

A banda A, encontrada em comprimentos de onda de absorção maiores que 600 nm, representa as transições no meio do gap e corresponde a transição do pólaron ligante para o antiligante. Esta banda pode estender-se além de 1000 nm, compreendendo assim a transição da banda de valência para o nível bipólaron ligante, sendo associada à presença de portadores livres numa banda bipolarônica que se estende até a região do infravermelho próximo [70].

A banda B pode ser considerada um envelope que inclui transições da banda de valência para o estado pólaron antiligante e através do *band gap*. Estudos espectroquímicos mostraram que a razão entre os valores máximos de absorbância das bandas A e B diminui quando o polímero está em seu estado mais reduzido ou sofre uma superoxidação. Portanto, a razão entre os máximos de absorbância das bandas A e B reflete o nível de dopagem do polímero, o qual depende do grau de oxidação [70].

2.3. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um composto inorgânico de fórmula molecular ZnO. Porém, como esse material não se apresenta com uma estequiometria bem definida, sua melhor representação seria $Zn_{1+x}O$ ou ZnO_{1-x} , em que se mostra que este semicondutor inorgânico apresenta um excesso de metal ou uma vacância de Oxigênio [71]. Devido à presença destes defeitos na estrutura do óxido de zinco, este material é um semicondutor intrínseco do tipo- n [71]. Esse semicondutor apresenta três formas alotrópicas: blenda de zinco, sal gema e wurtzita, cujas estruturas cristalinas são mostradas na Fig. 16. Enquanto a estrutura wurtzita é estável sob as condições ambientes e a blenda de zinco é estabilizada pelo crescimento sobre substratos cúbicos, a estrutura de sal gema é uma fase meta estável e só pode ser obtida a pressões muito altas, em torno de 10 GPa [72].

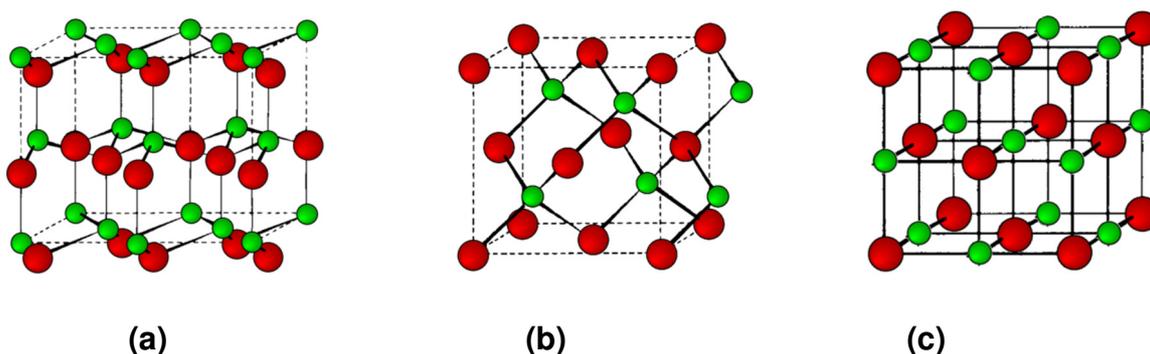
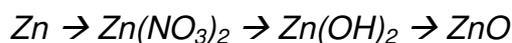


Figura 16: Estruturas cristalinas do Óxido de Zinco: (a) wurtzita, (b) blenda de zinco e (c) sal gema. As esferas vermelhas simbolizam o oxigênio e as esferas verdes o zinco.

O ZnO possui um *band gap* de 3,37 eV, apresenta uma elevada atividade óptica e é luminescente. Este material possui uma grande possibilidade de aplicações, tais como em contato condutor transparente, sensor de gás, varistor, célula solar, material luminescente, laser de diodo de heterojunção, laser ultravioleta entre outras [73]. Suas propriedades elétricas são drasticamente alteradas através do processo de dopagem com íons de elementos como Al [74, 75], Ga [76] e In [77], que leva o material a passar de semicondutor do tipo n para

o tipo p [78]. O método mais frequente de obtenção do ZnO é baseado na seguinte sequência de reações:



Quanto à luminescência, nanopartículas de ZnO exibem diferentes transições luminescentes que dependem da técnica de preparação, que determina as estruturas e as propriedades de superfície das nanopartículas de ZnO [73]. Tipicamente, o ZnO apresenta duas bandas de emissão: uma no ultravioleta próximo, perto da região do visível (isto é em torno de 380 nm) e outra transição na região do visível, com um pico na faixa entre 450 nm e 730 nm [79]. É sabido que a emissão no visível do ZnO se dá devido à presença de defeitos na superfície da estrutura cristalina, enquanto que a emissão no ultravioleta se dá devido ao *band gap* do ZnO [79]. Vanheusden e colaboradores [80] verificaram que a vacância de oxigênio é a responsável pela emissão verde (526 nm) do ZnO [73]. A vacância de oxigênio pode ocorrer com diferentes cargas: a vacância com oxigênio neutro (V_O^0), a vacância com o oxigênio carregando apenas uma carga (V_O^+) e a vacância com o oxigênio carregando duas cargas (V_O^{++}), porém, somente o V_O^+ é o responsável pelo chamado centro de luminescência [81]. A Fig. 17 mostra o mecanismo de emissão do UV e visível de ZnO coloidal. A luminescência no UV de 3,5 – 3 eV é atribuída à transição da banda de condução para a banda de valência, e esta energia depende do tamanho da partícula [73]. A transição no visível (2,9 – 2,1 eV) se deve principalmente aos níveis de defeitos na superfície da partícula [73].

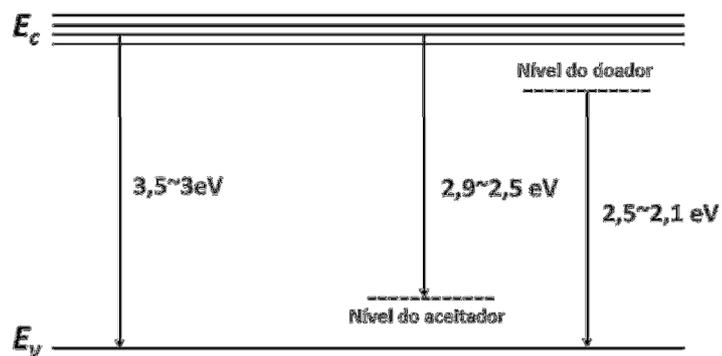


Figura 17: Mecanismo de fotoluminescência na região do UV e visível do ZnO. As linhas tracejadas representam os níveis dos efeitos na superfície da estrutura cristalina [73].

2.4. Metal Organic Framework

As *Metal Organic Frameworks* (MOFs) são uma classe de compostos chamados de polímeros de coordenação, cuja estrutura química é uma extensa rede cristalina formada por íons metálicos conectados por ligantes orgânicos, multifuncionalizados [82], alguns dos quais estão representados na Fig. 18. As estruturas resultantes da formação da ligação do par metal-ligante incluem desde discretos complexos moleculares de zero dimensões (0D) até redes infinitas e contínuas, possuindo uma, duas ou três dimensões (1D, 2D e 3D) no espaço [83].

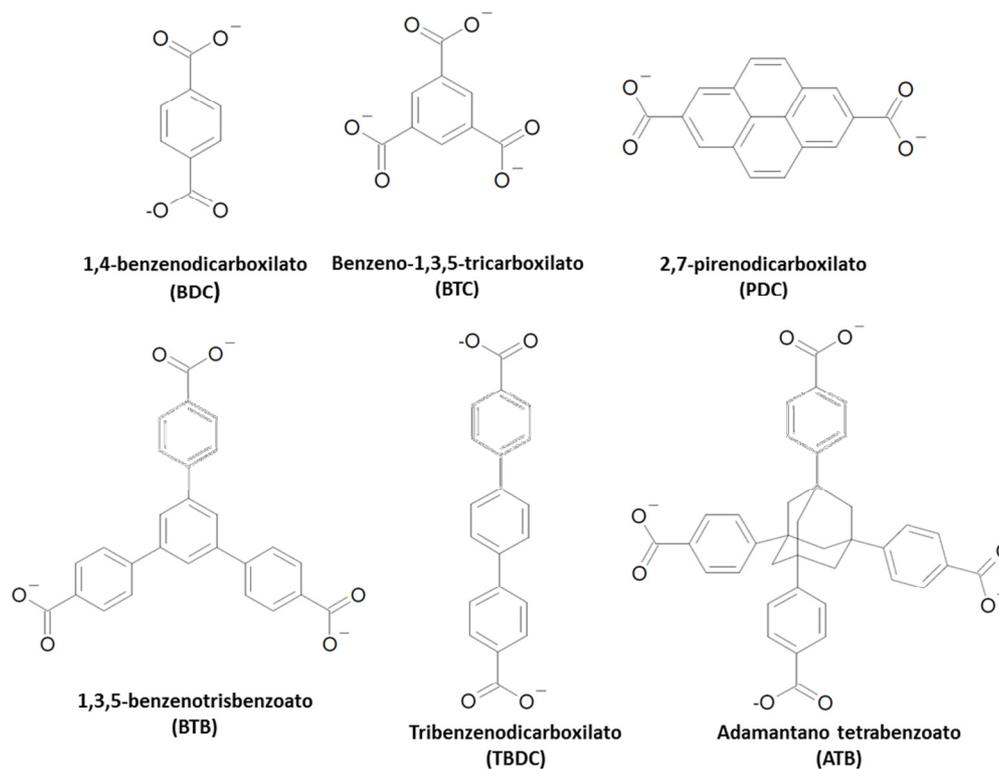


Figura 18: Alguns ligantes utilizados nas sínteses de MOFs [84].

A Fig. 19 mostra a estrutura de algumas MOFs.

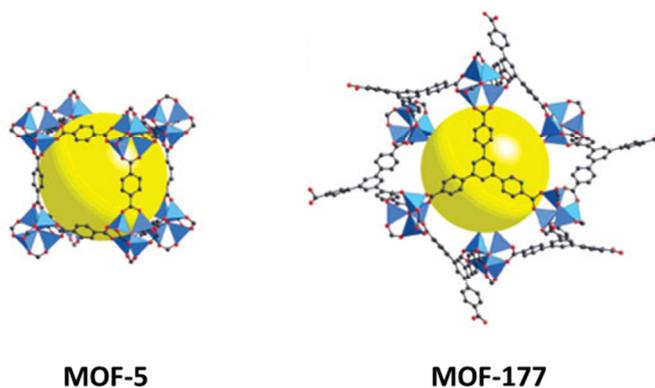


Figura 19: Estrutura da MOF-5 e da MOF-177.

O crescente interesse da comunidade científica pela síntese e o estudo de novas MOFs vêm da diversidade de aplicações possíveis, devido as suas

propriedades, para esses compostos de coordenação tais como em armazenamento, separação e sorção de gases, catálise, liberação de fármacos, fases estacionárias para cromatografia, sensores [85-87], etc. Eles são materiais altamente porosos, de baixa densidade, diferentes topologias e tamanhos de poros, propriedades fluorescentes, etc [88].

Em geral, a maioria dos trabalhos publicados com MOFs se refere à aplicação de metais de transição para a formação do cristal, enquanto que sistemas que utilizam lantanídeos são muito menos estudados. Os íons lantanídios, além de serem mais abundantes e dispendiosos do que muitos metais de transição, apresentam diversas propriedades interessantes para possível exploração em novas MOFs, que poderão ser aplicadas na engenharia de cristais e para o desenvolvimento de novos materiais [89]. É nesta vertente que o grupo de Terras Raras da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) vem trabalhando durante os últimos anos.

Segundo a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os lantanídeos constituem a série de elementos químicos com números atômicos compreendidos entre 58 e 71. Os lantanídeos são bastante conhecidos por possuírem propriedades espectroscópicas bem definidas, como tempo de vida de decaimento longo e bandas de emissão estreitas e bem definidas [90]. As propriedades atômicas dos íons lantanídeos permanecem invariáveis, mesmo depois da formação de complexos com diferentes ligantes, uma vez que suas propriedades dependem da configuração eletrônica desses elementos [90]. Os íons trivalentes (Ln^{3+}) desses elementos são os mais estáveis e possuem configuração fundamental $[\text{Xe}], 4f^N$. Esses íons se caracterizam pelo preenchimento gradativo da subcamada $4f$, a qual é fortemente blindada do ambiente químico pelas subcamadas mais externas $5s$ e $5p$, totalmente preenchidas. Devido ao efeito de blindagem desempenhado pelos elétrons mais externos, os elétrons localizados no nível $4f$ fornecem linhas espectrais bastante estreitas, típicas de transições $f - f$, em decorrência do fraco acoplamento dos elétrons com o reticulado cristalino.

De acordo com as suas propriedades luminescentes, os íons lantanídeos podem ser classificados em três grupos: fortes emissores, fracos emissores e não

emissores. São pertencentes ao grupo dos fortes emissores (e que apresentam luminescência na região do visível) os íons Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} . Pertencem ao grupo dos que são emissores fracos (na região do infravermelho próximo) os íons Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , e Yb^{3+} (nesses íons, a emissão fraca se deve ao fato de que os seus níveis eletrônicos são muito próximos, o que favorece a transição não radiativa). E por fim, aqueles pertencentes ao grupo dos que não luminescem (os íons Gd^{3+} e Lu^{3+}), o que se deve ao fato de que seu primeiro nível excitado está acima dos níveis tripleto das matrizes ou dos ligantes utilizados comumente [84].

Devido às propriedades características dos íons lantanídeos, os materiais preparados com estes elementos apresentam diversas possibilidades de aplicações, tais como em dispositivos eletroluminescentes, integrantes de circuitos elétricos e displays, Diodos Orgânicos Eletroluminescentes (DOELs) [91], agentes de contraste de Ressonância Magnética nuclear [92], marcadores na determinação direta de analitos orgânicos e ácidos nucleicos, sondas luminescentes em imuno-diagnóstico e incorporação em matrizes sólidas para aplicações ópticas [88]. Por isso, MOFs obtidas com íons lantanídeos apresentam grande interesse para o desenvolvimento tecnológico de novos materiais com propriedades e características interessantes para diversas áreas do conhecimento.

2.4.1. Transferência de energia entre ligante-metal em compostos de coordenação com íons lantanídeos.

Weissman e colaboradores, em 1942, estudando as propriedades de derivados de dibenzoilmetano com os íons trivalentes de Al, Sc, Y, La, Gd e Lu, foram os primeiros a reportarem sobre a fotoluminescência de compostos de coordenação contendo íons lantanídeos (III) [93]. Foi observado que excitando no ultravioleta, comprimento de onda onde os ligantes absorviam, havia uma emissão em característica do íon lantanídeo (III) central. Para o processo de transferência de energia entre um ligante, chamado de sensibilizador (o qual pode ser um íon ou molécula), e um íon lantanídeo (chamado de ativador) é dado por

uma série de três etapas: na primeira, o sensibilizador é excitado por uma fonte externa, em seguida a energia absorvida pelo sensibilizador é transferida para o ativador por um processo eletrônico de conversão interna (intramolecular) e, por fim, o ativador emite a radiação característica do mesmo. Este processo de transferência de energia é ilustrado na Fig. 20, na qual se mostra um mecanismo de transferência de energia, em que o ligante é excitado do seu estado fundamental singlete (S_0) para o estado singlete excitado (S_1), que então decai de forma não radiativa para o estado tripleto (T_1). Em seguida, o elétron é transferido por conversão interna para o estado excitado do metal (N_1), o qual decai para o estado fundamental do metal emitindo radiação [84, 90, 94].

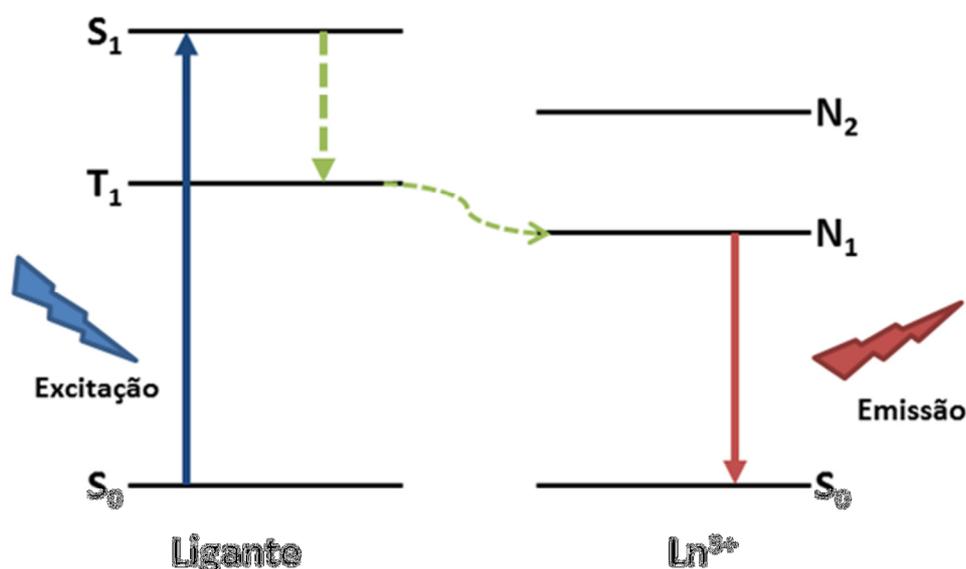


Figura 20: Mecanismo de transferência de energia do ligante (T_1) para o nível de baixa energia do íon lantanídeo [84].

Outros mecanismos também são propostos, tais como excitação do ligante para o estado singlete (S_1), em seguida conversão, sem emissão radiativa, para o estado excitado N_2 do metal, como mostrado na Fig. 21. Ou excitação do ligante para o estado singlete S_1 , em seguida conversão para o estado excitado N_2 , seguido da conversão do estado N_2 do metal para o estado T_1 do ligante, e novamente conversão do estado (T_1) do ligante para o estado (N_1) metal, e, por fim, a emissão radiativa do metal, como mostrado na Fig. 22 [84, 90, 94]. O mecanismo da Fig. 20, porém, é o que mais está de acordo com os resultados experimentais.

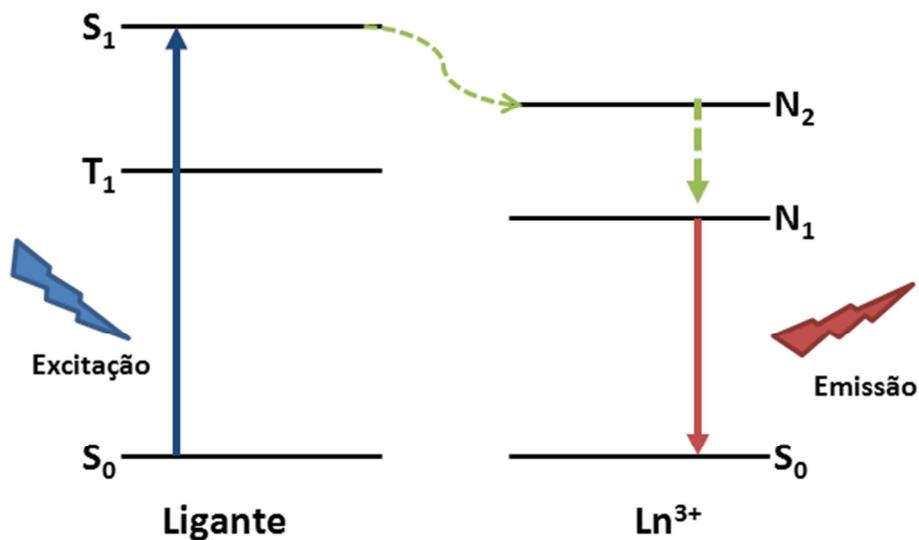


Figura 21: Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_1) do lantanídeo [84].

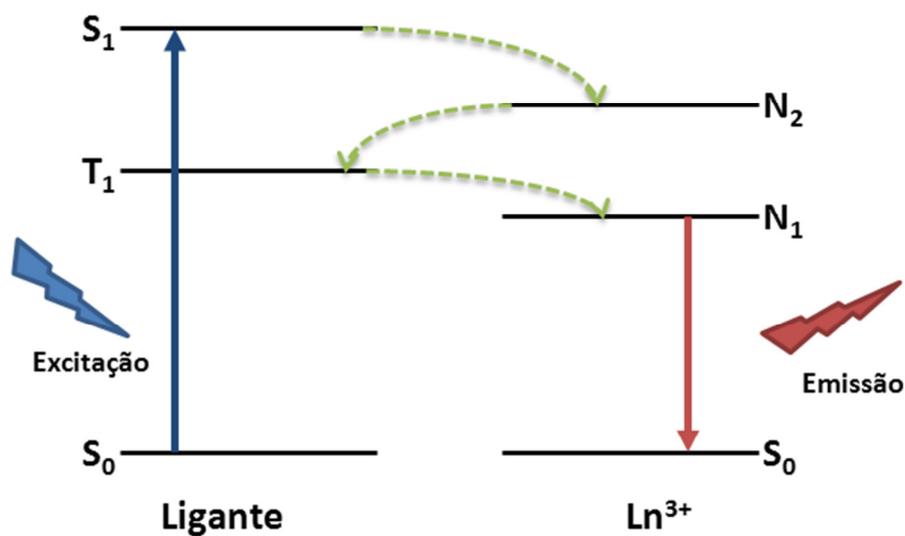


Figura 22: Mecanismo de transferência de energia do ligante (S_1) para o nível (N_2) do lantanídeo [84].

A Fig. 23 mostra os principais mecanismos fotofísicos envolvidos no processo de transferência de energia intramolecular entre o ligante e o metal em compostos de coordenação contendo íons lantanídeos. Estes processos podem ser descritos da seguinte forma [95]:

- Os ligantes absorvem energia na região do UV e são excitados para estado de energia singleto (S_1);
- O estado excitado S_1 pode sofrer decaimento não radiativo (W_{NR}) para o estado T_1 , ou transferir energia por uma taxa de W_{TE} para um estado ressonante excitado do lantanídeo (N_3).
- O estado tripleto(T_1) pode transferir de forma não radiativa energia para o estado N_2 do metal, a partir da taxa de transferência W_{TE}^* .
- O nível N_2 pode perder energia de forma não-radiativa (relaxação) para um nível de mais baixa energia excitado do íon (N_1), sendo este o responsável pela emissão de luz.

Os canais de supressão de luminescência podem se devido ao processo de retrotransferência (W_{RT}) e processo de transferência de carga (TC) para níveis que tenham mais baixa energia.

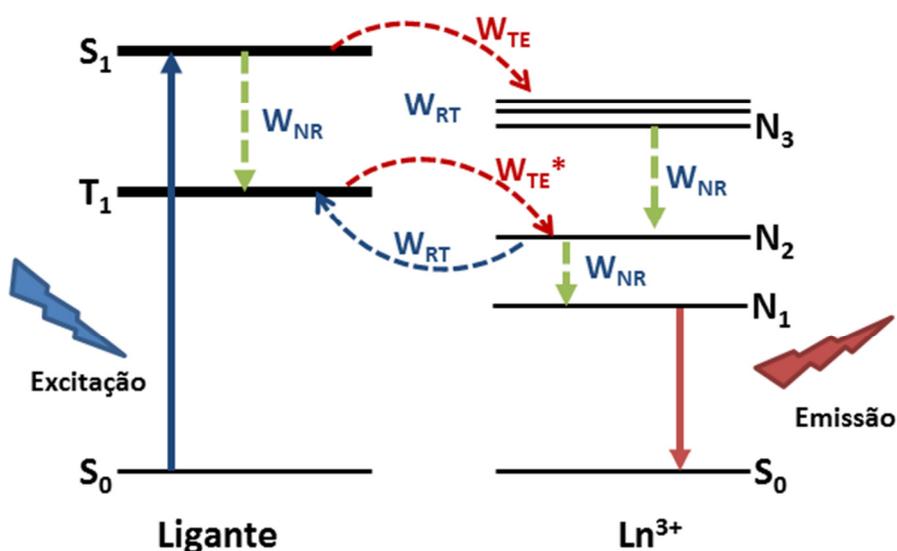


Figura 23: Esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de transferência de energia ligante metal [95].

2.4.2 Métodos de síntese de MOFs.

Para a síntese de MOFs, primeiro o ligante e o metal devem ser selecionados de acordo com a arquitetura de MOF que se deseja obter. Existem vários métodos de síntese de MOFs, dentre os quais podemos destacar os três mais utilizados: difusão líquido-gel ou líquido-líquido, síntese solvo/hidrotermal e micro-ondas (sendo esta última o mais recente deles) [96].

A técnica de difusão é limitada por necessitar de um maior tempo de síntese para a formação dos cristais. Já a síntese solvotermal ou hidrotermal requer um menor tempo, pois as propriedades do fluído (como, por exemplo, a viscosidade) são alteradas durante o processo de síntese [97]. A viscosidade da água é diminuída devido à adição de íons na água, o que favorece a mobilidade e afeta consideravelmente a solubilidade dos reagentes sólidos, fazendo assim com que os compostos sejam obtidos mais rapidamente [98].

Mais recentemente foi descoberta a síntese conduzida por micro-ondas [99], a qual apresenta a vantagem de diminuir para cerca de minutos uma reação que demoraria horas (ou até dias) no método solvo/hidrotermal [97, 98]. Porém, no método de microondas os cristais obtidos são menores que os obtidos pelos outros dois métodos alternativos, e o pequeno tamanho desses cristais dificulta a sua caracterização por difratometria. Dessa forma, até os dias atuais a metodologia de síntese de MOFs mais utilizada é ainda a síntese solvo/hidrotermais, a qual permite a obtenção de cristais com excelente qualidade [84].

2.5. Materiais Compósitos

Os compósitos são materiais que apresentam mais de uma fase. Na maioria dos casos, eles possuem uma modelagem estrutural formada por uma fase contínua (matriz), que pode ser metálica, cerâmica ou polimérica, e uma fase descontínua, em geral fibras ou partículas. As fases contínua e descontínua devem se encontrar agregadas físico-quimicamente, ser quimicamente diferentes e ser separadas por uma interface distinta [100]. Devido aos avanços tecnológicos ao longo dos anos, cada vez mais tem se aumentado a exigência por materiais

com combinações incomuns de propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos convencionais, isoladamente, de forma que as combinações e as faixas das propriedades dos materiais foram, e ainda estão sendo, ampliadas através do desenvolvimento de materiais compósitos [58].

Os compósitos podem ser naturais ou sintéticos. Como exemplo de compósitos naturais podemos citar a madeira (fibras de celulose resistentes e flexíveis envolvidas por uma matriz mais rígida de lignina), os ossos (constituídos por uma proteína forte porém mole (colágeno) impregnada por um mineral duro e frágil (apatita) [101]. Já como exemplo de compósitos sintéticos podemos citar o concreto que é composto por brita, areia e cimento, a fibra de vidro composta por fios de vidro agregados em resinas, silicones, fenóis e outros compostos solúveis em solventes orgânicos.

Um nanocompósito, por outro lado, se constitui em um tipo peculiar de material bifásico, onde pelo menos uma das fases possui uma de suas dimensões na escala nanométrica. Eles podem ser formados por fases orgânicas, inorgânicas, ou pela combinação das duas e são materiais que apresentam diferentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, eletroquímicas, catalíticas e estruturais em relação a cada constituinte individual [102]. Os nanocompósitos apresentam algumas vantagens em relação aos compósitos tradicionais. Por exemplo, devido ao baixo teor de carga (que é a razão entre a quantidade da fase descontínua em relação a fase contínua), não há perda de processabilidade e nem aumento significativo da densidade do produto final, efeitos que são comuns aos compósitos tradicionais. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga da matriz (interface), melhorando a compatibilidade entre a mesma e a fase dispersa. Além do mais, devido às dimensões tão reduzidas, o material pode ter transparência óptica [103]. Um compósito nanométrico pode apresentar propriedades iguais ou superiores aos compósitos convencionais, mesmo quando a quantidade adicionada de fase descontínua é pequena [104].

Nas últimas décadas, vem crescendo o interesse no desenvolvimento de compósitos orgânicos-inorgânicos devido ao amplo potencial de aplicação desses

materiais como, por exemplo, em sensores [105], dispositivos fotovoltaicos [106], catalisadores [107], dispositivos ópticos [108] e biomateriais.

Capítulo 3: Parte Experimental

3.1. Procedimento Experimental:

3.1.1. Síntese do Compósito de Polipirrol com ZnO

O monômero de pirrol (Sigma-Aldrich, EUA) foi destilado a vácuo e estocado em um recipiente âmbar sob refrigeração, antes de ser utilizado. Todos os outros reagentes utilizados ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Synth, Brasil), álcool polivinílico (PVA) em pó com peso molecular médio = 100.000 Da e 86 % de grau de hidrólise (VETEC, Brasil), nanopartículas de óxido de zinco com 50 nm de tamanho (MKnano, Canadá) e dodecilsulfato de sódio (SDS) (Sigma-Aldrich, EUA) eram de grau analítico e foram utilizados sem purificação prévia.

A solução coloidal de PVA/ZnO/PPi foi preparada através da polimerização química *in situ* do pirrol em meio aquoso na presença das nanopartículas de ZnO e SDS, que foi usado como surfactante aniônico. A polimerização ocorreu em um balão de fundo redondo de 50 mL, sob agitação magnética vigorosa. Foram adicionados 42.1 μmol de nanopartículas de ZnO e 2.43 mmol de SDS em 20 mL de água deionizada, ficando em seguida a mistura sob agitação por 20 min à temperatura ambiente, antes da adição de 521.7 μmol de pirrol. Finalmente, 400 μL de solução 1M de FeCl_3 (o agente oxidante) foram adicionados lentamente, tendo a solução ficado sob agitação magnética contínua por 12 h a 25 °C. Então, 10 μmol de PVA foram adicionados e completamente dissolvidos na solução, com a mistura reacional sendo mantida sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. É sabido que compósitos baseados em polipirrol (PPi) obtido com o uso de FeCl_3 como oxidante apresenta uma condutividade maior do que quando preparados utilizando outros agentes oxidantes [109]. O produto final foi obtido sob a forma de uma solução preta e com alta viscosidade aparente.

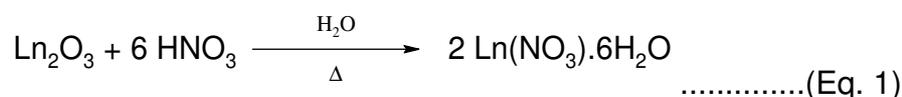
3.1.2. Síntese das Mofs

Os óxidos dos lantanídeos (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 e Tb_4O_7) 99,9%, obtidos da Aldrich (EUA), foram calcinados a 900 °C por 6 horas. O ácido 2,6-dipicolínico, também da Aldrich (EUA) foi utilizado sem procedimentos prévios de purificação. O ácido nítrico concentrado foi obtido da Merck (EUA). Todas as MOFs utilizadas neste trabalho foram sintetizadas por Naiana Santos da Cruz Santana integrante

do grupo de terras raras (BSTR) do departamento de química fundamental da universidade federal de Pernambuco (UFPE).

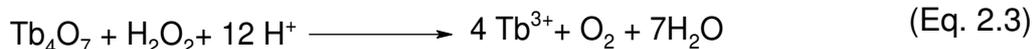
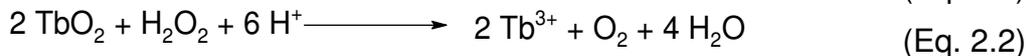
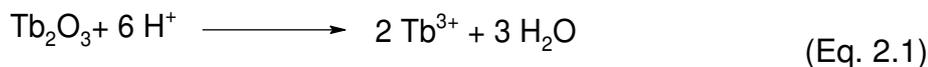
3.1.2.1. Preparação dos Nitratos de Lantanídeos

O nitrato de Eu^{3+} foi obtido pela reação do óxido de európio (III), previamente calcinado a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas, com ácido nítrico concentrado e 15 mL de água deionizada conforme a reação de precipitação mostrada na equação química abaixo



O fim da reação foi determinado com a estabilização do pH em 5, após sucessivas evaporações do solvente. Finalmente, o sólido formado foi transferido para um recipiente lacrado e colocado em um dessecador.

O nitrato de térbio foi obtido de maneira similar ao nitrato de európio; porém, como o óxido de térbio consiste de uma mistura de óxido de Térbio (III) e óxido de Térbio (IV), se fez necessária, portanto, a prévia a redução do Tb^{4+} para Tb^{3+} . Isso foi conseguido segundo a reação mostrada na Eq. 2.1, com a adição de alíquotas de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio à mistura dos óxidos, até que a solução resultante se tornasse límpida. Em seguida, o material foi filtrado e acondicionado em um dessecador [88].



3.1.2.2. Síntese das MOFs

As MOFs foram sintetizadas utilizando uma modificação da metodologia proposta por Rodrigues, M. O. e colaboradores [89]. Uma mistura de 0,7 mmol de ácido piridino 2,6 – dicarboxílico (H_2dpa), 0,35 mmol de nitrato de Ln ($\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$

ou Tb^{3+}) e 5 mL de água deionizada foi colocada em um reator de 10 mL do tipo *IntelliVent*. A mistura reacional foi colocada no microondas CEM Focused Microwave™ Synthesis System Discover S-Class a uma temperatura de 160 °C por 10 minutos. O material final foi lavado com água, e em seguida com acetona, e foi seco. A reação apresentou um rendimento de aproximadamente 90 %. A estrutura química do H_2dpa pode ser observada na Fig. 24.

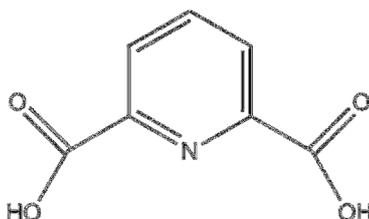


Figura 24: Estrutura química do ácido piridino 2,6 – dicarboxílico (H_2dpa).

3.1.3. Síntese do Compósito de PVA com MOF

Para a síntese dos compósitos de PVA/MOF foram utilizados dois tipos diferentes de materiais com o PVA: 1) MOFs de Európio e 2) de Térbio, os quais apresentaram uma concentração de 5 %, em peso, de MOF em relação ao PVA. Primeiramente, uma solução de 10 % de PVA em água deionizada foi preparada e colocada sob agitação magnética por 24 horas para a dissolução do PVA. As MOFs de Európio e Térbio foram maceradas até se obter um pó fino. Os compósitos foram chamados de compósito-E (MOFs de Európio), e compósito-T (MOFs de Térbio). A composição de cada compósito pode ser observada na Tabela 4. Estes compósitos foram obtidos pela pesagem das MOFs em um béquer de 20 mL, seguida da adição da solução de 10 % de PVA. A solução obtida foi posteriormente colocada sob a ação de ultrassom por 30 minutos e, por fim, submetida à agitação magnética por 2 horas. Os recipientes com as soluções foram posteriormente fechados e armazenados em geladeira. Todo o processo foi conduzido à temperatura ambiente.

Tabela 4: Quantidades em porcentagem em massa de MOFs, em relação ao PVA, utilizadas para o preparo dos respectivos compósitos.

	Quantidade de MOF de Európio em relação ao PVA (% em massa).	Quantidade de Térbio em relação ao PVA (% em massa).
Compósito - E	5	0
Compósito - T	0	5

3.1.4. Preparo do Compósito PVA com N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)methanesulfonamide

O compósito de PVA com N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)methanesulfonamide, conhecido comercialmente como Nimesulida) foi obtido com uma concentração de 3 % de Nimesulida em relação ao PVA. Inicialmente, foram pesados 39,2 μmol de Nimesulida, em seguida foram adicionados 4 mL de solução 10 % de PVA em água. A solução ficou então sob agitação magnética por aproximadamente 24 horas, à temperatura ambiente, sendo por fim esta lacrada e armazenada em geladeira.

3.1.5. Procedimento de Limpeza das Lâminas de Vidro

Foram limpas lâminas de microscópio seguindo, de cima para baixo, a sequência de lavagem com os solventes da Tabela 5, com os respectivos tempos em ultrassom. Essas laminas foram utilizadas para coletar as nanofibras depositadas no suporte após a sua preparação.

Tabela 5: Tabela de solventes e tempos utilizados para a lavagem das lâminas de microscópio utilizadas para a coleta das nanofibras.

Solvente	Tempo em ultrassom (min)
Clorofórmio	3
Água deionizada	3
Acetona	3
Água deionizada	3
Metanol	3
Água deionizada	3

Após a lavagem, as lâminas foram secas com jato de nitrogênio.

3.1.6. Preparo das Nanofibras de Polipirrol com ZnO

O aparato de eletrofição para a síntese das nanofibras é mostrado no esquema da Fig. 25.

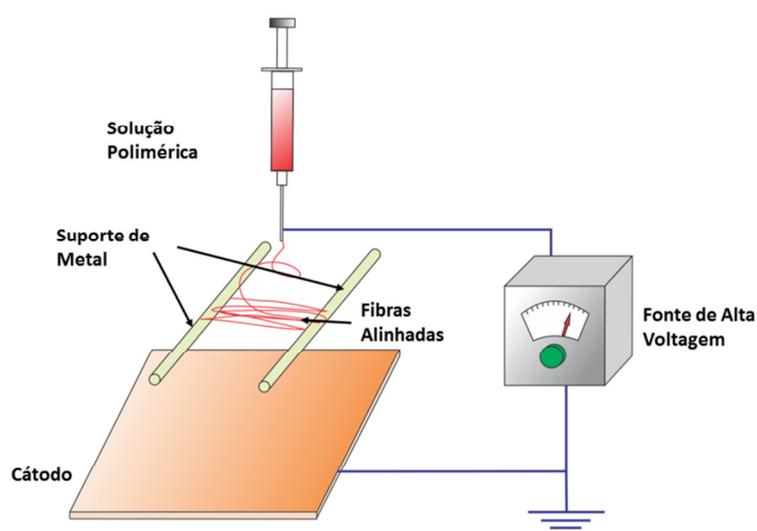


Figura 25: Esquema da montagem experimental de electrospinning utilizado.

A separação entre os eletrodos do electrospinning foi fixada em aproximadamente 7 cm, a distância entre a ponta e o suporte coletor foi de 3,5 cm, enquanto que a distância entre os suportes foi fixada em 2,5 cm. Para preparar o compósito de PVA/ZnO/PPi sob a forma de nanofibras, a solução de PVA/ZnO/PPi foi preparada e colocada em uma seringa contendo uma agulha hipodérmica conectada a uma fonte de alta voltagem (15 kV); as nanofibras obtidas foram coletadas em uma lâmina de vidro limpa como descrito na seção 3.1.5.

3.1.7. Preparo das Nanofibras de PVA com MOF

As nanofibras de PVA com MOF foram obtidas da maneira descrita no item 4.1.6, porém utilizando as soluções dos compósitos descritos na Tabela 4. Logo, foram obtidos dois tipos diferentes de nanofibras, de acordo com as respectivas soluções de compósitos de MOF com PVA.

3.1.8. Preparo das Nanofibras de PVA com N-(4-nitro-2-phenoxyphenyl)methanesulfonamide

As nanofibras de PVA com MOF foram obtidas da maneira descrita no item 4.1.6, porém utilizando a solução polimérica do compósito de PVA com Nimesulida.

3.2.9. Preparo das Nanofibras de PVA.

A partir da solução de PVA a 10 %, em água, também foram preparados nanofibras, como descrito na seção 4.1.6. Essas nanofibras foram preparadas para serem comparadas com as nanofibras obtidas pelos compósitos contendo esse polímero. Elas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do UV – Vis, e espectroscopia na região do infravermelho e TGA.

3.2. Caracterização

As imagens de microscopia eletrônica das nanofibras foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM-5690, com a utilização de lâminas de vidro como substrato. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, de aproximadamente 15 nm, no metalizador SDS050 (Bal-Tec – Japão). As imagens de microscopia de fluorescência foram obtidas utilizando um microscópio de fluorescência invertido modelo DMI 4000B (Leica, Alemanha) equipado com os filtros UV A4 com excitação 360/40 e emissão 470/40, verde L5 com excitação 480/40 nm e emissão 527/30 e com o filtro TX2 vermelho com excitação 560/40 e emissão 645/75. O software de aquisição de imagem utilizado foi o Leica Microsystems LAS AF. Para a obtenção das imagens de fluorescência das nanofibras de PVA com MOFs foi utilizado como fonte de excitação uma lâmpada UV com comprimento de onda de 253 nm. A lâmpada foi usada para iluminar a amostra durante a medida, como mostrado na Fig. 26. Esta fonte foi utilizada, pois, o microscópio não apresentava o comprimento de excitação na região desejada de excitação da amostra. Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro modelo IFS 66 (Brucker, Alemanha). As medidas de fluorescência para as nanofibras de ZnO/PPi foram realizadas no espectrofluorímetro modelo PC1 da marca ISS, no qual se utilizou uma lâmpada de Xenon como fonte de excitação, sob uma corrente de 15 A.

As demais medidas de fluorescência foram realizadas no espectrofluorímetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon, equipado com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P, um fosforímetro SPEX 1934 D e uma lâmpada de Xenon com uma potência de 150 W. Para a caracterização óptica de absorção na região do UV-Vis, as amostras foram dissolvidas em água deionizada e colocadas em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, onde o espectro de absorção foi realizado na faixa de 300 nm – 800 nm no espectrofotômetro Lambda 650 da Perkim Elmer (EUA). As medidas elétricas foram efetuadas apenas para as nanofibras de Polipirrol com ZnO dispostas sobre um substrato de vidro; para isso, foram posicionados contatos de prata pela utilização de cola de prata (SPI Flash-Dry™, EUA) a uma distância de aproximadamente 2 mm. Os

dados obtidos foram então coletados em um analisador de parâmetro de semicondutores modelo HP 4155A (Hewlett-Packard, EUA). Este equipamento pode ser programado para fazer medidas de corrente-tensão com incremento de 10 mV, e com tensão variando de alguns mV até uma tensão máxima de 100 V. A corrente mínima detectada por este instrumento é de 1 pA e a máxima é de 100 mA. As medidas foram realizadas varrendo a corrente pela voltagem de -4 a +4 V com passos de 0,01 V.

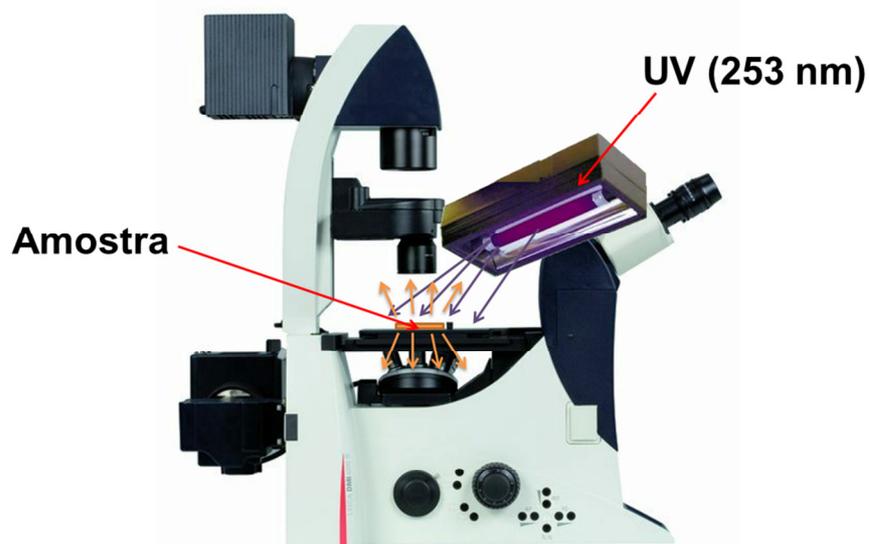


Figura 26: Esquema, no qual se utilizou uma lâmpada UV com comprimento de onda de emissão de 253 nm. O microscópio de fluorescência utilizado foi o DMI 4000B (Leica, Alemanha).

As análises de TG/DTG foram realizadas em uma faixa de temperatura entre 298 K e 1473 K, utilizando uma termobalança modelo TGA 50 (Shimadzu, Japão) sob atmosfera dinâmica de nitrogênio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), razão de aquecimento de $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando cadinho de platina contendo massa de amostra em torno de 3,0 mg. A calibração do instrumento foi verificada antes dos ensaios empregando-se um padrão de oxalato de cálcio monohidratado, conforme norma ASTM (The American Society for Testing and Materials, 1993).

Nas próximas Seções serão apresentadas e discutidas as técnicas de caracterizações utilizadas para caracterizar as nanofibras obtidas no presente trabalho. As técnicas utilizadas foram a espectroscopia na região do ultravioleta e visível, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de fluorescência do estado estacionário, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de fluorescência e análise termogravimétrica (TGA).

3.2.1. Espectroscopia no UV-Vis

Quando uma radiação eletromagnética passa através de um material, três fenômenos ocorrem: a radiação pode ser absorvida, refletida e uma outra fração atravessa o material sem ser absorvida [110]. A espectroscopia na região do ultravioleta e visível mede, em um equipamento chamado espectrofotômetro, a radiação que atravessa a amostra, ou seja, a radiação transmitida. Materiais cromóforos são conhecidos por absorverem radiação em determinados comprimentos de ondas que dependem da estrutura do material, principalmente da presença de ligações conjugadas. A radiação absorvida pode ser monitorada em um espectrofotômetro, que através da intensidade do sinal transmitido fornece a absorção da amostra em função do comprimento de onda [111]. O esquema simples de um espectrofotômetro é mostrado na Fig. 27.

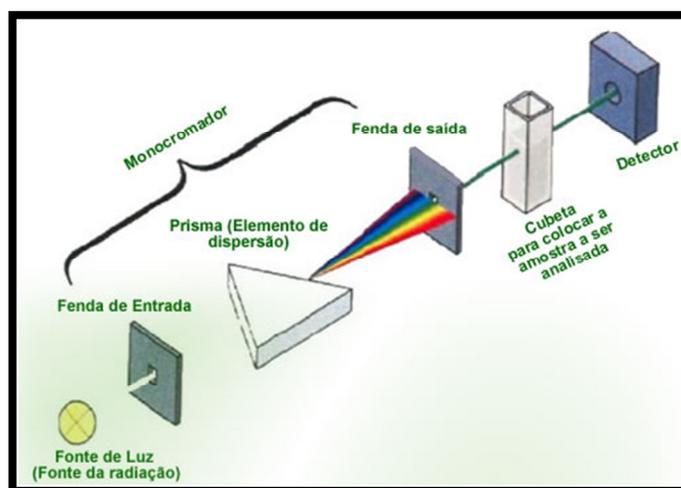


Figura 27: Esquema básico de um espectrofotômetro (equipamento utilizado na espectroscopia UV-Vis) [112].

De acordo com a Fig. 27, tem-se uma fonte de radiação, que idealmente apresenta um espectro contínuo na região do ultravioleta e do visível. A luz emitida pela fonte é dispersa em um prisma ou em uma grade de dispersão, e passa por uma fenda, a qual irá “selecionar” o comprimento de onda “único” que irá atravessar a amostra. A seguir a luz monocromática atravessa a amostra e os fótons chegam ao detector, o qual irá transformar o sinal luminoso em um pulso elétrico que é então convertido para um computador para que os dados possam ser analisados [111].

É sabido que a intensidade do sinal de absorção ou de transmissão dado em um espectrofotômetro é proporcional à concentração da amostra. Devido a isto, esta técnica se torna uma ferramenta muito eficaz na determinação de concentrações de substâncias, quando se utiliza de técnicas analíticas como a Lei de Lambert Beer (a qual é dada pela Eq. 2, em que A é a absorvância da amostra, α é o coeficiente de absorvidade molar (que é uma propriedade intrínseca da substância), l é o caminho óptico que a luz atravessa (em outras palavras, a largura da cubeta) e c é a concentração) [111].

$$A = \alpha lc \qquad \text{Eq. 2}$$

3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho

Assim como a espectroscopia de UV-Vis discutida anteriormente, a espectroscopia de infravermelho mede a absorção de uma amostra quando exposta à radiação, agora porém, na região infravermelha do espectro eletromagnético [111]. A Fig. 28 mostra o espectro eletromagnético, destacando a região de cada comprimento de onda. Como mostrado nessa figura, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier detecta os comprimentos de onda do infravermelho, a espectroscopia de UV-Vis os comprimentos de onda do ultravioleta e visível, o RMN opera em frequências de rádio, e assim por diante [111].

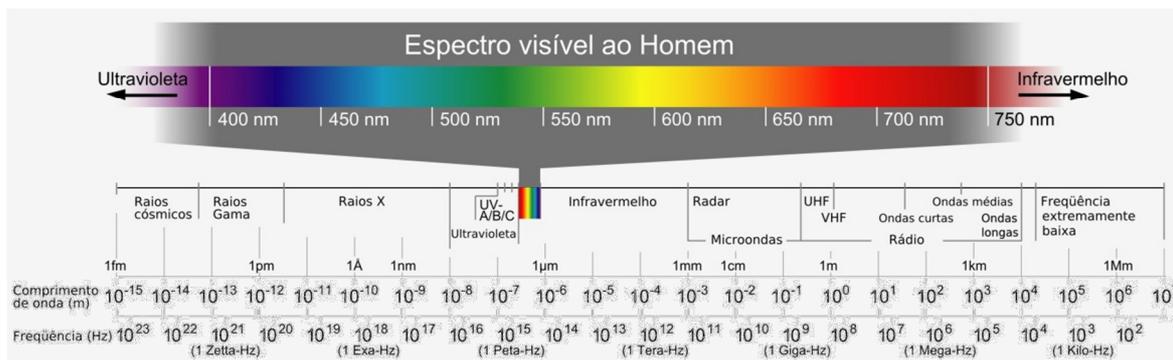


Figura 28: Espectro eletromagnético com as regiões classificadas de acordo com o tipo de radiação[113].

Como a frequência de vibração das ligações químicas coincide com a faixa de frequências do infravermelho, quando excitadas por esse tipo de radiação as moléculas absorvem de maneira seletiva. Em outras palavras, quando se incide um feixe de radiação infravermelho em uma amostra, se esta absorver neste comprimento de onda, a ligação química é excitada e passa a vibrar mais intensamente e por consequência absorve a radiação incidida. Logo, a técnica de espectroscopia no infravermelho serve em geral para determinar a presença de grupos funcionais que apresentem frequências típicas de absorção no infravermelho. Além disso, muitas vezes a espectroscopia no IV pode nos fornecer informações acerca de interações intermoleculares, devido ao deslocamento de determinada absorção no espectro [111].

3.2.3 Espectroscopia de Fluorescência

A fotoluminescência é um processo no qual um determinado material é excitado absorvendo uma determinada radiação e decai emitindo outra radiação de comprimento de onda maior do que o da radiação absorvida. Existem basicamente dois processos de emissão espontânea da radiação, a fluorescência e a fosforescência. A diferença básica entre os dois consiste em que no primeiro a emissão radiativa ocorre em tempo mais curto do que no segundo, como mostrado na Fig. 29. Na fluorescência o tempo de decaimento é de poucos nanossegundos e na fosforescência este tempo é na ordem de frações de segundos, segundos, ou, até mesmo em alguns casos, horas [114].

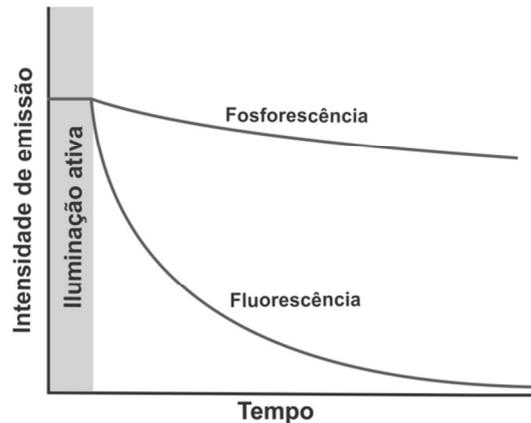


Figura 29: A diferença empírica entre a fluorescência e a fosforescência é explicada pela diferença no tempo de decaimento radiativo[114].

A Fig. 30 (a) mostra a sequência de etapas envolvidas na fluorescência. A absorção inicial leva a molécula para um estado eletrônico excitado. A molécula excitada, que está sujeita a colisões com as moléculas vizinhas, e vai cedendo energia de forma não radiativa, em etapas, ao longo da sequência de níveis vibracionais, até atingir o nível vibracional mais baixo do estado excitado. É possível que as moléculas circundantes não possam receber a grande diferença de energia que levaria a molécula diretamente até o estado eletrônico fundamental. Por isso, a molécula excitada pode ter vida suficiente longa para sofrer emissão espontânea e emitir o excesso de energia remanescente na forma de radiação. A transição eletrônica para baixo é vertical de acordo com o princípio de Franck-Condon que considera o núcleo atômico muito mais pesado do que os elétrons, por consequência, as transições eletrônicas ocorrem com muito maior rapidez do que os núcleos possam responder, isto é, a estrutura nuclear ou a separação entre os núcleos permanece imutável [114].

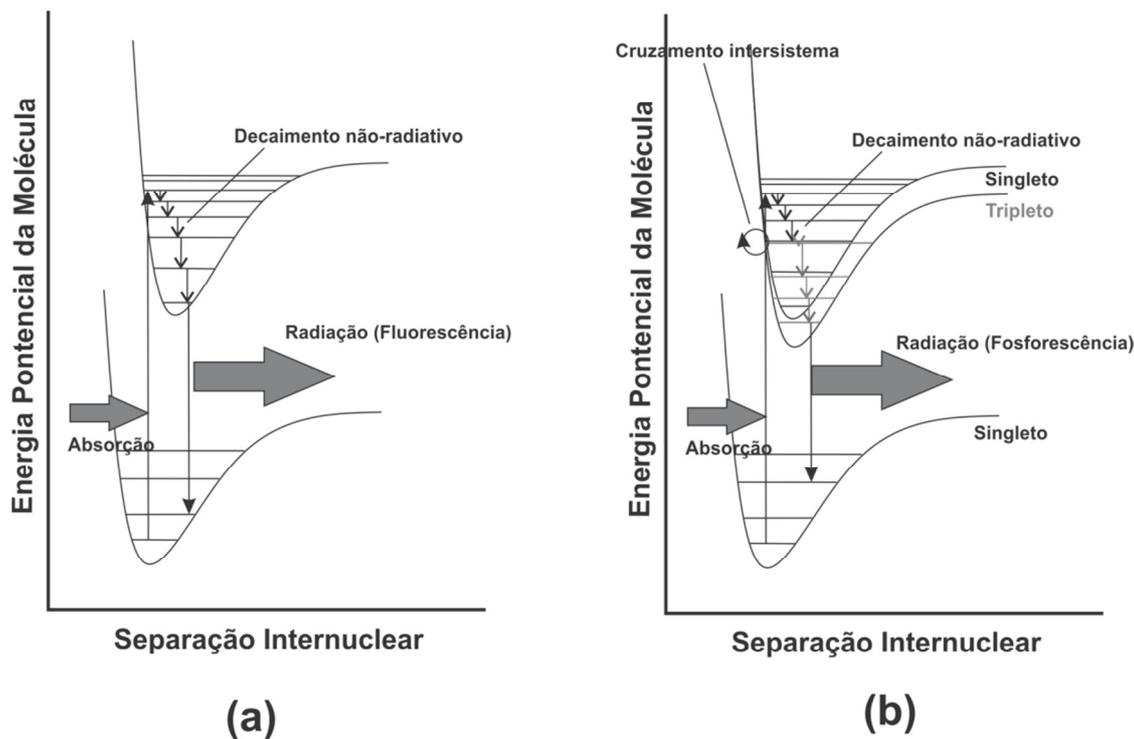


Figura 30: Esquemas mostrando os mecanismos de (a) fluorescência e (b) fosforescência [114].

A diferença básica entre os processos de fluorescência e de fosforescência é a presença nesse último fenômeno de um estado tripleto, com energia e geometria muito parecida ao do estado singlete excitado, como mostrado na Fig. 30 (b). Como a molécula possui um estado tripleto com geometria comum no ponto em que as respectivas curvas de energia potencial se cruzam, pode haver uma possibilidade de desemparelhamento de dois elétrons ($\uparrow\downarrow$ e converter em $\uparrow\uparrow$) e com isso ocorrer um cruzamento intersistema, que é uma transição não-radiativa entre estados de diferente multiplicidade, o que levará a molécula a um estado tripleto.

Se uma molécula passa para o estado tripleto, ela continua a dissipar energia para o ambiente, agora, porém, descendo a sequência de estados vibracionais do tripleto. Acontece que, pela regra de Hund, a energia do estado tripleto é mais baixa do que a do estado singlete e a molécula fica assim confinada ao estado vibracional de mais baixa energia do tripleto. As moléculas

circundantes não podem absorver a grande quantidade de energia da molécula excitada e a molécula não pode irradiar sua energia, pois o retorno ao estado fundamental fica proibido pela regra de conservação do spin, ou seja, a regra de seleção que não permite transições de níveis de diferentes multiplicidades. A transição radiativa, no entanto, não é completamente proibida, pois o acoplamento spin-órbita, responsável pelo cruzamento intersistema, também rompe a regra de seleção. Como consequência as moléculas podem emitir fracamente, e esta emissão pode continuar muito depois do estado excitado inicial ter se formado [114].

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia é uma ferramenta poderosa na caracterização de diversos materiais, pois com este tipo de técnica é possível se visualizar a amostra em escalas jamais possíveis de serem enxergadas pelo olho humano dessassistido. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica capaz de promover um aumento de cerca de até 300.000 vezes[58]. Este aumento se faz possível devido à montagem experimental do microscópio, o qual dá origem da formação da imagem através do espalhamento de elétrons quando os elétrons acelerados, pela fonte (que, normalmente, é um filamento de tungstênio, ou fonte de Hexaboreto de Lantâneo (LaB_6) ou Field Emission Gun (FEG)), e colidem com a amostra. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger e absorvidos, assim como de raios-X característicos e de catodoluminescência. A imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura representa em tons de cinza o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado. As imagens obtidas pelo MEV com detecção de elétrons secundários dão uma noção topográfica ou tridimensional da amostra [72]. O esquema básico de um MEV é mostrado na Fig. 31, em que se tem uma coluna que converge o feixe de elétrons acelerados até atingirem seção da amostra que se deseja observar.

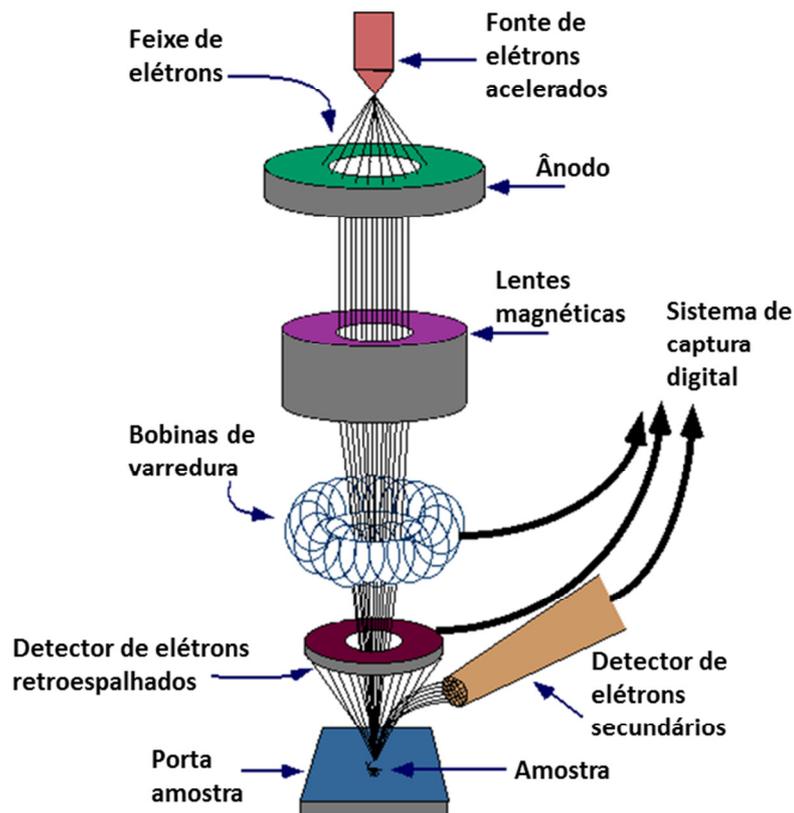


Figura 31: Esquema de uma coluna de um microscópio eletrônico de varredura [72].

3.2.5. Microscopia de Fluorescência

A microscopia de fluorescência, que consiste na observação da fluorescência dos materiais, através da imagem gerada pelo material emissor, é uma poderosa ferramenta para o estudo, por exemplo, de tecidos animais, através de sua marcação com materiais fluorescentes. A microscopia de fluorescência permite medir a emissão radiativa dos materiais através de um sistema de ampliação (microscópio) e de captura da imagem fluorescente. Existem várias montagens alternativas para se conseguir a obtenção da imagem de fluorescência, como o microscópio de fluorescência comum, o microscópio de fluorescência invertido e o microscópio confocal (este último é capaz de formar imagens em três dimensões devido à possibilidade de se focar a amostra em

diferentes planos. A montagem experimental de um microscópio de fluorescência invertido pode ser vista na Fig. 32, onde se tem a fonte de excitação, um conjunto dos filtros que permitirão determinar qual o comprimento de onda em que a amostra deverá ser excitada, as lentes de aumento e uma câmera para a captura da imagem a ser processada em um computador.

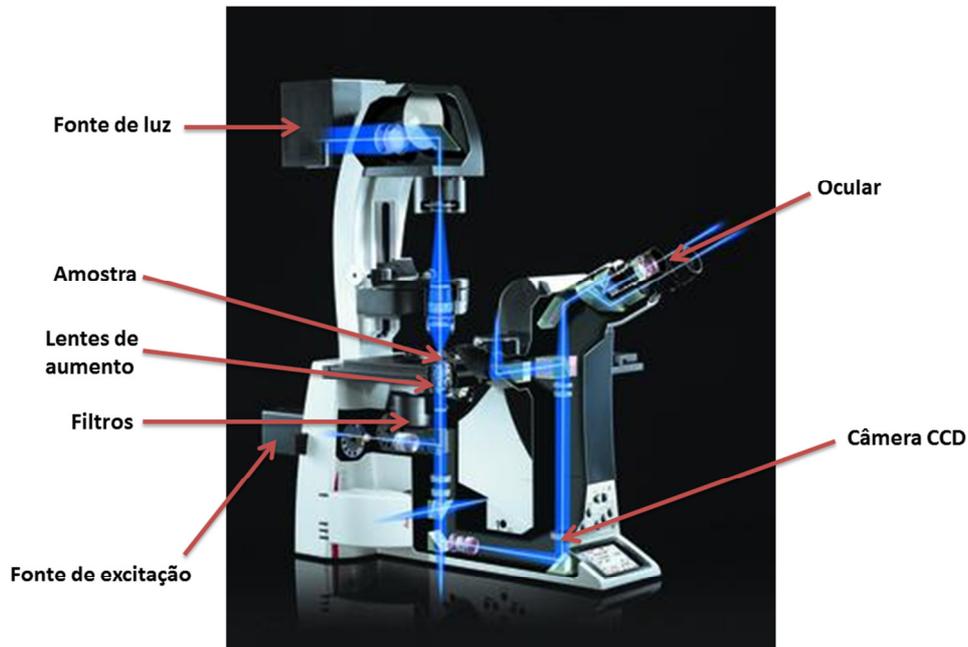


Figura 32: Esquema de um microscópio de fluorescência invertido.

3.2.6. Medidas de Corrente vs Voltagem

A resistência elétrica é a capacidade de um corpo qualquer se opor à passagem de uma corrente elétrica, mesmo quando é aplicado uma diferença de potencial. A resistência é um parâmetro que pode ser calculado facilmente através da Eq. 3, na qual R é a resistência, V é voltagem e i é a corrente [115].

$$R = \frac{V}{i} \quad (\text{Eq. 3})$$

O que a medida de resistência nos fornece é a quantidade de corrente que atravessa um determinado material, quando é aplicada um potencial definido. A resistência instantânea pode ser obtida a partir da equação diferencial abaixo (Eq. 4). Logo, observa-se que a resistência é dada pela inclinação da curva corrente versus voltagem, ou curva $I - V$ [115].

$$R = \frac{dV}{di} \quad (\text{Eq. 4})$$

A resistência elétrica é um parâmetro que depende da conformação, ou seja, da geometria do material, e assim não é um parâmetro intrínseco que dependa apenas das propriedades do material utilizado.

A medida de corrente e voltagem pode fornecer uma informação muito importante para se determinar as propriedades dos materiais, como, por exemplo, o comportamento elétrico do material (se ele é um resistor, um diodo, um varistor, um transistor, etc). Além disso, caso a geometria do material seja conhecida, a partir da curva $I-V$ esse torna possível determinar a condutividade, uma propriedade elétrica intrínseca do material [72].

As medidas elétricas são uma ferramenta poderosa para se verificar se um material tem potencial aplicação em dispositivos eletrônicos, tais como sensor, célula solar, chips, etc.

3.2.7. Análise Termogravimétrica – TGA

A termogravimetria é uma técnica na qual a mudança da perda percentual da massa de uma substância é monitorada em função da variação controlada da temperatura [116].

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é basicamente constituído por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás. A Fig. 33 apresenta um desenho detalhado deste instrumento.

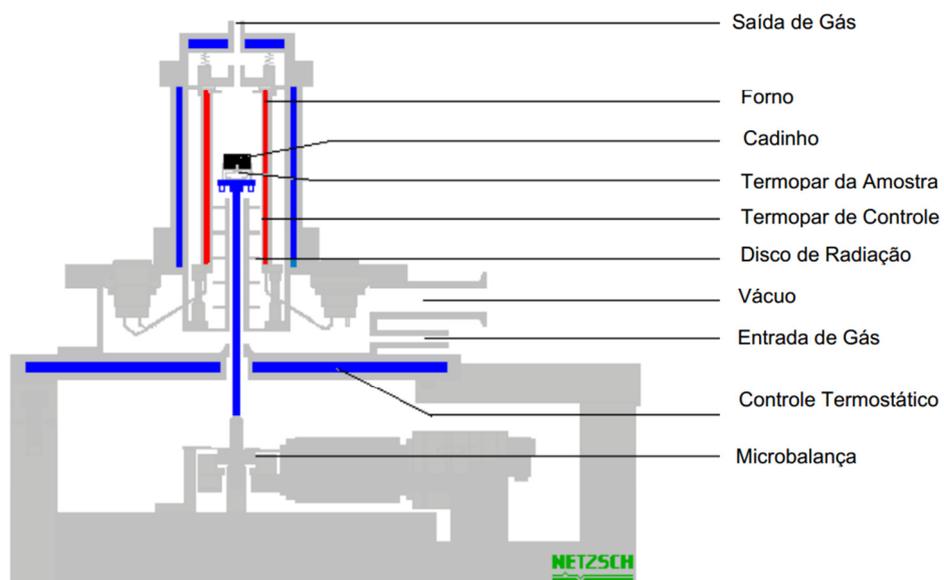


Figura 33: Esquema detalhado de um equipamento de termogravimetria [116].

Dentre as inúmeras aplicações possíveis para a termogravimetria podem ser destacadas a degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, a decomposição térmica (ou pirólise) de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, as curvas de adsorção e desadsorção, a calcinação e a torrefação de minerais, a identificação de polímeros novos, conhecidos e intermediários, o desenvolvimento de processos gravimétricos analíticos (peso constante), etc [116].

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1. Nanofios de Polipirrol com ZnO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da preparação das nanofibras de polipirrol com ZnO, por electrospinning.

Primeiramente preparamos nanofibras compostas apenas de álcool polivinílico (PVA), a serem utilizadas como padrão comparativo com as diferentes nanofibras de compósito. Para isso, utilizamos uma solução 10 % (m/m) de PVA em água, e tais nanofibras foram caracterizadas por MEV, FTIR, absorção UV-Vis e TGA.

4.1.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV das nanofibras de PVA, com diferentes aumentos, podem ser observadas na Fig. 34.

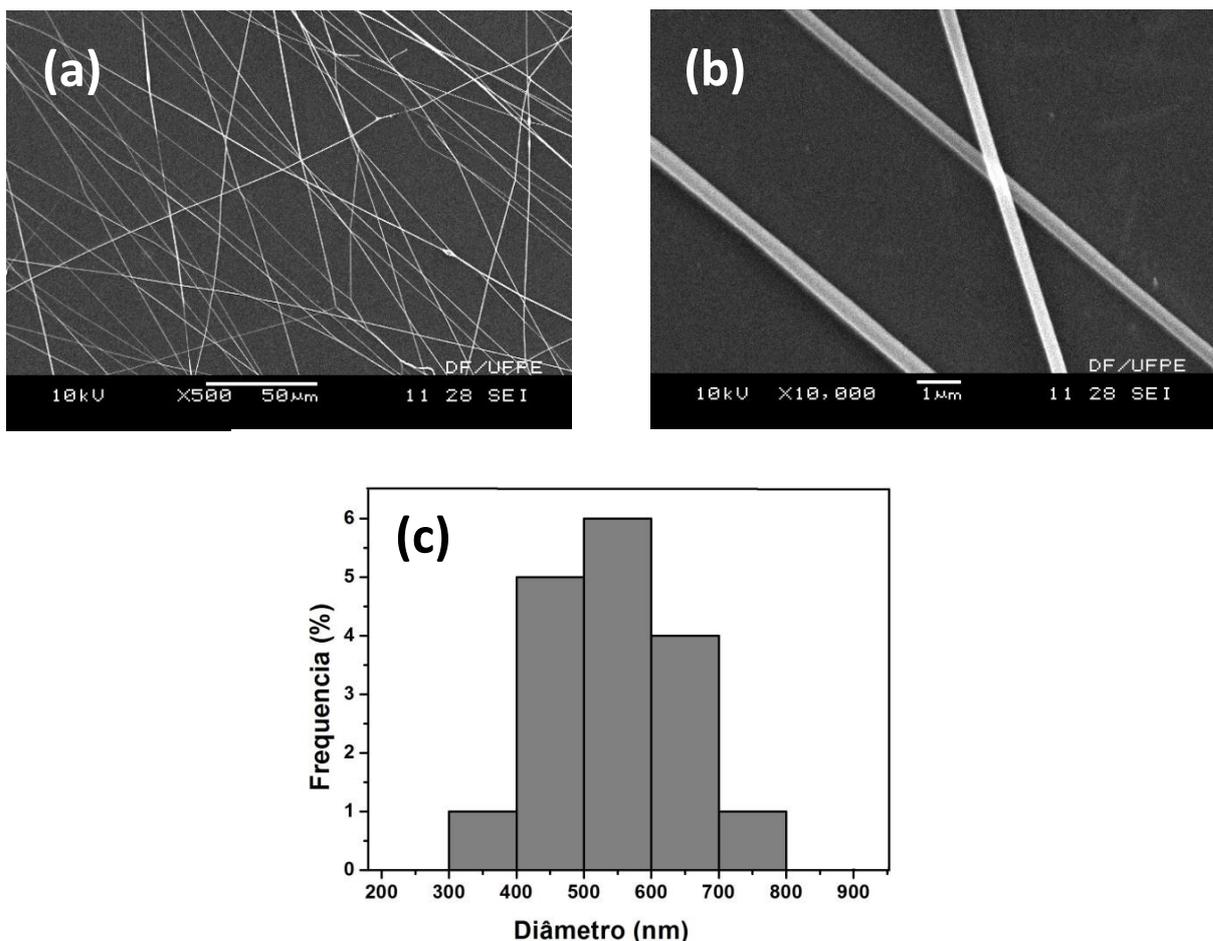


Figura 34: (a) e (b), imagens obtidas por MEV de nanofibras de PVA e (c) histograma da distribuição dos diâmetros das nanofibras.

As imagens (a) e (b) da figura mostram que as nanofibras foram obtidas com diâmetros aproximadamente homogêneos, e com um certo grau de alinhamento natural entre elas, o que deve ter ocorrido devido à forma de coleta no suporte, como mostrado na Fig. 25. Por sua vez, a imagem (b) na Fig. 34 mostra que, nesta escala de aumento, as fibras apresentam superfícies lisas e diâmetros bem definidos em torno de 543 ± 89 nm (calculado a partir do software de tratamento de imagem ImageJ Launcher versão 1.45), a imagem (c) mostra a distribuição dos diâmetros das nanofibras. Através da análise da morfologia das nanofibras observa-se que estas são de forma aproximadamente cilíndricas como mostrado na imagem (b).

As imagens obtidas por MEV das nanofibras de PVA/ZnO/PPi, obtidas a partir da coleta das nanofibras em lâmina de vidro, são mostradas na Fig. 35.

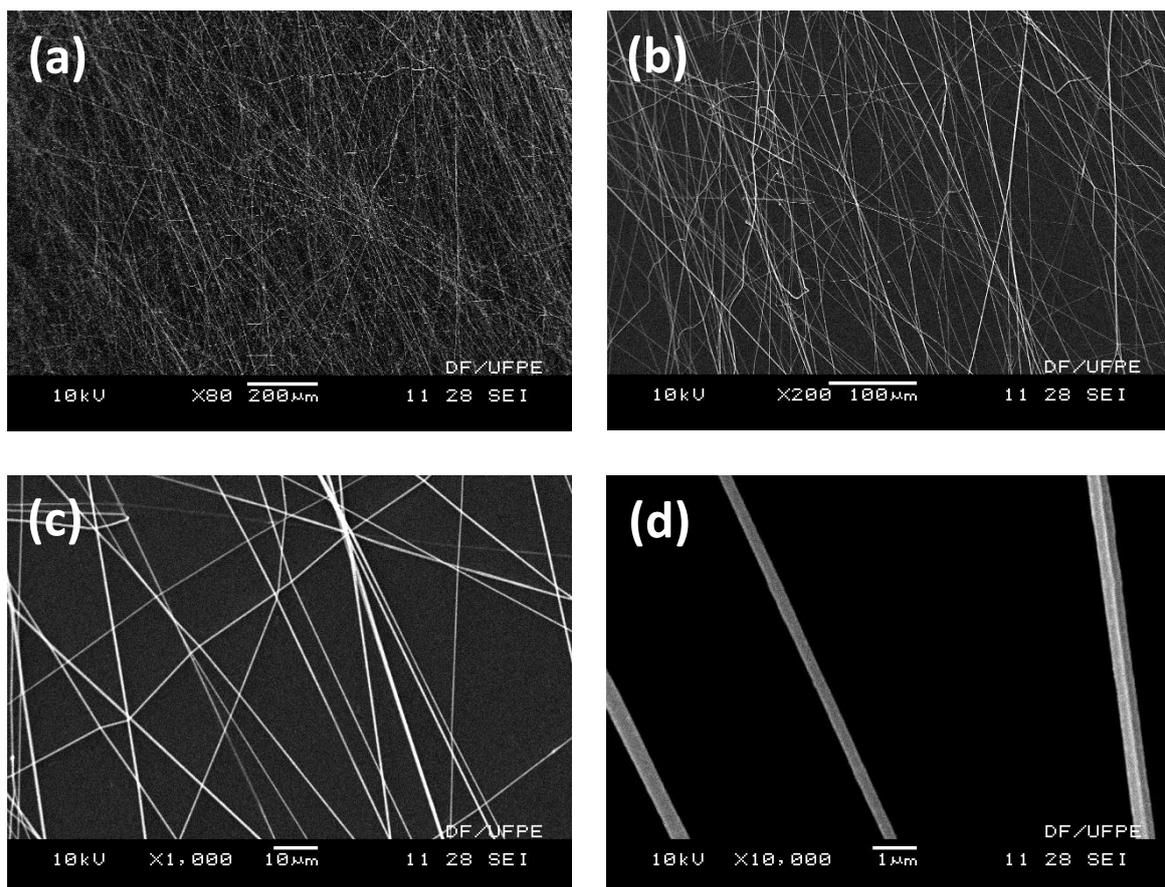


Figura 35: Imagens obtidas por MEV das nanofibras de PVA/ZnO/PPi.

Assim como nas nanofibras de PVA, pode ser observado na Fig. 35 que as nanofibras de PVA/ZnO/PPi apresentam um certo alinhamento, além de terem a superfície lisa, ao menos na escala de aumento utilizada. O diâmetro médio das nanofibras de PVA/ZnO/PPi calculado a partir do software de tratamento de imagem ImageJ Launcher versão 1.45 foi de (324 ± 75) nm.

Diversos trabalhos na literatura reportam a produção de nanofibras de PVA por electrospinning [6, 10, 15], e essa foi a razão para a escolha do PVA como polímero a servir de matriz das nanofibras do compósito a ser preparado (PVA/ZnO/PPi). Com a introdução do PVA, seria esperado uma melhora na processabilidade de fibras do compósito, uma vez é que sabido que uma das grandes dificuldades na aplicação de polímeros condutores para fins práticos é o seu processamento.

4.1.2. Caracterização por Espectroscopia na Região do UV-Vis

Investigamos o comportamento da absorção das nanopartículas de ZnO, do PVA e de Polipirrol, cujos resultados podem ser observados nos espectros da Fig. 36.

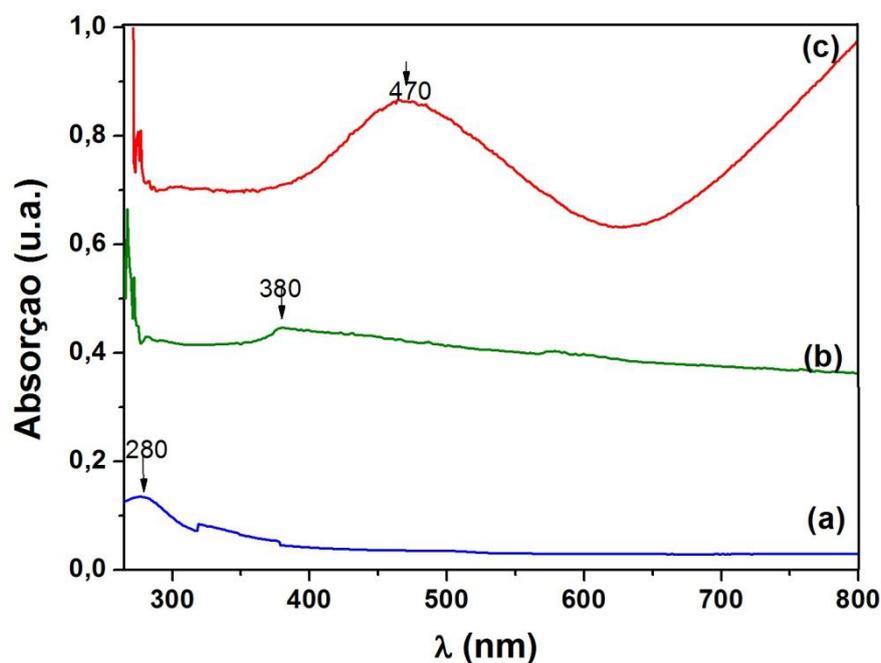


Figura 36: Espectros de absorção de (a) solução aquosa de álcool polivinílico, (b) suspensão aquosa de nanopartículas de ZnO e (c) suspensão aquosa de polipirrol.

Pode ser observado no espectro do PVA mostrado na Fig. 36 que não ocorre nenhuma absorção na região do visível (entre 400 nm a 700 nm), mas sim uma banda em 280 nm [17]. De fato, a solução de PVA é transparente. As propriedades físicas do PVA são dependentes do grau de hidrólise, que é consequência do método adotado para a preparação do polímero. A estrutura química do PVA completamente hidrolisado e PVA parcialmente hidrolisado, ambos preparados através da hidrólise do acetato de polivinila, pode ser observada na Fig. 37 [17].

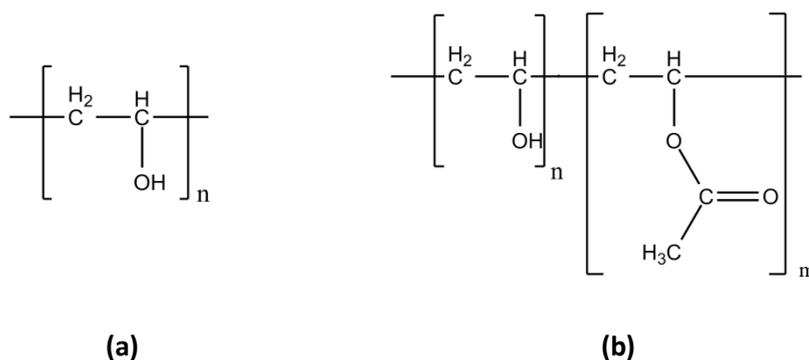


Figura 37: Estrutura química do álcool polivinílico (a) parcialmente hidrolisado e (b) completamente hidrolisado.

Como o PVA utilizado tinha grau de hidrólise de 86 %, era esperado que este apresentasse transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (devido às instaurações do grupo éster do PVA parcialmente hidrolisado) que aparecem nesta região do espectro em 280 nm [18].

O espectro das nanopartículas de ZnO em água, mostrado na Fig. 36 (b), revela uma banda de absorção em 380 nm, uma região típica de absorção do ZnO [19]. Esta absorção foi identificada por Hosono e colaboradores, que observaram uma banda centrada em torno de 380 nm para nanopartículas de ZnO em meio etanólico [19, 20].

Ainda na Fig. 36, se observa no espectro (c), que é do polipirrol, a presença das duas bandas características: a banda A e a banda B, sendo a primeira (acima de 900 nm) relativa a transições no gap que correspondem à transição do pólaron ligante para o anti-ligante do polipirrol. A segunda, banda B, que aparece em 470 nm, é relativa a transições da banda de valência para o estado pólaron anti-ligante através do *band gap* [21].

O espectro de absorção das nanofibras de PVA/ZnO/PPi pode ser observado na Fig. 38, em que se tem a presença de picos de absorção em 290 nm, 334 nm e 512 nm devido à absorção do PVA, ZnO e do polipirrol, respectivamente. O pico de absorção do PVA apresenta um deslocamento para o azul (“blue-shift”), possivelmente devido a interações intermoleculares do tipo

dipolo-dipolo do mesmo com o polipirrol. O polipirrol também apresenta um blue shift em sua banda de transição $\pi \rightarrow \pi^*$, que pode se dever à sua oxidação durante o processo de electrospinning. Por fim, o ZnO apresenta um blue-shift, o qual pode ter ocorrido devido ao recobrimento da partícula do óxido metálico com o polímero condutor, que afeta as propriedades eletrônicas de superfície do óxido semiconductor [4]

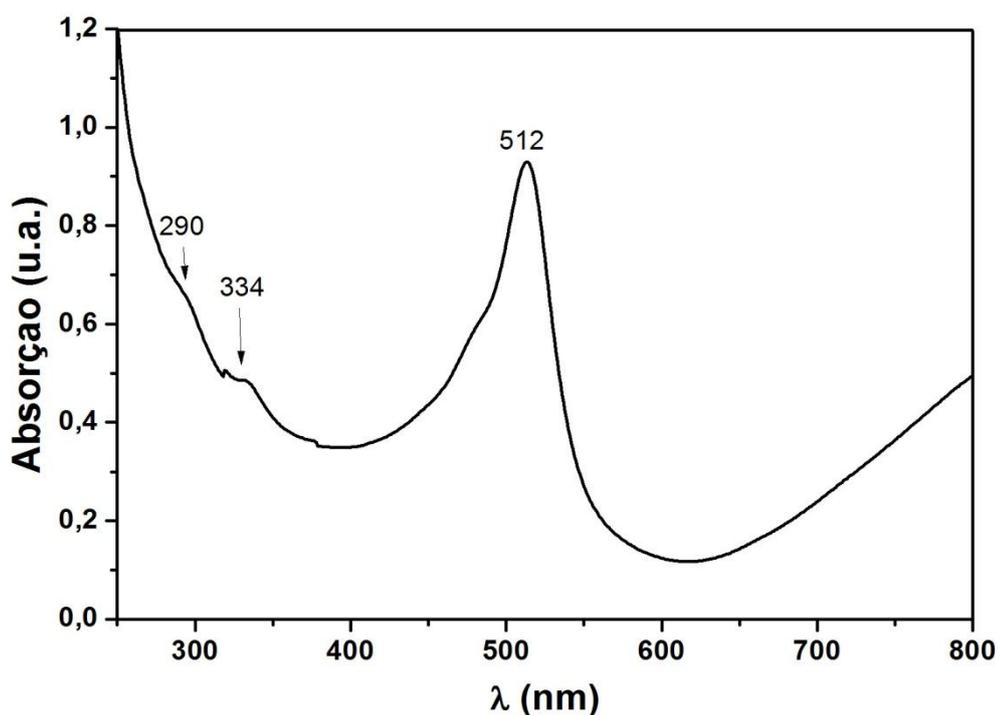


Figura 38: Espectro de absorção UV-Vis das nanofibras de ZnO/PPi.

4.1.3. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho (FTIR) dos nanofios foram obtidos em uma faixa de números de onda de $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$, como mostrado na Fig. 39. O espectro revela a presença da absorção característica de vibração de alguns grupos funcionais do polipirrol [22].

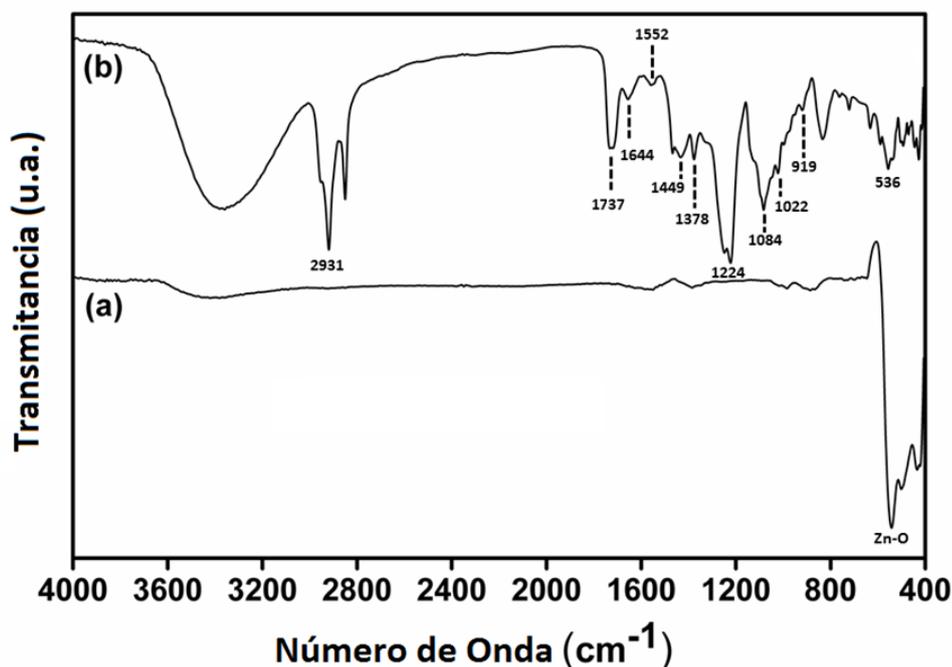


Figura 39: Espectros de FTIR da (a) nanopartículas de ZnO e (b) nanofios de PVA/ZnO/PPi.

Ainda na Fig. 37(a), a banda de absorção em 1552 cm^{-1} se deve ao estiramento C=C do anel do polipirrol, enquanto que o estiramento C-N do anel de pirrol aparece em 1449 cm^{-1} e os picos em 1378 cm^{-1} e 1224 cm^{-1} são devidos à vibração de =CH- no plano e à vibração do anel de pirrol, respectivamente. Ainda no mesmo espectro, o pico forte em 1084 cm^{-1} se deve à deformação vibracional no plano do N^+H_2 no nitrogênio protonado do anel pirrol, o que sugere que o polipirrol se encontra em sua forma altamente condutora [23]. As bandas em 1022 cm^{-1} e 919 cm^{-1} são atribuídas à deformação vibracional dos grupos C-H e N-H no plano, respectivamente. Já a banda larga e forte em torno de 3500 cm^{-1} é devida ao estiramento O-H da presença do PVA. Além dessas bandas, os estiramentos C-H e CH_2 do PVA aparecem na região entre 3000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} e o estiramento C=O aparece em 1737 cm^{-1} [24]. Por sua vez, no espectro (b) da mesma figura, pode ser observada uma banda na faixa de 400 cm^{-1} - 600 cm^{-1} , que é a assinatura da vibração Zn-O das nanopartículas de ZnO. Note que esta

banda também é observada no espectro a, da mesma figura, o que indica a presença de ZnO no compósito.

4.1.4. Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência do Estado Estacionário

A Fig. 40 mostra o espectro de excitação das nanofibras e ZnO para a emissão em 526 nm, que é a máxima emissão do ZnO, de acordo com os espectros de emissão mostrado na Fig. 39.

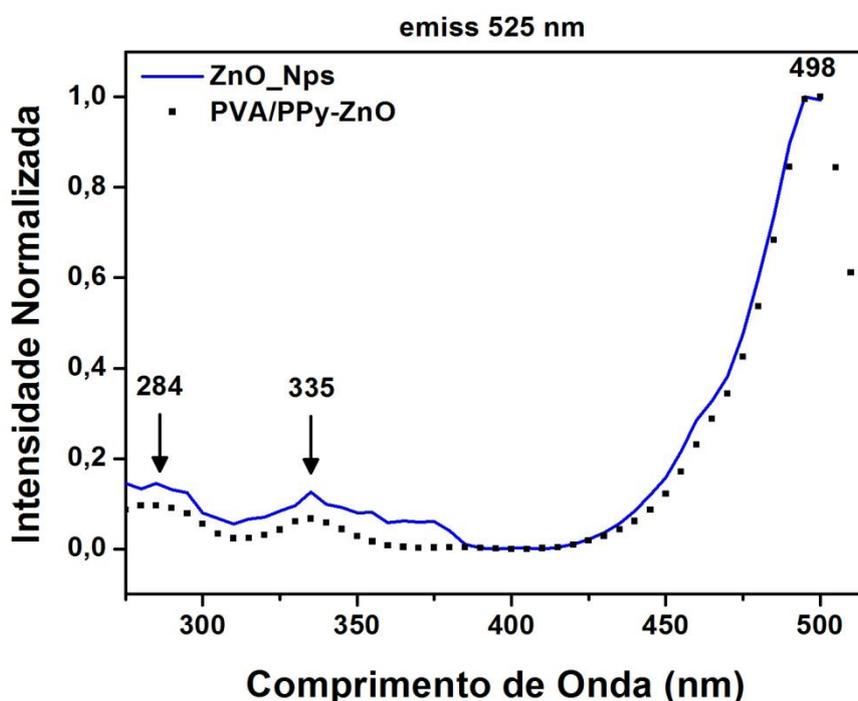
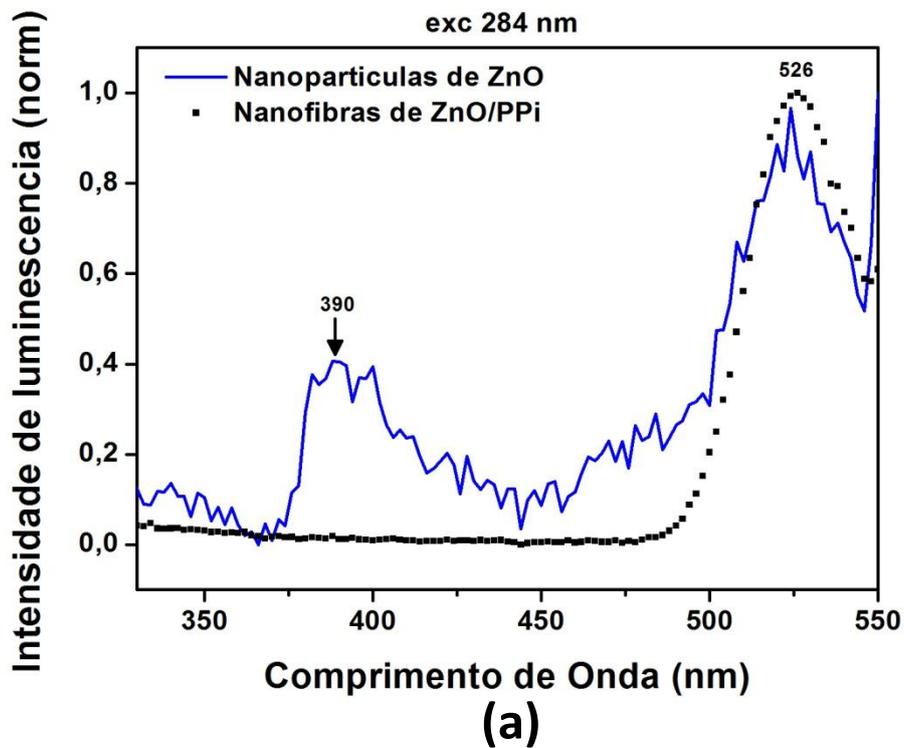


Figura 40: Espectro de excitação das amostras de nanopartículas de ZnO em meio aquoso e dos nanofios de PVA/ZnO/PPi dissolvidos em água deionizada.

Pode ser observado a partir dos espectros da Fig. 38 que tanto as nanopartículas de ZnO em meio aquoso quanto os nanofios de PVA/ZnO/PPi dissolvidos em água deionizada apresentam o mesmo perfil de excitação (aquele das nanopartículas de ZnO) com picos centrados em 284 nm, 335 nm e 498 nm, o

que está de acordo com o que é observado para o ZnO [25]. Como o ZnO apresenta uma banda larga de absorção, o espectro de excitação é muito importante para se saber em qual comprimento de onda a amostra deve ser excitada para que se tenha uma emissão máxima de fluorescência.

As amostras foram excitadas nos três diferentes comprimentos de onda mostrados na Fig. 40 (284 nm, 335 nm e 498 nm). Os espectros podem ser observados na Fig. 41, onde são mostrados os espectros de emissão normalizados das nanopartículas de ZnO e das nanofibras de PVA/ZnO/PPi, em diferentes comprimentos de onda de excitação.



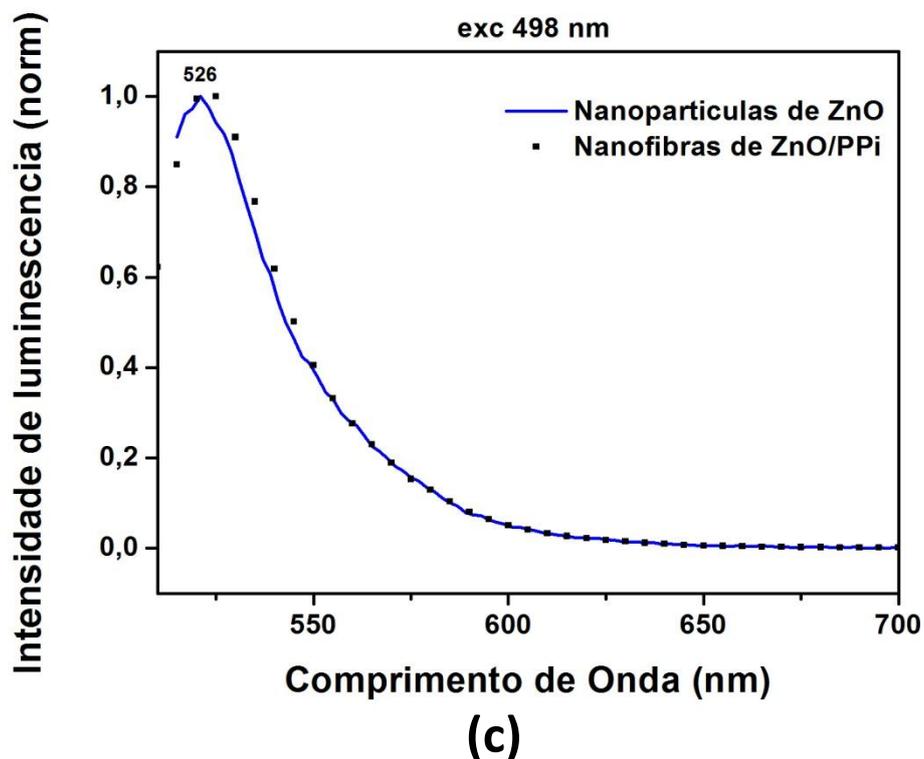
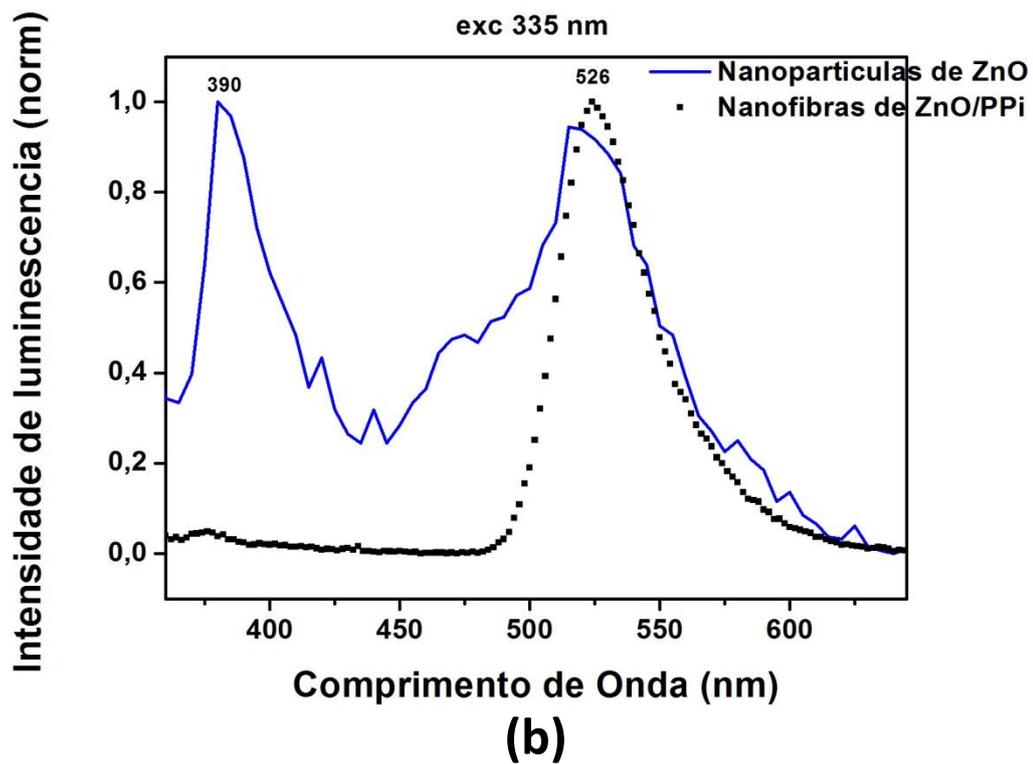


Figura 41: Espectros de emissão das Nanopartículas de ZnO e dos nanofios de PVA/ZnO/PPi excitados nos respectivos comprimentos de onda (a) 284 nm, (b) 335 nm e (c) 498 nm.

A partir de tais espectros pode ser observado que as nanopartículas de ZnO apresentam dois picos característicos de emissão: um na região relativa à cor do azul (ou seja, em torno de 390 nm) e outro na região do verde (em torno de 526 nm). O primeiro pico (390 nm) é relativo à transição no *band gap* do ZnO, enquanto que o segundo (526 nm) é devido aos níveis de defeitos ocasionados pela vacâncias de oxigênio O⁻ [25].

Já nos espectros de emissão das nanofibras de PVA/ZnO/PPi apenas um pico de emissão, centrado em 526 nm, pode ser observado, quando da excitação em diferentes comprimentos de onda. Pode ser ainda observado que há uma supressão no pico relativo ao *band gap* do ZnO (em 390 nm), o que pode ocorrer devido à interação das nanopartículas de ZnO com o PPi.

É sabido que os polímeros condutores apresentam vários canais de perda de energia, quando os seus elétrons são excitados da banda de valência para a banda de condução, um dos motivos pelos quais é difícil se ter o processo de fluorescência em polímeros condutores. A supressão do pico do *band gap* do ZnO, pode ter há ver com a perda não radiativa de energia do elétron excitado do ZnO pela ação da cadeia polimérica do PPi, em um processo envolvendo as nanopartículas de ZnO pela transferência de elétrons.

A partir dos espectros dos espectros de emissão da Fig. 41 (b) foi construído o diagrama de cromaticidade mostrado na Fig. 42, utilizando para isso o software spectra lux 2.0. Nesse diagrama podem ser identificadas as coordenadas de cor X= 0.20, Y= 0.33 e Z = 0.45 para as nanopartículas de ZnO e X= 0.21, Y= 0.67 e Z = 0.12 para as nanofibras de PVA/ZnO/PPi. Nota-se que as nanopartículas de ZnO se apresentam na região entre o azul e o verde e as nanofibras aparecem na região do verde, uma mudança devida à supressão do pico do ZnO na região do azul. A cor das nanofibras apresenta uma coordenada mais próxima dos valores sugeridos pela comissão internacional de iluminação (*Commission Internationale de l'Eclairage* (CIE)) que para o verde é x = 0,30, y = 0,60. Já para as nanopartículas, suas coordenadas de cor não definem o padrão nem de azul (x = 0,15, y = 0,06) e nem de verde[26].

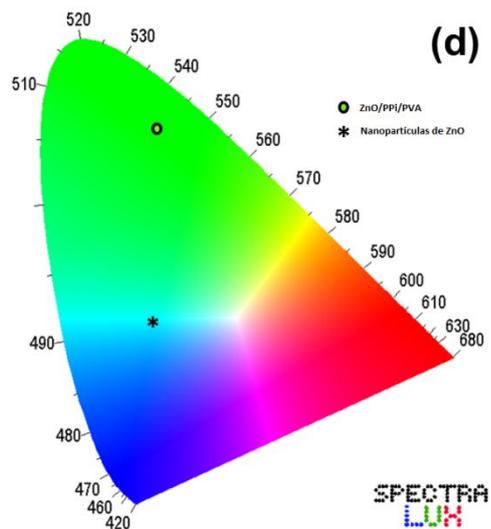


Figura 42: Diagrama de cromaticidade para as nanopartículas de ZnO e para as nanofibras de PVA/ZnO/PPi excitadas em 335 nm.

4.1.5. Caracterização por Microscopia de Fluorescência

As imagens de microscopia de fluorescência são mostradas na Fig. 43.

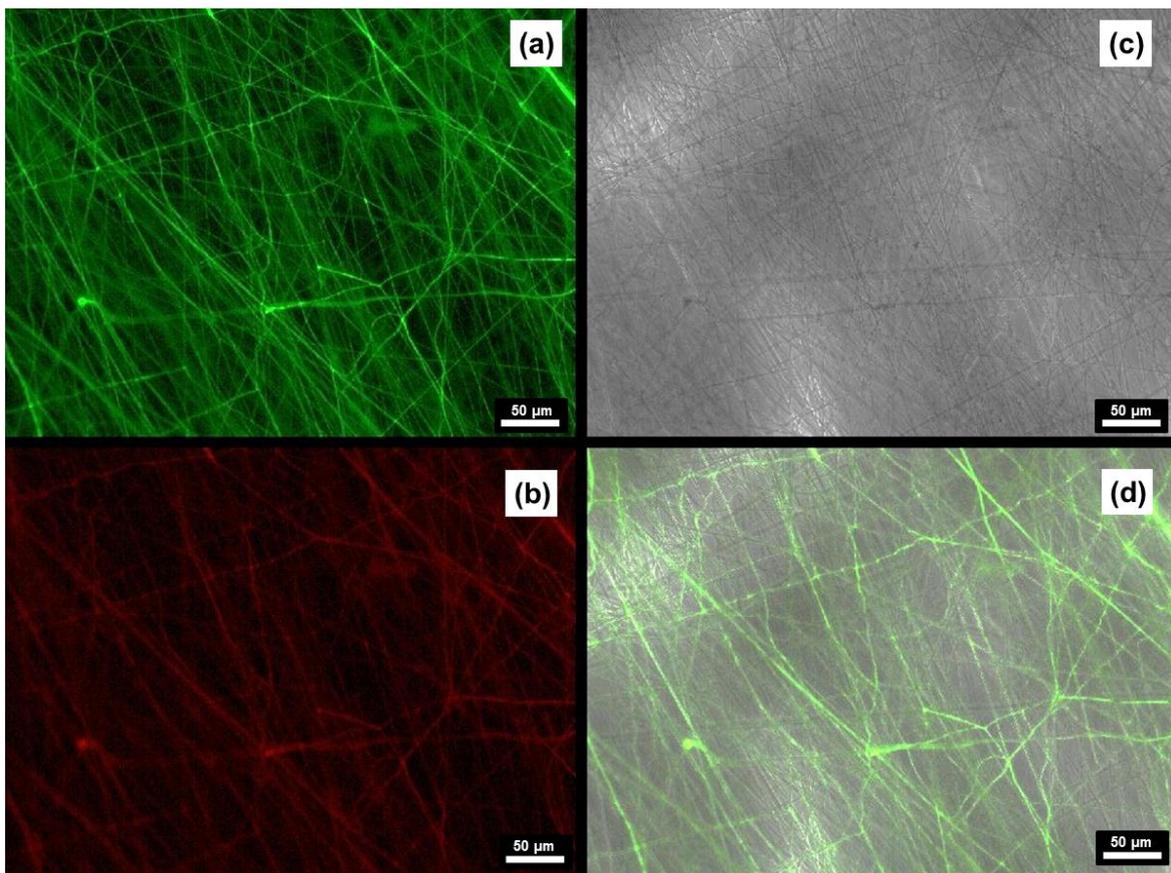


Figura 43: Imagem de microscopia de fluorescência das nanofibras de PVA/ZnO/PPi com diferentes filtros de excitação (a) filtro L5 com excitação em 480/40 nm e emissão 527/30 nm, (b) filtro TX2 vermelho com excitação em 560/40 e emissão em 645/75, (c) sem filtro e (d) a sobreposição das três imagens (a), (b) e (c).

Assim como observado nas imagens obtidas por MEV, um certo grau de alinhamento das nanofibras pode ser aqui notado. Observa-se que a amostra se mostra fluorescente tanto quando se usa o filtro L5, como o filtro TX2, para uma fluorescência que é oriunda do mesmo par excitação/emissão, que são os picos centrados em 498 nm e 526 nm, respectivamente.

4.1.6. Caracterização Elétrica – Curva $I - V$

Na Fig. 44 é possível observar (em destaque) os contatos metálicos, estabelecidos a partir de cola de prata (SPI Flash-Dry™, EUA), utilizados para a obtenção da curva $I - V$ das nanofibras de PVA/ZnO/PPi. A curva $I - V$ das nanofibras é mostrada na Fig. 43 onde foi feita uma varredura de corrente vs voltagem, em um intervalo de voltagem de -4 V a +4 V, com passos de 0,01 V. As medidas foram conduzidas sem a incidência de luz (curva em preto na Fig. 45) e com a incidência de luz ultravioleta (curva em vermelho na Fig. 45).

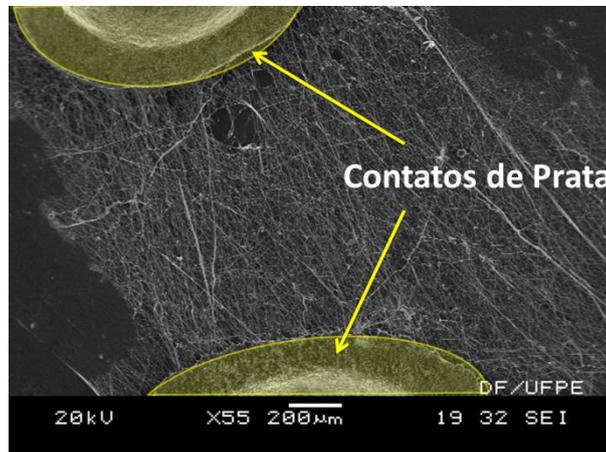


Figura 44: imagens de MEV das nanofibras com os contatos de prata (em destaque) utilizados para a caracterização elétrica.

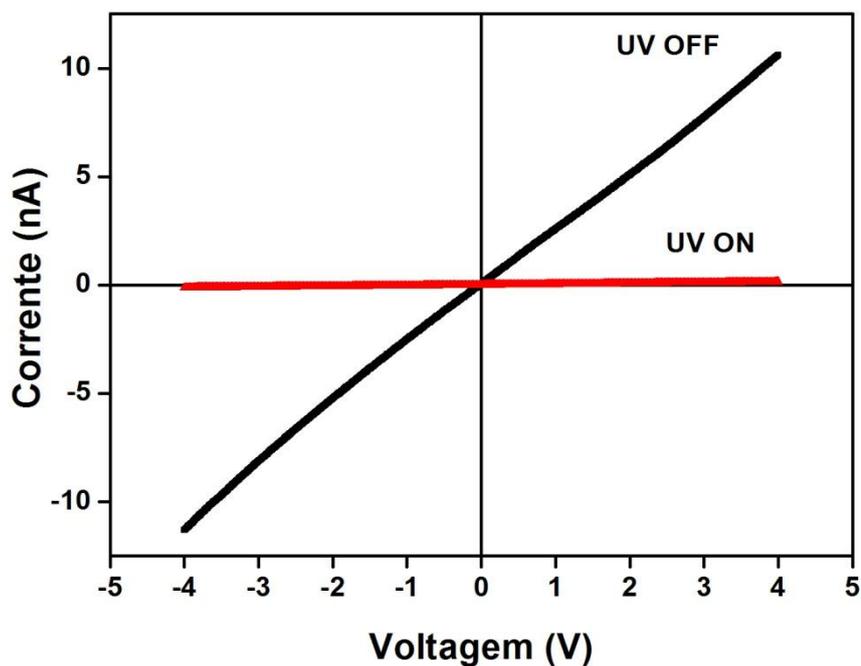


Figura 45: Curvas $I - V$ das nanofibras de PVA/ZnO/PPi obtidas sem incidência de luz e sob incidência de luz ultravioleta (360 nm).

A partir das medidas de corrente e tensão mostradas na Fig. 45, foi elaborado o gráfico da Fig. 46, em que se representa a razão ponto a ponto entre os valores da tensão pela corrente (ou seja, é assim obtido o valor correspondente da resistência, como mostrado na Eq. 3 da Seção 3.2.6).

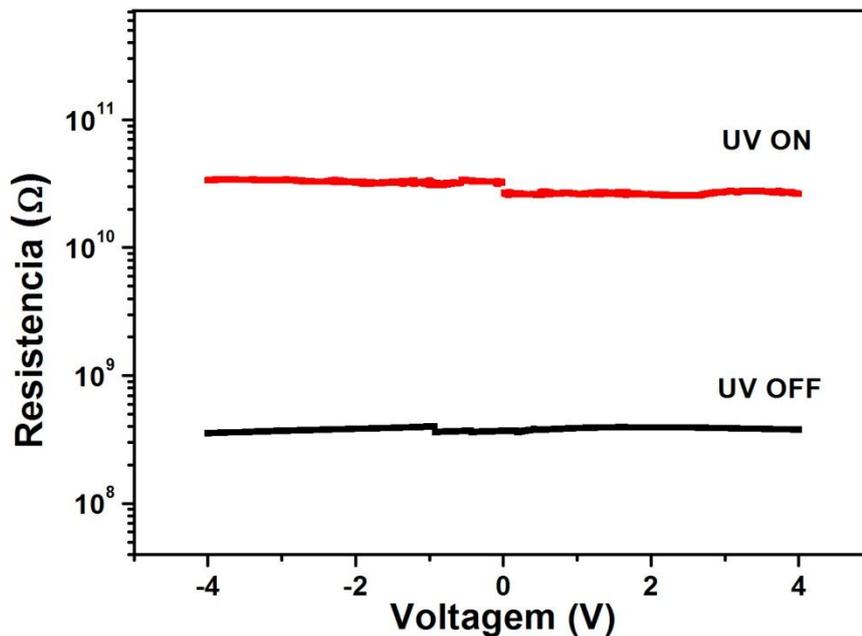


Figura 46: Gráfico da resistência vs voltagem das nanofibras sem incidência de luz e sob incidência de luz ultravioleta (360 nm).

A partir do resultado mostrado na Fig. 46, pode ser observado que a resistência elétrica das nanofibras aumenta em cerca de duas ordens de grandeza quando da incidência de luz ultravioleta.

Como é bem conhecido, a condutividade de alguns semicondutores aumenta quando estes são submetidos à radiação UV. Esse processo de fotoexcitação ocorre devido à promoção de elétrons que se encontram na banda de valência para a banda de condução [27]. Foi observado em trabalhos anteriores, que nanopartículas de ZnO apresentam este comportamento típico, [28]. Isso também ocorre com alguns polímeros condutores como a polianilina e o polipirrol.

No presente trabalho, sugerimos, devido a ocorrência do efeito contrario esperado para o comportamento dos semicondutores que deve ter havido a formação de uma junção p-n, na interface entre o polipirrol e o ZnO, de tal modo a que a fotossensibilidade dos nanofios tenha tido um comportamento contrario,

com um aumento da resistência dos nanofios quando expostos ao UV (ver Fig.46). Obviamente a resposta oposta face à iluminação sugere que o aumento da resistência não se deve ao ZnO puro ou ao polipirrol puro, mas sim por conta do aumento da espessura da zona (ou região) de depleção entre as nanopartículas de ZnO e o polipirrol [28]. Este resultado experimental está de acordo com o modelo teórico representado no esquema da Fig. 47, que propõe que alguns buracos gerados pela iluminação UV podem migrar para a superfície do ZnO e neutralizar a carga negativa do oxigênio, deixando um elétron excitado desemparelhado no volume das nanopartículas de ZnO. Esse elétron excitado (e desemparelhado) se difundiria para a interface entre o ZnO e o polipirrol, resultando em um aumento da espessura da zona (ou região) de depleção [28].

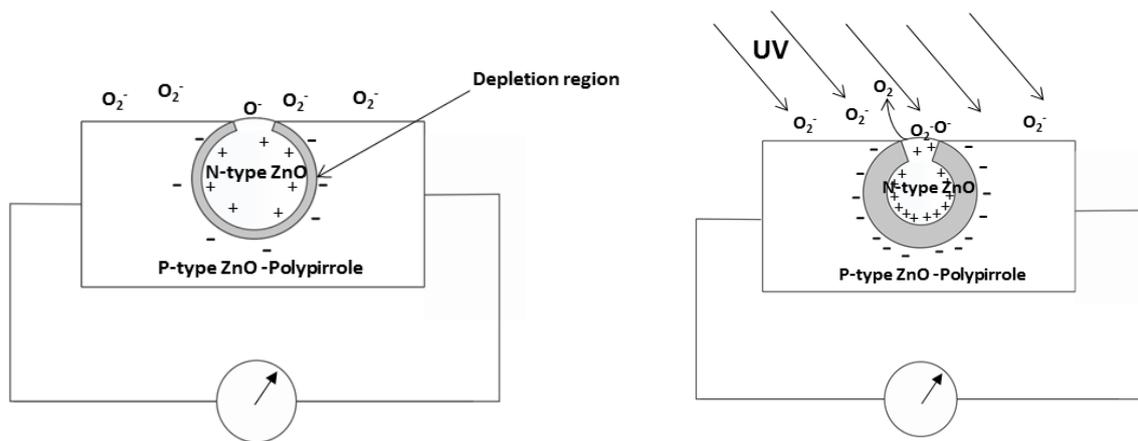


Figura 47: Mecanismo esquemático de auto-fotosensibilização do nanofio de PVA/ZnO/PPi [25].

4.2. Nanofios de PVA com MOFs

A síntese e caracterização das MOFs utilizadas já são bem consolidadas no grupo do laboratório de terras raras (BSTR) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) [29]. No presente trabalho foi investigada a incorporação de tais MOFs nos nanofios de PVA e estudadas as propriedades luminescentes desses materiais.

4.2.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Todas as nanofibras de PVA com MOFs obtidas, mostradas na Fig. 48, apresentaram a mesma morfologia das fibras de PVA, previamente mostradas na Fig. 33. A Fig. 48 mostra a imagem das nanofibras (PVA/MOF) sob diferentes aumentos.

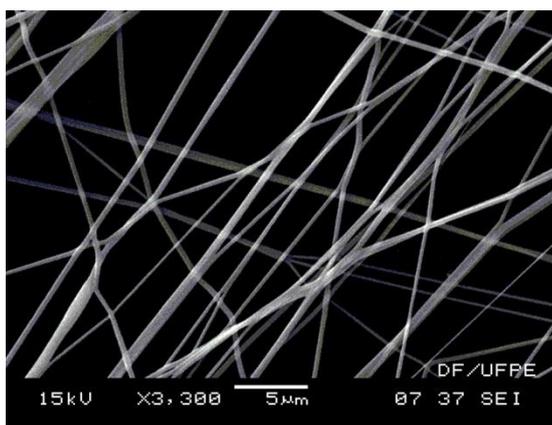
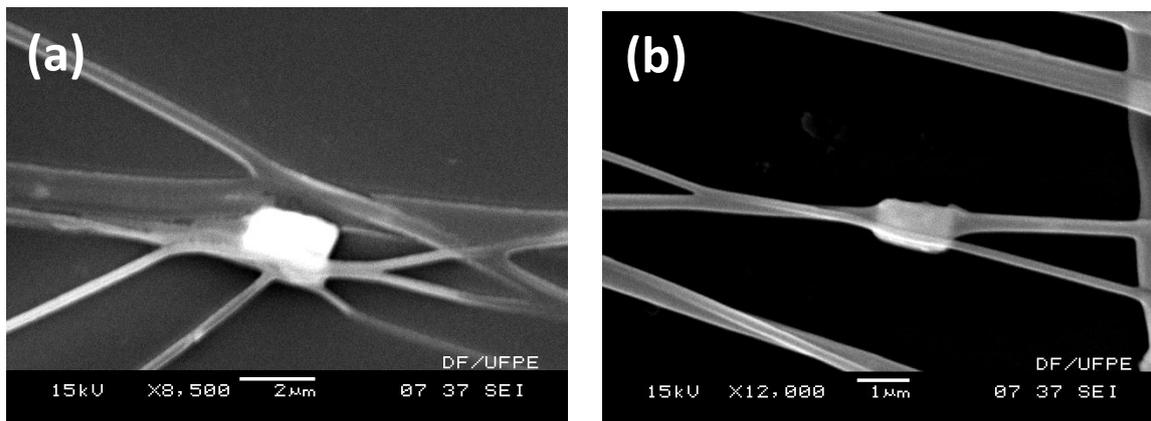


Figura 48: Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras obtidas a partir do compósito PVA/LnOF.

Observa-se que, quando comparadas às nanofibras de PVA, essas nanofibras não se apresentam de maneira uniforme quanto aos seus diâmetros. Porém, na escala de aumento utilizada, foi observado que as nanofibras de PVA/MOF, também aparentam apresentar superfícies lisas e, a maior parte das nanofibras apresentavam diâmetros na ordem de 300 nm. Como nas fibras de PVA, foi observado um certo grau de alinhamento, novamente devido à forma de coleta do material.

Através da microscopia eletrônica de varredura, pode ser observado que algumas estruturas, como as mostradas na Fig. 49, apresentavam algumas características aparentes de estruturas cristalinas [30]. Tais estruturas podem ser resultado da não completa quebra dos cristais durante a maceração das MOFs ou devido a uma recristalização da MOF na solução polimérica.



(a)

(b)

Figura 49: Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de MOF, mostrando a presença de possíveis estruturas cristalinas.

4.2.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

A Fig. 50 mostra o espectro de infravermelho dos nanofios obtidos a partir das MOFs de Európio e Térbio.

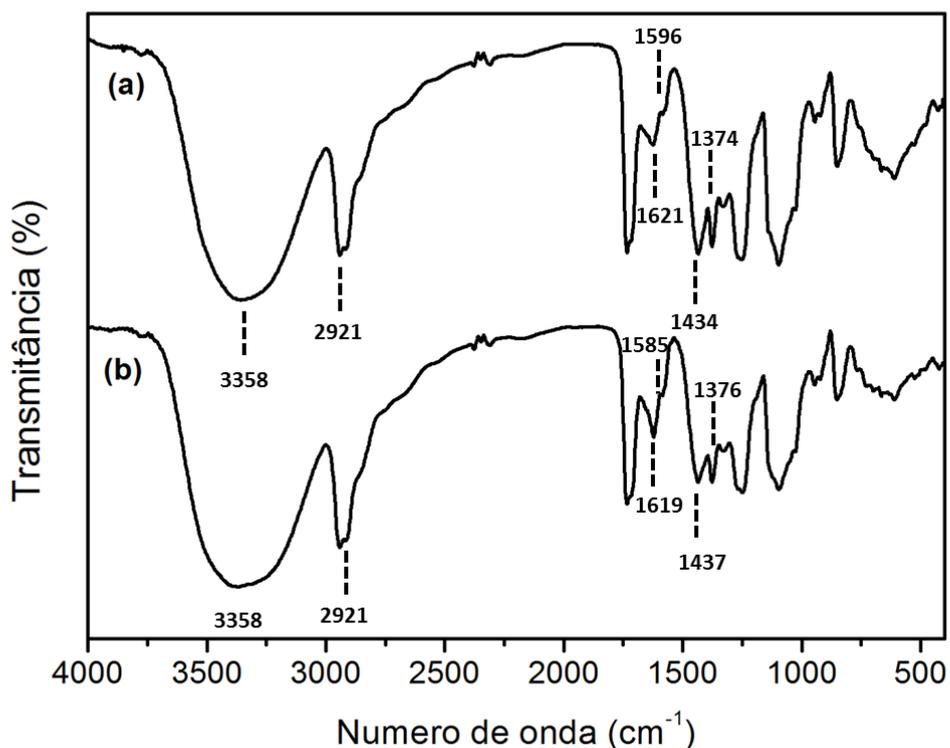


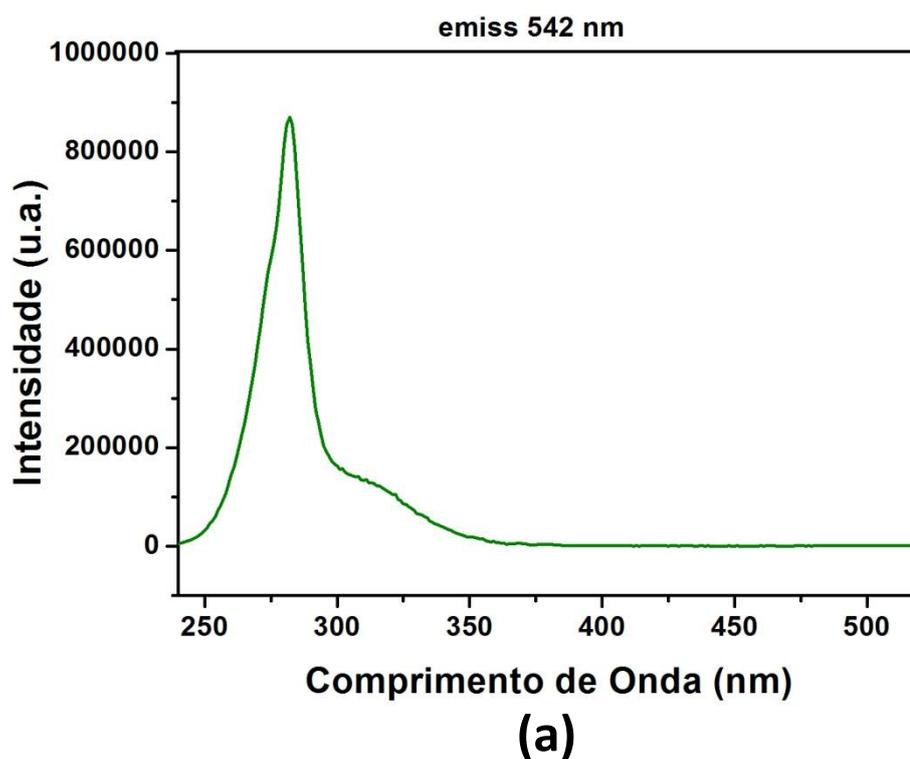
Figura 50: FTIR dos nanofios obtidos com MOFs de (a) Európio e de (b) Tértbio.

As bandas associadas aos estiramentos assimétricos dos grupos carboxilatos estão presentes nos espectros das redes com Eu^{3+} e Tb^{3+} em 1621 cm^{-1} , 1596 cm^{-1} e 1619 cm^{-1} e 1585 cm^{-1} , respectivamente. Da mesma forma, as bandas atribuídas aos estiramentos simétricos dos respectivos compostos estão situadas em 1434 cm^{-1} , 1374 cm^{-1} e 1437 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} . Em comparação com o ligante livre, foi constatado que os estiramentos assimétricos foram deslocados de 1700 cm^{-1} , enquanto os simétricos de 1331 cm^{-1} e 1302 cm^{-1} presentes no ligante livre [29]. Também foram observadas bandas intensas localizadas na região de 1731 cm^{-1} e 1715 cm^{-1} , associadas aos estiramentos característicos da dupla ligação do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e que podem ser atribuídos às ligações $\text{C}(1)\text{—O}(2)$ das respectivas amostras [29]. A banda larga e forte em torno de 3500 cm^{-1} se deve ao estiramento O-H associado à presença do PVA; além dessas bandas, os estiramentos C-H e CH_2 do PVA aparecem na região entre 3000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} [24]. Porém, como o PVA utilizado apresentava um grau de hidrólise

de 86 %, por isso devido a sua estrutura, este possui as mesmas bandas de absorção no infravermelho do que as do ligante utilizado. Devido a isto, não é possível de fato atribuir as bandas descritas como sendo apenas do ligante. Sendo assim, pode ter havido uma sobreposição de sinais o que torna inconclusivas as análises do FTIR dessas amostras.

4.2.3. Caracterização por Espectroscopia de Fluorescência

A Fig. 51 mostra os espectros de excitação para os nanofios de MOFs de Tb^{3+} e Eu^{3+} .



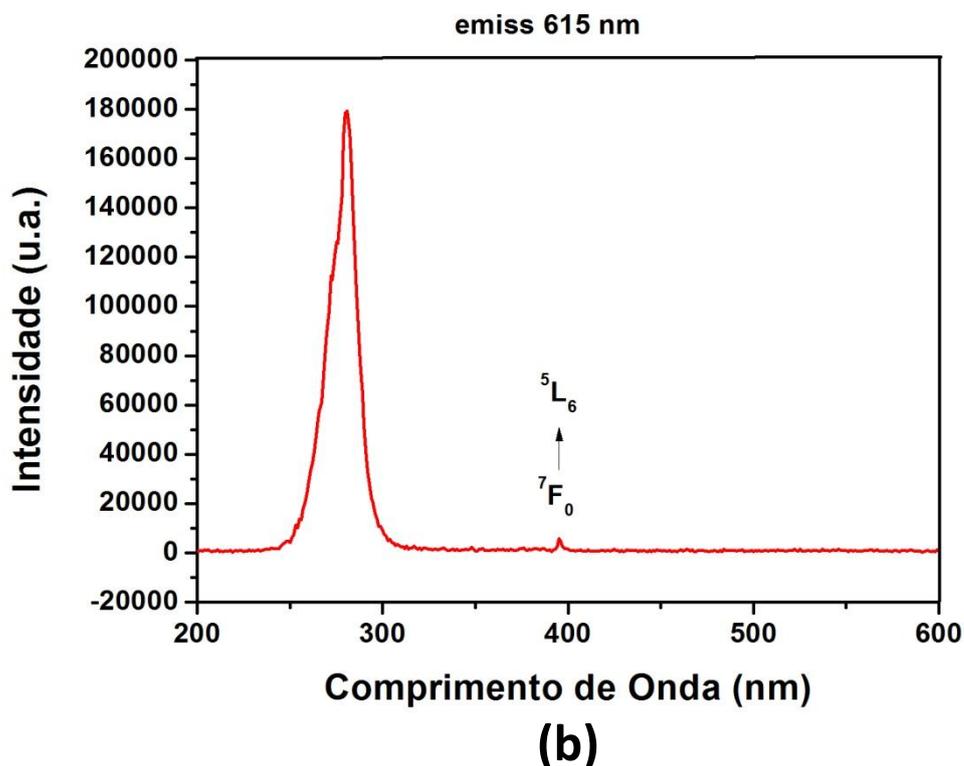


Figura 51: Espectros de excitação do Nanofios de PVA com MOFs de (a) Tb^{3+} e (b) Eu^{3+} com emissões em 542 nm e 615 nm, respectivamente.

Em ambos os espectros da Fig. 51 foi observado uma banda com absorção máxima em 280 nm, típica das transições do ligante, enquanto no espectro (a) não foram observadas linhas devidas às transições $f-f$ do Tb^{3+} , o que caracteriza um processo eficiente de transferência de energia [31]. No caso do espectro (b) dos nanofios com Eu^{3+} , observa-se uma transição muito fraca em 395 nm, que é típica da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ do Eu^{3+} ; ainda assim, o processo de transferência de energia é eficiente, pois não é possível identificar outras bandas do íon Eu^{3+} [31].

Os espectros de emissão dos nanofios de PVA com MOFs de Európio e Térbio podem ser observados nas Figs 52 e 53.

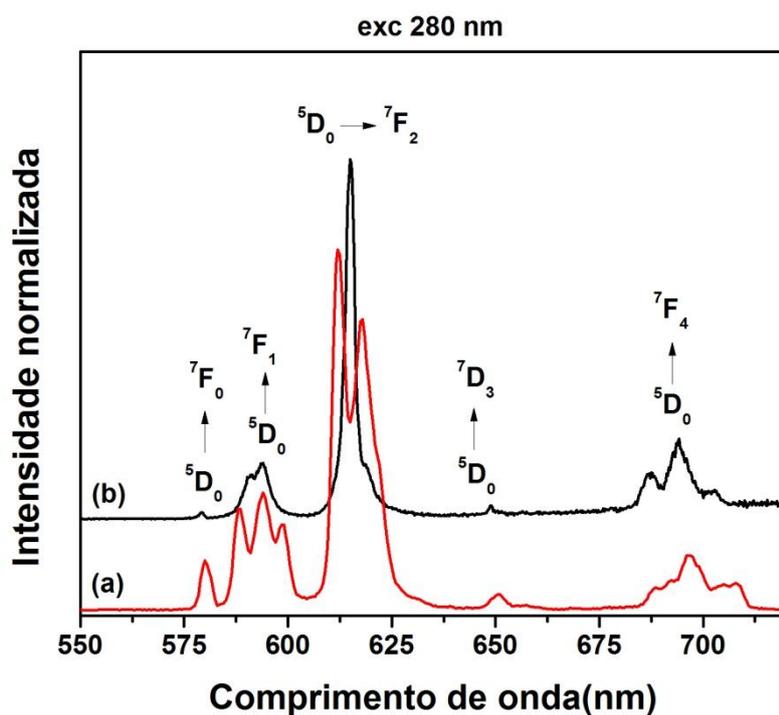


Figura 52: Espectros de emissão da (a) MOF de Eu^{3+} pura e (b) dos nanofios de PVA com MOFs de Eu^{3+} .

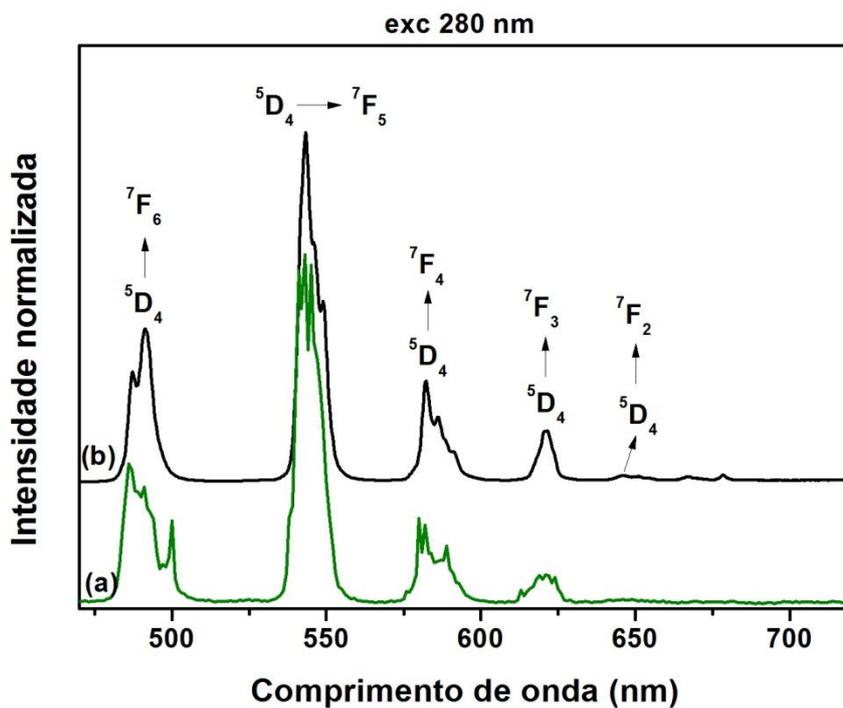


Figura 53: Espectros de emissão da (a) MOF de Tb^{3+} pura e (b) dos nanofios de PVA com MOFs de Tb^{3+} .

O espectro de emissão da Fig. 52 mostra as bandas estreitas características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+} . A banda relativa a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a de maior contribuição para a cor vermelha emitida pelo material. As intensidades relativas e as separações das bandas de emissão são dependentes da extensão da quebra da degenerescência ($2J + 1$) através da mudança na simetria da primeira esfera de coordenação, assim sendo, eles podem ser utilizados como sonda de sítios de simetria[32, 33]. O efeito da matriz de PVA no espectro de emissão da MOF [Eu(DPA)(HDPA)] é pronunciado, como se pode ver na comparação do espectro (a) com o (b) na Fig. 52, isso pode ser justificado pelo efeito da hidratação de possíveis moléculas de água na matriz da nanofibras. O espectro (b) apresenta duas componentes Stark na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ enquanto que em (a) aparecem três componentes bem definidas. Além disso, o pico centrado em 580 nm relativo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pode ser identificado em ambos os espectros, porém no espectro (b) este tem uma intensidade relativa menor do que no espectro (a). A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é conhecida por apresentar hipersensibilidade ao ambiente químico envolto do Eu^{3+} [34-36]. O espectro de emissão em (b) apresenta uma única linha centrada em 615 nm atribuída a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em comparação com (a) que apresenta três linhas de emissão. Entretanto, a integral das intensidades entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para (b) é 3,06 o que é significativamente maior do que o valor 0,68 relativo ao centrosimétrico emissor do Eu^{3+} [34]. Todos esses resultados mostram que houve uma alteração estrutural, devido ao processo do electrospinning, que diminuiu a simetria e modificou o grupo pontual da esfera de coordenação do Eu^{3+} [37].

Na Fig. 53 podem ser observados os espectros mostrando as transições típicas ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ do Tb^{3+} as quais o conferem emissão verde. A “impressão digital” das linhas de emissão demonstram que o confinamento do [Tb(DPA)(HDPA)] na nanofibras é responsável pelo aumento na simetria em volta do íon Tb^{3+} resultando em uma redução de divisões de linhas de transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$. O espectro (b) exibe um pico forte em 543 nm relativo a transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ correspondendo a 52 % da integral do espectro. A transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ normalmente detectada em 437 nm não é observada, o que indica um processo eficiente de relaxação de 5D_3 para 5D_4 que pode ser induzido por uma alta

frequência vibrônica decorrente do ligante orgânico[38], ou pela desativação do nível excitado (5D_3) por transferência de energia ressonante através dos centros adjacentes de Tb^{3+} [38-40].

Por sua vez, na Fig. 54 é apresentado o diagrama cromático (obtido no software spectra lux versão 2.0) contendo os pontos nas respectivas cores dos diferentes nanofios. Como pode ser observado nesse diagrama, os nanofios que contêm os íons Tb^{3+} aparecem na região verde (com as coordenadas $X= 0.30$, $Y= 0.54$ e $Z = 0.16$), enquanto que as fibras contendo os íons Eu^{3+} aparecem na região do vermelho (com as coordenadas $X= 0.66$, $Y= 0.32$ e $Z = 0.01$). Esses valores do diagrama cromático estão próximo aos valores padrão de cores requeridos pela CIE, que sugere as respectivas coordenadas: verde: $x = 0,30$, $y = 0,60$ e vermelho $x = 0,64$, $y = 0,33$ [26].

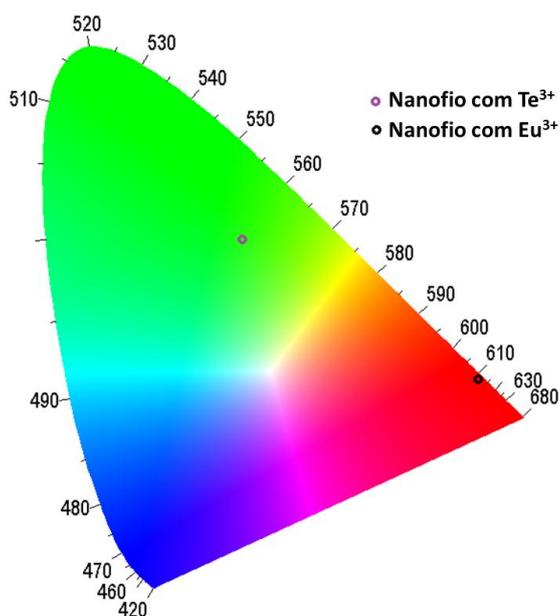
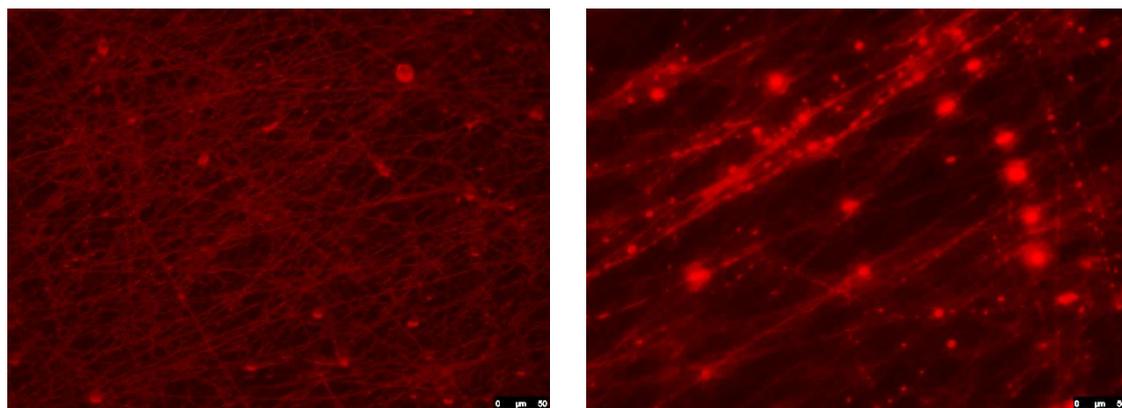


Figura 54: Diagrama de cromaticidade para as nanofibras de MOFs.

4.2.4. Caracterização por Microscopia de Fluorescência

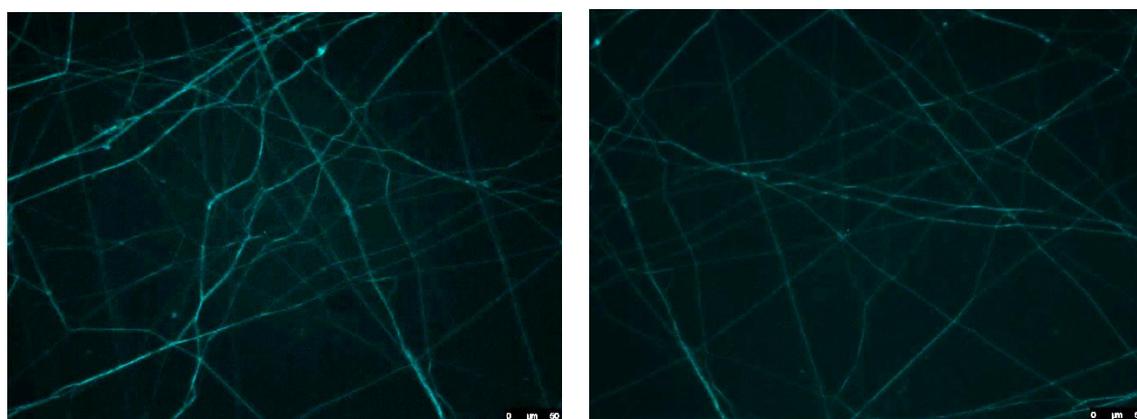
As imagens de microscopia de fluorescência das nanofibras contendo PVA e MOF foram obtidas utilizando o esquema experimental mostrado na Fig. 26, uma vez que o microscópio não continha o filtro que excitasse a amostra na

região de excitação da mesma. As imagens da microscopia de fluorescência podem ser vistas na Fig. 55, onde mais uma vez as cores usadas nas imagens são pseudocores (isto é, a imagem é tratada no computador), uma vez que o microscópio não distingue cores quando da captura da imagem.



(a)

(b)



(a)

(b)

Figura 55: Imagem de microscopia de fluorescência das nanofibras de (a) e (b) nanofibras de Eu^{3+} e (c) e (d) nanofibras de Tb^{3+} . Como fonte de excitação foi utilizada uma lâmpada ultravioleta de mão, com excitação em 252 nm.

Utilizando uma câmera fotográfica, fotos macroscópicas foram tiradas dos nanofios compostos com Eu^{3+} e Tb^{3+} , após excitação em 252 nm com uma lâmpada UV. Essas fotos são mostradas na Fig. 56, onde pode ser notada a alta

intensidade de luminescência dos nanofios com as MOFs. É sabido que os nitratos dos lantanídeos utilizados não apresentam uma fluorescência tão intensa quanto a mostrada, o que corrobora na hipótese de que realmente se tem a incorporação das MOFs nos nanofios.

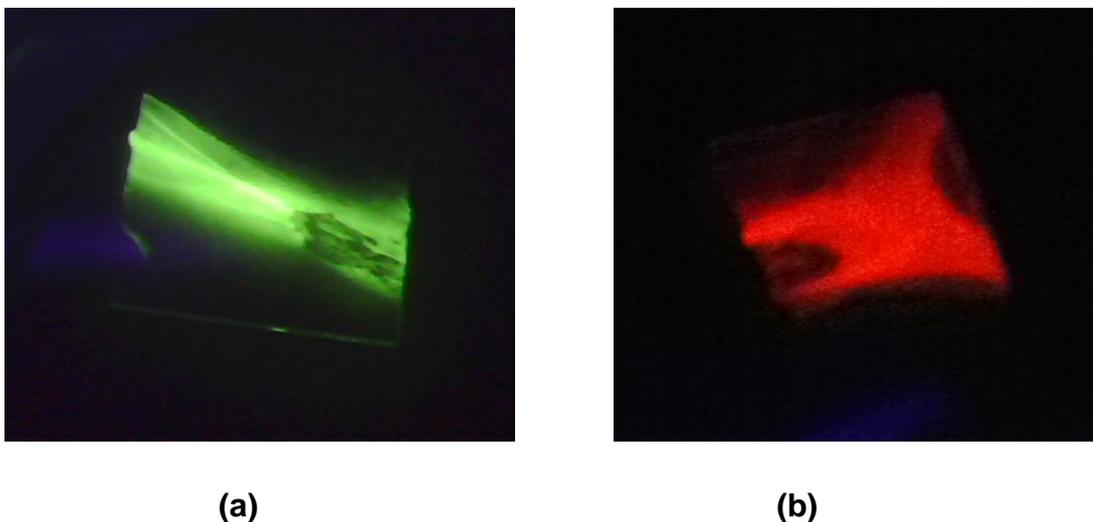
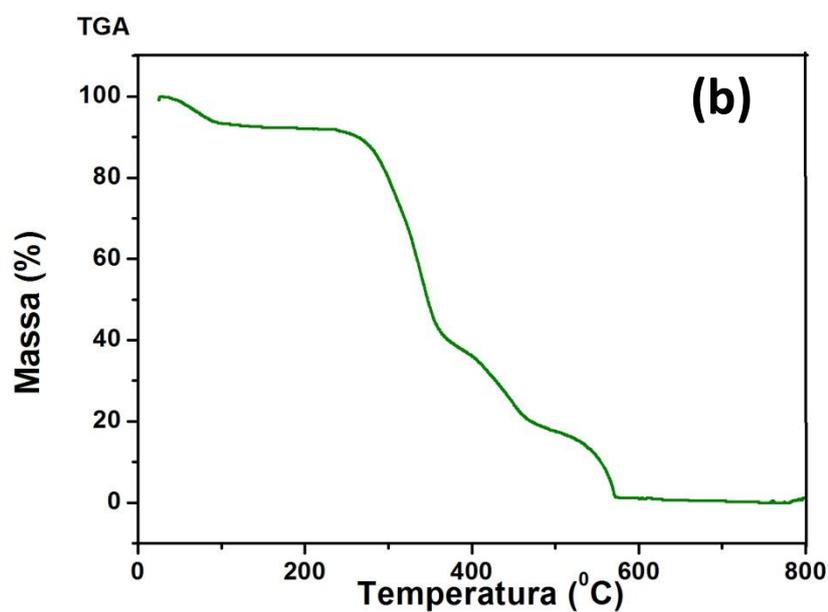
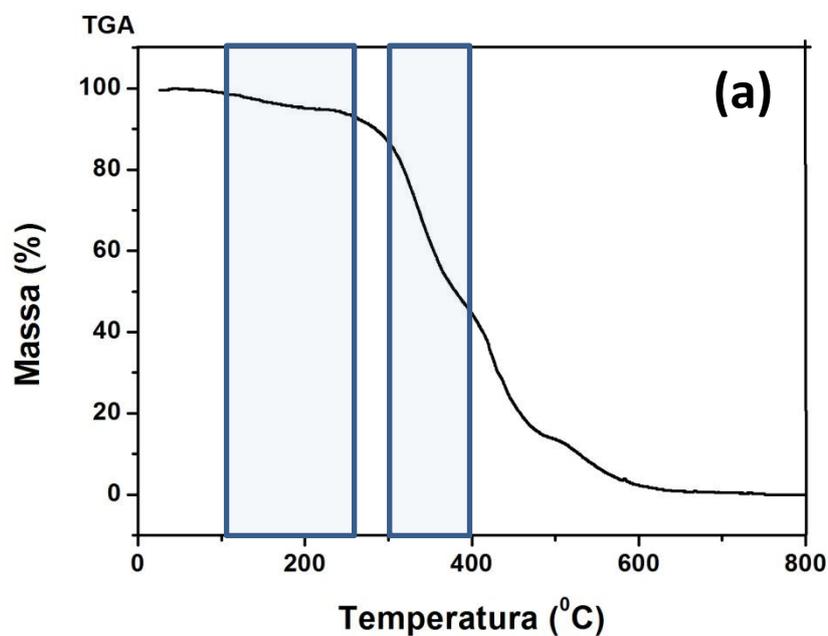


Figura 56: Fotografia mostrando a luminescência dos nanofios de MOFs de (a) Tb^{3+} e (b) Eu^{3+} , excitados em 252 nm.

4.2.5. Caracterização por TGA

As curvas de TGA e DTA do PVA e das nanofibras de PVA com MOF de Tb^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, são mostradas na Fig. 57. Em todos os termogramas da figura, as perdas de massa a temperaturas menores do que 100 °C são devidas à perda de água. A curva (a), que é a do PVA, mostra duas regiões de perda de massa típicas do PVA, em que a primeira região, em torno de 100 °C a 250 °C é devida à degradação da longa cadeia de moléculas em pequenos fragmentos [41]. A segunda região, na faixa de 300 °C a 400 °C, é aquela onde se dá a maior perda de massa. As demais regiões de perda são atribuídas à degradação dos fragmentos restantes da molécula não hidrolisada. Observando o TGA dos nanofios de PVA com as MOFs, pode se notar que ambos apresentam o mesmo perfil do TGA do PVA, o que pode ter ocorrido devido a que a quantidade de MOF utilizada em relação ao PVA, foi muito

pequena. Para as MOFs, seria esperada uma perda de massa em torno de 500 °C [31], mas estas regiões dos termogramas dos nanofios se apresentam confundidas com o respectivo termograma do PVA, o qual apresenta também uma perda de massa nessa região.



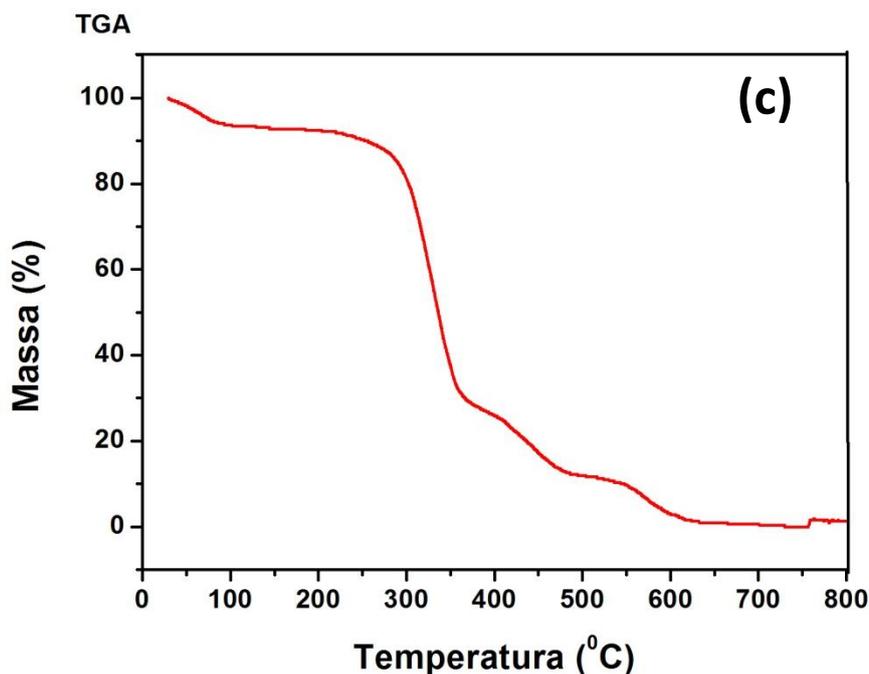


Figura 57: TGA e DTA do (a) PVA e das nanofibras de PVA com MOF de (b) Tb^{3+} e (c) Eu^{3+} .

Logo, devido à pequena quantidade de MOF (5 %) em relação ao PVA nos nanofios, não foi possível observar por esta técnica a incorporação da MOF na matriz polimérica de PVA.

4.3 Nanofios de PVA com Nimesulida

O N-(4-nitro-2-fenoxifenil)metanesulfonamida, conhecido comercialmente como Nimesulida, é um composto da classe dos não esteróides que possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas. Ele atua através da inibição do enzima ciclooxigenase e, conseqüentemente, da cascata do ácido araquidônico(via metabólica do organismo humano que usa o ácido araquidônico para a síntese de uma grande panóplia de mediadores lipídicos de importância incontornável na fisiologia e patologias humanas), que é responsável pela síntese de substâncias envolvidas na inflamação, tais como as prostaglandinas. Dessa forma, a Nimesulida combate os processos inflamatórios, as dores e a febre [42].

Nesta seção serão discutidos os resultados da preparação de nanofibras de PVA com o fármaco nimesulida, como um teste de incorporação de fármacos em uma matriz polimérica fibrosa para potencial aplicação como materiais carreadores de fármacos. A estrutura química do fármaco é mostrada na Fig. 58.

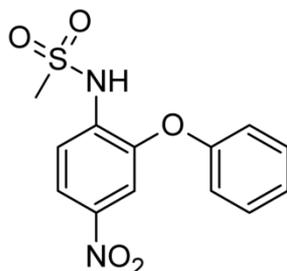
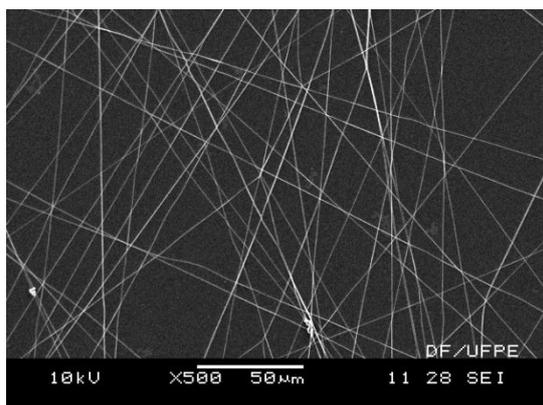


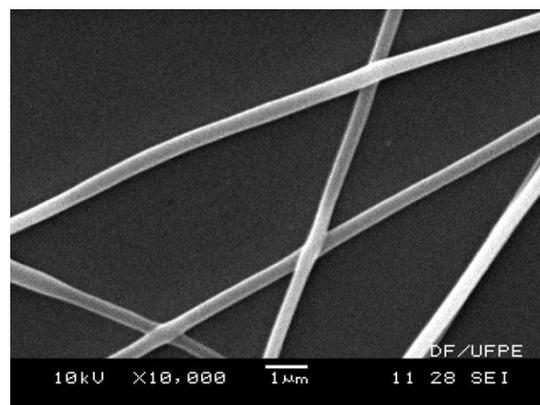
Figura 58: Estrutura química da nimesulida.

4.3.1. Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de nanofibras compostas por PVA e nimesulida obtidas por microscopia eletrônica de varredura podem ser observadas na Fig. 59. Visualmente, As nanofibras de PVA com nimesulida têm as mesmas características que as nanofibras de PVA mostradas na Fig. 34.



(a)



(b)

Figura 59: Microscopia eletrônica de varredura das nanofibras de PVA com nimesulida.

4.3.2. Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da nimesulida e dos nanofios de PVA e de PVA com nimesulida são mostrados nas Figs. 60 e 61 respectivamente. No espectro da nimesulida são mostradas as bandas de absorção da nimesulida em 3277 cm^{-1} , que se deve ao estiramento N-H, em 1593 cm^{-1} , que ocorre devido à deformação angular do grupo NH_2 , em 1522 cm^{-1} e 1340 cm^{-1} , devidas ao estiramento do grupo nitro aril, e, por fim, em 1150 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico do grupo SO_2 [42]. No espectro das nanofibras (Fig. 61(b)) podem ser observadas as mesmas bandas de absorção do fármaco, que, porém, aparecem um pouco deslocadas para os menores comprimentos de onda (“blue shift”), o que se deve a uma fraca interação entre o PVA e a nimesulida. São ainda observadas uma banda larga e forte em torno de 3500 cm^{-1} (que encobre a banda do estiramento N-H da nimesulida), associada ao estiramento O-H do PVA, e os estiramentos C-H e CH_2 do PVA, que aparecem na região entre 3000 cm^{-1} e 2700 cm^{-1} além da banda em 1730 cm^{-1} relativo ao estiramento C=O do PVA.

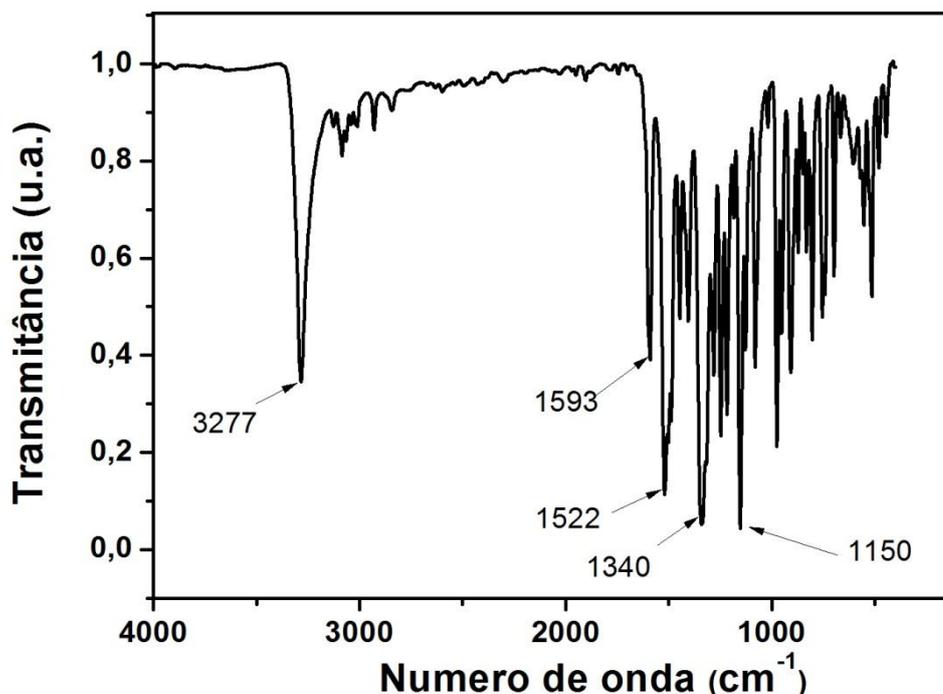


Figura 60: FTIR da Nimesulida.

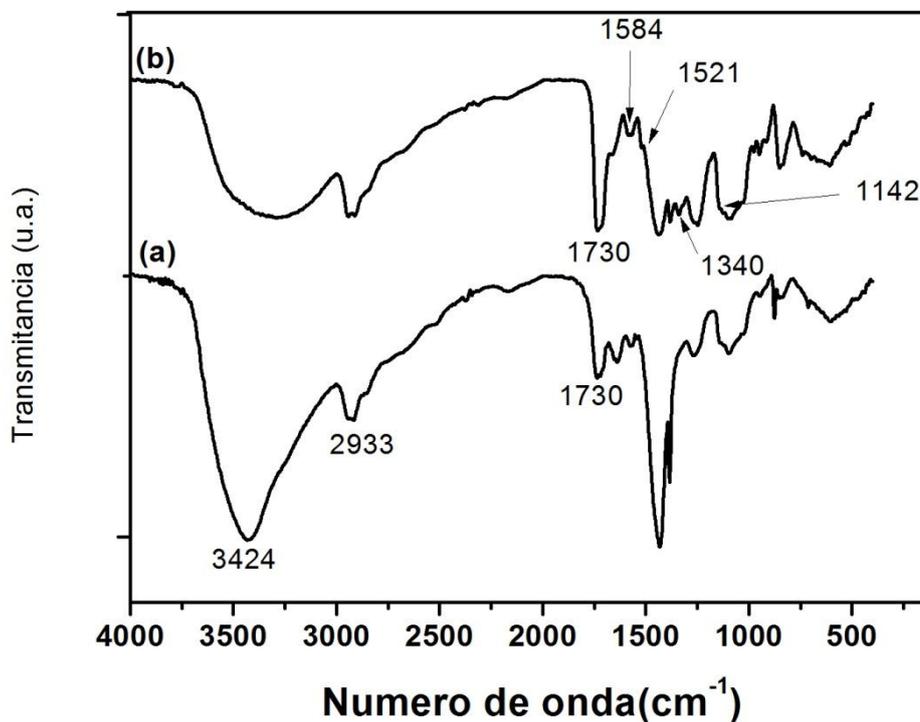


Figura 60: FTIR do (a) PVA e (b) nanofios de PVA com nimesulida.

4.3.3. Caracterização por espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis do PVA, da nimesulida e dos nanofibras de PVA com nimesulida são mostrados na Fig. 61. No espectro do PVA é observada a banda característica do PVA, que não está completamente hidrolisado, pois apresenta transições $\pi \rightarrow \pi^*$ (ver Seção 4.1.2). A nimesulida apresenta uma banda larga em torno de 280 nm a 400 nm, que é característica das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos da molécula [43]. E, por fim, o espectro dos nanofios de PVA com nimesulida mostra a banda de absorção do PVA e da nimesulida, confirmando que a nimesulida fora de fato incorporada ao PVA.

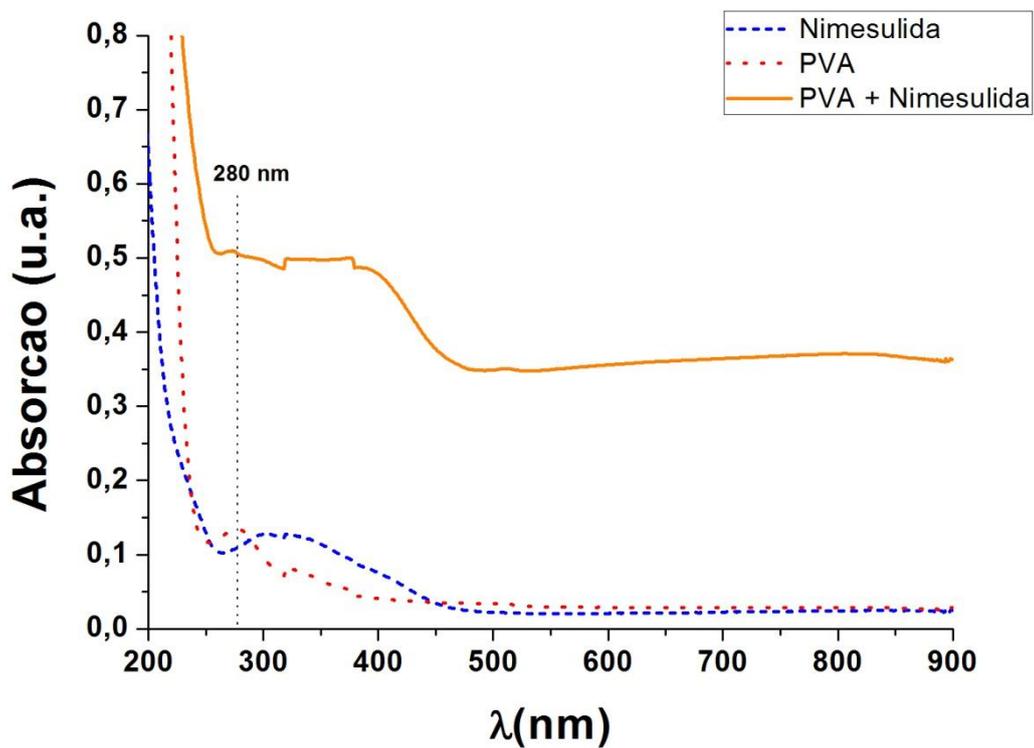


Figura 61: Espectros de absorção UV-Vis do PVA, nimesulida e dos nanofios de PVA com nimesulida.

O espectro de absorção do compósito sugere que é possível fazer um estudo de liberação controlada do fármaco, uma vez que as bandas de absorção do PVA e do nimesulida podem ser distinguidas pela espectroscopia no UV-Vis.

Capitulo 5: Conclusões

5.1. Conclusões

No presente trabalho foram discutidas a preparação e a caracterização de nanofibras poliméricas obtidas através da técnica de electrospinning. A técnica de electrospinning se mostrou uma poderosa ferramenta para a obtenção de fibras poliméricas com diâmetros nanométricos, comprimentos longos e aspecto homogêneo. Além disso, foi possível a obtenção das fibras com certo alinhamento devido a uma modificação na montagem experimental tradicional do electrospinning.

Neste trabalho foram obtidos três novos tipos de nanofibras, o primeiro feito com PVA e um compósito de nanopartículas de ZnO com polipirrol, o segundo de PVA com dois tipos diferentes de MOFs, e o terceiro tipo composto por PVA e um fármaco (anti-inflamatório) comercial, a nimesulida.

As nanofibras de PVA/ZnO/PPi foram caracterizada pelas técnicas de MEV, absorção no UV-Vis, FTIR, microscopia de fluorescência e caracterização elétrica por medida de corrente vs. voltagem. Pelas imagens obtidas por MEV pode ser visto que as diversas nanofibras conservaram a mesma morfologia das nanofibras de PVA. Estas nanofibras exibiram propriedades interessantes quanto à fluorescência, pois foi visto que no material obtido há uma mudança no espectro de fluorescência e conseqüentemente na cor emitida (o que pode ser comprovado pela mudança das coordenadas no diagrama de cromaticidade, Fig. 42) do ZnO pela adição do polipirrol. Os espectros de UV-Vis e FTIR confirmaram a presença de PVA, ZnO e PPi no material. Por fim, foi verificado que a resistência elétrica das nanofibras é aumentada com a incidência de luz ultravioleta, o que sugere uma potencial aplicação como sensores de luz ultravioleta.

O segundo tipo de nanofibras obtidas foram as compostas por PVA e LnOF (em que Ln = Tb³⁺ ou Eu³⁺). As nanofibras preparadas com a MOF contendo os íons de Tórbio exibiram uma alta fluorescência no verde, além de que foi verificado pelo espectro de fluorescência que as bandas de emissão do metal foram preservadas. Por sua vez, as nanofibras contendo íons de Európio apresentaram uma alta fluorescência no vermelho e seu espectro de emissão também confirmaram as transições $f - f$ do metal. Os resultados de FTIR mostraram a

presença do ligante, de acordo com as bandas de absorção do mesmo, e os deslocamentos das bandas de absorção do ligante na MOF, em relação às do ligante livre, demonstram a interação do ligante com o centro metálico, porém este espectro pode estar confundido com o espectro do PVA que apresenta as transições na mesma região do ligante. As nanofibras também foram caracterizadas por microscopia de fluorescência e por análise termogravimétrica. No TGA não foi possível identificar a perda de massa característica da MOF; possivelmente a quantidade de MOF utilizada em relação ao PVA não fora suficiente para ser detectada por essa técnica.

Por fim, as fibras de PVA com o anti-inflamatório nimesulida foram caracterizadas por MEV, FTIR e absorção UV-Vis. A primeira técnica mostrou que as nanofibras do compósito apresentavam as mesmas características das fibras com PVA. A análise por FTIR mostrou que as bandas de absorção da nimesulida são preservadas quando esta é incorporada na matriz de PVA, o que confirma não haver mudança quanto à estrutura química do fármaco. Já a absorção na região do UV-Vis apresentou os picos característicos do PVA e da nimesulida.

A partir das medidas de absorção UV – Vis podemos concluir que essa técnica pode ser utilizada para a medida da cinética de liberação controlada de fármaco, por permitir distinguir os picos de absorção do PVA e da nimesulida.

5.2. Perspectivas

As perspectivas de continuidade deste trabalho se baseiam nas propriedades interessantes dos materiais obtidos que ainda não foram completamente investigadas. Para as nanofibras de PVA/ZnO/PPi, seria possível fazer medidas de condutividade das nanofibras, de modo a quantificar suas características elétricas. Além disso, seria de interesse testar as propriedades das nanofibras como sensores de gases e comparar os resultados com o mesmo material sob a forma de filme, para verificar o efeito do aumento da porosidade promovido pelas fibras sobre as propriedades do sensor. Outra possibilidade seria a de examinar se o material apresenta propriedades eletroluminescentes, de modo a que viesse a ser incorporado em displays. Quanto à fluorescência, medidas de rendimento quântico e de tempo de vida das nanofibras poderiam trazer maiores informações sobre suas características. Finalmente, testar toda uma nova gama de possibilidades surgiria pelo preparo dessas nanofibras pela utilização de polianilina, ao invés de polipirrol, de modo a comparar as respectivas propriedades.

Ainda, para as nanofibras com MOFs poderiam ser realizadas medidas de rendimento quântico e de fluorescência resolvida no tempo, ou um estudo da transferência de energia entre as MOFs presentes em uma mesma nanofibra, de modo a que a MOF de Térbio se comportasse como doadora, enquanto que a MOF de Európio seria aceitadora [88]. Poderia ainda ser examinado se as nanofibras apresentam propriedades eletroluminescentes.

Outra possibilidade seria a de tentar preparar uma nova MOF utilizando outro metal (como sugestão, o Gadolínio), para se ter fluorescência na região do azul; como a única cor que falta para se completar o parâmetro RGB (Red, Green and Blue) é a cor azul, com isso seria possível obter a emissão de cor branca nas nanofibras, pela composição das três cores, vermelho, verde e azul. Poderia ser ainda testada a utilização de nanofibras com MOFs na técnica conhecida como fotoangioplastia, na qual se teria a queima de depósitos de gordura presentes em uma veia ou artéria obstruída, em um processo de oxidação induzido pela geração de oxigênio singleto gerado quando a MOF é excitada com luz. Seria também possível realizar medidas de “EDS” (Energy Dispersive Spectrometry) na

região dos nanofios da Fig. 49 onde foram observadas estruturas cristalinas de MOFs, para verificar se haveria maior concentração de íons lantanídeos do que nas demais regiões.

Seria possível também fazer um teste de liberação controlada de fármaco, utilizando as nanofibras de PVA com nimesulida, para verificar a cinética de liberação e comparar com a cinética correspondente quando este mesmo compósito é preparado sob outra forma. Testes *in vivo* através da indução de inflamações em camundongos poderiam ser realizados para verificar as propriedades anti-inflamatórias das nanofibras, assim como a possível utilização desse material como curativo em ferimentos ou em queimaduras, no qual seria aplicado como uma “pele artificial”; por ser o PVA um material altamente biocompatível, ajudaria a proteger o ferimento e o processo de cicatrização. Na hipótese de que um anti-inflamatório tenha sido incorporado na matriz polimérica, as nanofibras contribuiriam também para o tratamento de uma possível inflamação.

Finalmente, seria ainda de interesse testar outros tipos de montagem experimental de electrospinning, para examinar como poderiam ser obtidas fibras alinhadas de outras formas, além de se tentar tecer um tecido com nanofibras.

Referências

1. Beek, W.J.E., et al., *Hybrid solar cells using a zinc oxide precursor and a conjugated polymer*. *Advanced Functional Materials*, 2005. **15**(10): p. 1703-1707.
2. Olson, D.C., et al., *Hybrid photovoltaic devices of polymer and ZnO nanofiber composites*. *Thin Solid Films*, 2006. **496**(1): p. 26-29.
3. Sui, X.M., C.L. Shao, and Y.C. Liu, *White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning*. *Applied Physics Letters*, 2005. **87**(11).
4. Chougule, M.A., S. Sen, and V.B. Patil, *Facile and efficient route for preparation of polypyrrole-ZnO nanocomposites: Microstructural, optical, and charge transport properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**: p. E541-E547.
5. Teo, W.E. and S. Ramakrishna, *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(14): p. R89-R106.
6. Huang, Z.M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. *Composites Science and Technology*, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
7. Subbiah, T., et al., *Electrospinning of nanofibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005. **96**(2): p. 557-569.
8. Cooley, J.F., *Apparatus for Electrically Dispersing Fluids*, U. Patent, Editor: USA.
9. J, M.W., *Method of dispersing fluids in US Patent Specification*
10. Frenot, A. and I.S. Chronakis, *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003. **8**(1): p. 64-75.
11. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. *Biotechnology Advances*, 2010. **28**(3): p. 325-347.
12. Taylor, G., *Electrically Driven Jets*. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1969. **313**(1515): p. 453-475.
13. Liang, D., B.S. Hsiao, and B. Chu, *Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2007. **59**(14): p. 1392-1412.
14. Yarin, A.L., S. Koombhongse, and D.H. Reneker, *Bending instability in electrospinning of nanofibers*. *Journal of Applied Physics*, 2001. **89**(5): p. 3018-3026.
15. Adomaviciute, E. and R. Milasius, *The influence of applied voltage on poly(vinyl alcohol) (PVA) nanofibre diameter*. *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 2007. **15**(5-6): p. 69-72.
16. Costa, R.G.F., et al., *Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica*. *Polímeros*, 2012. **22**: p. 170-177.
17. Haghi, A.K. and M. Akbari, *Trends in electrospinning of natural nanofibers*. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2007. **204**(6): p. 1830-1834.
18. Tan, S.H., et al., *Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process*. *Polymer*, 2005. **46**(16): p. 6128-6134.
19. Gupta, P., et al., *Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent*. *Polymer*, 2005. **46**(13): p. 4799-4810.
20. McKee, M.G., et al., *Phospholipid nonwoven electrospun membranes*. *Science*, 2006. **311**(5759): p. 353-355.
21. Burger, C., B.S. Hsiao, and B. Chu, *Nanofibrous materials and their applications*. *Annual Review of Materials Research*, 2006. **36**: p. 333-368.
22. Sukigara, S., et al., *Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning - part 1: processing parameters and geometric properties*. *Polymer*, 2003. **44**(19): p. 5721-5727.
23. Hohman, M.M., et al., *Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications*. *Physics of Fluids*, 2001. **13**(8): p. 2221-2236.
24. Hayati, I., A.I. Bailey, and T.F. Tadros, *Investigations into the Mechanisms of Electrohydrodynamic Spraying of Liquids .1. Effect of Electric-Field and the Environment on Pendant Drops and Factors Affecting the Formation of Stable Jets and Atomization*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1987. **117**(1): p. 205-221.

25. Yuan, X.Y., et al., *Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning*. Polymer International, 2004. **53**(11): p. 1704-1710.
26. Megelski, S., et al., *Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers*. Macromolecules, 2002. **35**(22): p. 8456-8466.
27. Zong, X.H., et al., *Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes*. Polymer, 2002. **43**(16): p. 4403-4412.
28. Wannatong, L., A. Sirivat, and P. Supaphol, *Effects of solvents on electrospun polymeric fibers: preliminary study on polystyrene*. Polymer International, 2004. **53**(11): p. 1851-1859.
29. Kim, K.H., et al., *Biological efficacy of silk fibroin nanofiber membranes for guided bone regeneration*. Journal of Biotechnology, 2005. **120**(3): p. 327-339.
30. Reneker, D.H. and I. Chun, *Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning*. Nanotechnology, 1996. **7**(3): p. 216-223.
31. Zhang, C.X., et al., *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*. European Polymer Journal, 2005. **41**(3): p. 423-432.
32. Demir, M.M., et al., *Electrospinning of polyurethane fibers*. Polymer, 2002. **43**(11): p. 3303-3309.
33. Deitzel, J.M., et al., *Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry*. Polymer, 2002. **43**(3): p. 1025-1029.
34. Buchko, C.J., et al., *Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films*. Polymer, 1999. **40**(26): p. 7397-7407.
35. Geng, X.Y., O.H. Kwon, and J.H. Jang, *Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution*. Biomaterials, 2005. **26**(27): p. 5427-5432.
36. Zhao, Z.Z., et al., *Preparation and properties of electrospun poly(vinylidene fluoride) membranes*. Journal of Applied Polymer Science, 2005. **97**(2): p. 466-474.
37. Matthews, J.A., et al., *Electrospinning of collagen nanofibers*. Biomacromolecules, 2002. **3**(2): p. 232-238.
38. Tsai, P.P., H. Schreuder-Gibson, and P. Gibson, *Different electrostatic methods for making electret filters*. Journal of Electrostatics, 2002. **54**(3-4): p. 333-341.
39. Graham K, O.M., Raether T, Grafe T, McDonald B, Knauf P., in *Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society*. 2002: Galveston.
40. Groitzsch D, F.E., U. patent, Editor. 1986.
41. Schreuder-Gibson, H., et al., *Protective textile materials based on electrospun nanofibers*. Journal of Advanced Materials, 2002. **34**(3): p. 44-55.
42. JP, B., U. patent, Editor. 1990.
43. A, B., *Production of electrostatically spun products*, U. Patent, Editor. 1987.
44. Martin GE, C.I., Fildes FJT, U. Patent, Editor. 1977.
45. Martin GE, C.I., Fildes FJT. , U. Patent, Editor. 1989.
46. AG, S., U. Patent, Editor. 1996.
47. Stenoien MD, D.W., Scott RJ, Jenson ML, U. Patent, Editor. 1999.
48. Athreya, S.A. and D.C. Martin, *Impedance spectroscopy of protein polymer modified silicon micromachined probes*. Sensors and Actuators a-Physical, 1999. **72**(3): p. 203-216.
49. Buchko, C.J., K.M. Kozloff, and D.C. Martin, *Surface characterization of porous, biocompatible protein polymer thin films*. Biomaterials, 2001. **22**(11): p. 1289-1300.
50. Kenawy, E.R., et al., *Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend*. Journal of Controlled Release, 2002. **81**(1-2): p. 57-64.
51. Kenawy, E.R., et al., *Release of tetracycline hydrochloride from electrospun polymers*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2002. **223**: p. C115-C115.
52. Hou, H.Q., et al., *Poly(p-xylylene) nanotubes by coating and removal of ultrathin polymer template fibers*. Macromolecules, 2002. **35**(7): p. 2429-2431.

53. Mano, E.B.M., L. C. , *Introdução a Polímeros*, ed. Blücher. 1999.
54. Atkins, P.J., L., *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*. 5, ed. Bookman. 2011.
55. Campbell, I.M., *Introduction to Synthetic Polymers*, ed. 2. 2000. 232.
56. Finch, C.A., *Poly Vinyl Alcohol, Properties and Applications*. 1973.
57. Aranha, I.B. and E.F. Lucas, *Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo*. *Polímeros*, 2001. **11**: p. 174-181.
58. Alves, K.G.B., *Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados Baseados e, Polímeros Condutores e Compósitos com Óxidos Metálicos*, in *Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais*. 2010, UFPE: Recife.
59. Faez, R.R., C. Freitas, P. S. Kosima, O. K. Ruggeri G. Paoli, M. A., *Polímeros Condutores Química Nova na Escola* 2000. **11**.
60. Maia, D.J., et al., *Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras*. *Química Nova*, 2000. **23**: p. 204-215.
61. Wang, W. and A.G. MacDiarmid, *New synthesis of phenyl/phenyl end-capped tetraaniline in the leucoemeraldine and emeraldine oxidation states*. *Synthetic Metals*, 2002. **129**(2): p. 199-205.
62. Nieto, J.R.C., *Produção de Heterojunções de Polianilina/silício e Nanofibras de Polianilina para Aplicações em Dispositivos Híbridos*, in *Departamento de Física*. 2006, UFPE.
63. McGraw-Hill, *Electronics of solids*. 1965.
64. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 1996.
65. Rezende, S.M., *A física de materiais e dispositivos eletrônicos*. 1996.
66. Diaz, A.F., Bargon, J., *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 1. 1986.
67. Marinyuk, V.V., R.M. Lazorenko-Manevich, and Y.M. Kolotyrykin, *Nature of the interaction of adsorbate molecules with metal ad-atoms*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1980. **110**(1-3): p. 111-118.
68. Machida, S., S. Miyata, and A. Techagumpuch, *Chemical Synthesis of Highly Electrically Conductive Polypyrrole*. *Synthetic Metals*, 1989. **31**(3): p. 311-318.
69. Kanatzidis, M.G., *Conductive Polymers*. *Chemical & Engineering News*, 1990. **68**(49): p. 36-&.
70. Souza, J.E.G., *Estudo das Interações Entre Compostos Orgânicos Voláteis e Filmes Finos de Polipirrol*. 2007, in *Ciência de Materiais*. 2007, UFPE.
71. Jagadish, C.P., S. J. , *Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures*. 1 ed. Vol. 1. 2006.
72. Felix, J.F., *Síntese e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco e Polianilina para Aplicações em Heterojunções Semicondutoras*, in *Ciência de Materiais*. 2009, UFPE: Recife.
73. Irimpan, L., et al., *Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **102**(6).
74. Park, K.C., D.Y. Ma, and K.H. Kim, *The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering*. *Thin Solid Films*, 1997. **305**(1-2): p. 201-209.
75. Schuler, T. and M.A. Aegerter, *Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO : Al coatings*. *Thin Solid Films*, 1999. **351**(1-2): p. 125-131.
76. Reddy, K.T.R., et al., *Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis*. *Journal of Crystal Growth*, 2000. **210**(4): p. 516-520.
77. Ohya, Y., H. Saiki, and Y. Takahashi, *Preparation of Transparent, Electrically Conducting Zno Film from Zinc Acetate and Alkoxide*. *Journal of Materials Science*, 1994. **29**(15): p. 4099-4103.
78. Ozgur, U., et al., *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *Journal of Applied Physics*, 2005. **98**(4).
79. Nyffenegger, R.M., et al., *A hybrid electrochemical/chemical synthesis of zinc oxide nanoparticles and optically intrinsic thin films*. *Chemistry of Materials*, 1998. **10**(4): p. 1120-1129.

80. Vanheusden, K., et al., *Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders*. Journal of Applied Physics, 1996. **79**(10): p. 7983-7990.
81. Li, W., et al., *Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **169**(1-4): p. 59-63.
82. Rowsell, J.L.C. and O.M. Yaghi, *Metal-organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 3-14.
83. Wu, C.D., L.Q. Ma, and W.B. Lin, *Hierarchically Ordered Homochiral Metal-Organic Frameworks Built from Exceptionally Large Rectangles and Squares*. Inorganic Chemistry, 2008. **47**(24): p. 11446-11448.
84. Cruz, M.F.P., *Redes de Coordenação com Íons Lantanídeos: Síntese, Caracterização e Estudo Espectroscópico*, in Departamento de Química Fundamental. 2008, UFPE: Recife.
85. Seo, J.S., et al., *A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis*. Nature, 2000. **404**(6781): p. 982-986.
86. Lin, W.B., *Homochiral porous metal-organic frameworks: Why and how?* Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(8): p. 2486-2490.
87. Garberoglio, G., A.I. Skoulidas, and J.K. Johnson, *Adsorption of gases in metal organic materials: Comparison of simulations and experiments*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(27): p. 13094-13103.
88. Rodrigues, M.O., *Estudos Espectroscópicos de Materiais Metal-orgânicos Baseados em Íons Lantanídeos*, in Departamento de Química Fundamental. 2010, UFPE: Recife.
89. Rodrigues, M.O., et al., *Estudos espectroscópicos e estruturais dos polímeros de coordenação 2D, [Tb(DPA)(HDPA)] e [Gd(DPA)(HDPA)]*. Química Nova, 2009. **32**: p. 286-291.
90. Bunzli, J.C.G., Choppin, G.R., *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*. 1989, Amsterdam.
91. Berry, J.P., in *US Patent*. 1990.
92. Bornat, A., *Production of electrostatically spun products*, in *US Patent*. 1987.
93. Yuster, P. and S.I. Weissman, *Effects of Perturbations on Phosphorescence - Luminescence of Metal Organic Complexes*. Journal of Chemical Physics, 1949. **17**(12): p. 1182-1188.
94. Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*. 2006.
95. Belian, M.F., *Éteres Coroa com Íons Lantanídeos: De Compostos de Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica*, in Doutorado em Programa de Pós-Graduação em Química. 2008, UFPE.
96. Neogi, S. and P.K. Bharadwaj, *Metal-organic frameworks of lanthanide (III) ions with a podand bearing terminal carboxylates: Identification of water clusters of different nuclearity*. Polyhedron, 2006. **25**(7): p. 1491-1497.
97. Paz, F.A.A., et al., *Optimised hydrothermal synthesis of multi-dimensional hybrid coordination polymers containing flexible organic ligands*. Progress in Solid State Chemistry, 2005. **33**(2-4): p. 113-125.
98. Guo, X.D., et al., *Synthesis, structure and luminescent properties of rare earth coordination polymers constructed from paddle-wheel building blocks*. Inorganic Chemistry, 2005. **44**(11): p. 3850-3855.
99. Loiseau, T., et al., *Synthesis and structural characterization of a new open-framework zinc terephthalate Zn-3(OH)(2)(bdc)(2) .2DEF, with infinite Zn-(mu(3)-OH)-Zn chains*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(3): p. 621-628.
100. Callister, W.D.J., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 2002.
101. Barbora, S.G., 2006. Obtenção e Caracterização Mecânica e Microestrutural do Compósito Al-5,0Si-1,0Cu/SiCp Produzido por Reofundição, UFPE: Recife.
102. Pulickel, M.A., Linda S. Schadler, Paul V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*. 2003.

103. Alexandre, M. and P. Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*. Materials Science & Engineering R-Reports, 2000. **28**(1-2): p. 1-63.
104. Lan, T., P.D. Kaviratna, and T.J. Pinnavaia, *Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(11): p. 2144-2150.
105. Geng, L.N., et al., *The preparation and gas sensitivity study of polypyrrole/zinc oxide*. Synthetic Metals, 2006. **156**(16-17): p. 1078-1082.
106. Coronado, E. and E. Palomares, *Hybrid molecular materials for optoelectronic devices*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(35-36): p. 3593-3597.
107. Hable, C.T. and M.S. Wrighton, *Electrocatalytic Oxidation of Methanol by Assemblies of Platinum Tin Catalyst Particles in a Conducting Polyaniline Matrix*. Langmuir, 1991. **7**(7): p. 1305-1309.
108. Avasthi, D.K., et al., *Synthesis of metal-polymer nanocomposite for optical applications*. Nanotechnology, 2007. **18**(12).
109. Jafarzadeh, M., I. Ab Rahman, and C.S. Sipaut, *Synthesis of silica-polypyrrole core-shell nanocomposite using in situ gamma-aminopropyltriethoxysilane (APTES)-modified nanosilica*. Synthetic Metals, 2012. **162**(5-6): p. 466-476.
110. Halliday, D., Resnick R., Walker, J., *Fundamentos de Física*, ed. 4. 1996.
111. Silverstein R.M., W.F.X., Kiemle D, *Espectroscopia de compostos orgânicos*, ed. 7. 2005.
112. <http://www.infoescola.com/materiais-de-laboratorio/espectrofotometro/>. 2012.
113. <http://fisicasemmisterios.webnode.com.br/products/ondas-eletromagneticas/>, 2012.
114. Atkins, P.P., J., *Físico Química*, ed. 8. Vol. 2.
115. Halliday, D., Resnick R., Walker, J., *Fundamentos de Física*, ed. 4. 1996.
116. Guilherme V. Rodrigues, O.M., Paulo A. P. Wendhausen,, *Apostila de Análise Termicas apresentada ao curso de graduação em engenharia de materiais*, UFSC.
117. DeMerlis, C.C. and D.R. Schoneker, *Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)*. Food and Chemical Toxicology, 2003. **41**(3): p. 319-326.
118. Eisa, W.H., et al., *Gamma-irradiation assisted seeded growth of Ag nanoparticles within PVA matrix*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **128**(1-2): p. 109-113.
119. Alves, K.G.B., et al., *Characterization of ZnO/polyaniline nanocomposites prepared by using surfactant solutions as polymerization media*. Journal of Applied Polymer Science, 2012. **125**: p. E141-E147.
120. Hosono, E., et al., *Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **29**(2): p. 71-79.
121. Micusik, M., et al., *Preparation, surface chemistry, and electrical conductivity of novel silicon carbide/polypyrrole composites containing an anionic surfactant*. Polymer Engineering and Science, 2007. **47**(8): p. 1198-1206.
122. Stejskal, J., et al., *Polyaniline and polypyrrole prepared in the presence of surfactants: a comparative conductivity study*. Polymer, 2003. **44**(5): p. 1353-1358.
123. Nicho, M.E. and H. Hu, *Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000. **63**(4): p. 423-435.
124. Martins, R.F., et al., *Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico*. Química Nova, 2010. **33**: p. 2118-2123.
125. Gong, J.A., Y.H. Li, and Y.L. Deng, *UV and visible light controllable depletion zone of ZnO-polyaniline p-n junction and its application in a photoresponsive sensor*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(45): p. 14864-14867.
126. Marcus Rose, B.B., Marc Jolly, Roland Fischer and Stefan Kaskel, *MOF Processing by Electrospinning for Functional Textiles*. Advanced Engineering Materials, 2011. **13**: p. 356-360.

127. Rodrigues MO, P.F., Freire RO, de Sá GF, Galembeck A, Montenegro MC, Araújo AN, Alves S, *Modeling, structural, and spectroscopic studies of lanthanide-organic frameworks*. Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**: p. 12181-8.
128. Binnemans, K.G., C., Journal of Rare Earths, 1996. **14**: p. 173.
129. Klink, S.I.G., L.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. J. M.; Werts, M. H. V.; Geurts, F. A. J.; Hofstraat, J. W., Journal of Physical Chemistry A, 2000. **104**: p. 5457.
130. Yao, M.C., W., Analytical Chemistry, 2011. **83**: p. 1873.
131. Klink, S.I.G., L.; Reinhoudt, D. N.; van Veggel, F. C. J. M.; Werts, M. H. V.; Geurts, F. A. J.; Hofstraat, J. W. , Journal of Physical Chemistry A 2000. **104**: p. 5457.
132. Kim, J.-G.Y., S.-K.; Sohn, Y.; Kang, J.-G., Journal of Alloys and Compounds, 1998. **274**: p. 1.
133. de Mesquita, M.E.J., S. A.; Oliveira, F. C.; Freire, R. O.; Júnior, N. B. C.; de Sá, G. F., Inorganic Chemistry Communications, 2002. **5**: p. 292.
134. Annapurna, K.D., R. N.; Kundu, P.; Buddhudu, S., Journal of Materials Science, 2005. **40**(1051).
135. Wakefield, G.K., H. A.; Dobson, P. J.; Hutchison, J. L., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1999. **60**: p. 503.
136. Raju, C.H.L., et al., *Thermal and IR studies on copper doped polyvinyl alcohol*. Bulletin of Materials Science, 2007. **30**(3): p. 215-218.
137. Abdelkader, H., O.Y. Abdallah, and H.S. Salem, *Comparison of the effect of tromethamine and polyvinylpyrrolidone on dissolution properties and analgesic effect of nimesulide*. Aaps Pharmscitech, 2007. **8**(3).