

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA–CAMPUS ARARANGUÁ

LUIZA MONTIBELLER BIASUZ

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

ARARANGUÁ

2016

LUIZA MONTIBELLER BIASUZ

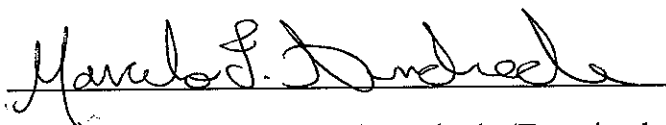
**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

Trabalho de conclusão de curso na modalidade de artigo científico para a aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Araranguá

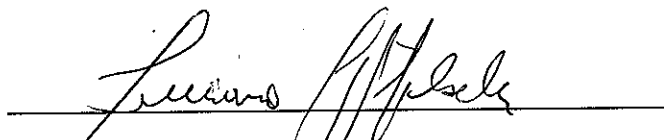
Aprovado em 30/11/2016



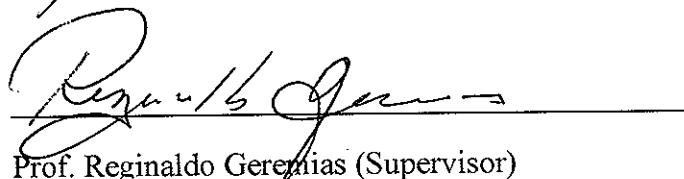
Prof. Dr. Éverton Fabian Jasinski (Orientador)



Prof. Dr. Marcelo Freitas de Andrade (Examinador)



Prof. Dr. Luciano Lopes Pfitscher (Examinador)



Prof. Reginaldo Geremias (Supervisor)

FABRICAÇÃO DE FIBRAS NANOESTRUTURADAS DE POLIPIRROL ATRAVÉS DE LITOGRAFIA DE NANOESFERAS

Luiza Montibeller Biasuz*

RESUMO

A deposição inadequada de resíduos domiciliares afeta os recursos hídricos presentes na natureza. Os testes dos recursos hídricos são feitos utilizando grandes quantidades de água e de solventes orgânicos, que prejudicam o meio ambiente. Assim, esse trabalho teve como objetivo a fabricação de fibras nanoestruturadas de uma maneira inédita no LabSiN para serem utilizadas na técnica de microextração de fase sólida (SPME). Nessa técnica de SPME, as fibras nanoestruturadas serão utilizadas para fazerem medições nos níveis de cafeína de uma amostra de água. As fibras são formadas por um filme do polímero polipirrol (PPy), que reveste um fio composto por uma liga metálica de níquel e titânio, o nitinol (NiTi). O método de fabricação das fibras nanoestruturadas mostrou-se mais vantajoso que o método tradicional utilizado anteriormente.

Palavras-chave: Fibras. Nanoestruturadas. Polipirrol.

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial, há também o aumento no consumo de produtos. Muitas vezes esse aumento no consumo não é acompanhado por uma destinação adequada de seus rejeitos, o que pode ocasionar em uma crescente deposição de resíduos domiciliares em locais não apropriados, afetando a saúde comunitária, além do solo, atmosfera, vegetação e recursos hídricos (MORGADO; FERREIRA, 2006).

Perante essa problemática, são feitos testes no solo, ar, vegetação e recursos hídricos para verificar as condições em que esses se encontram. Porém, os testes dos

* Graduanda do Curso de Engenharia de Energia da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Araranguá, Rodovia Governador Jorge Lacerda, 3201, Jardim das Avenidas. Araranguá, Santa Catarina, Brasil, CEP 88900-000. E-mail: luizabiasuz@gmail.com

recursos hídricos por exemplo, são realizados utilizando grandes quantidades de amostras, grandes quantidades de solventes orgânicos, que são prejudiciais ao meio ambiente, além de possuírem inúmeras etapas o que conseqüentemente aumenta o tempo envolvido e a possibilidade de erro (JASINSKI, 2011).

Por isso, essa pesquisa se objetiva na fabricação de fibras para serem utilizadas na técnica de microextração da fase sólida (SPME), que é uma técnica que combina a extração e pré-concentração das espécies de interesse em uma única etapa para posterior análise em um instrumento analítico. Esse método de SPME é simples, rápido e não utiliza os solventes orgânicos. As fibras podem ser utilizadas para a medição de níveis de cafeína presentes nas águas dos rios, com o intuito de saber se aquela água possui poluição urbana (JASINSKI, 2011).

As fibras são fios formados por uma liga de níquel-titânio (nitinol – NiTi), recobertos por um filme polimérico de polipirrol. Elas podem ser de material compacto, quando o polipirrol é eletrodepositado sobre o fio, ou material nanoestruturado, quando o polipirrol é eletrodepositado sobre nanoesferas, formando então uma nanoestrutura de polipirrol.

Em 2011, Jasinski mostrou que as fibras nanoestruturadas são mais eficientes para a aplicação da técnica de SPME do que fibras compactas e até em relação a algumas fibras comerciais. Porém, as fibras nanoestruturadas que eram utilizadas por Jasinski, eram feitas por um método manual de deposição vertical, por isso, esse método estava sujeito a erros, diminuindo assim a sua reprodutibilidade. O método utilizado nesta pesquisa foi o método do Elevador, onde a deposição vertical foi feita a partir de um sistema automatizado, onde a probabilidade de erros é muito inferior ao método utilizado anteriormente.

Então, o objetivo geral desta pesquisa é a fabricação de fibras, que são fios nanoestruturados, pelo método do Elevador, que posteriormente serão utilizadas para medir o nível de cafeína encontrada em uma determinada amostra de água, a partir da técnica de microextração da fase sólida, SPME.

Para chegar ao objetivo geral, os objetivos específicos deste trabalho são a fabricação de solução coloidal, preparo do fio de NiTi, deposição vertical da solução coloidal no fio de NiTi, eletrodeposição do pirrol no fio e o preparo do fio para a aplicação da técnica de SPME.

Este trabalho foi dividido em três partes e uma conclusão, onde a primeira etapa aborda o referencial teórico dos cristais coloidais e litografia de nanoesferas, polímeros

condutores, eletrodeposição, microextração da fase sólida e cromatografia gasosa. A segunda parte aborda a metodologia utilizada para a realização desse trabalho, e por fim, a terceira parte mostra os resultados encontrados e as discussões. Por último, tem-se uma conclusão geral do trabalho e futuras recomendações.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Para a presente pesquisa, é necessário conhecer os pressupostos teóricos apresentados a seguir.

2.1 Cristais coloidais e litografia de nanoesferas

Esferas nanométricas se auto-organizam sobre um suporte escolhido formando uma estrutura, chamada de cristal coloidal. A solução coloidal, em geral aquosa, forma o cristal a partir de sua cristalização. A concentração de nanoesferas em solução varia em torno de 1% a 10% em peso. Para ser considerado um bom cristal, ele deve ser compacto, uniforme e fechado, ou seja, deve possuir um auto-ordenamento eficiente (JASINSKI, 2011).

As propriedades da solução coloidal dependem basicamente do material que a compõe. Em solução aquosa, devido à dissociação de grupos ionizáveis, as partículas de poliestireno possuem uma carga superficial negativa. As esferas permanecem isoladas quando estão em suspensão, pois a força de repulsão eletrostática entre as partículas é igual ou maior que a força de atração de Van der Waals. Assim, adicionando à solução coloidal um eletrólito que contém íons, é observado uma queda no potencial, pois uma parte dos íons positivos (contra-íons) adere à superfície das esferas. Essa blindagem eletrostática permite que a interação atrativa de Van der Waals se torne efetiva (JASINSKI, 2011).

Na cristalização de esferas coloidais de poliestireno que ocorre sobre um substrato, ou seja, na cristalização bidimensional, altas concentrações de solução coloidal coagulam os coloides no volume da solução, inibindo o processo de cristalização. Já baixas concentrações de solução coloidal, não alteram o padrão de cristalização dos coloides no substrato, apesar de causarem a formação de agregados transientes no volume da solução. Por outro lado, mudanças na taxa de evaporação do solvente alteram significativamente o padrão e velocidade de cristalização. (DENKOV et al, 1992).

A partir disso e do fato de que o ordenamento se dá pelo movimento convectivo das esferas em solução, a cristalização coloidal bidimensional sofre pouca influência das forças eletrostáticas e de Van der Waals. Assim, a formação de cristais bidimensionais depende em sua maioria por forças capilares entre as esferas, já que a energia de interação delas é muito mais intensa que a energia térmica do sistema (DENKOV et al., 1992).

Para a obtenção de cristais coloidais compactos e com alto grau de ordenamento, foram desenvolvidos diversos métodos: sedimentação gravimétrica, deposição inclinada, deposição vertical, eletroforese, centrifugação, secagem controlada, spin-coating (JASINSKI, 2011). A seguir será descrito o método utilizado nesta pesquisa.

2.1.1 Deposição vertical

Para que ocorra a deposição vertical, o substrato é posicionado verticalmente em uma cubeta contendo a solução coloidal. Forças capilares laterais causam uma força atrativa entre as esferas, à medida que o solvente evapora, formando núcleos de crescimento. Através de convecção, há um fluxo do solvente, assim, mais esferas são levadas ao substrato, gerando um cristal de alta qualidade (MENG et al., 2006; KOPNOV et al., 2003; GOLDENBERG et al., 2002; JIANG et al., 1999).

A relação entre a velocidade de evaporação do solvente e a velocidade de sedimentação das esferas influenciam na eficiência do método de deposição vertical. Se a velocidade de evaporação do solvente for menor que a velocidade de sedimentação das partículas, não haverá partículas sendo levadas ao substrato (JASINSKI, 2011).

Então, é necessário que se tenha controle na taxa de evaporação, o que pode ser feito através da temperatura, do tipo de solvente e da umidade relativa, para ter um cristal coloidal de qualidade. A partir da escolha de um solvente adequado à densidade do material que forma as partículas, a velocidade de sedimentação pode ser controlada (JASINSKI, 2011).

A Figura 1 mostra, de maneira esquematizada, o processo de deposição vertical.

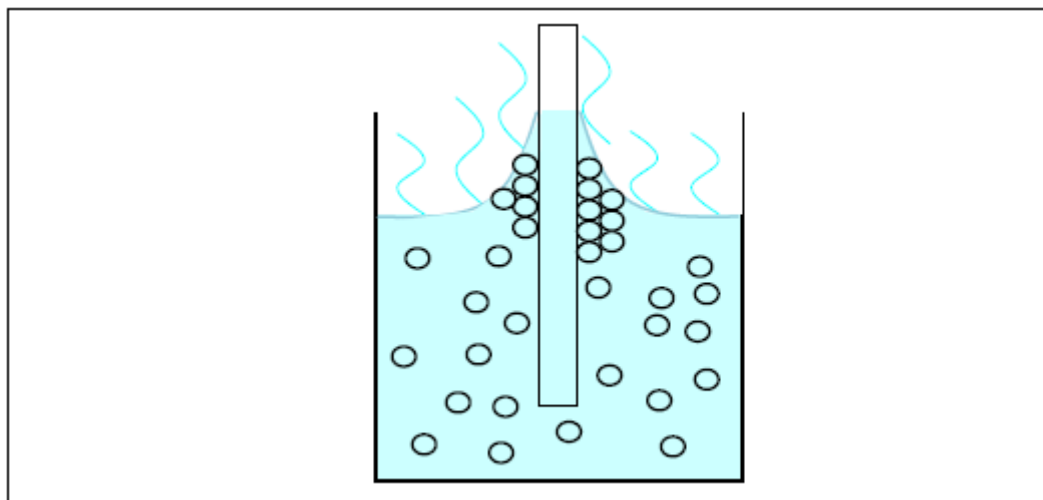


Figura 1 – Representação do método de deposição vertical (Fonte: Jasinski, 2011)

2.2 Polímeros condutores

Em 1977 os polímeros condutores, também chamados de metais sintéticos, por possuírem propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas semelhantes às dos metais, foram descobertos, quando Shirakawa, Heeger e MacDiarmid verificaram que a dopagem do poliacetileno, com a introdução de iodo na matriz polimérica provocava um aumento na sua condutividade em aproximadamente 10 ordens de grandeza (SHIRAKAWA et al., 1977; CHIANG et al., 1977; REZENDE et al., 2000).

Depois dessa descoberta, muitos polímeros começaram a ser estudados com o objetivo de combinar suas propriedades elétricas, típicas de materiais metálicos, com as vantagens de materiais poliméricos, como a flexibilidade, por exemplo. Além disso, outra característica desses materiais é a possibilidade de variar seu estado eletrônico, de condutor para isolante através de processos simples de dopagem e desdopagem do polímero (SADKI et al., 2000; JASINSKI, 2011).

Os polímeros condutores passam de isolantes para condutores pela adição de agentes de transferência de carga. Estes são chamados de dopantes em analogia aos semicondutores inorgânicos, e o seu uso acarreta em uma mudança radical nas propriedades dos polímeros (REZENDE et al., 2000). Essas propriedades dependem da microestrutura e morfologia dos polímeros nas quais estão relacionadas à presença de defeitos, reticulações e outros fatores. (ALVES et al., 1999).

Os polímeros condutores são formados basicamente por cadeias orgânicas que se alternam em saturadas ou insaturadas, ou seja, que se alternam em ligações simples (C-C) e ligações duplas (C=C) devido à hibridização sp^2 dos átomos de carbono (RAMIREZ-GARCOAA, 2008). O átomo de carbono possui três orbitais sp^2 em um mesmo plano e um orbital p perpendicular a este plano, como pode ser visto na Figura 2. Assim, três elétrons de valência ocupam os orbitais sp^2 , formando ligações σ com os átomos vizinhos, essas ligações são responsáveis por unir os átomos de carbono à cadeia principal. Já o orbital p é ocupado por um elétron de valência, e dois orbitais p de dois átomos de carbono interagem entre si através de ligações π , uma ligação espacialmente estendida e mais fraca que a ligação σ (SADKI et al., 2000; MATTOS, 2011).

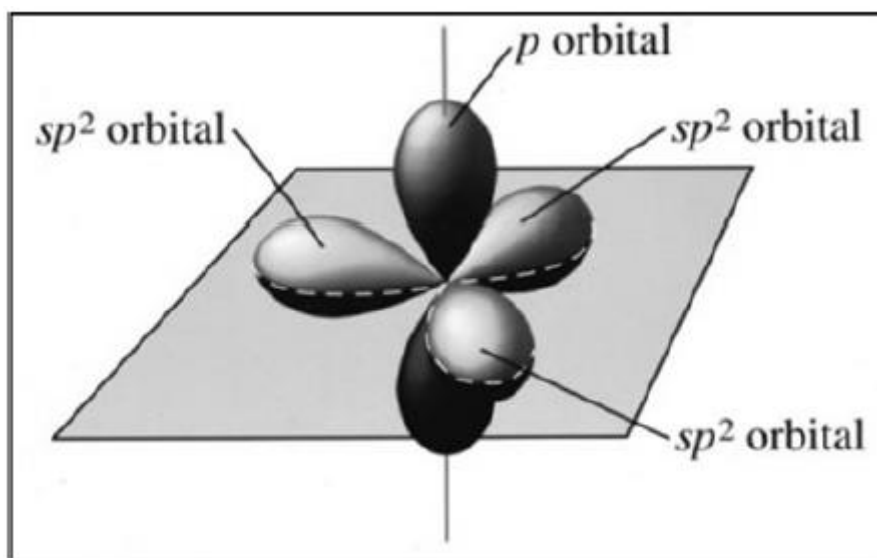


Figura 2 – Representação dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 (Fonte: Jasinski, 2011)

Ligações simples são formadas por ligações σ , já as ligações duplas são formadas por uma ligação σ e uma ligação π . Assim, em uma ligação dupla, um dos elétrons fica parcialmente deslocado da cadeia polimérica, mas não fica totalmente livre para se mover na mesma. São essas ligações π que dão origem aos orbitais moleculares ocupados (π) e desocupados (π^*). Esses orbitais recebem o nome de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e correspondem às bandas de valência e às bandas de condução em semicondutores (BREDAS; STREET, 1985).

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO para polímeros condutores não dopados é maior que 1,5 eV, por isso, eles são isolantes. Porém, pelas ligações π possuem pequeno potencial de ionização, os elétrons podem ser facilmente removidos

do orbital π , ou podem ser facilmente adicionados ao orbital π^* , sem que as ligações σ se rompam. Quando ocorre a remoção de um elétron, a cadeia polimérica fica carregada positivamente, então, para manter a neutralidade de carga do sistema, é incorporado um contra-íon na matriz polimérica. Esse processo de incorporação do contra-íon recebe o nome de dopagem, desta forma, o dopante é o contra-íon incorporado (SADKI et al., 2000; MATTOS, 2011; JASINSKI, 2011).

Dentro da classe de polímeros condutores, destacam-se: poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol, politiofeno e polianilina (JASINSKI, 2011). A seguir será descrito o polímero condutor utilizado nesta pesquisa.

2.2.1 Polipirrol

O monômero pirrol é um composto orgânico aromático de composição C_4H_4NH , conforme mostrado na Figura 3.

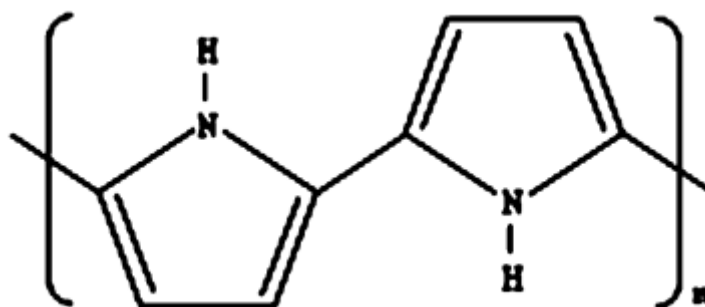


Figura 3 – Representação estrutural do monômero pirrol (Fonte: Arshak et al., 2009)

Por apresentar estabilidade química em condições ambientes, solubilidade em água, capacidade de apresentar alta condutividade, facilidade de síntese e por ser facilmente oxidado eletroquimicamente, o polipirrol é um polímero condutor que apresenta um grande interesse científico (ARSHAK et al., 2009; ALVES et al., 1999).

O polipirrol pode ser sintetizado por polimerização química, onde um agente oxidante é introduzido no meio reacional formando radicais catiônicos, ou por eletroquímica (eletropolimerização), onde ocorre a oxidação do polímero devido a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica com a incorporação de contra-íons para neutralizar a carga. A síntese via eletropolimerização permite um controle da espessura dos filmes polimerizados, não há o uso de solventes e a dopagem

ocorre simultaneamente com o crescimento do filme, por isso, não afeta a integridade do polímero (RAMIREZ-GARCOAA et al., 2008; JASINSKI, 2011).

No mecanismo de eletropolimerização, o encadeamento dos monômeros começa com a oxidação de um pirrol formando um radical catiônico (DIAZ et al., 1982). Esse mecanismo está representado na Figura 4.

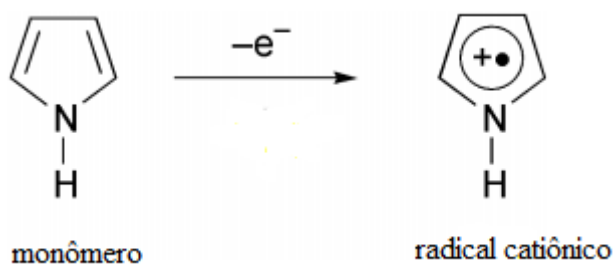


Figura 4 – Representação da formação do radical catiônico através da oxidação do monômero (Fonte: Sadki et al., 2000)

Praticamente todos os monômeros ao redor do eletrodo são oxidados devido ao potencial aplicado, o que resulta em uma grande densidade de radicais catiônicos (SADKI et al., 2000).

Os radicais catiônicos têm grande possibilidade de se acoplarem, então, a partir de dois radicais catiônicos é possível formar um dímero dicatiônico. Assim, através de uma transferência de carga, o dímero dicatiônico libera dois prótons (H^+) e torna-se neutro (JASINSKI, 2011). A liberação de dois prótons pode ser vista na Figura 5.

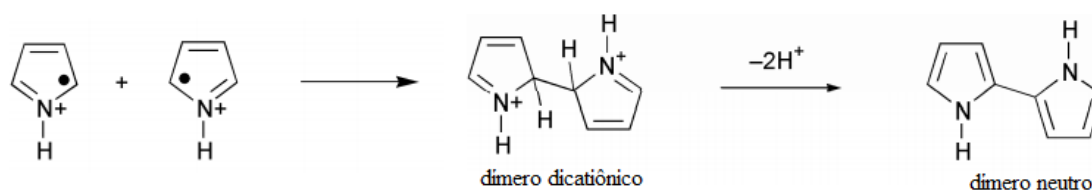


Figura 5 – Formação de um dímero dicatiônico e de um dímero neutro após a liberação de dois prótons (Fonte: Sadki et al., 2000)

O potencial de oxidação do monômero é maior que o do dímero neutro, então, o dímero se oxida facilmente e reage com um radical catiônico do monômero, formando um trímero dicatiônico, e de maneira análoga o sistema libera mais dois prótons e se estabiliza formando um trímero neutro. Esse processo segue nessa sequência de oxidação,

acoplamento e liberação de prótons até que as cadeias poliméricas se tornem insolúveis e precipitem sobre a superfície do eletrodo. (JASINSKI, 2011).

2.3 Eletrodeposição

Os modos mais utilizados na eletrodeposição são o galvanostático, o potenciostático e o pulsado. No método galvanostático a corrente é mantida constante durante o tempo de deposição. No modo potenciostático, a diferença de potencial é mantida constante no período desejado. Já no modo pulsado há a alternância de pulsos de potencial na interface eletrodo/eletrólito. (JASINSKI, 2011).

A maioria dos casos, utiliza para a eletrodeposição um sistema que contém três eletrodos dentro de uma cuba eletrolítica. Os três eletrodos são compostos por um eletrodo de trabalho (WE), um eletrodo de referência (RE) e um contra-eletrodo (CE), já na cuba eletrolítica encontra-se o eletrólito que será utilizado na eletrodeposição. A vantagem de se usar um sistema que contém o eletrodo de referência, é a possibilidade de medir a diferença de potencial na interface de interesse eletrodo/eletrólito, em vez de essa ser medida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (JASINSKI, 2011).

O eletrodo de trabalho é onde se deseja que ocorra a reação, ou seja, o substrato de interesse será o próprio eletrodo. Para que ocorra a deposição de um material, uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Para o contra-eletrodo é utilizado um material que seja inerte na faixa de potencial estabelecida e que possua uma área relativamente grande para que o mesmo não se torne um fator limitante no processo de oxi-redução (JASINSKI, 2011).

Com o eletrodo de referência é possível medir a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrólito, uma vez que as reações que ocorrem nessa interface são as reações de interesse (JASINSKI, 2011).

Na Figura 6 está representada a cuba eletrolítica com os três eletrodos imersos no eletrólito. O sistema é ligado a um potenciostato comandado por um programa de aquisição de dados.

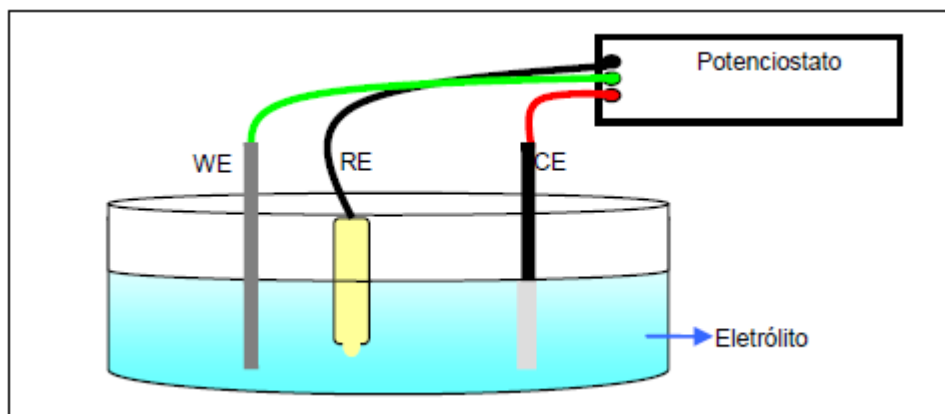


Figura 6 – Cuba eletrolítica, eletrodo de trabalho (WE), contra-eletrodo (CE) e eletrodo de referência (RE) (Fonte: Jasinski, 2011)

2.4 Microextração de fase sólida (SPME)

A microextração de fase sólida é um método desenvolvido por Janusz Pawliszyn no início da década de 90, simples, rápido e sem o uso de solventes. A SPME prepara as amostras para estas serem analisadas por meio da técnica de cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e eletroforese capilar (EC), pois isola e concentra analitos em níveis adequados, além de garantir um alto nível de pureza que não compromete a análise química. Nesta pesquisa, será utilizada a cromatografia gasosa (ARTHUR; PAWLISZYN, 1990; JASINSKI, 2011).

O dispositivo de SPME consiste em uma fibra de sílica fundida recoberta por um filme micrométrico que extrai de forma seletiva os analitos presentes no sistema. Essa fibra é adaptada em um dispositivo que só deixa a mesma exposta em dois momentos, quando é feita a extração do analito e quando a fibra é injetada no cromatógrafo (JASINSKI, 2011).

A extração do analito por SPME pode ser feita pelo modo direto, onde o revestimento da fibra é introduzido dentro da amostra, dessa forma o analito migrará da amostra para o revestimento da fibra, ou pode ser feita pelo modo *headspace*, onde a fibra somente é exposta à fase gasosa acima da amostra, ou seja, não entra em contato com a amostra. O modo *headspace* é ideal para os analitos voláteis, e sua principal vantagem é não causar danos à fibra, uma vez que a fibra e a amostra não possuem contato (JASINSKI, 2011). A Figura 7 ilustra os dois modos de extração para SPME.

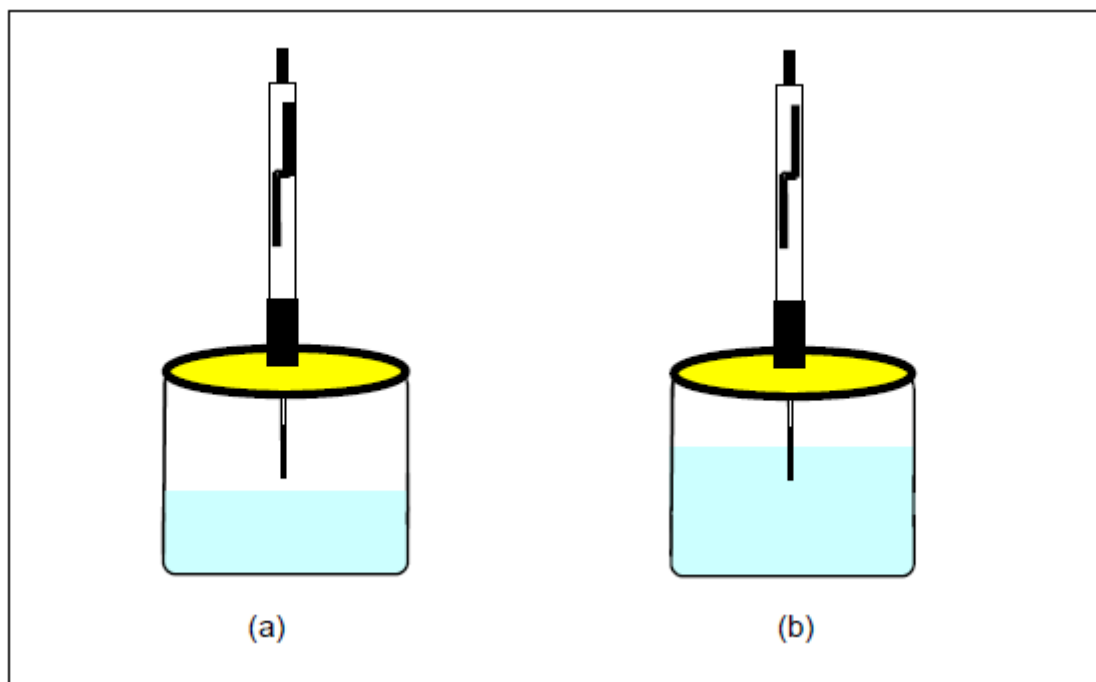


Figura 7 – Modos de extração para SPME: (a) modo *headspace* (b) modo direto (Fonte: Jasinski, 2011)

No momento em que a fibra é colocada na matriz, independentemente do modo utilizado, os analitos passam da matriz para a fibra até o momento em que o equilíbrio entre as fases seja alcançado, assim, a quantidade de analitos presente na fibra é constante. Neste momento, a fibra está pronta para ser levada à técnica de cromatografia gasosa (JASINSKI, 2011).

2.5 Cromatografia gasosa (CG)

A técnica de cromatografia gasosa possui uma resolução que possibilita a análise e distinção de várias substâncias voláteis em uma mesma amostra, por isso, é utilizada para a análise de diversas substâncias químicas como medicamentos, poluentes e pesticidas. Ela é dividida em duas fases, a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE) (JASINSKI, 2011).

Na FM, ocorrerá a separação das substâncias contidas na amostra a partir da sua vaporização, que acontecerá através de um fluxo de gás apropriado. Posteriormente acontece a FE, onde a região que ocorre a separação das substâncias pode ser composta por um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido), por um filme de um líquido pouco volátil sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada), ou sobre uma parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução) (JASINSKI, 2011).

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica de CG de gás-líquido, onde a separação das substâncias da amostra é feita através da solubilidade e da volatilidade. Quanto maior a volatilidade do material na FE, maior será a tendência de permanecer na forma de vapor, e mais rápido se propaga através da coluna. Já com relação à solubilidade, quanto maior, mais lenta ela se propaga na coluna. Esses dois fatores são responsáveis por fazer com que as substâncias cheguem no detector em tempos diferentes, e por isso, as substâncias são distinguidas. O detector gera um sinal proporcional à quantidade de material separado, possibilitando assim uma análise quantitativa, já que os picos de cada substância são proporcionais à sua massa (JASINSKI, 2011).

3 METODOLOGIA

Nas seções que seguem, estão descritos os procedimentos metodológicos utilizados neste trabalho.

3.1 Fabricação da solução coloidal

Para a fabricação da solução coloidal, isto é, a síntese que contém as nanoesferas, foi utilizada uma receita desenvolvida por Costa, que consiste na produção de coloides a partir de uma síntese de poliestireno (COSTA, 2010).

O poliestireno é um polímero obtido a partir de sínteses químicas, onde os coloides produzidos são perfeitamente esféricos, então ele é utilizado como molde de máscaras coloidais onde posteriormente serão utilizadas para a produção de fibras (COSTA, 2010; MATTOS, 2011).

3.1.1 Síntese

Para a fabricação da síntese de poliestireno, foi reunido os itens necessários à sua realização: banho-maria (1), reator (3), bomba de vácuo (5), agitador mecânico (4), hélice, kitasato (6), recipiente de vidro (8), seringas, graxa e suporte com garras (2). Toda a vidraria e a hélice foram lavadas com água e detergente e posteriormente enxaguadas com água deionizada a fim de retirar qualquer tipo de impureza e gordura que pudesse estar presente.

A reação ocorre dentro do reator fechado, que contém quatro bocas laterais lacradas com rolhas de borracha, que serão utilizadas como meio de se injetar os reagentes, e uma boca maior, centralizada, que será lacrada por uma rolha de borracha com um buraco no meio, onde será atravessada a haste da hélice, onde esta será conectada ao agitador mecânico, que proporcionará a rotação necessária durante todo o procedimento da síntese.

Após a lavagem dos itens, é colocado dentro do reator 150 ml de água deionizada, e passado graxa nas conexões do sistema: nas duas partes do reator, nas rolhas e na haste da hélice. Depois o sistema é montado dentro de uma capela, conforme a Figura 8.

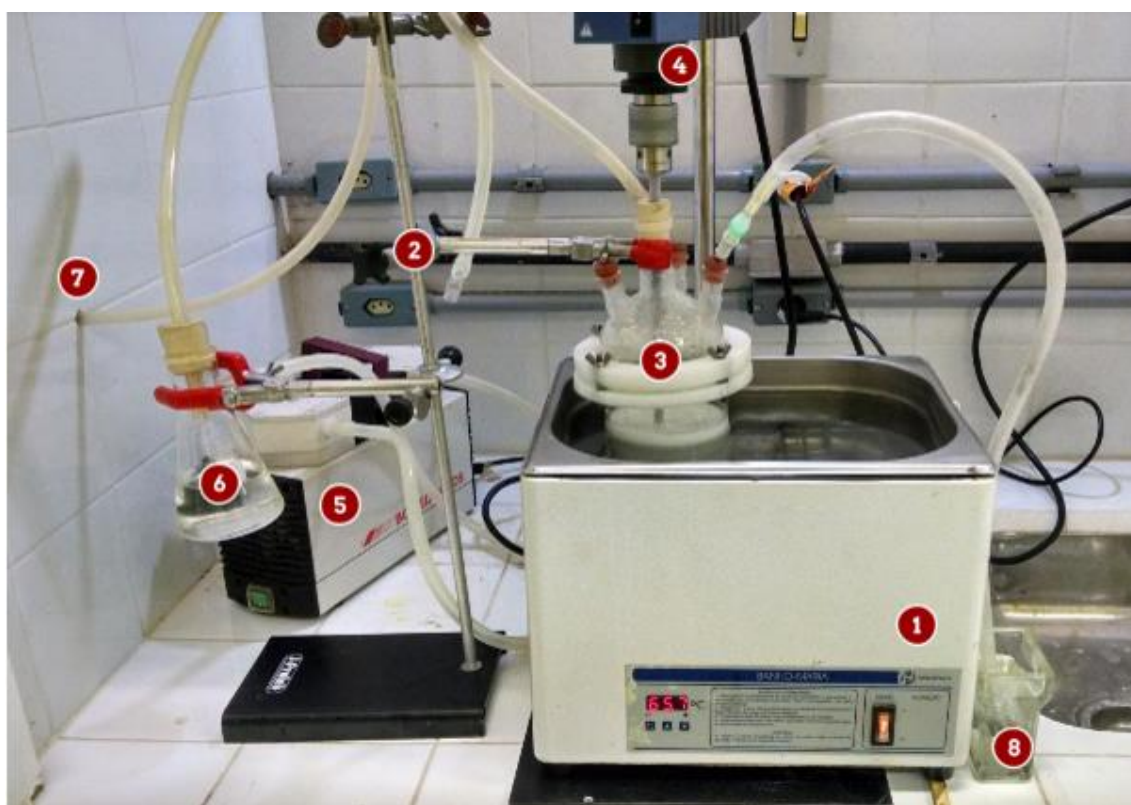


Figura 8 – Sistema montado (Fonte: LabSiN, 2015)

Posteriormente à montagem do sistema, é necessário ligar o agitador mecânico em 150 rpm e degasar o reator com a bomba de vácuo, para que a síntese seja formada por nanoesferas de poliestireno maciça, sem ar dentro, por aproximadamente 40 minutos. Em sequência, é ligado o sistema de entrada de gás N_2 (7), regulado em 2 litros por minuto, e o sistema de saída de N_2 (8). Após ligar o sistema do gás N_2 , liga-se o banho-maria na temperatura de 65 °C e esperar-se aproximadamente 15 minutos para estabilizar.

Depois que a temperatura se estabiliza em 65 °C, é injetado o primeiro reagente: 20 ml de estireno e aguardado 30 minutos. Após os 30 minutos, é injetado o segundo reagente: 0,7750 g de persulfato de potássio (KPS) dissolvido em 10 ml de água deionizada. Após esses passos, é aguardado o tempo de reação de 4 horas.

3.1.2 Centrifugação

Quando é finalizado o tempo de 4 horas, é necessário que seja feita a centrifugação da síntese para separar o estireno que não reagiu das nanoesferas formadas. Isto é, as nanoesferas são decantadas durante a centrifugação.

O primeiro passo da centrifugação é lavar os tubos com detergente e água e enxaguar com água deionizada e deixar secar. Posteriormente os tubos são numerados, pesados e anotado a massa de cada tubo.

Para que a centrifugação seja realizada com sucesso, é colocado 3 ml da síntese em cada tubo e dispostos de maneira simétrica na centrífuga, que está programada para operar à temperatura de 20 °C e à velocidade de 6000 rpm. O tempo de centrifugação é selecionado pelo usuário. Foram feitos dois processos de centrifugação diferentes, um com o tempo de 90 minutos e o outro com o tempo de 40 minutos.

Após o tempo de centrifugação, as nanoesferas estão depositadas no fundo do tubo e separadas do estireno. Dessa forma, o estireno é jogado fora e é adicionado mais 3 ml de água deionizada, então o tubo com as nanoesferas e a água é agitado em um redispersador e os tubos são colocados novamente na centrífuga. Esse processo é feito quatro vezes.

Houve a mudança no parâmetro do tempo durante a centrifugação, pois na receita utilizada, o processo deveria durar apenas 40 minutos, porém, na primeira vez em que este foi feito, observou-se que as nanoesferas não tinham se separado por completo do estireno.

Depois das 4 centrifugadas, é adicionado 8,6 mg de dodecil sulfato de sódio (SDS) em cada tubo e estes são deixados por 15 minutos no ultrassom. Posteriormente, os tubos são centrifugados novamente, e após a última centrifugada, é retirada a água. Então, os tubos são novamente pesados e é calculado a massa da solução.

A solução é diluída 40% de massa em água deionizada. Após colocar os 60% de massa de água na solução, esta é redispersada novamente e colocada no ultrassom por 30 minutos. Assim, a solução pode ser etiquetada e armazenada em uma geladeira.

3.2 Preparo do fio de nitinol (NiTi)

O suporte base para a fibra é o fio de nitinol, que é um fio composto por uma liga metálica de níquel 50% e titânio 50%. (JASINSKI, 2011). O fio utilizado foi um fio de NiTi com aproximadamente 115 μm de diâmetro e mecanicamente polido.

O fio de NiTi é utilizado por possuir memória de forma, isto é, a capacidade de se moldar à uma estrutura quando este é submetido à uma temperatura durante um determinado tempo, além de apresentar resistência à corrosão, resistência à fadiga e biocompatibilidade (GEROLDO, 2009).

Como a deposição vertical é realizada por um sistema automatizado onde o fio é submetido à uma corrente constante enquanto é mergulhado na solução coloidal, o fio precisa possuir um formato adequado. Então foi feito um molde para que todos os fios tenham o mesmo tamanho, como pode ser visto na Figura 9.

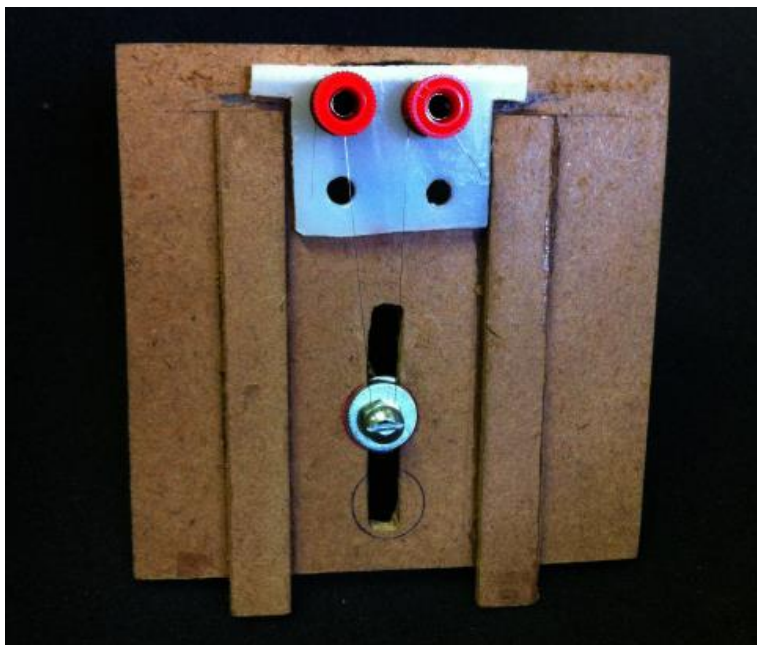


Figura 9 – Molde para os fios de NiTi (Fonte: Autora, 2016)

Depois que os moldes foram feitos, é necessário que se aplique uma corrente no fio para que haja uma temperatura que o deixe no formato adequado para a deposição vertical, sem oxidar. Para que o fio tenha o formato adequado que pode ser visto na Figura 10, é necessário entrelaçá-lo na extremidade e puxá-lo com fio fino de cobre, para que não haja dissipação de calor.

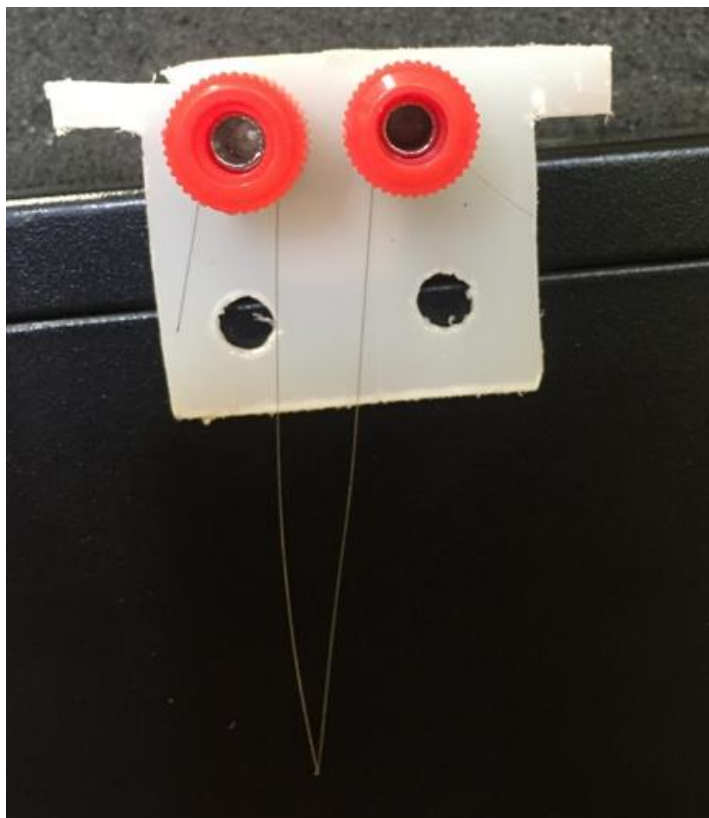


Figura 10 – Formato adequado para a formação do cristal (Fonte: Autora, 2016)

O Quadro 1 mostra experimentos feitos com variação de corrente e variação de tempo em que o fio de NiTi é submetido ao processo de molde à estrutura desejada.

Corrente (A)	Tempo (s)			
	1	2	5	10
0,21	–	–	–	–
0,31	–	–	–	–
0,41	–	–	–	–
0,50	–	–	Altera*	Altera
0,60	Oxida**	Oxida	Oxida	Oxida

Quadro 1 – Variação de corrente e tempo de submissão do fio de NiTi (Fonte: Autora, 2016)

(–): Não modifica o fio

(*): Começa a alterar o formato do fio

(**): Começa a oxidar o fio

De acordo com o Quadro 1, percebe-se que a corrente e o tempo adequados para o processo de memória de forma do fio de NiTi está entre 0,5 A e 10 segundos e 0,6 A e

1 segundo. Então, foi feito um fio com 0,6 A e 0,5 s, e chegou-se na conclusão de que esse era o melhor parâmetro para o fio. O fio precisa ter esse formato pois para ser transformado em fibra, ele precisa ter os dois lados retos.

3.3 Deposição vertical de cristais coloidais no fio de NiTi

Para a deposição vertical de cristais coloidais no fio de NiTi foi utilizado um sistema chamado de “elevador” que foi criado com um motor de passo. Assim, os fios de NiTi já moldados são deixados parados em um suporte com garras e a solução das nanoesferas de poliestireno, ou seja, a solução coloidal que foi descrita na seção anterior, é colocada em uma cubeta, que fica na plataforma do elevador. Esse sistema pode ser visto na Figura 11.

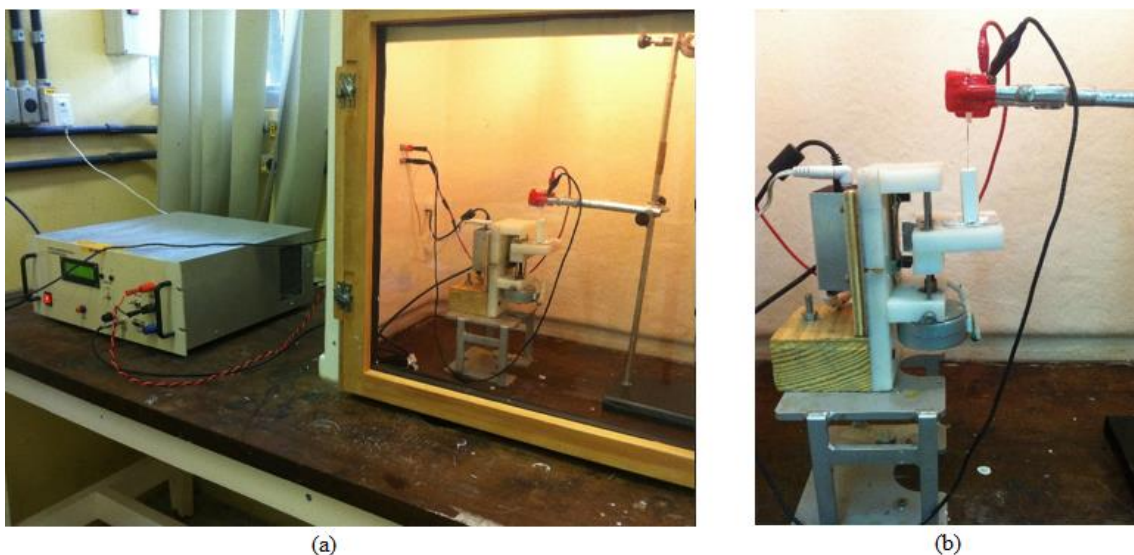


Figura 11 – Elevador para deposição vertical de cristais coloidais no fio de NiTi (Fonte: Autora, 2016)

O elevador é comandado por um software desenvolvido no próprio laboratório, onde é possível definir a quantidade de mergulhos, a corrente que passará no fio, o tempo de secagem, que é o tempo em que o fio fica emerso, o tempo de mergulho, que é o tempo em que o fio fica submerso na solução, o tempo de passo da subida e o tempo de passo da descida.

Após o fio ser mergulhado, ele é deixado durante 12 horas em uma estufa a 60 °C, para que a solução possa secar e aderir bem no fio, para posteriormente ser eletrodepositado.

3.4 Eletrodeposição

A eletrodeposição foi feita utilizando o método potenciostático, ou seja, o valor do potencial aplicado permanece constante durante o tempo. Para a eletrodeposição foi utilizada uma célula eletroquímica com três eletrodos.

Após o fio ser retirado da estufa, ele é pintado com esmalte, que é um material isolante, na sua extremidade que forma um “v”, é deixado em cada lado do fio 2 cm, que será a área eletroativa, e é pintado novamente de esmalte nos dois lados do fio, como está representado na Figura 12. É feito isso para evitar os efeitos de ponta na eletrodeposição, a fim de que ela seja igual em todas as partes do fio, e é deixado secar. Depois, o fio é colocado em uma haste para que possa ser realizado o processo de eletrodeposição, sendo o eletrodo de trabalho.

Para o contra-eletrodo, foi utilizado uma placa de platina de 1,5 cm de largura e 3 cm de comprimento presa em uma haste metálica lavada com água deionizada. Optou-se pela platina por esta ser um material inerte no intervalo potencial utilizado. O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado.

O eletrólito utilizado para a eletropolimerização de polipirrol (PPy) continha 0,1 M de pirrol e 0,1 M de sal sódico de ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA). Assim, será formado o pirrol dopado com dodecilbenzenossulfato (PPy/DBSA).

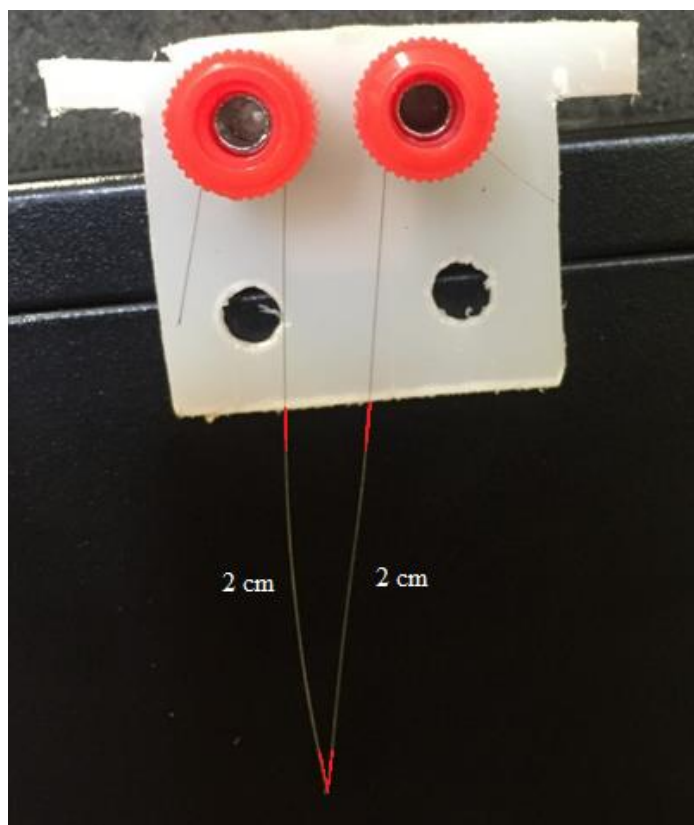


Figura 12 – Fio pintado de esmalte com 2 cm de área eletroativa (Fonte: Autora, 2016)

Para a eletrodeposição, foi utilizado o potenciostato Autolab PGSTAT128N, operado por meio do software NOVA.

Na Figura 13 pode ser vista a representação da célula eletroquímica.

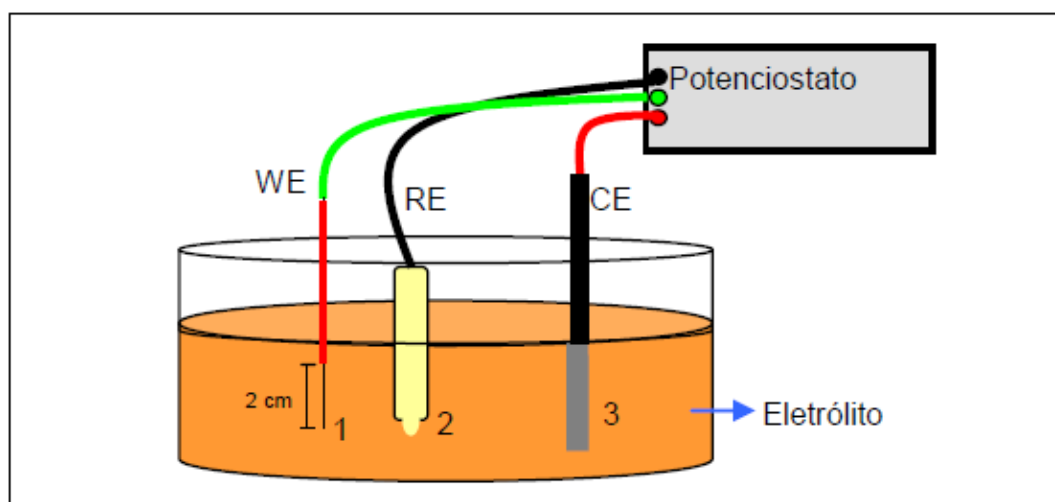


Figura 13 – Representação da célula eletroquímica: (1) eletrodo de trabalho (fio de NiTi), (2) eletrodo de referência (calomelano saturado), (3) contra-eletrodo (platina) e o eletrólito de PPy/DBSA (Fonte: Jasinski, 2011)

Para os fios de NiTi com polipirrol poderem ser utilizados como fibras para SPME, eles devem possuir um volume de polipirrol de 0,288 mm³ (JASINSKI, 2011).

A partir do volume necessário do polipirrol, a massa de cada átomo, a massa molar do material depositado e a densidade do material, é possível relacionar essas informações com a carga depositada, segundo as equações 1, 2, 3 e 4.

$$m = N \frac{M}{N_a} \quad (1)$$

$$N = \frac{mN_a}{M} \quad (2)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

$$N = \frac{V\rho N_a}{M} \quad (4)$$

Onde m é a massa de cada átomo, M a massa molar do material reduzido ou oxidado, N_a o número de Avogadro, ρ a densidade do material e V o volume do material depositado.

Então, integrando o transiente de corrente, obtém-se a Equação 5, que é a carga nominal depositada.

$$Q = \int i dt \quad (5)$$

A carga total depositada também é igual à Equação 6.

$$Q = Nne^- \quad (6)$$

Onde Q é a carga total depositada, N o número de átomos, n o número de elétrons envolvidos na reação e e^- é a carga do elétron.

Substituindo a Equação 4 na Equação 6, tem-se a Equação (7).

$$Q = \frac{V\rho N_a n e^-}{M} \quad (7)$$

Finalmente, o valor da carga Q é igual a 400 mC. Esse valor é o mesmo encontrado em outros trabalhos da literatura, que é o volume mínimo necessário para o polipirrol ser utilizado como fibra nanoestruturada.

Como o fio de NiTi estava coberto por inúmeras esferas, nos locais onde elas se tocam, ficam espaços vazios que são preenchidos por polipirrol quando este é eletrodepositado. A Figura 14 apresenta um esquema do fio com esferas, onde podem ser vistos os espaços vazios entre as esferas que serão preenchidos pelo polipirrol.

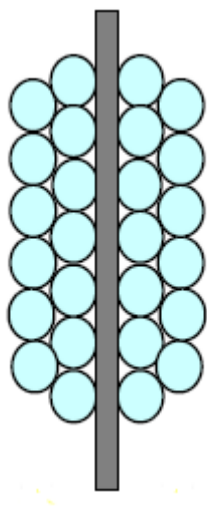


Figura 14 – Esquema dos espaços vazios entre as esferas (Fonte: Jasinski, 2011)

Como o objetivo é utilizar a nanoestrutura do polipirrol sobre as nanoesferas, elas precisam ser retiradas do fio. Conforme já foi mencionado, as nanoesferas são compostas de poliestireno, que é um polímero formado através da polimerização do monômero estireno. O poliestireno pertence ao grupo das resinas termoplásticas (BICALHO, 2006). Sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 15.

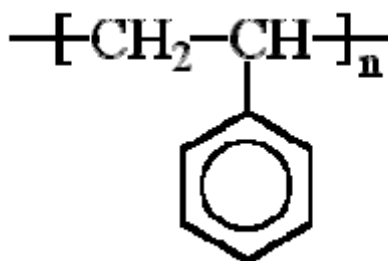


Figura 15 – Fórmula estrutural do poliestireno (Fonte: Veronese, 2003)

Por causa da presença do anel benzênico na fórmula estrutural do poliestireno, ele possui uma grande polaridade, o que faz com que solventes como o tolueno, que possui uma polaridade semelhante ao poliestireno, o solubilize. Assim, quando o fio de NiTi que possui esferas é colocado em contato com o tolueno, este solubiliza as esferas, fazendo com que elas se dissolvam do fio, de maneira que não agrida o polipirrol, tendo assim um fio com uma nanoestrutura de polipirrol.

Para a retirada das nanoesferas de poliestireno, o fio de NiTi é submerso em um béquer com tolueno durante quatro horas, posteriormente é colocado em outro béquer

com tolueno por mais quatro horas, para garantir que a solução de tolueno não tenha ficado saturada após o primeiro período de quatro horas. Na sequência, o fio é submerso por cinco segundos em um béquer contendo álcool etílico, e finalmente, é submerso em água deionizada, a fim de que o fio, agora sem nanoesferas, esteja pronto para ser utilizado.

3.5 Métodos de caracterização

Para a caracterização da solução coloidal, do cristal coloidal e da eletrodeposição sobre os fios de NiTi, foi utilizada a técnica da microscopia eletrônica de varredura. No caso da caracterização da solução coloidal, a microscopia eletrônica de varredura foi associada ao software Size Meter, a fim de obter-se o diâmetro das nanoesferas. A Figura 16 mostra o *software* Size Meter.

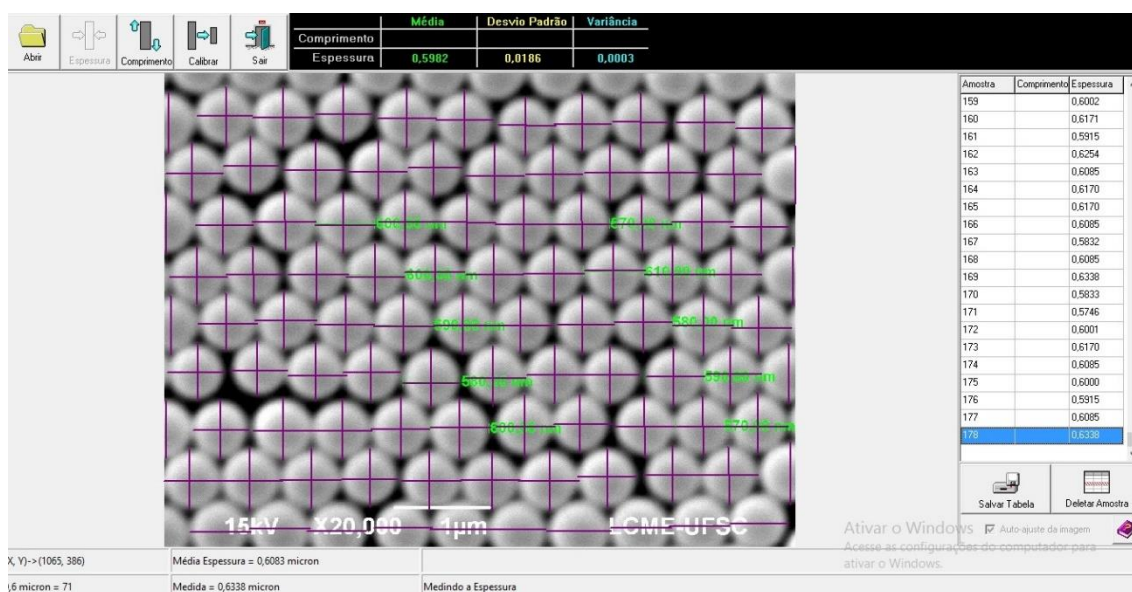


Figura 16 – *Software* Size Meter (Fonte: Autora, 2016)

3.5.1 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Para fazer a análise das amostras foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope pertencente ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

O microscópio eletrônico de varredura funciona quando um feixe de elétrons primários incide sobre a amostra, e esta retroespalha esses elétrons primários, gera

elétrons secundários, elétrons Auger e fótons. Essas partículas, quando captadas irão fornecer informações características sobre a amostra analisada. A partir principalmente dos elétrons primários retroespehados e dos elétrons secundários gerados, são obtidas imagens da superfície da amostra (JASINSKI, 2011; SPADA, 2011).

Os elétrons secundários são os responsáveis por gerar as imagens topográficas e de alta resolução, já os elétrons primários são os responsáveis pelas imagens das variações de composição da amostra (JASINSKI, 2011).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções seguintes estão apresentados os resultados que foram obtidos ao longo da pesquisa, uma vez que, em cada processo metodológico, há pequenos resultados diferentes, que convergem ao resultado final que é a fabricação de fibras nanoestruturadas de polipirrol.

4.1 Solução coloidal

A fabricação da solução coloidal envolve dois processos: o processo de síntese e posteriormente o processo de centrifugação. O processo de síntese foi feito duas vezes da mesma maneira, já o processo de centrifugação foi feito de maneira diferente nessas duas vezes. Então, isso culminou em duas soluções coloidais diferentes.

Após a fabricação da primeira síntese, utilizou-se como parâmetros de centrifugação da centrífuga 20 °C de temperatura, velocidade de 6000 rpm e tempo de centrífuga de 90 minutos. Na Figura 17, é possível ver uma imagem gerada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) com uma ampliação de 20 mil vezes da primeira solução coloidal.

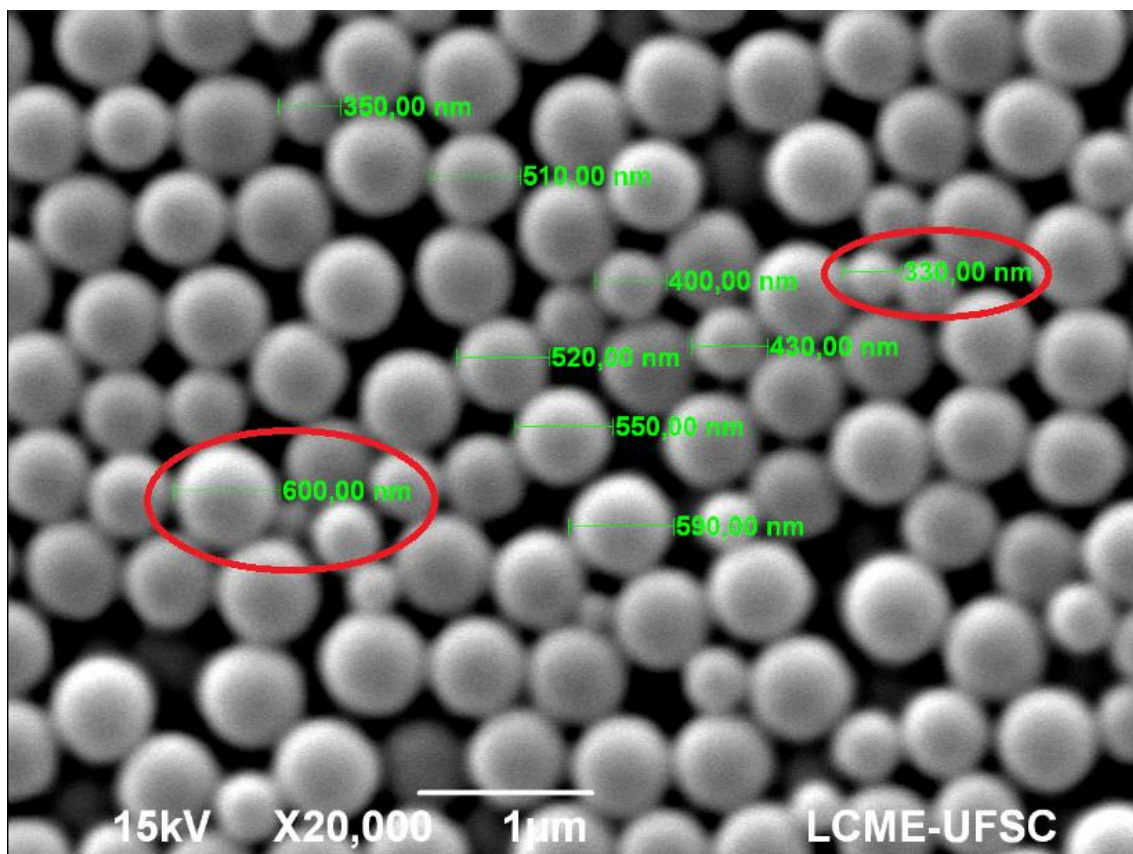


Figura 17 – Primeira solução coloidal: tempo de centrifugação de 90 minutos (Fonte: Autora, 2016)

Na Figura 17, em destaque, observa-se nanoesferas com tamanhos bem variados, de 600 nm de diâmetro até 330 nm de diâmetro, isso ocasiona um problema pois haverá uma maior dificuldade na auto-organização no momento em que o cristal coloidal é formado.

Para corroborar a frequência de variação do diâmetro dessas nanoesferas, foi feito um histograma dessa síntese a partir do software Size Meter, que pode ser visto no Gráfico 1.

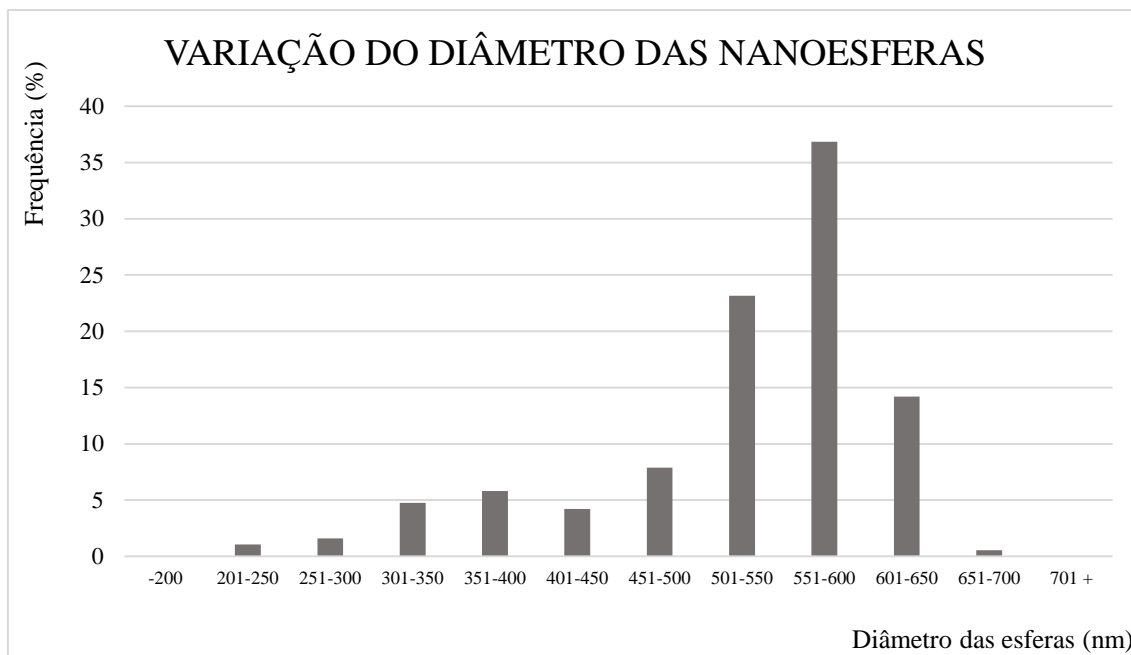


Gráfico 1 – Histograma da variação de diâmetro das nanoesferas geradas a partir da solução coloidal centrifugada em 90 minutos (Fonte: Autora, 2016)

Pelo Gráfico 1, é possível perceber que a maioria das nanoesferas possuem um diâmetro que varia de 501 nm até 650 nm, porém, há uma grande variação de diâmetro das nanoesferas da solução coloidal, e a presença de nanoesferas com diâmetros diferentes dificultam na auto-organização da formação do cristal coloidal. Através de testes experimentais feitos no Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN), quanto menor a nanoesfera, maior o tempo levado para as nanoesferas decantarem, por isso, concluiu-se que era necessário encontrar o tempo de centrifugação que decantaria as nanoesferas que possuíam o diâmetro da maioria das nanoesferas, de 501 nm até 650 nm.

Dito isto, resolveu-se fazer uma centrifugação mantendo os parâmetros de temperatura e velocidade de rotação, e apenas mudar o tempo de centrifugação para 40 minutos, objetivando que decantem apenas as nanoesferas que possuem um diâmetro até 501 nm. Então, essas nanoesferas que não decantaram após o processo de centrifugação de 40 minutos são dispensadas.

A Figura 18, mostra a segunda solução coloidal, aquela fabricada com o tempo de centrifugação de 40 minutos com uma ampliação de 20 mil vezes.

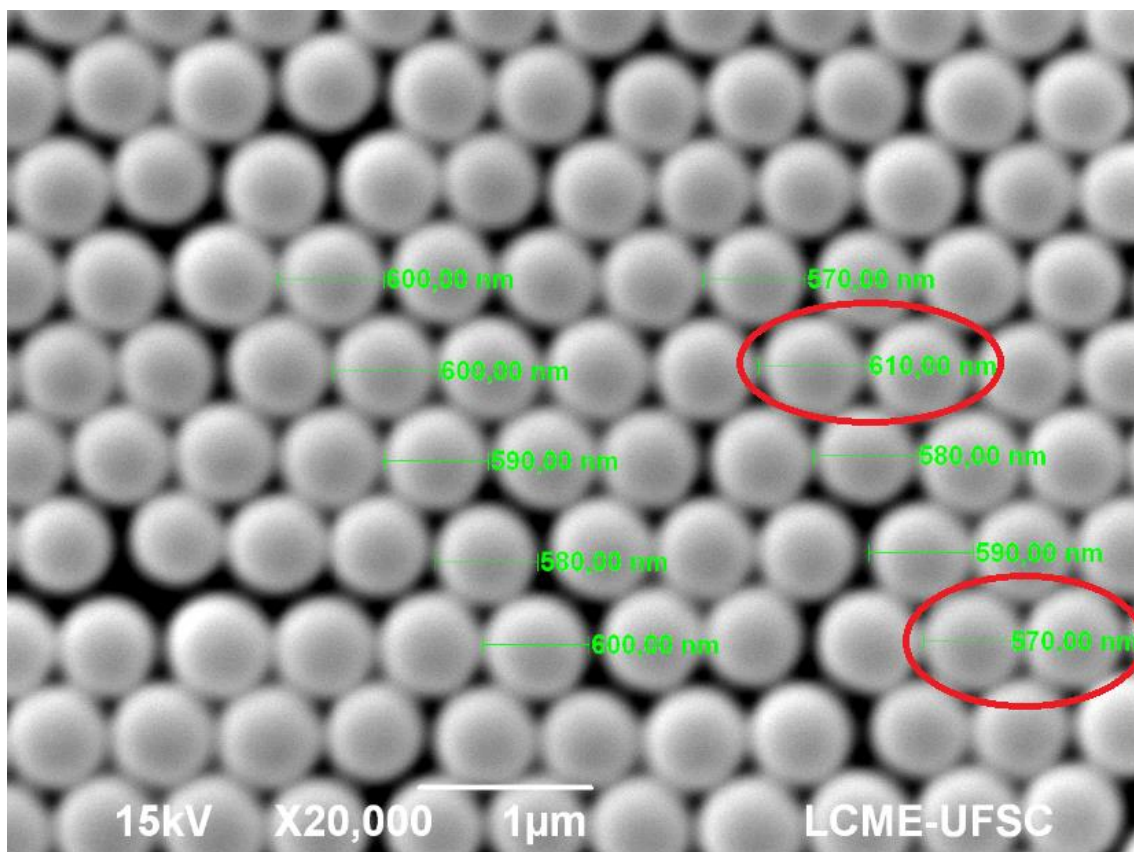


Figura 18 – Segunda solução coloidal: tempo de centrifugação de 40 minutos (Fonte: Autora, 2016)

Pela Figura 18 é possível perceber em destaque que a variação de diâmetro entre a maior nanoesfera, de 610 nm, e a menor nanoesfera, de 570 nm, é de 40 nm, o que pode ser considerada uma solução coloidal excelentemente ordenada, organizada e monodispersa, o que a faz ser uma solução excelente para ser utilizada no processo de formação do cristal coloidal.

De maneira análoga à primeira solução coloidal, foi feito um histograma da frequência de variação do diâmetro das nanoesferas a partir do software Size Meter, que pode ser visto no Gráfico 2.

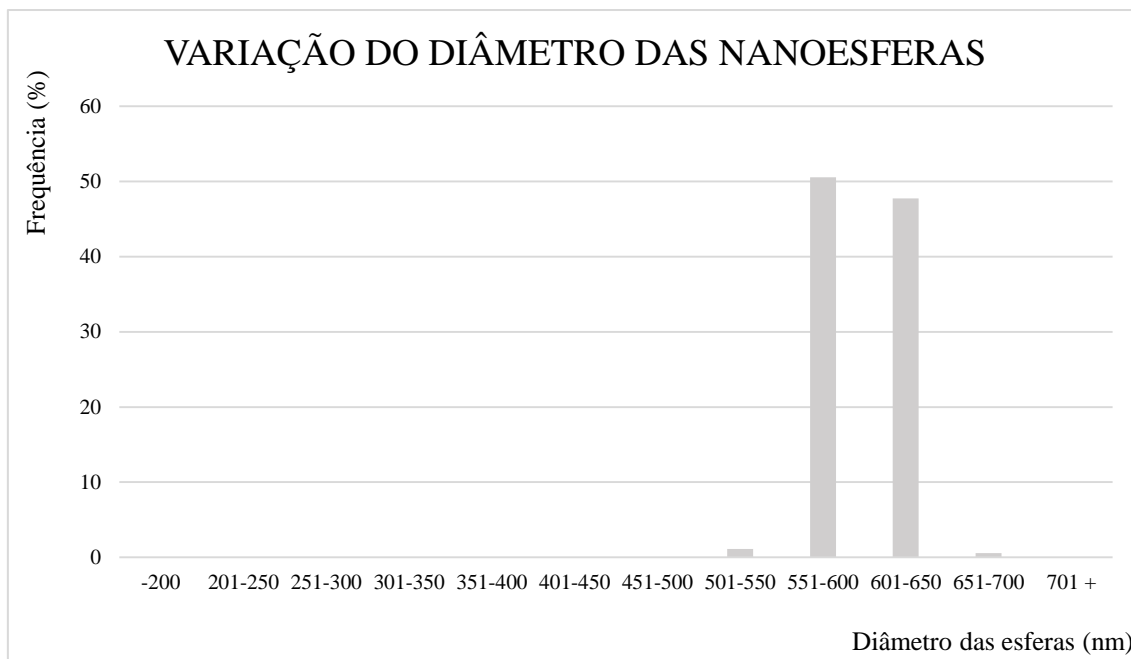


Gráfico 2 – Histograma da variação de diâmetro das nanoesferas geradas a partir da solução coloidal centrifugada em 40 minutos (Fonte: Autora, 2016)

Conforme pode ser visto no Gráfico 2, as nanoesferas da segunda solução coloidal apresentam uma pequena variação no seu diâmetro, se concentrando entre 551 até 650 nanômetros.

Para comparação da frequência de variação da primeira solução coloidal com a segunda solução coloidal, os histogramas das duas soluções foram colocados junto no Gráfico 3. Em cinza escuro está representado a primeira solução coloidal feita, com 90 minutos de centrifugação, e em cinza claro, a segunda solução coloidal feita, com 40 minutos de centrifugação.

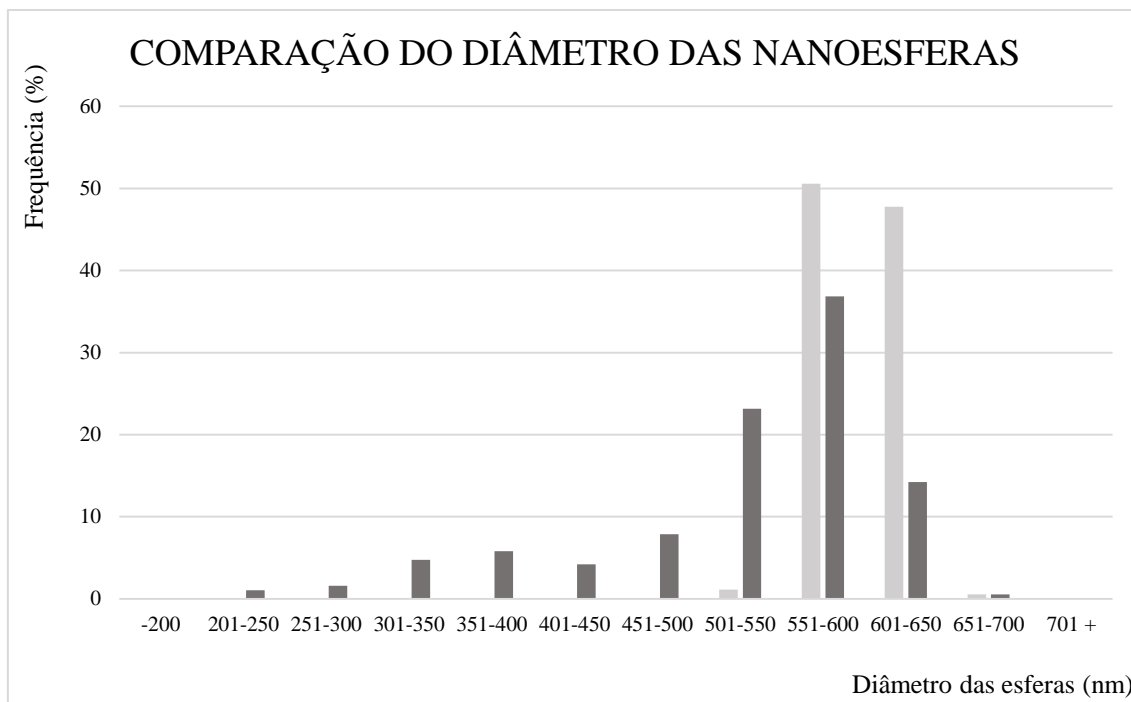


Gráfico 3 – Histograma da variação de diâmetro das nanoesferas geradas a partir das soluções coloidais centrifugadas em 90 e 40 minutos, cinza escuro e cinza claro, respectivamente (Fonte: Autora, 2016)

Pelo Gráfico 3, é possível perceber que a maior parte das nanoesferas, indiferente do tempo de centrifugação, possuem um diâmetro entre 501 e 650 nm, o que nos garante que para a síntese feita, os 40 minutos de centrifugação são suficientes para que haja uma solução coloidal monodispersa. Os outros 50 minutos que foram adicionados na centrifugação da primeira solução coloidal, são além do necessário, uma vez que nesses 50 minutos, as esferas decantadas representam apenas 25,26% do total, como pode ser visto no Gráfico 4, e possuem diâmetro muito inferior à maioria. Por isso, é preferível descartar esses 25,26% de esferas e ter uma solução coloidal monodispersa.

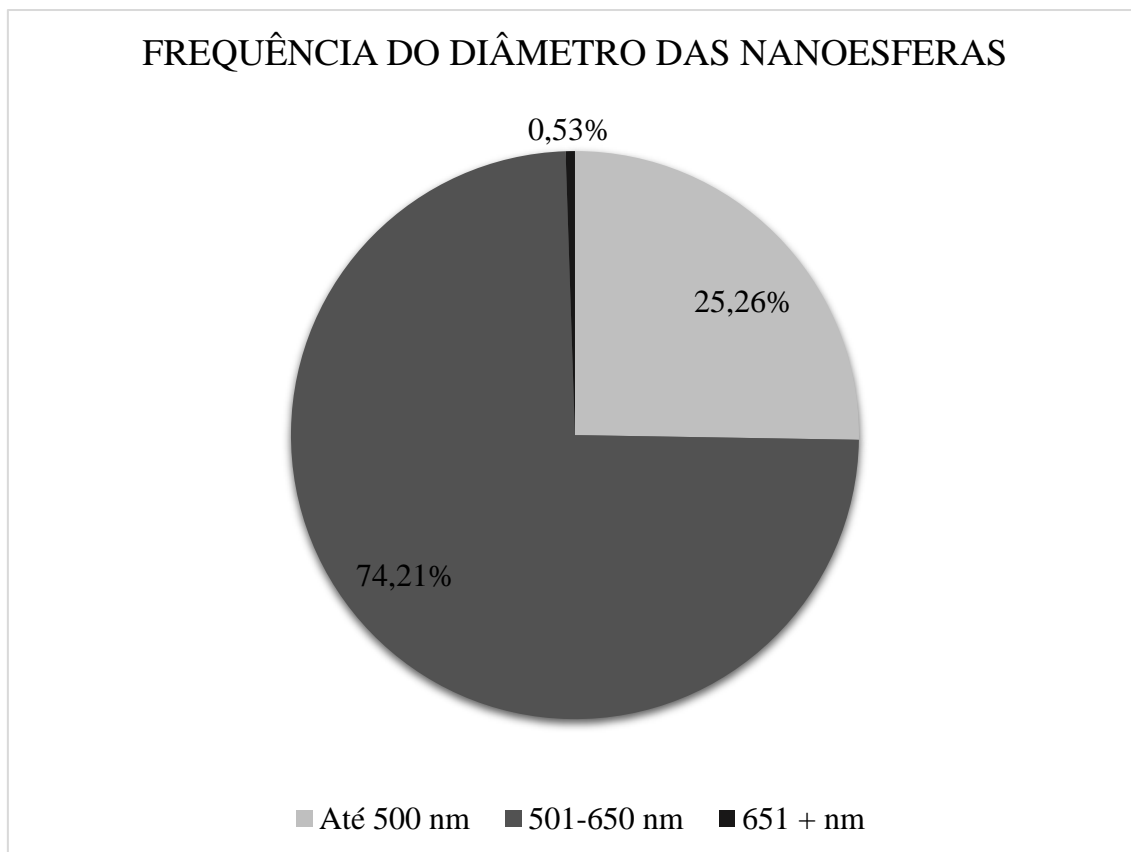


Gráfico 4 – Frequência de diâmetro das nanoesferas geradas a partir da solução coloidal centrifugada em 90 minutos (Fonte: Autora, 2016)

Então, como é preferível descartar esses 25,26% de esferas que possuem um diâmetro inferior ao da maioria, tomou-se como padrão que todas as centrifugações de todas as sínteses do LabSiN seriam realizadas em 40 minutos. A solução coloidal de 40 minutos, a que foi tomada como padrão, foi realizado um novo histograma a partir do software Size Meter, que pode ser visto no Gráfico 5, dando enfoque nos diâmetros da maioria das nanoesferas, ou seja, as que variam de 501 até 650 nanômetros.

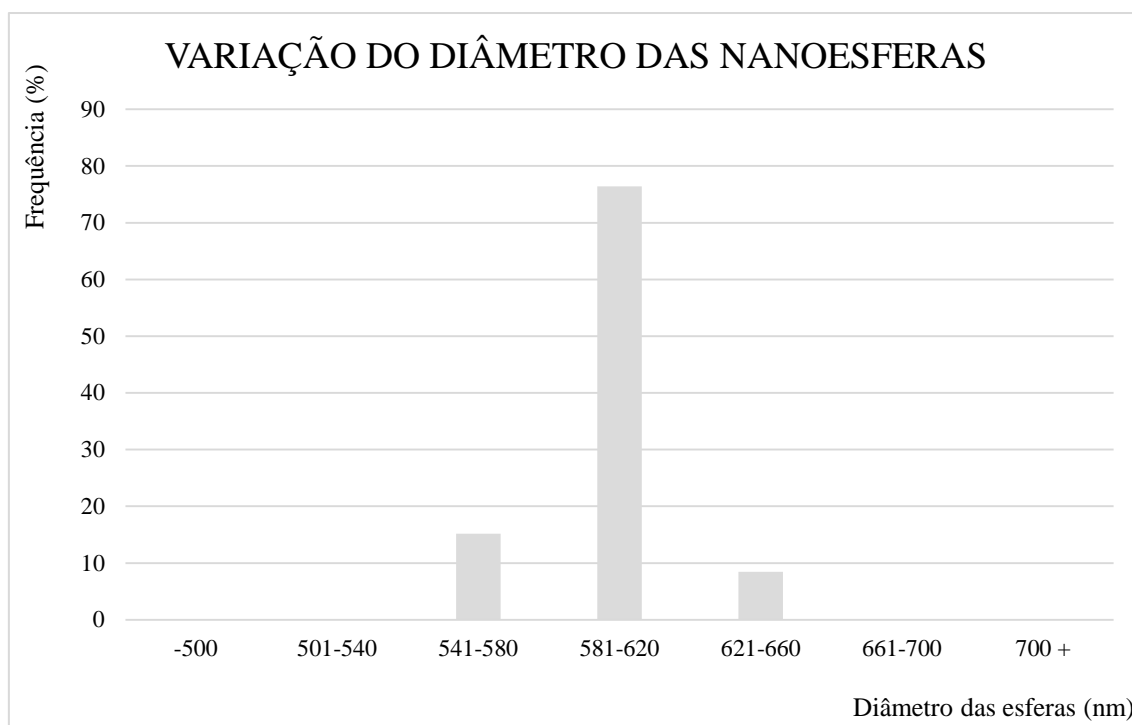


Gráfico 5 – Histograma da variação de diâmetro das nanoesferas geradas a partir da solução coloidal centrifugada em 40 minutos (Fonte: Autora, 2016)

A partir do Gráfico 5, é possível perceber que a maioria das nanoesferas dessa solução coloidal, um pouco mais de 76%, possui um diâmetro entre 581 e 620 nanômetros, o que é considerado excelente, uma vez que o desvio padrão desta solução coloidal é de apenas 18,6 nanômetros.

4.2 Deposição vertical

A deposição vertical foi realizada de maneira inédita no LabSiN, a partir do uso do Elevador comandado por um software, como foi descrito na seção 3.3. Esse método do Elevador apresenta vantagens perante ao método utilizado anteriormente no LabSiN, o DVMet2.

O DVMet2 consiste no aquecimento dos fios de NiTi a partir de uma chapa posicionada a 15 cm de distância. Um termômetro é colocado junto aos fios, e quando esse acusa 100 °C, o sistema de aquecimento é desligado e os fios são rapidamente mergulhados e removidos da solução coloidal, que se encontra a temperatura ambiente, de maneira manual (JASINSKI, 2011).

Pelo fato do método DVMet2 ser feito totalmente manual, é muito provável que o tempo de submersão de cada mergulho, bem como o tempo de secagem e o tempo de

subida e descida, variem de maneira não controlada, ocasionando em uma ausência de padrão, que pode comprometer a reprodutibilidade do fio. Além disso, como o aquecimento do fio é feito antes de se fazer os mergulhos, conforme o tempo vai passando, a temperatura do fio vai variando de acordo com as condições ambientes, o que ocasiona em uma dependência de fatores externos.

Já o método do Elevador, é totalmente eletrônico, o que garante que determinadas variáveis como: o número de mergulho, o tempo de mergulho, o tempo de secagem, a temperatura do fio a partir da corrente colocada nele, o passo de subida e o passo de descida. Essas variáveis foram mudadas para se obter a melhor relação tempo/espessura de esferas, podendo ser vista na Tabela 1.

A solução coloidal apresenta coloração branca, então, quando o cristal coloidal é formado no fio de NiTi, ele apresenta também uma cor branca, então, se o fio é eletrodepositado e mesmo assim ficou com coloração branca, significa que o polipirrol não cobriu as nanoesferas, como pode ser visto na Figura 19.

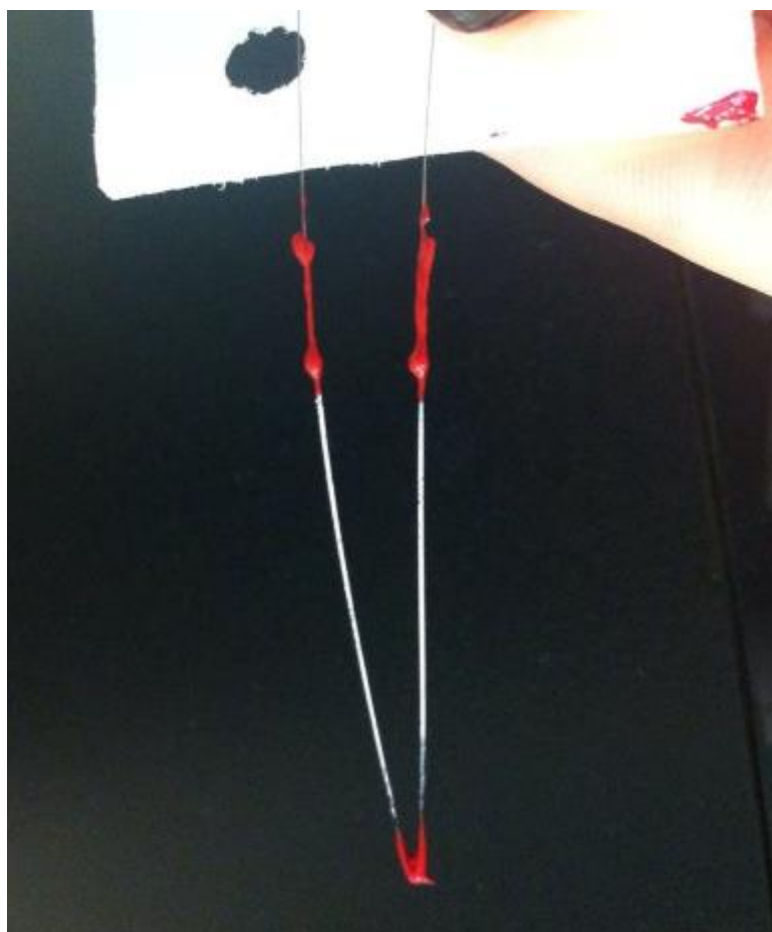


Figura 19 – Fio eletrodepositado com polipirrol que não cobriu as esferas (Fonte: Autora, 2016)

Quando o polipirrol é eletrodepositado no fio de NiTi, o fio fica com uma coloração preta, então, se o polipirrol é eletrodepositado e o fio ficou preto, significa que o polipirrol cobriu as nanoesferas, como pode ser visto na Figura 20.



Figura 20 – Fio eletrodepositado com polipirrol que cobriu as esferas (Fonte: Autora, 2016)

Então, como pode ser visto nas figuras 19 e 20, é possível ver quando um fio de NiTi possui nanoesferas em sua superfície, caso ele esteja branco, e caso ele esteja preto, que a eletrodeposição do polipirrol ultrapassou a camada das nanoesferas. Ultrapassar a camada das nanoesferas significa que o fio produzido não será uma fibra nanoestruturada, uma vez que terá polipirrol por cima das nanoesferas.

Além da variação dos parâmetros para a fabricação do cristal coloidal no fio, na última coluna da Tabela 1 está colocada a carga máxima que pôde ser eletrodepositada no fio, isto é, a carga máxima que pôde ser eletrodepositada nele para que ele ainda continuasse branco. A eletrodeposição será apresentada na seção 4.3.

Como já foi mencionado na seção 3.1.2, a solução utilizada nesse processo continha 40% de massa de nanoesferas e 60% de massa de água deionizada, isto é 40-60.

Nº	Nº mergulhos	Corrente (A)	Tempo mergulho (s)	Tempo secagem (s)	Passo subida	Passo descida	Carga (mC)
1	900	0,12	2	1	500	150	50
2	1800	0,12	2	1	500	150	50

Tabela 1 – Variação dos parâmetros, com 40-60 (Fonte: Autora, 2016)

Acreditava-se que quanto maior o número de mergulhos, maior seria a carga que poderia ser eletrodepositada, porém, como pôde ser visto na Tabela 1, apesar de a amostra 2 possuir o dobro do número de mergulhos que a amostra 1, a carga máxima que pôde ser eletrodepositada foi a mesma, isso porque 900 mergulhos é o número máximo de mergulhos que influenciará na espessura das camadas de nanoesferas. Então, a eletrodeposição dos 400 mC necessários para a fabricação das fibras, deve ser feita de maneira fracionada, isto é, mergulhar, eletrodepositar, mergulhar de novo e eletrodepositar de novo, fazendo um ciclo até somar os 400 mC. Esse processo do ciclo será explicado mais detalhadamente na seção 4.3.

Porém, como o número de mergulhos estava muito alto, conseqüentemente levando muito tempo, e era possível eletrodepositar apenas 1/8 da carga necessária para a fabricação das fibras, viu-se a necessidade de mudar a concentração da solução coloidal apresentada na seção 3.1.2, de 40% em massa de esferas e 60% em massa de água deionizada (40-60), para 60% em massa de esferas e 40% em massa de água deionizada (60-40), pois acreditava-se que a concentração de esferas na solução coloidal estava muito baixa, e portanto, faltando esferas para serem grudadas no núcleo de crescimento, o fio. Então, a Tabela 2 foi feita com a nova concentração de solução coloidal (60-40).

Nº	Nº mergulhos	Corrente (A)	Tempo mergulho (s)	Tempo secagem (s)	Passo subida	Passo descida	Carga (mC)
3	900	0,12	2	1	500	150	50*
4	900	0,12	2	1	500	150	10

Tabela 2 – Variação dos parâmetros, com 60-40 (Fonte: Autora, 2016)

(*): Ultrapassou o limite, ou seja, o fio ficou preto.

Não foi feito o teste com 1800 mergulhos, pois como foi mencionado anteriormente, 900 mergulhos é o limite para a espessura das camadas de esferas. Mesmo com solução mais concentrada, a amostra 3 da Tabela 2 quando foi eletrodepositada com uma carga de 50 mC, o fio ficou preto, ou seja, apresentou resultado pior do que quando era eletrodepositado com solução menos concentrada, por isso, a amostra 4 da Tabela 2 foi eletrodepositada com apenas 10 mC, que se mostrou satisfatório, porém, como o objetivo é alcançar 400 mC, o ciclo de deposição vertical e posterior eletrodeposição, teria que ser repetido 40 vezes, o que tornaria inviável pois não seria um processo rápido.

Como concentrar a solução piorou os resultados do experimento, resolveu-se diluir a solução concentrada em 50% de água deionizada, e com isso, obteve-se então uma solução com 30% em massa de nanoesferas e 70% em massa de água deionizada (30-70). Foram feitos alguns testes análogos às tabelas 1 e 2, podendo ser vistos na Tabela 3. Assim, todas as cargas apresentadas na Tabela 3 são as cargas limites para que o polipirrol não cubra as nanoesferas.

Nº	Nº mergulhos	Corrente (A)	Tempo mergulho (s)	Tempo secagem (s)	Passo subida	Passo descida	Carga (mC)
5	900	0,12	2	1	500	150	100
6	900	0,12	2	1	500	150	100
7	450	0,12	2	1	500	150	100
8	600	0,12	2	1	500	150	100
9	1800	0,12	2	1	500	150	200

Tabela 3 – Variação dos parâmetros, com 30-70 (Fonte: Autora, 2016)

De acordo com a Tabela 3, é possível perceber que com a concentração de 30% em massa de nanoesferas e 70% em massa de água deionizada, a carga que pôde ser eletrodepositada foi maior, concluindo-se que as esferas não estavam muito diluídas e, portanto, as propriedades termodinâmicas da água favorecem as esferas a aderirem ao fio, pois a água evapora, e como foi mencionado na seção 2.1.1, a evaporação do solvente que faz com que as esferas grudem no fio.

Apesar de as amostras 7 e 8, que possuem 450 e 600 mergulhos respectivamente, terem sido mergulhadas menos vezes e, portanto, tenham levado menos tempo para ficarem prontas, a carga de 100 mC cobre parcialmente as nanoesferas, deixando o fio um pouco branco e um pouco preto, como pode ser visto na Figura 21.

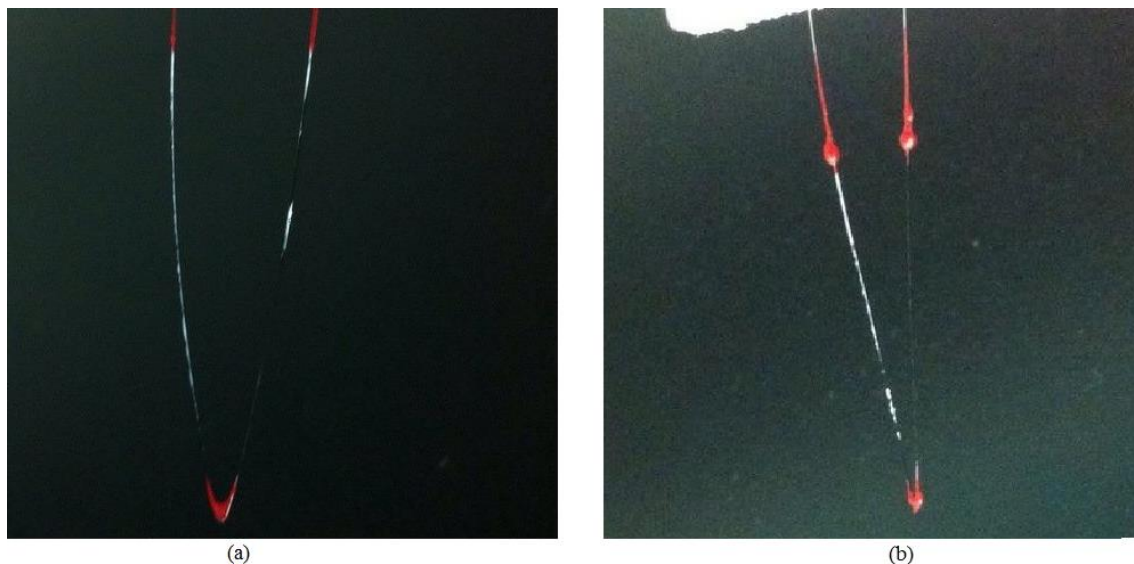


Figura 21 – Fio eletrodepositado com 100 mC: (a) com 450 mergulhos e (b) com 600 mergulhos
(Fonte: Autora, 2016)

Pela Figura 21 é possível perceber que com apenas 450 e 600 mergulhos a carga de 100 mC é muito limitante, isto é, partes das nanoesferas são completamente cobertas pelo pirrol e outras partes não. A amostra número 9, com 1800 mergulhos, apesar de se poder eletrodepositar uma carga de 200 mC, o fio não ficou tão branco quanto os fios das amostras números 5 e 6. A Figura 22 faz um comparativo dos fios com 900 mergulhos (amostras 5 e 6) com o fio com 1800 mergulhos (amostra 9) após a eletrodeposição.

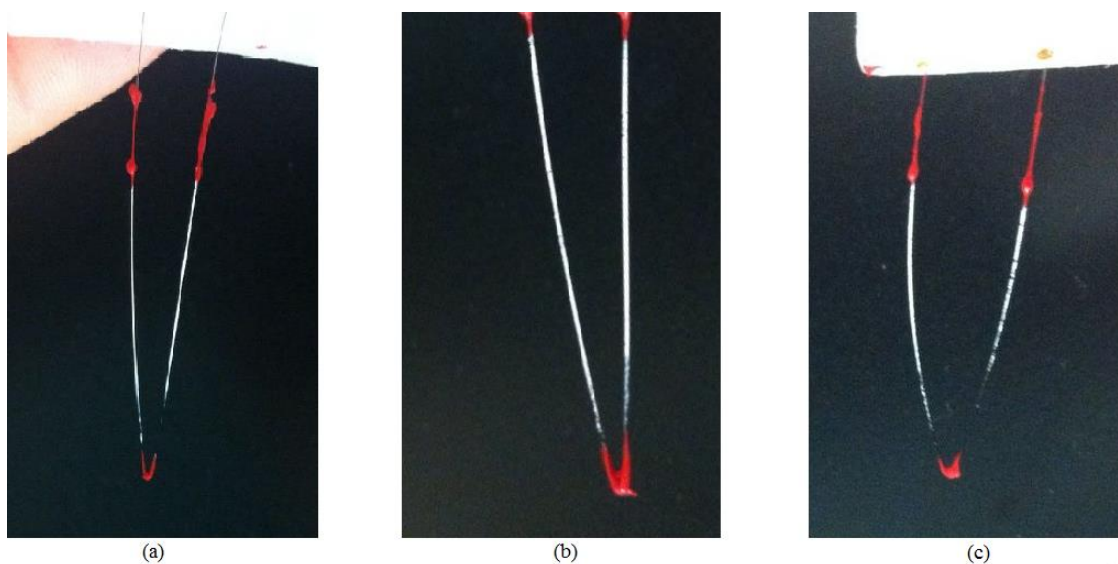


Figura 22 – Fios após a eletrodeposição: (a) 900 mergulhos (amostra 5) com 100 mC, (b) 900 mergulhos (amostra 6) com 100 mC e (c) 1800 mergulhos (amostra 9) (Fonte: Autora, 2016)

Pela Figura 22 chegou-se à conclusão que a melhor relação tempo/espessura de esferas é fazer o mergulho 900 vezes, e eletrodepositar uma carga de 100 mC.

Depois de fazer essa análise visual, alguns fios foram levados ao MEV para fazer uma análise mais precisa e detalhada dos mesmos, comprovando que a melhor concentração de solução é a 30-70 com 900 mergulhos.

A Figura 23 mostra dois fios mergulhados 900 vezes, onde (a) mostra um fio com a solução 60-40 e (b) mostra um fio com a solução 30-70 com uma ampliação de 500 vezes.

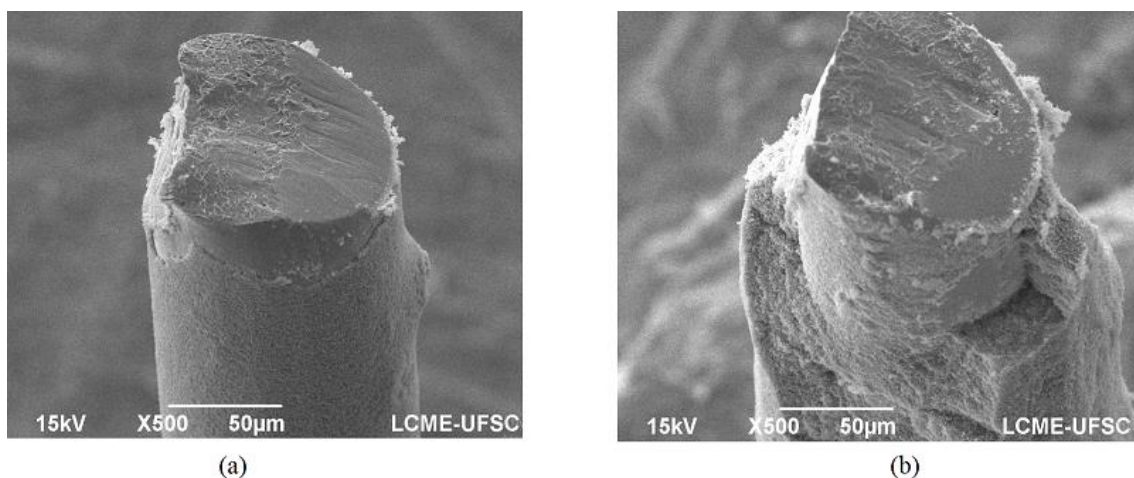


Figura 23 – Fio com 900 mergulhos com aproximação de 500 vezes: (a) solução 60-40 e (b) solução 30-70 (Fonte: Autora, 2016)

Pela Figura 23 é possível ver que o fio com a solução de 30-70 é mais espesso que o fio com a solução de 60-40, então foi feita a Figura 24 com a medida dessas espessuras.

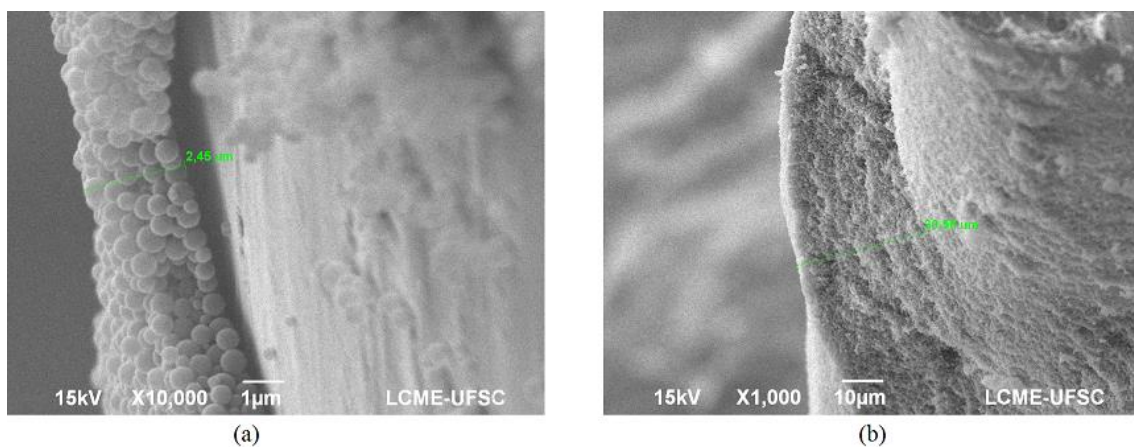


Figura 24 – Fio com 900 mergulhos: (a) solução 60-40 e (b) solução 30-70 (Fonte: Autora, 2016)

A partir da Figura 24 é possível perceber que para uma mesma quantidade de mergulhos, a solução 30-70 possui uma espessura de 30,56 μm , enquanto a solução 60-40 possui uma espessura de 2,45 μm , portanto conclui-se que é possível eletrodepositar uma carga maior na solução 30-70. Para uma melhor visualização das nanoesferas, a Figura 25 mostra o fio com 900 mergulhos com a solução de 30-70 em uma aproximação de 10 mil vezes.

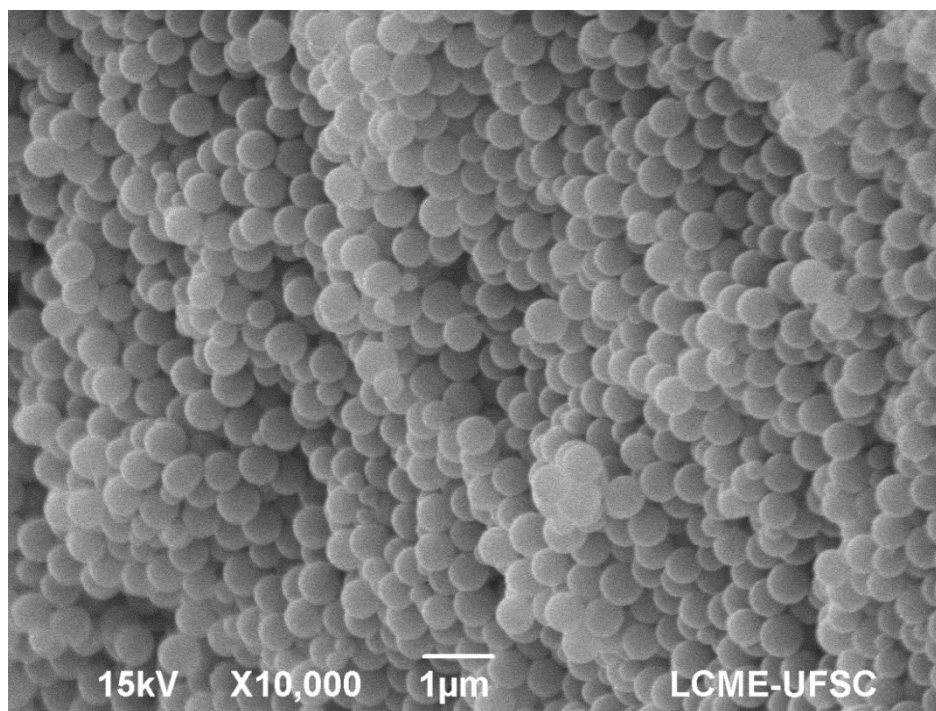
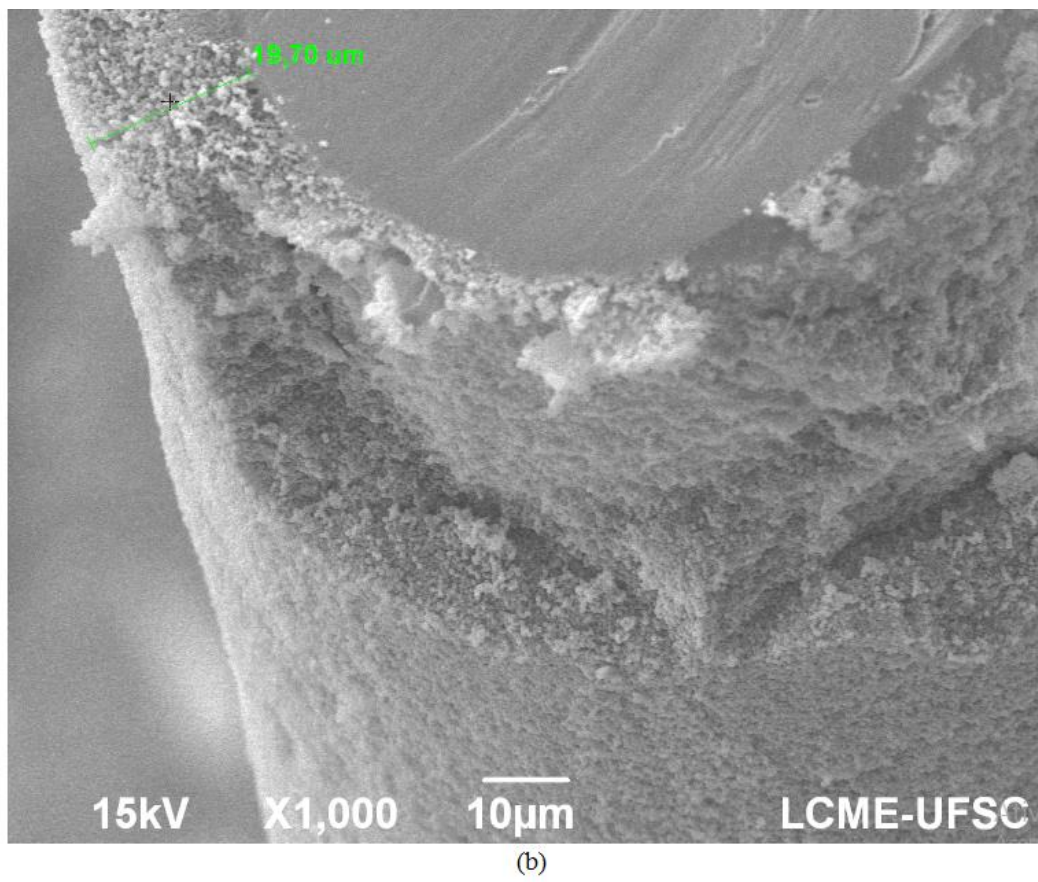
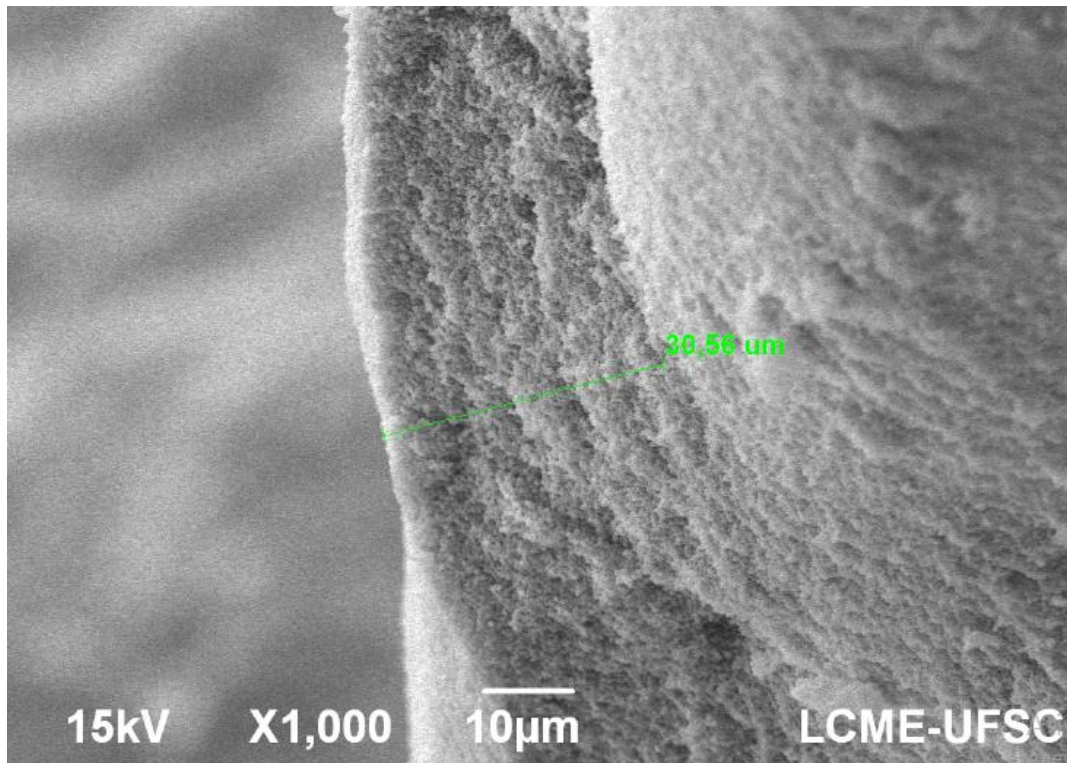
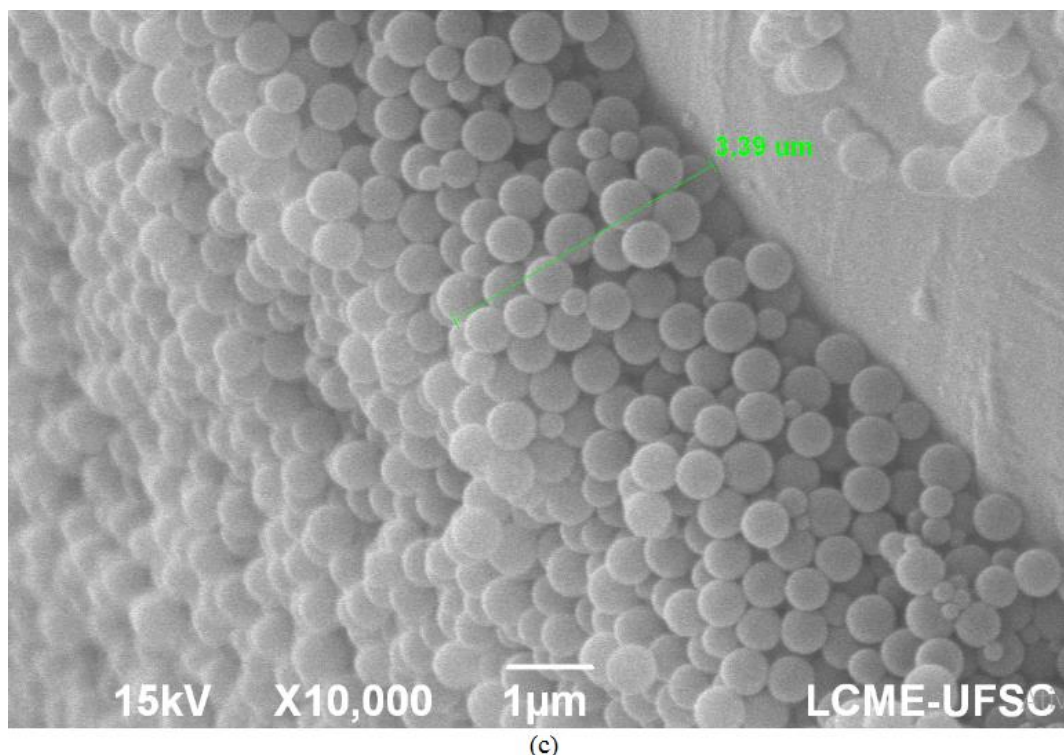


Figura 25 – Fio com 900 mergulhos na solução 30-70 com aproximação de 10 mil vezes (Fonte: Autora, 2016)

A Figura 26 mostra três fios com cristal coloidal com diferentes números de mergulhos com a solução 30-70.





(c)
 Figura 26 – Fio com cristal coloidal com a solução 30-70: (a) 900 mergulhos, (b) 600 mergulhos e (c) 300 mergulhos (Fonte: Autora, 2016)

Com a Figura 26 é possível perceber que quanto maior o número de mergulhos, maior é a espessura das camadas de nanoesferas. Isso explica o fato do fio com 900 mergulhos conseguir suportar uma carga de 100 mC sem cobrir a nanoesferas, enquanto os outros dois fios, com essa mesma carga, as nanoesferas já começavam a serem cobertas.

A fim de se obter uma relação tempo/espessura de esferas melhor, foi variado o parâmetro de tempo de secagem, como pode ser visto na Tabela 4.

Nº	Nº mergulhos	Corrente (A)	Tempo mergulho (s)	Tempo secagem (s)	Passo subida	Passo descida	Carga (mC)
10	900	0,12	2	1	500	150	100
11	900	0,12	2	3	500	150	100

Tabela 4 – Variação dos parâmetros, com 30-70 (Fonte: Autora, 2016)

A partir da Tabela 4, conclui-se que a melhor relação tempo/espessura de esferas foi da amostra número 10, pois a amostra número 11 levava mais tempo para ficar pronta e a carga máxima eletrodepositada era igual à carga eletrodepositada na amostra número

10. Então os parâmetros da amostra número 10 foram usados como padrão para todas as deposições verticais e posterior eletrodeposição.

4.3 Eletrodeposição

Para que haja um volume de $0,288 \text{ mm}^3$, que é o volume necessário para que o fio de NiTi seja utilizado como fibra nanoestruturada, é necessário eletrodepositar 400 mC de carga de polipirrol. Então, para efeitos de comparação da área de material exposto com a fibra nanoestruturada, foi fabricada uma fibra compacta, isto é, foi eletrodepositado 400 mC de polipirrol em um fio de NiTi que não possuía cristal coloidal em sua superfície. Na Figura 27 é possível ver a fibra compacta de polipirrol.

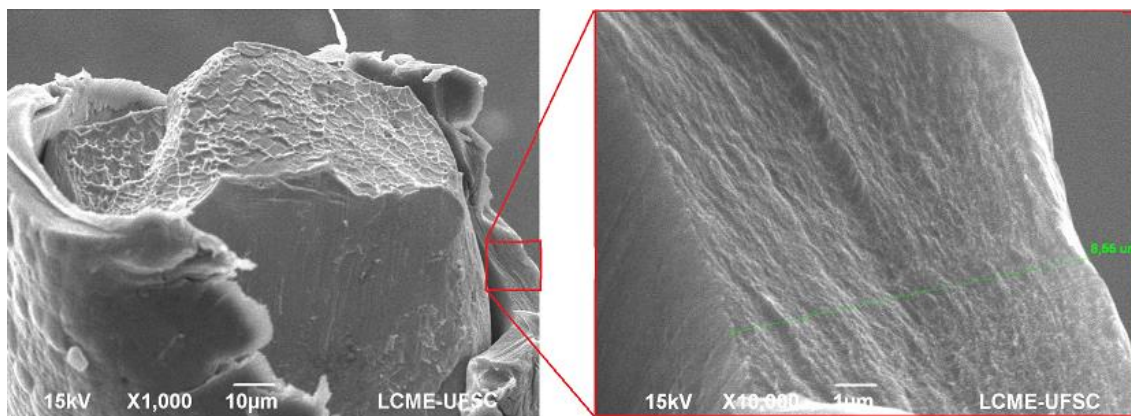


Figura 27 – Fibra compacta de polipirrol (Fonte: Autora, 2016)

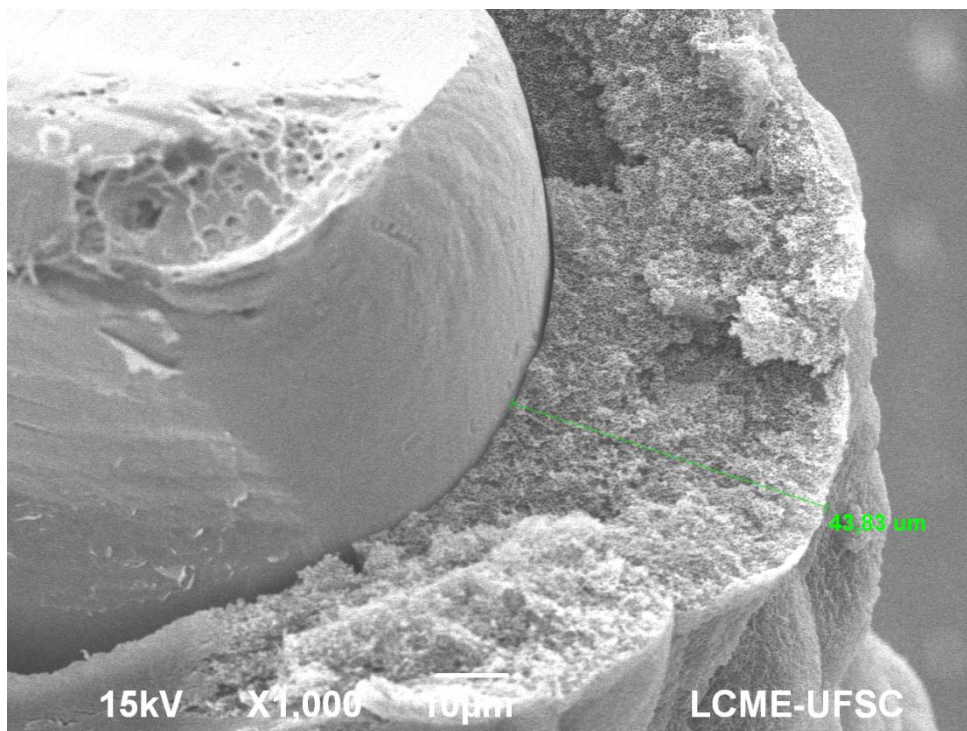
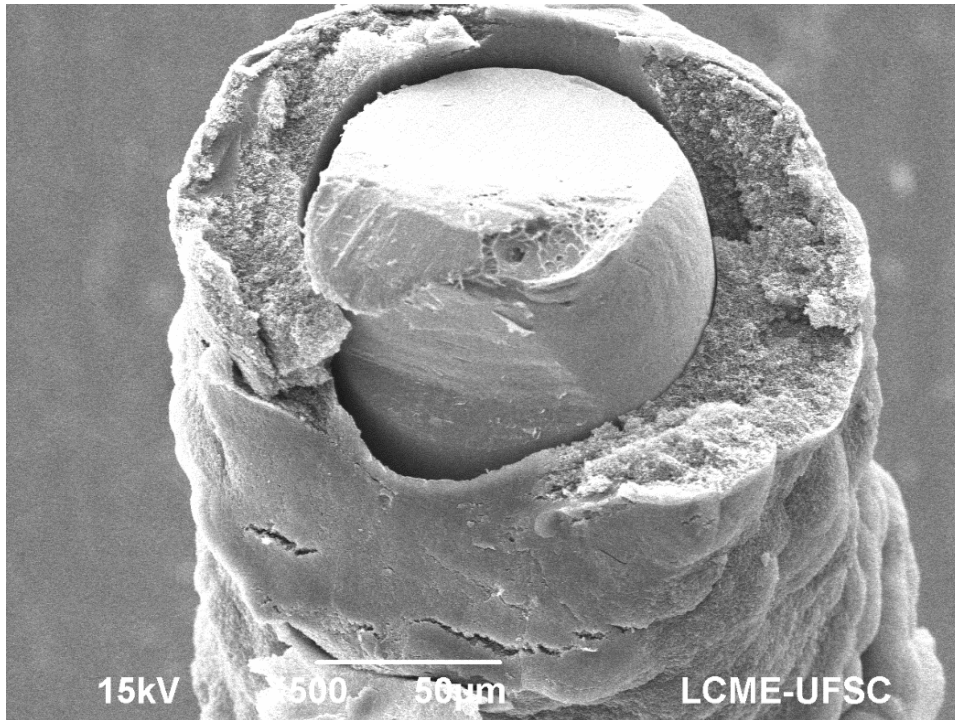
Após a eletrodeposição do polipirrol no fio compacto, foi necessário eletrodepositar os mesmos 400 mC de carga, ou seja, eletrodepositar o mesmo volume em um fio com nanoesferas, para poder comparar a área de material exposto da fibra compacta com a fibra nanoestruturada. Então, após a formação do cristal no fio, este foi levado para a eletrodeposição. Como foi visto na seção 4.2, a amostra 10 foi utilizada como parâmetro, ou seja, todas as eletrodeposições realizadas para chegar aos 400 mC foram baseadas nela.

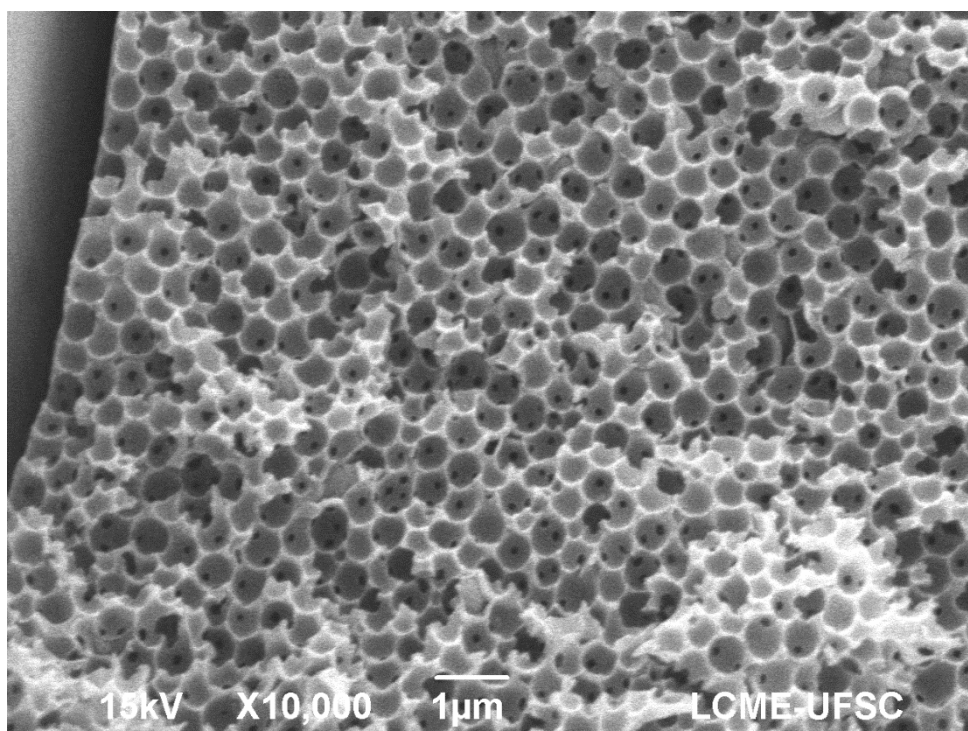
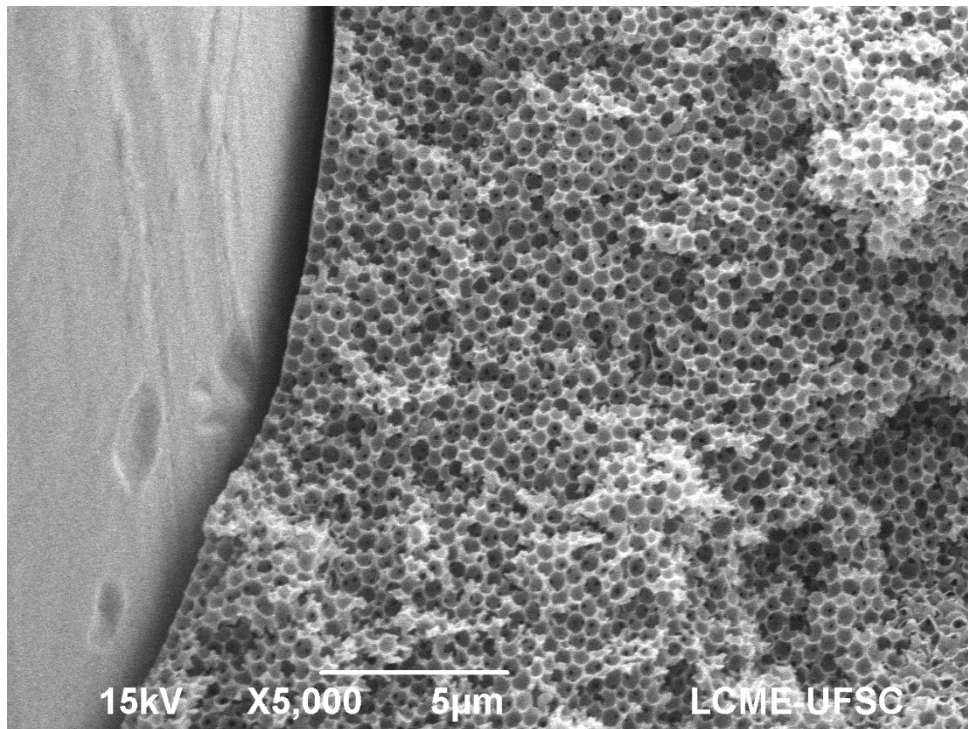
Todas as amostras das tabelas 1, 2 e 3, exceto a amostra número 4, foram eletrodepositadas de 50 mC em 50 mC até chegar o valor correspondente à última coluna da tabela. Isso foi feito para garantir que a espessura da eletrodeposição não ultrapasse a espessura das camadas de esferas, ou seja, para garantir que os fios, mesmo após a eletrodeposição, continuassem brancos.

Para construir a Tabela 3, foi utilizada uma amostra teste, com 900 mergulhos, com corrente de 0,12 A, com 2 segundos de tempo de mergulho, com 1 segundo de tempo de secagem e com passo de subida e descida de 500 e 150, respectivamente. Essa amostra teste foi eletrodepositada em etapas de 50 mC, isto é, ela foi eletrodepositada com 50 mC e verificou-se que o fio ainda estava branco, então, foi eletrodepositada uma carga de mais 50 mC e verificou-se que o fio continuava branco. Quando foi eletrodepositada uma terceira vez os 50 mC, totalizando então 150 mC, o polipirrol começou a cobrir a camada de esferas, deixando o fio preto, então chegou-se à conclusão que 100 mC era o máximo que poderia ser eletrodepositado com os parâmetros mencionados acima.

Conforme já foi mencionado na seção 4.2, a melhor relação tempo/espessura de esferas foi a amostra 10, então, todos os fios seguiram o padrão dessa amostra. Portanto, todos os fios foram eletrodepositados com 100 mC, assim, esses fios deveriam passar pelo processo quatro vezes para que chegasse à uma carga de 400 mC. Dessa forma, esses fios foram mergulhados, posteriormente eletrodepositados com uma carga de 100 mC, colocados para mergulhar novamente com os mesmos parâmetros, eletrodepositados mais 100 mC, fazendo quatro vezes esse ciclo de deposição vertical e posterior eletrodeposição, até somar 400 mC de carga.

Depois de eletrodepositar 400 mC de carga no fio, é necessário retirar as nanoesferas como foi mencionado na seção 3.4. A Figura 28 mostra um fio depois de todo o processo, ou seja, a fibra nanoestruturada pronta para ser enviada à técnica de SPME, com diferentes ampliações.





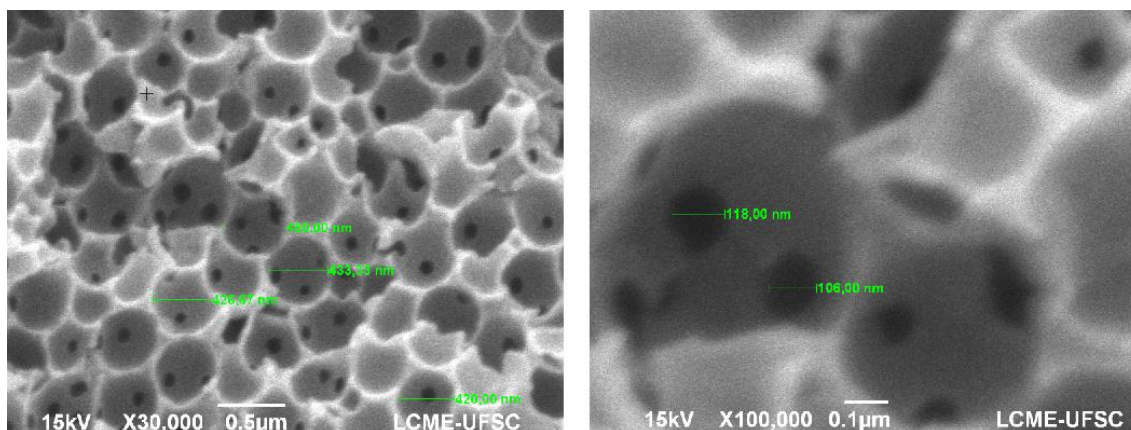


Figura 28 – Fibra nanoestruturada com diferentes ampliações (Fonte: Autora, 2016)

Pela Figura 28 percebe-se que a espessura da camada nanoestruturada é de 43,83 μm , que é muito superior à espessura da camada compacta de 8,55 μm . Além disso, é possível visualizar que esses 43,83 μm possuem as áreas nanoestruturadas, o que garante que a área exposta é muito superior à área exposta do fio compacto não só pela espessura da camada. Então, o fio nanoestruturado é ideal para a fabricação das fibras por apresentar essa área de exposição maior do que o fio compacto.

5 CONCLUSÃO

O objetivo geral deste estudo foi a fabricação de fibras nanoestruturadas para a utilização em SPME a partir de um método diferente. Essas fibras são formadas por um fio de NiTi coberto pelo polímero polipirrol (PPy/DBSA).

Para a fabricação das fibras nanoestruturadas, foram sintetizadas soluções coloidais com nanoesferas de poliestireno, que foram cristalizadas em torno do fio de NiTi. A melhor solução coloidal sintetizada foi a solução coloidal que foi centrifugada durante 40 minutos, pois como foi mostrado nos resultados, esse tempo é o tempo necessário que decanta nanoesferas de tamanhos semelhantes, deixando assim a solução coloidal monodispersa, o que é o objetivo de todas as soluções coloidais, uma vez que a monodispersividade é a responsável por formar um cristal bem ordenado e organizado.

Na etapa de deposição vertical, foram estudados diferentes parâmetros para a formação do cristal sobre o fio de NiTi, a fim de obter-se uma espessura ideal para a eletropolimerização do polipirrol. Essas diferentes espessuras eram encontradas variando-se alguns parâmetros do método do Elevador. O parâmetro ideal para a formação de cristais coloidais, é a deposição vertical com 900 mergulhos, com a solução

de 30% de massa de esferas e 70% de massa de água deionizada, que culminou em um fio com 43,83 μm de espessura.

Para a eletrodeposição de polipirrol nos fios de NiTi com nanoesferas, foi eletrodepositada a maior carga possível nos fios utilizados como padrão, pois o intuito final era eletrodepositar 400 mC em cada fio. O padrão alcançado foi de eletrodeposição de 100 mC a cada 900 mergulhos, formando um ciclo. Após os quatro ciclos de eletrodeposição, o fio era mergulhado no tolueno para que as nanoesferas de poliestireno fossem derretidas do fio e ficasse apenas a nanoestrutura de polipirrol. Assim, os fios nanoestruturados estavam prontos para serem utilizados como fibras para a técnica de SPME.

Além da técnica de SPME, as fibras nanoestruturadas podem ser utilizadas em outras áreas tecnológicas que necessitam de uma grande área de material exposto, como o seu uso em biossensores e na biomedicina.

FABRICATION OF NANOSTRUCTURED POLYPYRROLE FIBERS THROUGH NANOSPHERE LITHOGRAPHY

ABSTRACT

Inadequate disposal of household waste affects the water resources present in nature. The tests are done using large amounts of water and organic solvents, which harm the environment. So, this paper had the objective of fabrication of nanostructured fibers in an unprecedented way at LabSiN to be used in the solid phase microextraction technique (SPME). In this SPME technique, nanostructured fibers will be used to measure the caffeine levels of a water sample. The fibers are formed by a film of polymer polypyrrole (PPy), which coats a wire composed of a nickel and titanium alloy, the nitinol (NiTi). The method of fabrication the nanostructured fibers proved to be more advantageous than the traditional method previously used.

Keywords: Fibers. Nanostructured. Polypyrrole.

REFERÊNCIAS

- ALVES, Oswaldo L., MAIA, Daltamir J.; PAOLI, Marco-A. de, ZARBIN, Aldo J. G., NEVES, Silmara das. **Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras**. 1999. 24 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- ARSHAK, K., VELUSAMY, V., KOROSTYNKSKA, O., STASIAK, K. O., ADLEY, C. **Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection**. *IEEE SENSORS JOURNAL*. 2009, Vol. 9, 12, p. 1942.
- ARTHUR, C. L., PAWLISZYN, J. **Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers**. *Anal. Chem.* 1990, Vol. 62, 19, p. 2145.
- BICALHO, F. da S. **Propriedades físicas do Poliestireno e do Poli (metacrilato de metila) modificados com Óleo de Buriti (meuritia flexuosa)**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Belém, 2006. Programa de Pós-Graduação em Física.
- CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C., MacDIARMID, A. G. **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**. *Phys. Ver. Lett.* 1977, Vol. 39, p. 1098.
- COSTA, V. Z. **Síntese de esferas submicrométricas monodispersas de sílica e de poliestireno**. *PIBIC/CNPq - UFSC*. 2010.
- DENKOV, N. D., VELEV, O. D., KRALCHEVSKY, P. A., IVANOV, I. B., YOSHIMURA, H., NAGAYAMA, K. **Mechanism of Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-particles on Substrates**. *Langmuir*. 1992, Vol. 8, p. 3183.
- DIAZ, A. F., CASTILLO, J. I., LOGAN, J. A., LEE, W. Y. **Electrochemistry of conducting polypyrrole films**. *J. Electroanal. Chem.* 1982, Vol. 129.
- GEROLDO, A. C. de B. **ESTUDO DO EFEITO DE MEMÓRIA DE FORMA DE FIOS ORTODÔNTICOS DA LIGA Ni-Ti NAS CONDIÇÕES COMERCIAL E APÓS TRATAMENTOS TÉRMICOS**. 2009. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- GOLDENBERG, L. M., WAGNER, J., STUMPE, J., PAULKE, B. R., GÖRNITZ, E. **Ordered arrays of large latex particles organised by vertical deposition**. *Mater. Sci. Eng. C*. 2002, Vol. 22, p. 405.
- JASINSKI, E. F. **FIBRAS COM REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO DE POLIPIRROL PARA USO EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA**. 2011. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

JIANG, P., HWANG, K. S., MITTLEMAN, D. M., BERTONE, J. F., COLVIN, V. L. **Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline arrays of voids.** *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 121, 50, p. 11630.

KOPNOV, F., LIRTSMAN, V., DAVIDOV, D. **Self-Assembled photonic crystals.** *Synthetic Met.* 2003, Vol. 137, p. 993.

MATTOS, L. L. **Membranas Nanoestruturadas de Polipirrol para Aplicação em Baterias.** *Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.* 2011.

MENG, L. WEI, H., NAGEL, H., WILEY, B. J., SCRIVEN, L. E., NORRIS, D. J. **The Role of Thickness Transitions in Convective Assembly.** *Nano Lett.* 2006, Vol. 6, 10, p. 2249.

RAMIREZ-GARCOAA, S., BAEZAB, M., O'TOOLEA, M., WUC, Y., LALORD, J., WALLACEC, G. G., DIAMONDA, D. **Towards the development of a fully integrated polymeric microfluidic platform for environmental analysis.** *Talanta.* 2008, Vol. 77, 2, p. 463.

REZENDE, M. C., FAEZ, R., MARTIN, I.M., DE PAOLI, M.A. **Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* São Paulo, Brasil. v.10, n.3, p.130-137, 2000.

SADKI, S., SCHOTTLAND, P., BRODIE, N., SABOURAUD, G. **The mechanisms of pyrrole electropolymerization.** *Chem. Soc. Rev.* 2000, Vol. 29, 5, p. 283.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MacDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGE, A. J. **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene.** *J. Chem. Soc.* 1977, 16, p. 578.

SPADA, E. R. **Viabilidade do uso de redes porosas ordenadas magnéticas em microdispositivos magnetocalóricos.** 2011. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

STREET, J., BREDAS L. **Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers.** *Accounts of Chemical Research.* 1985, Vol. 18, 10, p. 309.

VERONESE, V. B. **Desenvolvimento e avaliação de propriedades de misturas de poliestireno (PS) e copolímeros em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS).** *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil,* 2003.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Leila Montibeller Biasuz e Marcelo Thomazi Biasuz, por estarem sempre presentes na minha vida me motivando, me dando apoio e me auxiliando em tudo aquilo que faço.

Ao meu orientador Prof. Dr. Éverton Fabian Jasinski pelas correções, discussões e colaborações nesse trabalho, que além de ótimo professor, tornou-se um grande amigo.

Aos meus colegas de turma por todo apoio e discussões durante o curso.

À Universidade Federal de Santa Catarina e aos professores.