

ÉVERTON FABIAN JASINSKI

FIBRAS COM REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO DE
POLIPIRROL PARA USO EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA

FLORIANÓPOLIS
2011

FIBRAS COM REVESTIMENTO NANOESTRUTURADO DE
POLIPIRROL PARA USO EM MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA

Éverton Fabian Jasinski
Autor

Maria Luísa Sartorelli
Orientadora

*Tese apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito para obtenção
do título de Doutor em Física.*

UFSC – Florianópolis
Abril 2011

DEDICATÓRIA

Àqueles que fazem
a vida ter sentido:
Helen, Noêmia, Luiz César,
Márcio Geovani e Vinícius César.

Agradecimentos

À minha orientadora Professora Dra. Maria Luísa Sartorelli por sua dedicação, orientação e preciosas discussões.

Ao Professor Dr. Eduardo Carasek por possibilitar e colaborar na realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Osvaldo Frederico Schilling Neto por compartilhar a estrutura de seu laboratório.

À Msc. Kalya Di Pietro Roux e à iniciação científica Giuliana Nardini por toda a colaboração.

Aos meus amigos Eduardo, Zolda, Lucas e Bruno, por todo incentivo e ótimas discussões.

Ao aluno de iniciação científica Israel Mueller dos Santos, por sua participação de fundamental importância na execução deste trabalho.

Aos colegas do LabSiN pela troca diária de conhecimento e amizade.

Aos meus pais, Luiz César e Noêmia, e aos meus irmãos Vinícius César e Márcio Geovani, motivos de muito orgulho que sempre estiveram ao meu lado, sendo sempre fontes de inspiração para mim.

À minha esposa Helen, por toda a participação neste trabalho, por estar ao meu lado em todos os momentos e por ter esse brilho que me revigora a cada amanhecer.

À coordenadoria de Pós-Graduação da Universidade de Santa Catarina.

Ao Cnpq pelo amparo financeiro.

RESUMO

O presente trabalho visou o desenvolvimento de novas fibras extratoras para a técnica de microextração de fase sólida (SPME). As fibras são formadas por um filme polimérico de pirrol (PPy) que reveste fios de nitinol (liga de níquel-titânio). A inovação consiste na obtenção de um recobrimento nanoestruturado através do método de litografia de nanoesferas aliado à técnica de eletrodeposição. Foi desenvolvida uma metodologia original baseada em deposição vertical, que garante a produção de máscaras coloidais de espessura grande e homogênea em grandes áreas cilíndricas. Na primeira etapa investigou-se a formação de recobrimentos compactos de polipirrol dopado com dodecilbenzenossulfônico (PPy/DBSA) sobre fio de NiTi, investigando-se parâmetros como dopantes de polipirrol, espessura dos recobrimentos e potencial de deposição. Cromatogramas obtidos com as fibras compactas de NiTi recobertas com PPy/DBSA, apresentaram melhor desempenho na detecção de álcoois quando comparadas com fibras comerciais de poliácrlato (PA) e de dimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB). A segunda etapa do trabalho foi centrada na fabricação e caracterização de fibras com revestimentos nanoestruturados obtidos através de litografia de nanoesferas e eletropolimerização de PPy/DBSA. A capacidade de extração das fibras foi testada para compostos voláteis e semi voláteis encontrados em café e cerveja. O desempenho das fibras nanoestruturadas se mostrou até 5 vezes superior ao de fibras compactas, de mesma massa, para o ácido n-hexadecanóico e 2,5 vezes para a cafeína.

Palavras chaves: SPME, cristal coloidal, polipirrol, fibras porosas.

Abstract

This study aimed at the development of new fibers for use in solid phase microextraction technique. The fibers are formed by a pyrrole (PPy) polymer layer that coats nitinol wires (nickel-titanium alloy). The innovation consists in obtaining a nanostructured coating using the method of nanosphere lithography combined with electrodeposition technique. A methodology was developed based on a original vertical deposition process, which ensures the production of large thick and homogeneous colloidal masks over large cylindrical areas. In the first stage we investigated the electropolymerization of compact polypyrrole films doped with dodecylbenzene sulfonic acid (PPy / DBSA) on NiTi wires, investigating parameters such as dopants, coating thickness and deposition potential. Chromatograms made with compact PPy-DBSA coated NiTi fibers showed better performance in detecting alcohol when compared with commercial polyacrylate (PA) or dimethylsiloxane-divinylbenzene (PDMS-DVB) fibers. The second stage of the work focused on the fabrication and characterization of nanostructured coatings obtained by nanosphere lithography and electropolymerization of PPy/ DBSA. The extraction capacity of the fiber was tested for coffee and beer. The performance of the nanostructured fibers was shown to be up to 5 times higher than compact fibers of the same mass for n-hexadecanoic acid and 2,5 times for caffeine.

Keywords: SPME, colloidal crystal, polypyrrole, porous fibers

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1. 1: Representação do sistema comercial, fibra mais suporte, para SPME: 1 – Fibra, 2 – agulha de aço inoxidável, 3 – corpo da agulha, 4 – corpo do aplicador, 5 – êmbolo	6
Figura I.1. 2: Representação dos dois modos de extração: absorção e adsorção (26).....	7
Figura I.1. 3: Modos de extração para SPME: (a) modo <i>headspace</i> (b) modo direto.	8
Figura I.2. 1: Esferas parcialmente imersas em um líquido. Observa-se a formação de menisco na região entre as esferas.	15
Figura I.2. 2: Fluxo convectivo em torno de um núcleo na formação de cristais 2-D.....	16
Figura I.2. 3: Representação do método de sedimentação gravimétrica (a) colóide confinado. (b) máscara formada após evaporação total do líquido.	17
Figura I.2. 4: Método Sedimentação Inclinada. (a) à medida que o colóide escoar e o líquido evapora, o cristal é formado. (b) Máscara coloidal, gradiente de espessura com uma pequena parte sendo uniforme.	18
Figura I.2. 5: Representação do método de deposição vertical.	19
Figura I.3. 1: Representação estrutural de alguns polímeros condutores.	20
Figura I.3. 2: Representação dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2	21
Figura I.3. 3: Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono de hibridização sp^2	22
Figura I.3. 4 Representação das bandas de energia em um polímero condutor: (a) polímero neutro; (b) polímero fracamente dopado, formação de polaron; (c) polímero fortemente dopado, formação de bipolaron.	24
Figura I.3. 5: Representação estrutural do monômero pirrol	24
Figura I.3. 6: Representação da formação do radical catiônico através da oxidação do monômero.	26

Figura I.3. 7: Esquema representativo da formação de um dímero dicatiônico e de um dímero neutro, após liberação de dois prótons.....	26
Figura I.4. 1: Cuba eletrolítica, eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (RE). Os três eletrodos são ligados a um potenciostato.	29
Figura I.4. 2: Representação do método Potenciostático. (a) Curva do potencial no tempo. (b) Transiente de corrente com o total da carga depositada.	30
Figura II.1. 1: DVMet1 - representação do sistema utilizado para deposição vertical.....	33
Figura II.1. 2: DVMet2 – após prévio aquecimento, o fio é mergulhado na solução e depois volta a ser aquecido.	34
Figura II.2. 1: Sequência ilustrando a preparação do eletrodo de trabalho: (a) fio de NiTi sendo lixado, (b) área eletroativa delimitada com um material isolante (esmalte) e (c) fio de NiTi soldado em uma haste metálica.....	36
Figura II.2. 2: Representação da célula eletroquímica: (1) eletrodo de trabalho (fio de NiTi), (2) eletrodo de referência (calomelano saturado) e (3) contra-eletrodo (platina).....	37
Figura II.2. 3: Imagem do sistema de eletrodeposição.	37
Figura II.3. 1: Representação do sistema de cromatografia gasosa: em (1) local onde a amostra é injetada, em (2) a coluna cromatográfica, em (3) o detector e em (4) o sistema de aquisição de dados.	39
Figura II.3. 2: Representação esquemática da incidência do feixe de elétrons na amostra e das radiações emitidas.	40
Figura III.1. 1: Transientes de corrente da eletrodeposição de polipirrol, com diferentes dopantes, sobre fio de NiTi. Em vermelho apresenta-se a eletropolimerização de PPy/DBSA e em preto a eletropolimerização de PPy/Cl.....	43
Figura III.1. 2: Cromatograma comparando fibras recobertas com PPy/DBSA (em rosa) e PPy/Cl (em preto). Observa-se a detecção dos álcoois testados: 1-butanol em 3,75 min e 1-hexanol em 10,68 min. O número de contagens é proporcional à quantidade de analito que chega ao detector.	44

Figura III.1. 3: Micrografia de fios de NiTi recobertos com uma espessura igual a 10 μm de polipirrol, (a) PPy/Cl e (b) PPy/DBSA.	45
Figura III.1. 4: Micrografia de fios de NiTi recobertos com PPy/DBSA eletropolimerizados em um potencial igual a 1,5 V/SCE e com as seguintes espessuras: (a) 1 μm , (b) 10 μm , (c) 20 μm , (d) 40 μm e (e) 60 μm	46
Figura III.1. 5: Cromatogramas de fios de NiTi recobertos com PPy/DBSA eletropolimerizados em um potencial igual a 1,5 V/SCE. Observa-se a detecção dos álcoois testados: 1-butanol em 3,75 min e 1-hexanol em 10,68 min. As seguintes espessuras foram mensuradas: 1 μm (em azul), 10 μm (em preto), 20 μm (em rosa), 40 μm (em marrom) e 60 μm (em verde).	47
Figura III.1. 6: Micrografias de fios de NiTi recobertos com PPy/DBSA, a espessura dos filmes é igual a 50 μm . Observa-se o desprendimento do polímero em diferentes ampliações: (a) 250X, (b) 1000X e (c) 30X.	48
Figura III.1. 7: Transientes de corrente para diferentes potenciais aplicados: 1,3 V/SCE (preto), 1,5 V/SCE (vermelho) e 1,7 V/SCE (verde).	49
Figura III.1. 8: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolarizado sobre fio de NiTi, potencial de 1,3 V/SCE e espessura igual a 60 μm	50
Figura III.1. 9: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolarizado sobre fio de NiTi, potencial de 1,5 V/SCE e espessura igual a 60 μm	50
Figura III.1. 10: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolarizado sobre fio de NiTi, potencial de 1,7 V/SCE e espessura igual a 60 μm	51
Figura III.1. 11: Estruturas tubulares formadas devido à evolução de oxigênio, potencial de 2,2 V/SCE e carga total igual a 0,48 C.	52
Figura III.1. 12: Fio com PPy/DBSA polimerizado a um potencial de 2,4 V/SCE e uma carga total de 0,60 C.	53
Figura III.1. 13: Micrografia de fios de NiTi recobertos com 0,6 C de PPy/DBSA eletropolimerizados nos seguintes potenciais: (a) 1,8 V/SCE (b) 2,0 V/SCE (c) 2,2 V/SCE (d) 2,4 V/SCE.	54

Figura III.1. 14:Micrografia de fios de NiTi recobertos com 0,6 C de PPy/DBSA eletropolimerizados nos seguintes potenciais: (a) 2,6 V/SCE (b) 2,8 V/SCE (c) 2,8 V/SCE (d) 3,0 V/SCE.	55
Figura III.1. 15: PPy/DBSA eletropolimerizado a 1,4 V/SCE. Observa-se a presença de oligômeros sobre o fio.	56
Figura III.1. 16: Gráfico de Pareto realizado com fibras recobertas por PPy/DBSA para análise de 20 compostos.	58
Figura III.1. 17: Cromatograma comparando uma fibra recoberta com PPy/DBSA (em preto) e uma fibra comercial recoberta com PA (em rosa). Observa-se maior detecção dos álcoois testados: 1-butanol (3,75 min) e 1-hexanol (10,68 min) para a fibra de PPy/DBSA.	59
Figura III.1. 18 : Cromatograma comparando uma fibra recoberta com PPy/DBSA (em rosa) e uma fibra comercial recoberta com PDMS-DVB (em preto). Observa-se a grande seletividade da fibra de PPy/DBSA para a cafeína (20 min).	60
Figura III.2. 1: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet1, esferas com 266 nm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.	62
Figura III.2. 2: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet2, esferas com 1µm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.	63
Figura III.2. 3: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet2, esferas com 352 nm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.	64
Figura III.3. 1: Representação de um volume de material depositado que ultrapassa o número de camadas de esferas existente.	65
Figura III.3. 2: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolimerizado em fio de NiTi na presença de cristal coloidal. Observa-se em (a) e (c) que o polímero ultrapassa o número de camadas de esferas existentes. Já em (b) e (d) pode-se observar, através de falhas do filme, que internamente o polímero é nanoestruturado.	66
Figura III.3. 3: Micrografia das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi.	67
Figura III.3. 4: Transiente de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por	

esferas de 1 μm . A carga total depositada foi igual a 280 mC e o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.	68
Figura III.3. 5: Micrografias das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi com uma etapa, carga total igual 280 mC.	69
Figura III.3. 6: Transientes de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por esferas de 1 μm . A carga total depositada foi igual a 280 mC, dividida em duas etapas (140 mC cada etapa), o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.	70
Figura III.3. 7: Micrografias das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi em duas etapas, carga total igual 280 mC (140 mC + 140 mC).	71
Figura III.3. 8: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA compacto (em preto) e uma fibra de PPy/DBSA poroso (em rosa). Observa-se uma maior eficiência da fibra porosa para ambos todos os compostos detectados, cafeína em 19,5 minutos e ácido n-hexadecanóico em 20,1 minutos.	72
Figura III.3. 9: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA compacto (em rosa) e uma fibra de PPy/DBSA poroso (em preto). Observa-se uma maior eficiência da fibra porosa para ambos todos os compostos detectados, etil octanoato em 13,6 minutos e ao etil decanoato em 15,6 minutos.	73
Figura III.3. 10: Transientes de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por esferas de 352 nm. A carga total depositada foi igual a 280 mC, dividida em três etapas (93 mC cada etapa), o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.	75
Figura III.3. 11: Micrografias das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi em três etapas, carga total igual 280 mC (93 mC + 93 mC + 93 mC).	76
Figura III.3. 12: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA nanoestruturada (em rosa) e uma fibra de PPy/DBSA porosa (em preto). Observa-se uma maior eficiência 1,2 vezes maior para a fibra nanoestruturada.	77

Sumário

INTRODUÇÃO	1
I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
I.1. – MICROEXTRAÇÃO DE FASE SÓLIDA	5
I.1.1. – MODO DE EXTRAÇÃO	7
I.1.2. – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
I.1.2.1 – Aspectos termodinâmicos	9
I.1.2.2. – Aspectos Cinéticos	12
I.2. – CRISTAIS COLOIDAIS E LITOGRAFIA DE NANOESFERAS	14
I.2.1. – MÉTODOS DE FABRICAÇÃO	16
I.2.1.1. – Sedimentação Gravimétrica	17
I.2.1.2. – Sedimentação inclinada	18
I.2.1.3. – Deposição vertical	18
I.3. – POLÍMEROS CONDUTORES*	20
I.3.1. – POLIPIRROL.....	24
I.4.1.1 – Eletropolimerização de Pirrol	25
I.4. – MÉTODOS DE ELETROQUÍMICA	28
I.4.1. – MÉTODOS DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	28
I.4.1.1. – Sistema utilizado	28
I.4.1.2. – Transiente de corrente	29
II – PARTE EXPERIMENTAL	32
II.1. – FABRICAÇÃO DE CRISTAIS COLOIDAIS	32
II.1.1. – DEPOSIÇÃO VERTICAL	32
II.2 – ELETRODEPOSIÇÃO	35
II.2.1. – PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO.....	35
II.2.2. – MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO.....	35
II.2.3. – CÉLULA ELETROLÍTICA.....	36
II.2.4. – ELETRÓLITOS	37
II.3. – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
II.3.1. – SPME.....	38
II.3.2. – CROMATOGRAFIA GASOSA	38
II.3.3. – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	40
III – RESULTADOS	42
III.1. – ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PIRROL	42
III.1.1 – VARIAÇÃO DE DOPANTES	42
III.1.2. – VARIAÇÃO DE ESPESSURA	45

III.1.3. - VARIAÇÃO DE POTENCIAL	48
III.1.4. - OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL E ESPESSURA DE POLIPIRROL-DBSA SOBRE FIOS DE NITI	56
III.1.5. - COMPARAÇÃO COM A FIBRA COMERCIAL	58
III.2. - CRISTAIS COLOIDAIS SOBRE FIO DE NITI	60
III.2.1 - MÉTODO DVMET1	61
III.2.2 - MÉTODO DVMET2	62
III.3 - ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PIRROL NANOESTRUTURADO	64
III.3.1 - RECOBRIMENTO NANOESTRUTURADO UTILIZANDO-SE O MÉTODO DVMET1	65
III.3.2 - RECOBRIMENTO NANOESTRUTURADO UTILIZANDO-SE O MÉTODO DVMET2	67
IV - CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
IV.1. - CONCLUSÕES	78
IV.2. - PERSPECTIVAS FUTURAS	81
V - REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	82

INTRODUÇÃO

A pesquisa ora apresentada visou o desenvolvimento de novas fibras para a técnica de microextração de fase sólida (SPME). As fibras fabricadas são fios formados por uma liga de níquel-titânio recobertos por um filme polimérico (polipirrol). A inovação está na obtenção de um recobrimento nanoestruturado através do método de litografia de nanoesferas aliado à técnica de eletrodeposição. Realizaram-se estudos sobre o recobrimento de polipirrol em fios de nitinol, com e sem a presença de nanoesferas. A motivação do trabalho está no fato de que fios nanoestruturados apresentam um aumento na eficiência das fibras, pois a área exposta é aumentada. Este trabalho insere-se na meta maior do Laboratório de Sistemas Nanoestruturados (LabSiN), que é a fabricação de nanoestruturas através de técnicas de baixo custo e a caracterização de suas propriedades físicas, visando o desenvolvimento de dispositivos.

A técnica de SPME, desenvolvida no início da década de 90 (1), é livre do uso de solventes (2) e tem sido utilizada em diversas áreas como: na área ambiental com o uso em trabalhos que envolvem compostos orgânicos voláteis (3), herbicidas (4), pesticidas (5), fungicidas (6) e substâncias com atividade biológica (7); na indústria farmacêutica para análises de aromas e fragrâncias (8); na indústria alimentícia na caracterização de aromas e contaminantes de alimentos como sucos e polpas de frutas (9), café (10), produtos lácteos (11), bebidas destiladas (12).

As fibras utilizadas na técnica de SPME vêm sendo estudadas para que se consiga maior eficiência e seletividade na extração e estabilidade térmica; são fabricadas por diferentes técnicas como sol-gel (13) e eletrodeposição (14) entre outros. No ano de 2000 Pawliszyn J. et al. (15), demonstraram que pelo fato do polipirrol possibilitar a troca de ânions, essa classe de polímeros pode ser utilizada como recobrimento de fibras para SPME. A partir de então, estudos envolvendo a variação de dopantes (16) (17) e otimização das fibras recobertas por polipirrol apresentam resultados promissores (18) (19). Outros

estudos, ainda, demonstraram que a biocompatibilidade do polipirrol permite a análise direta *in vivo* (20) (21).

O fato das fibras comerciais de SPME terem como substrato sílica fundida acarreta baixa estabilidade térmica, química e mecânica, uma vez que os recobrimentos precisam ser feitos por deposição física. Outra desvantagem é que a sílica fundida se danifica facilmente por ser muito frágil. Muitos trabalhos visam a substituição do substrato de sílica fundida por substratos metálicos (22) (23) (24), pois esses propiciam uma maior resistência e maleabilidade além de uma boa estabilidade mecânica. Entre os substratos metálicos destacam-se fios de liga de níquel-titânio (NiTi) (25) (26). A liga equiatômica é conhecida comercialmente como Nitinol[®] e tem como características principais ser biocompatível e possuir comportamento de memória de forma.

Os primeiros relatos de eletropolimerização de pirrol datam de 1979 e visavam o desenvolvimento de um filme insolúvel e condutivo que protegesse os eletrodos tipo-*n* de células solares eletroquímicas contra a fotodegradação em soluções aquosas. A partir dessa proposta, duas linhas de pesquisa se desenvolveram. Por um lado, investigaram-se aspectos relacionados à fotoeletrodeposição de polipirrol em semicondutores tipo-*n*. Nesse caso, os eletrólitos usados eram sempre à base de solventes não aquosos, como por exemplo, a acetonitrila. Outra linha de investigação concentrou-se nos aspectos relacionados à eletrodeposição de polipirrol a partir de soluções aquosas e, nesse caso, os substratos utilizados eram, invariavelmente, condutores.

A litografia de nanoesferas faz uso de cristais coloidais, que são estruturas porosas periódicas formadas a partir do auto-ordenamento de esferas submicrométricas e que são usadas como molde. O material a ser nanoestruturado preenche os interstícios da máscara coloidal, que é então removida, formando uma matriz porosa. Pela similaridade com a tradicional técnica de litografia com polímeros fotossensíveis, utilizada massivamente na indústria de semicondutores, o processo de nanoestruturação por máscaras coloidais também recebe o nome de litografia de nanoesferas (LiN).

O grande atrativo da LiN é a possibilidade de gerar nanoestruturas periódicas a um custo relativamente baixo, uma vez que não há a manipulação direta das nanoesferas; elas se

auto-organizam sob a ação de forças capilares, formando estruturas hexagonais ou cúbicas com periodicidade de médio ou longo alcance, dependendo do refinamento da técnica de cristalização usada. Nos processos litográficos tradicionais, a obtenção de estruturas com resolução nanométrica exige o uso de feixes de elétrons ou de ultra-violeta, o que requer equipamentos caros e sofisticados, disponíveis somente em alguns poucos laboratórios.

A litografia de nanoesferas tornou-se viável graças ao desenvolvimento de rotas de síntese química que permitem a fabricação de colóides esféricos e monodispersos (27) (28) (29) (30), isto é, com uma distribuição de diâmetros estreita, tipicamente menor que 1%. As soluções coloidais monodispersas mais usuais são de polimetilmetacrilato (PMMA), látex de poliestireno (PS) ou sílica (SiO_2), com diâmetros que vão de 50 nm a 1 μm .

Os cristais podem ser bidimensionais, quando formados por uma monocamada de esferas, ou tridimensionais, formadas por duas ou mais camadas. As nanoestruturas que podem ser geradas por LiN se caracterizam por apresentarem periodicidade e incluem redes de pontos quânticos (31) (32), redes porosas (33) (34) (35) (36) (37), nanofios (38), discos e arranjos, densos ou não, de esferas (39) (40) (41). O tipo de estrutura formado depende da espessura da máscara e do processo de infiltração. Evaporação, pulverização catódica ou epitaxia por feixe molecular são usadas em combinação com máscaras bidimensionais, para gerar padrões de pontos quânticos, anéis ou superfícies onduladas (42) (43). A infiltração de máscaras tridimensionais, por outro lado, exige o uso de precursores líquidos, tais como ocorre nas reações sol-gel, deposição química autocatalítica ou eletrodeposição (ED). Em contraste com processos sol-gel, que geram depósitos porosos, com baixo grau de preenchimento dos interstícios da rede (44), a eletrodeposição se destaca pelo fato de permitir o preenchimento compacto dos interstícios, a partir do substrato, e com controle preciso da espessura.

Desde o trabalho pioneiro de Deckman e Dunsmuir (45) uma grande variedade de óxidos, metais, polímeros e compósitos foram nanoestruturados por LiN. As aplicações potenciais são as mais diversas: cristais fotônicos (46), filtros moleculares (47), microreatores (48), catalisadores (49), células

solares (50), mídia magnética (51) e dispositivos ópticos (52). A aplicação mais fascinante dessas nanoestruturas reside no fato de apresentarem periodicidade na faixa do visível, gerando efeitos ópticos inusitados, que podem ser manipulados por deformação mecânica da rede (53) (no caso de materiais elastoméricos, piezoelétricos ou magnetorresistivos) ou modificação da constante dielétrica do material (no caso de cristais líquidos, por exemplo).

Apesar do grande aumento no número de trabalhos envolvendo a nanoestruturação por LiN, nenhum trabalho abordou, até o momento, recobrimentos nanoestruturados de polipirrol para utilização em SPME. Então, para este trabalho, focalizamos nossa atenção no processo de eletropolimerização do polímero sobre o fio de nitinol, estudando parâmetros como: potencial de eletropolimerização, espessura do recobrimento, dopantes utilizados, cristalização das esferas de poliestireno sobre o fio e, por fim, a eletropolimerização do filme polimérico nanoestruturado.

O condicionamento das fibras e os testes envolvendo a qualidade e eficiência do recobrimento foram realizados no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica – Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, por meio das alunas de mestrado Kalya Cravo Di Pietro Roux e Giuliana Nardini.

O presente trabalho estrutura-se em três seções. A primeira aborda a fundamentação teórica de microextração de fase sólida, cristais coloidais e litografia de nanoesferas, eletrodeposição e polipirrol. A segunda seção traz a descrição das técnicas experimentais para a fabricação e caracterização das fibras produzidas. A terceira seção, que apresenta os resultados, foi dividida em duas partes: fibras compactas e fibras nanoestruturadas.

I – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

I.1. – MICROEXTRAÇÃO DE FASE SÓLIDA

Métodos analíticos tradicionais fazem o uso de grandes volumes de solventes orgânicos (prejudiciais ao meio ambiente) e envolvem inúmeras etapas, aumentando o tempo envolvido e a possibilidade de erros. No início da década de 90 (1) foi desenvolvido por Janusz Pawliszyn o método de microextração de fase sólida (SPME). Simples, rápido e sem o uso de solventes orgânicos, o método combina a extração e pré-concentração das espécies de interesse em uma única etapa para posterior análise em um instrumento analítico. Microextração de fase sólida é uma excelente opção para preparação de amostras a 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 grau de pureza que não compromete a análise química.

O dispositivo de SPME consiste em uma fibra de sílica fundida recoberta por um filme micrométrico, espessuras de 7-100 μm , que extrai, de forma seletiva, os analitos presentes no sistema. Para garantir o manuseio adequado, a fibra é adaptada a um dispositivo que funciona de maneira similar a uma seringa de injeção líquida. Essa adaptação faz com que a fibra fique protegida, sendo exposta somente em dois momentos, quando é feita a extração do analito e quando a fibra é injetada no cromatógrafo. O conjunto comercial, fibra mais dispositivo suporte, está representado na Figural.1.1.

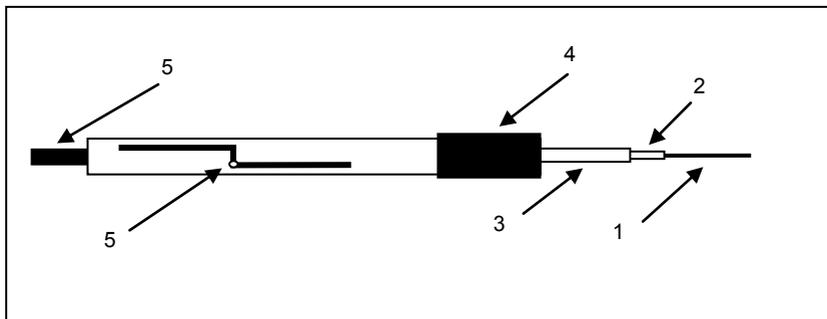


Figura I.1. 1: Representação do sistema comercial, fibra mais suporte, para SPME: 1 – Fibra, 2 – agulha de aço inoxidável, 3 – corpo da agulha, 4 – corpo do aplicador, 5 – êmbolo

A maneira como o analito é extraído da amostra depende do tipo de recobrimento que a fibra recebe; quando a fibra é recoberta com fases poliméricas puras, o mecanismo físico-químico responsável pela extração é a absorção; no caso da fibra ser recoberta por sólidos porosos dispersos em uma matriz polimérica, a extração acontece por meio da adsorção dos analitos. A Figura I.1.2 (26) ilustra os dois mecanismos de extração (absorção e adsorção) em suas fases iniciais e após atingirem o equilíbrio. Observa-se que na extração por adsorção há uma grande dependência com a área superficial do material. Já na extração por absorção é necessário levar em consideração o volume de material utilizado.

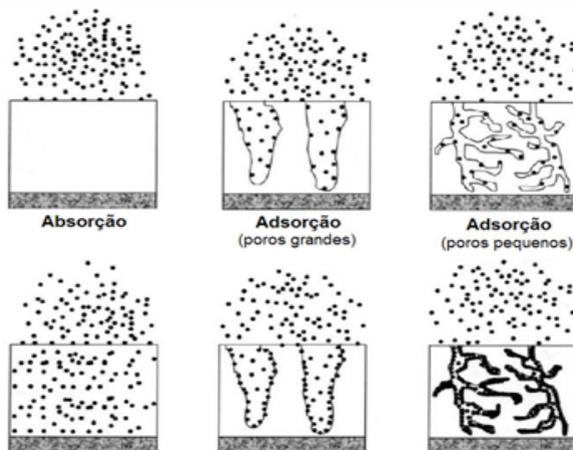


Figura I.1. 2: Representação dos dois modos de extração: absorção e adsorção (26).

A escolha do material que irá recobrir a fibra está relacionada com a sua utilização; quando a fibra é recoberta por um polímero puro, como polidimetilsiloxano (PDMS), pode ser utilizada na detecção de compostos apolares; já para a detecção de compostos de média a alta polaridade o polímero mais indicado é o poliacrilato (PA). Recobrimentos feitos com filmes feitos à base de sólidos adsorventes podem ser formados por PDMS/DVB (divinilbenzeno) para detecção de compostos voláteis e semi-voláteis de alta polaridade ou, então, formados por carboxen (carvão ativo)/DVB para compostos de média a alta polaridade.

I.1.1. – MODO DE EXTRAÇÃO

A extração dos analitos por SPME pode ser feita de dois modos: modo direto e modo *headspace*. No modo direto o revestimento da fibra é introduzido diretamente dentro da amostra, momento em que os analitos migram da amostra para o revestimento. O modo direto somente é utilizado quando não há possibilidade de acontecer qualquer dano ao revestimento da

fibra. Para aumentar a velocidade de difusão do analito para dentro da fibra, pode-se utilizar artifícios como agitação magnética, sonicação ou mesmo movimentos rápidos da fibra.

No modo *headspace*, a fibra não é colocada em contato direto com a amostra, ficando exposta somente à fase gasosa acima da amostra; o modo é ideal para quando os analitos são voláteis na temperatura de extração escolhida. A principal vantagem é não causar danos à fibra, pois não há contato direto com a matriz. A Figura I.1.3 ilustra os dois modos de extração para SPME.

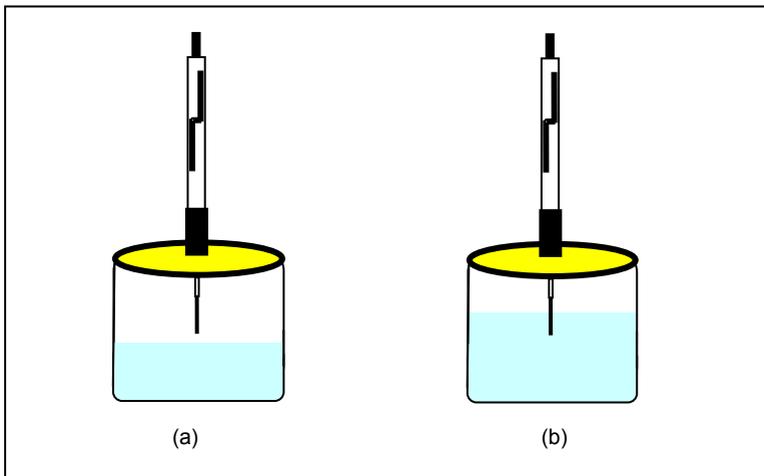


Figura I.1. 3: Modos de extração para SPME: (a) modo *headspace* (b) modo direto.

I.1.2. – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I.1.2.1 – Aspectos termodinâmicos

Quando a fibra é colocada junto à matriz, seja de forma direta ou em seu *headspace*, os analitos começam a migrar da matriz para a fibra, e quando o equilíbrio entre as fases é alcançado, a quantidade de analitos presentes na fibra permanece constante. Podemos considerar que o modo de SPME direto envolve duas fases, a amostra líquida e a fibra extratora; no modo *headspace* três fases estão envolvidas: a amostra líquida, a fase de vapor sobre a amostra líquida e a fibra extratora. Faremos o tratamento termodinâmico para um sistema ideal, uma vez que o tratamento de um sistema real é muito mais complexo, pois não poderíamos considerar nem a matriz ideal nem a solução ideal, além de ter que levar em consideração o fato dos analitos interagirem entre si e também com as paredes do frasco.

Idealizando o sistema, teremos que a quantidade total de analitos, por meio do balanço de massas, nas três fases será:

$$C_0V_a = C_f^\infty V_f + C_h^\infty V_h + C_a^\infty V_a \quad (I.1.1)$$

onde, C_0 é o valor inicial da concentração do analito na amostra, C_f^∞ é a concentração na fibra extrativa, C_h^∞ é a concentração no *headspace* e C_a^∞ a concentração na amostra quando o equilíbrio é atingido. O volume da amostra é representado por V_a , V_h representa o volume do *headspace* e V_f o volume da película de recobrimento da fibra.

Pode-se definir as constantes de distribuição entre as fases. Deste modo, K_{fh} é a constante de distribuição entre a fase da fibra com o *headspace*, K_{ha} entre o *headspace* e a amostra e K_{fa} entre a fibra e amostra, ou seja:

$$K_{fh} = \frac{C_f^\infty}{C_h^\infty} \quad (I.1.2)$$

$$K_{ha} = \frac{C_h^\infty}{C_a^\infty} \quad (I.1.3)$$

e

$$K_{fa} = \frac{C_f^\infty}{C_a^\infty} \quad (I.1.4)$$

A quantidade de analito adsorvido pela fibra será:

$$n = C_f^\infty V_f \quad (I.1.5)$$

e assim:

$$n = \frac{C_f^\infty V_f C_0 V_a}{C_f^\infty V_f + C_h^\infty V_h + C_a^\infty V_a} \quad (I.1.6)$$

$$n = \frac{\frac{C_f^\infty V_f C_0 V_a}{C_a^\infty}}{\frac{C_f^\infty V_f}{C_a^\infty} + \frac{C_h^\infty V_h}{C_a^\infty} + V_a} \quad (I.1.7)$$

$$n = \frac{K_{fh} K_{ha} V_f C_0 V_a}{K_{fh} K_{ha} V_f + K_{ha} V_h + V_a} \quad (I.1.8)$$

$$n = \frac{K_{fa} V_f C_0 V_a}{K_{fh} K_{ha} V_f + K_{ha} V_h + V_a} \quad (I.1.9)$$

No caso de SPME no modo direto, $K_{ha} V_h$ pode ser desprezado e assim a equação (I.1.9) fica sendo:

$$n = \frac{K_{fa}V_f C_0 V_a}{K_{fh}K_{ha}V_f + V_a} \quad (I.1.10)$$

Como K_{fa} é, geralmente, uma ordem de grandeza muito pequena e o volume da amostra V_a é muito maior que o volume do recobrimento da fibra V_f , a equação (I.1.10) pode ser escrita da seguinte forma:

$$n = K_{fa}V_f C_0 \quad (I.1.11)$$

$$n = KC_0 \quad (I.1.12)$$

Por meio da equação (I.1.12) pode-se observar que a quantidade de analito adsorvido pela fibra tem uma dependência linear com a concentração inicial.

Quando as equações são tratadas para o modo *headspace*, pode-se considerar que o volume do *headspace* é praticamente o mesmo do volume da amostra e assim:

$$n = \frac{K_{fa}V_f C_0 V_a}{K_{fh}K_{ha}V_f + (K_{ha} + 1)V_a} \quad (I.1.13)$$

Fazendo a mesma aproximação feita acima, $K_{fh}K_{ha}V_f \ll (K_{ha} + 1)V_a$ a equação (I.1.13) fica:

$$n = \frac{K_{fa}V_f}{(K_{ha} + 1)} C_0 \quad (I.1.14)$$

$$n = k' C_0 \quad (I.1.15)$$

Da mesma maneira que o modo direto, o modo *headspace* apresenta uma dependência linear com a concentração inicial. É importante salientar que o número de analitos adsorvidos independe do volume da amostra, o que possibilita a utilização desse método diretamente no ambiente de estudo.

I.1.2.2. – Aspectos Cinéticos

No modo direto o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio somente vai depender da espessura do recobrimento e do coeficiente de difusão do analito na fibra extrativa, sendo definido da seguinte maneira:

$$t_e = \frac{L_f^2}{2D_f} \quad (I.1.16)$$

onde t_e é o tempo necessário para que o equilíbrio seja alcançado, L_f espessura do recobrimento da fibra e D_f é o coeficiente de difusão do analito em relação ao recobrimento. Aumentando a espessura do recobrimento da fibra, aumenta-se a quantidade de analito adsorvido, porém o tempo para que se atinja o equilíbrio também aumentará.

Para o modo *headspace*, além dos parâmetros utilizados no modo direto, é preciso levar em consideração outros parâmetros, como as espessuras do *headspace*, da amostra e do recobrimento, os coeficientes de difusão do analito na amostra e também no *headspace* e por fim, os coeficientes de distribuição do analito nas fases *headspace*-amostra e fibra-amostra. Deste modo, o tempo de equilíbrio fica sendo:

$$t_e = 1,8 \left(\frac{L_h}{K_{ha} D_h} + \frac{L_a}{1,6 D_a} \right) K_{fa} L_f \quad (I.1.17)$$

onde: L_h espessura do *headspace*;

L_a espessura da amostra;

L_f espessura do recobrimento;

K_{ha} coeficiente de distribuição do analito nas fases *headspace*-amostra;

K_{fa} coeficiente de distribuição do analito nas fases fibra-amostra;

D_h coeficiente de difusão do analito no *headspace*;

D_a coeficiente de difusão do analito na amostra.

Através da equação (I.1.17), pode-se notar que uma diminuição da espessura das fases faz com que o tempo de

equilíbrio seja atingido mais rapidamente, porém uma menor quantidade de analito é adsorvido e assim pode comprometer a análise da matriz e a sensibilidade do método. Outra maneira de conseguir uma diminuição do tempo de equilíbrio é aumentando os coeficientes de difusão, esse aumento pode ser conseguido de diferentes maneiras, como aquecendo ou/e agitando a amostra a ser analisada. Não é necessário que se espere o tempo de equilíbrio para que a análise seja feita, principalmente em situações onde o tempo de equilíbrio é muito grande, porém é de extrema importância que todos os parâmetros envolvidos sejam muito bem controlados para que haja reprodutibilidade do processo.

I.2. – CRISTAIS COLOIDAIS E LITOGRAFIA DE NANOESFERAS

Cristal coloidal é uma estrutura formada por esferas nanométricas que se auto-organizam sobre um suporte escolhido para o crescimento do material nanoestruturado. O cristal é formado a partir da cristalização de uma solução coloidal, em geral aquosa, com concentrações de nanoesferas em torno de 1% a 10% em peso. Um bom cristal é aquele que possui um auto-ordenamento eficiente, ou seja, deve ser compacto, uniforme e fechado.

As propriedades da solução coloidal dependem basicamente do material que a compõe. Em solução aquosa, partículas de poliestireno possuem uma carga superficial negativa devido à dissociação de grupos ionizáveis. A força de repulsão eletrostática entre as partículas é igual ou maior que a força de atração de van der Waals, de forma que as esferas permanecem isoladas quando em suspensão. Adicionando-se um eletrólito que contenha íons à solução coloidal, observa-se uma queda no potencial zeta, pois uma parte dos contra-íons (íons positivos) adere à superfície das esferas. Essa blindagem eletrostática permite que a interação atrativa de van der Waals se torne efetiva. Em estudos de cristalização bidimensional de esferas coloidais de poliestireno, Denkov (54) observou que altas concentrações de eletrólito acarretam a coagulação dos colóides já no volume da solução, inibindo o processo de cristalização bidimensional. Baixas concentrações de eletrólito, no entanto, apesar de causarem a formação de agregados transientes no volume da solução, não alteram o padrão de cristalização dos colóides no substrato. Por outro lado, mudanças na taxa de evaporação do solvente alteram significativamente o padrão e velocidade de cristalização.

Baseados nessa observação e no fato de que o ordenamento se dá pelo movimento convectivo das esferas em solução, Denkov et al (54) mostram que cristalização coloidal bidimensional, isto é, a que ocorre sobre um substrato, sofre pouca influência das forças eletrostáticas e de van der Waals. A formação de cristais 2-D é regida por forças capilares entre as esferas, uma vez que a energia de interação devido a estas é muito mais intensa que a energia térmica do sistema. O mesmo

não ocorre para esferas completamente imersas em líquido, quando a energia de interação capilar é da ordem de $k_B T$.

Observou-se que a cristalização 2-D começa quando o líquido que compõe a solução evapora deixando as partículas parcialmente imersas no solvente. A deformação da interface gás-líquido origina forças capilares intensas e de longo alcance entre as partículas. O mecanismo de organização ocorre em dois estágios. Primeiramente ocorre um processo de nucleação em que esferas separadas por uma certa distância L são atraídas por forças capilares originadas pela (i) diferença de pressão hidrostática entre a fase gasosa e o líquido; (ii) tensão superficial relacionada com a curvatura do menisco.

A Figura I.2.1 demonstra a formação de núcleos resultante dos efeitos de capilaridade.

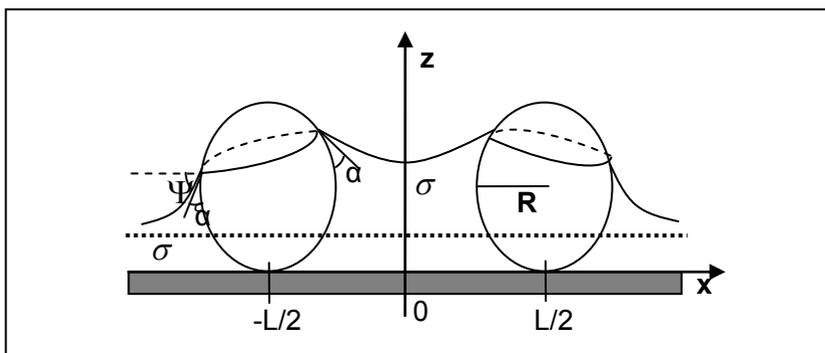


Figura I.2. 1: Esferas parcialmente imersas em um líquido. Observa-se a formação de menisco na região entre as esferas.

A força de atração no plano horizontal, em razão da força capilar, é definida como sendo (54):

$$F_x \approx 2\pi r_c^2 \sigma (\sin^2 \Psi_c) \left(\frac{1}{L} \right)$$

$$r_c \ll L \ll \left(\frac{\sigma}{g(\Delta\rho)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.2.1)$$

onde σ representa a tensão de superfície do líquido, r_c é o raio da linha de contato entre as três fases, ψ_c é a média do ângulo de inclinação entre o menisco e a linha de contato, g é a aceleração gravitacional e $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade na fase líquida e a densidade na fase gasosa.

Após a formação dos núcleos, o crescimento do cristal ocorre através de um fluxo convectivo do solvente que atrai mais esferas na direção do núcleo. Esse fluxo convectivo é causado pela evaporação do líquido, que causa um aumento da curvatura do menisco, aumentando a força de sucção da pressão capilar. O fluxo de líquido arrasta as partículas na direção do núcleo, onde são capturadas pela atração capilar. Desse modo, mais esferas são agregadas ao núcleo ocasionando a formação do cristal. Controlando-se a taxa de evaporação do líquido, pode-se controlar a velocidade do fluxo de partículas, sendo que o aumento da taxa de evaporação provoca um aumento na velocidade do fluxo; uma diminuição na taxa de evaporação ocasiona um decréscimo da velocidade do fluxo. A Figural.2.2 demonstra a segunda parte da formação de cristais 2-D, em que partículas são agregadas ao núcleo por meio de um fluxo convectivo.

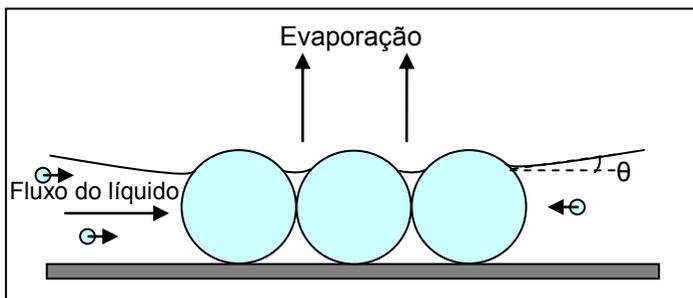


Figura I.2. 2: Fluxo convectivo em torno de um núcleo na formação de cristais 2-D

I.2.1. – MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

Diversos métodos foram desenvolvidos visando à fabricação de cristais coloidais compactos e com alto grau de ordenamento: sedimentação gravitométrica, deposição inclinada,

deposição vertical, eletroforese, centrifugação, secagem controlada, *spin-coating*. A seguir descreveremos alguns desses métodos.

1.2.1.1. – Sedimentação Gravitométrica

A sedimentação gravitométrica é o método mais simples e disseminado. Um volume de solução coloidal é confinado em uma área e deixado em repouso. À medida que o líquido evapora, as esferas se auto-ordenam por gravidade, formando desde cristais com monocamadas de esferas até cristais com centenas de camadas. A quantidade de camadas é controlada pelo volume e diluição do colóide confinado.

O alto grau de compactação e a possibilidade de se obter grandes áreas são as principais vantagens desse método. A desvantagem está no longo tempo de secagem, que pode durar até uma semana, a baixa reprodutibilidade e a dificuldade de controle da espessura do cristal.

Está esquematizado na Figural.2.3 o processo de sedimentação gravitométrica: em (a) tem-se o processo propriamente dito, com o colóide confinado se auto-ordenando com a evaporação do líquido; em (b) tem-se o cristal pronto para uso.

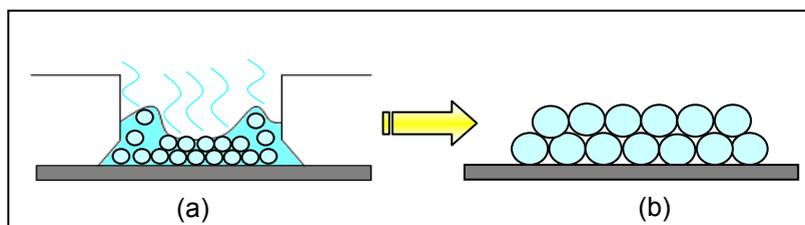


Figura 1.2. 3: Representação do método de sedimentação gravitométrica (a) colóide confinado. (b) máscara formada após evaporação total do líquido.

I.2.1.2. – Sedimentação inclinada

Com o substrato disposto em ângulo com a horizontal, pipeta-se sobre ele uma quantidade de solução coloidal de maneira que esta escoe, espalhando-se vagarosamente sobre o mesmo. Para que a técnica se torne possível primeiramente é necessário tornar o substrato hidrofílico, aumentando assim a interação solvente-substrato. A cristalização inicia-se a partir do topo do substrato, onde a espessura do filme de água é menor e a taxa de evaporação maior.

A espessura do cristal é controlada pelo volume e diluição do colóide e também pela inclinação em que a amostra é disposta. Os cristais produzidos por esse método possuem um gradiente de espessura, tendo em seu centro uma maior homogeneidade. A Figura I.2.4 (a) demonstra o que acontece quando o colóide é pipetado sobre um substrato inclinado; em (b) observa-se o resultado final do cristal. Esse método de cristalização dura cerca de 5 dias e também carece de reprodutibilidade.

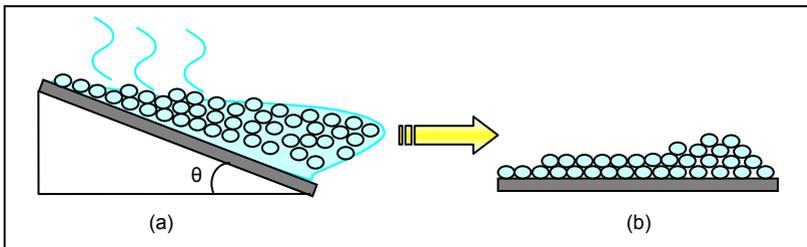


Figura I.2. 4: Método Sedimentação Inclinada. (a) à medida que o colóide escoa e o líquido evapora, o cristal é formado. (b) Máscara coloidal, gradiente de espessura com uma pequena parte sendo uniforme.

I.2.1.3. – Deposição vertical

Neste método, o substrato é posicionado verticalmente em uma cubeta contendo a solução coloidal (55) (56) (57) (58) (59) (60). À medida que o solvente evapora, forças capilares laterais causam uma força atrativa entre as esferas, formando núcleos de crescimento. Com o fluxo do solvente, através de

convecção, mais esferas são levadas ao substrato gerando um cristal de alta qualidade.

A eficiência do método de deposição vertical depende fortemente da relação entre a velocidade de evaporação do solvente e a velocidade de sedimentação das esferas. Se a velocidade de sedimentação das partículas for maior que a velocidade de evaporação do solvente, por exemplo, não haverá partículas sendo levadas aos núcleos de crescimento.

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

Dimitrov (56) mostrou que forças capilares, geradas durante o processo, fazem com que as regiões de domínio sejam quebradas em pequenas regiões cristalinas de orientações diferentes. Uma solução para esse problema foi sugerida por M. Yoldi (55): um co-solvente, como Glicerol e DPGDME (dipropylenglycoldimethylether), é adicionado à solução coloidal, fazendo com que as regiões de domínio aumentem em até cinco vezes.

O processo de deposição vertical pode ser feito em temperatura ambiente ou com aquecimento; a temperatura do processo é definida dependendo do tamanho das esferas envolvidas. A Figura 1.2.5 mostra, de maneira esquematizada, o processo de deposição vertical.

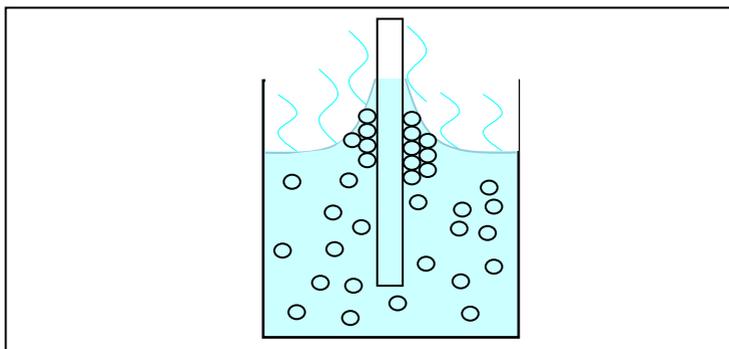


Figura 1.2. 5: Representação do método de deposição vertical.

I.3. – POLÍMEROS CONDUTORES*

Polímeros condutores, também chamados de metais sintéticos, foram descobertos em 1977 (61), (62) 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. Essa descoberta resultou no Prêmio Nobel de Química de 2000 (63).

A partir desta descoberta, muitos polímeros, que têm sua condutividade aumentada quando dopados, começaram a ser estudados com o intuito de combinar suas propriedades elétricas, típicas de materiais metálicos, com as vantagens de materiais poliméricos, como, por exemplo, a flexibilidade. Outra característica importante desses materiais é a possibilidade de se variar seu estado eletrônico, de condutor para isolante por meio de processos simples de dopagem e desdopagem do polímero (64). Dentro da classe de polímeros condutores destacam-se: poliacetileno, poliparafenileno, polipirrol, politiofeno e polianilina. Suas estruturas são mostradas na Figura I.3.1.

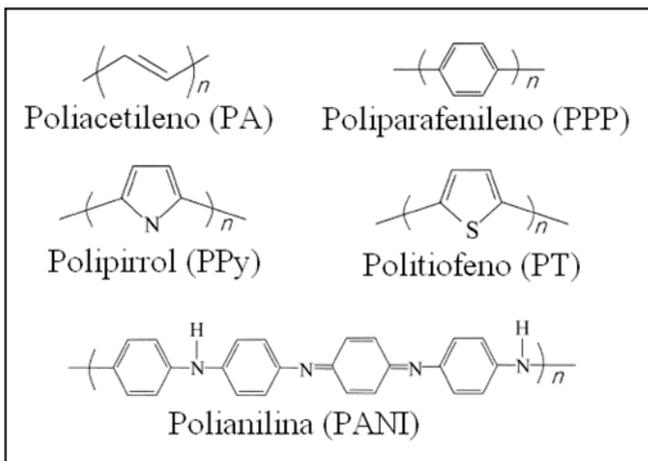


Figura I.3. 1: Representação estrutural de alguns polímeros condutores.

*Capítulo baseado nas referências (86) e (64).

Como pode ser observado na Figura I.3.1, os polímeros condutores são formados basicamente por cadeias orgânicas em que as ligações se alternam em simples (C-C) e duplas (C=C), devido à hibridização sp^2 dos átomos de carbono (65). A Figura I.3.2 traz a representação dos orbitais do átomo de carbono onde se observa que há a formação de 3 orbitais sp^2 em um mesmo plano e um orbital p perpendicular a este plano. Desta forma, um elétron de valência ocupa o orbital p e três elétrons de valência ocupam os orbitais sp^2 , formando ligações σ com os átomos vizinhos, ligações essas que são responsáveis por unir os átomos de carbono à cadeia principal. Os orbitais p de dois átomos de carbono interagem entre si através de ligações π , sendo essa uma ligação mais fraca e espacialmente estendida. A Figura I.3.3 traz a representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono sp^2 .

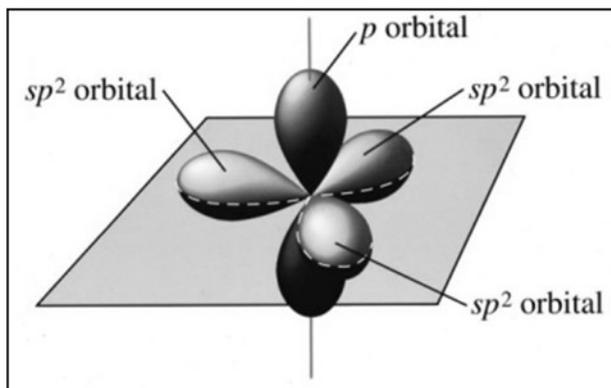


Figura I.3. 2: Representação dos orbitais do átomo de carbono na hibridização sp^2 .

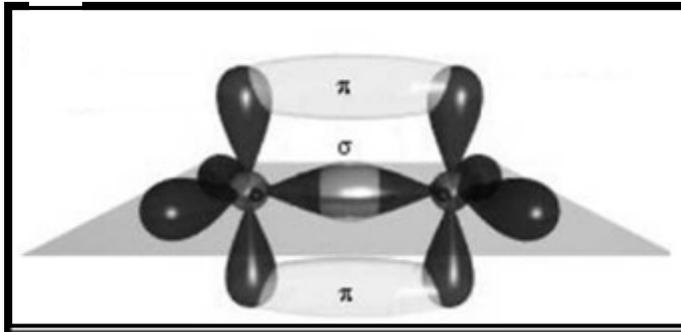


Figura I.3. 3: Representação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono de hibridização sp^2 .

Ligações simples são formadas por ligações σ ; já as ligações duplas são formadas por uma ligação σ e uma ligação π . Desse modo, um dos elétrons da ligação dupla fica parcialmente deslocalizado sobre a cadeia polimérica, porém tal elétron não fica totalmente livre para se mover na cadeia polimérica (66).

São as 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 são análogos às bandas de valência e bandas de condução em semicondutores (66).

A diferença de energia entre o HOMO e LUMO ($\text{gap } \pi\text{-}\pi^*$) para polímeros condutores não dopados é maior que 1,5 eV, sendo intrinsecamente isolantes. Porém, devido às ligações π possuírem um pequeno potencial de ionização, os elétrons podem ser facilmente removidos do orbital π , ou de maneira análoga, podem ser facilmente adicionados ao orbital π^* , sem que as ligações σ se rompam. A remoção de um elétron faz com que a cadeia polimérica fique carregada positivamente e deste modo, para manter a neutralidade de carga do sistema, é necessária a incorporação de um *contra-íon* junto à matriz polimérica. O processo de incorporação de um contra-íon na cadeia polimérica recebe o nome de dopagem, onde o dopante é o contra-íon incorporado. Apesar do termo dopagem ser utilizado

em analogia com o que acontece em semicondutores inorgânicos, o processo de dopagem de sistemas poliméricos é diferente, pois os dopantes não são introduzidos nas cadeias e sim na sua vizinhança. Outra diferença é que em semicondutores inorgânicos a quantidade de dopantes é da ordem de ppm (parte por milhão) e no caso de polímeros a quantidade dos dopantes pode representar até 50% da massa do polímero (67)

Com a saída de um elétron do polímero, uma vacância é criada. O movimento desta vacância está limitado a apenas algumas cadeias do monômero, criando uma deformação local, denominada polaron (*spin* $\frac{1}{2}$), pois se estabiliza polarizando o meio ao seu redor. O fenômeno ocasiona o surgimento de níveis de energia entre HOMO e LUMO.

Aumentando-se a dopagem, um maior número de elétrons é arrancado. Esses podem ser removidos de uma nova região, formando assim um novo polaron, ou então o elétron desemparelhado oriundo do primeiro polaron pode ser removido. Quando isso acontece, novos níveis de energia surgem entre o HOMO e LUMO e esse sistema recebe o nome de bipolaron, o qual possui *spin* igual a zero. Quando fortemente dopados, os níveis bipolarônicos podem se sobrepor, formando bandas estreitas dentro do gap, denominadas de bandas bipolarônicas.

A energia gasta para a formação de dois polarons é praticamente a mesma gasta para se ter um bipolaron, porém, termodinamicamente, o sistema de bipolaron é mais estável, pelo fato de o sistema envolver uma menor energia de ionização. Na Figura I.3.4 representam-se as bandas: (a) polímero neutro; (b) polímero fracamente dopado, formação de pólaron; (c) polímero dopado, formação de bipolaron; e em (d) polímero altamente dopado, formação de bandas bipolarônicas.

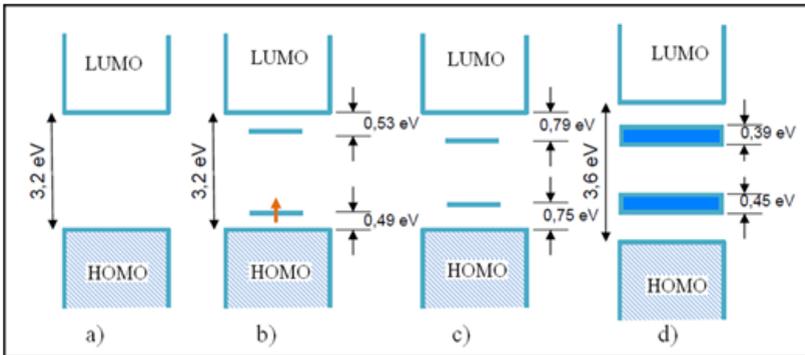


Figura I.3. 4 Representação das bandas de energia em um polímero condutor: (a) polímero neutro; (b) polímero fracamente dopado, formação de polaron; (c) polímero fortemente dopado, formação de bipolaron e (d) formação de bandas bipolarônicas com alto nível de dopagem

I.3.1. – POLIPIRROL

O monômero pirrol é um composto orgânico aromático de composição C_4H_4NH , conforme mostrado na Figura I.3.5.

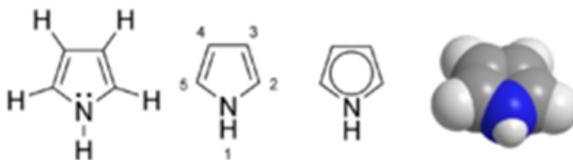


Figura I.3. 5: Representação estrutural do monômero pirrol

Polipirrol faz parte da classe dos polímeros condutores que apresentam um grande interesse científico devido à boa estabilidade química em condições ambientes, solubilidade em

água, capacidade de apresentar uma alta condutividade e facilidade de síntese (68). Por possuir um potencial de ionização baixo, o polipirrol pode ser sintetizado em meio aquoso, o que não é possível para politiofeno e seus derivados. O nível de dopagem do polipirrol está, normalmente, entre 0,2 e 0,33; ou seja, é necessário um ânion dopante para cada 3 a 5 unidades de pirrol (64).

O polipirrol pode ser sintetizado por polimerização química ou via eletroquímica. Na polimerização química um agente oxidante é introduzido no meio reacional de maneira a formar os radicais catiônicos. Nesse caso, é preciso que o agente oxidante tenha um potencial de redução suficiente para que ocorra a oxidação do monômero (65). A síntese química permite a produção em massa a baixo custo.

Na síntese via eletroquímica (eletropolimerização) a oxidação do polímero se dá mediante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica com a incorporação de contra-íons, para neutralizar a carga. Além de a eletropolimerização permitir um controle preciso da espessura dos filmes polimerizados, não há a necessidade do uso de solventes e a dopagem ocorre simultaneamente com o crescimento do filme, sem afetar a integridade do polímero. Na síntese química o ânion é injetado no polímero fazendo com que este inche, aumentando assim seu volume e conseqüentemente agredindo sua estrutura.

I.4.1.1 – Eletropolimerização de Pirrol

O mecanismo de eletropolimerização do polipirrol mais aceito na literatura atual é o mecanismo de Diaz (69), (64). Nesse mecanismo, o encadeamento dos monômeros começa com a oxidação de um pirrol, formando um radical catiônico (Figura I.3.6). Devido ao potencial aplicado, praticamente todos os monômeros em torno do eletrodo são oxidados, resultando numa grande densidade de radicais catiônicos (64).

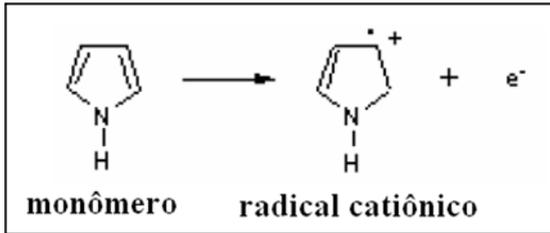


Figura I.3. 6: Representação da formação do radical catiônico através da oxidação do monômero.

Os radicais catiônicos têm grande probabilidade de se acoplar, formando um dímero dicatiônico a partir de dois radicais catiônicos. Por meio de uma transferência de carga, o dímero dicatiônico libera dois prótons (H^+) tornando-se um dímero neutro, como pode ser observado na Figura I.3.7.

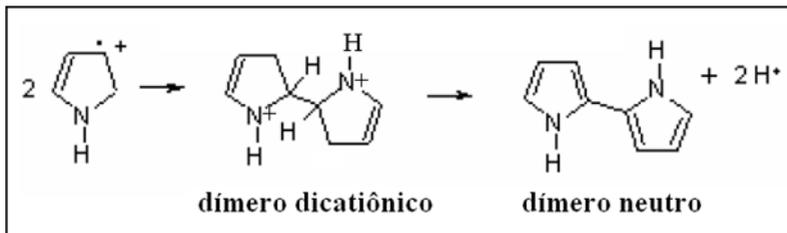


Figura I.3. 7: Esquema representativo da formação de um dímero dicatiônico e de um dímero neutro, após liberação de dois prótons.

Como o potencial de oxidação do dímero neutro é menor que o potencial de oxidação do monômero, o dímero se oxida facilmente e reage com um radical catiônico do monômero, formando um trímero dicatiônico; da mesma forma o sistema libera mais dois prótons e se estabiliza formando um trímero neutro. O processo segue nessa sequência – oxidação, acoplamento e liberação de prótons até que as cadeias poliméricas tornem-se insolúveis e precipitem-se sobre a superfície do eletrodo. O fato de a cadeia polimérica final não se encontrar na forma neutra – pois não houve a liberação de prótons após o último acoplamento – faz com que o contra-íon seja incorporado ao polímero, tornando-o neutro.

Medidas de RBS em filmes de PPy eletropolimerizados em solução aquosa demonstram que a eficiência do processo de eletropolimerização depende do eletrólito de suporte usado e é tanto menor quanto menor o tamanho do ânion. Para eletrólitos aquosos à base de NaClO_4 , a eficiência é da ordem de 67% [66]. Observou-se também que a eficiência do processo de formação do PPy independe do tipo de solvente utilizado (água ou acetonitrila) (70).

O processo de crescimento do polipirrol em substrato de ouro a partir de solução aquosa envolve a adsorção de monômeros e estágios alternados de nucleação bidimensional e coalescência, seguido de crescimento tridimensional, gerando um processo de densificação gradual da estrutura até alcançar o valor de $1,5 \text{ g/cm}^3$ (71) No processo de eletropolimerização, o tamanho dos ânions influencia a ordem estrutural polimérica. Ânions pequenos, como o Cl, geram estruturas poliméricas mais desordenadas (72).

I.4. – MÉTODOS DE ELETROQUÍMICA

I.4.1. – MÉTODOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

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

I.4.1.1. – Sistema utilizado

Na maioria dos casos, utiliza-se para eletrodeposição um sistema de três eletrodos arranjados dentro de uma cuba eletrolítica. É na cuba eletrolítica que se encontra o eletrólito desejado. Já os três eletrodos são compostos por: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra-eletrodo (CE). A vantagem de utilizar três eletrodos ao invés de dois (CE e WE), consiste no fato de tornar possível a medição da diferença de potencial na interface de interesse eletrodo/eletrólito. No caso de dois eletrodos, a diferença de potencial medida é entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

O eletrodo de trabalho é onde se deseja que ocorra a reação, ou seja, o substrato de interesse será o próprio eletrodo. Os substratos podem ser metálicos, semicondutores e até mesmo orgânicos como no caso de polímeros condutores. Com o objetivo de depositar um determinado material, uma diferença de potencial é estabelecida entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (CE).

Para o contra-eletrodo utiliza-se um material que seja inerte na faixa de potencial utilizada e que possua uma área relativamente grande para que não se torne um fator limitante na taxa do processo de oxi-redução.

Uma vez que se está interessado nas reações que ocorrem na interface WE/eletrólito, mede-se a diferença de potencial (ddp) entre o WE e a solução através de um eletrodo de referência (RE). O eletrodo de referência fornece um valor constante e estável de ddp, em relação ao qual se mede a voltagem do WE. O eletrodo de hidrogênio (Standard Hydrogen Electrode – SHE) seria a referência primária; porém, devido à complexidade na preparação e armazenamento do mesmo, geralmente utiliza-se como referência o eletrodo de calomelano saturado, que possui o potencial igual a 0,242mV vs SHE.

A representação da cuba eletrolítica é mostrada abaixo (Figura I.4.1). Pode-se observar os três eletrodos imersos na solução eletrolítica. O sistema é ligado a um potenciostato comandado por um programa de aquisição de dados.

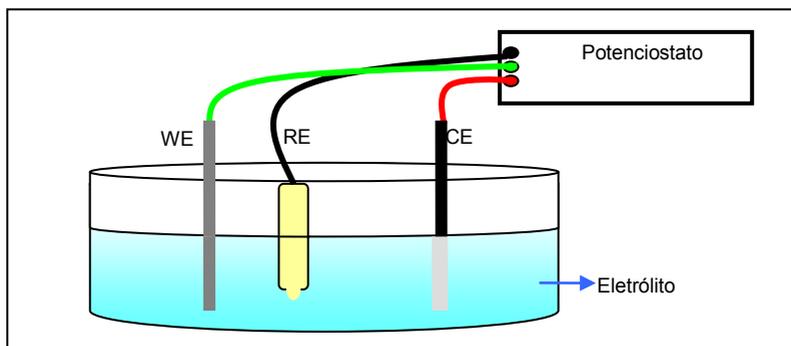


Figura I.4. 1: Cuba eletrolítica, eletrodo de trabalho (WE), contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (RE). Os três eletrodos são ligados a um potenciostato.

I.4.1.2. – Transiente de corrente

Em deposições heterogêneas o crescimento do depósito se dá a partir de núcleos. Os núcleos crescem em forma de grãos que, por serem eletroativos, fazem com que a área eletroativa do sistema aumente à medida que o depósito cresce. A corrente de deposição, sendo proporcional à área eletroativa, também cresce. Quando os diversos núcleos coalescem, a área do filme se torna constante. No entanto, paralelamente à nucleação e crescimento dos grãos, ocorre a diminuição gradual

da concentração de íons na superfície do eletrodo. A superposição desses dois fenômenos concorrentes resulta num valor máximo de corrente. Para que o processo de deposição continue é necessária a difusão de íons do volume do eletrólito. Assim, após um período transiente, a corrente atinge um valor de equilíbrio, quando a taxa de consumo de íons na interface se iguala à sua taxa de difusão.

Na Figura 1.4.2 está representada uma deposição potenciostática. Em (a) a curva do potencial no tempo e em (b) seu respectivo transiente de corrente. Em azul temos o total de carga depositada dada pela área da curva.

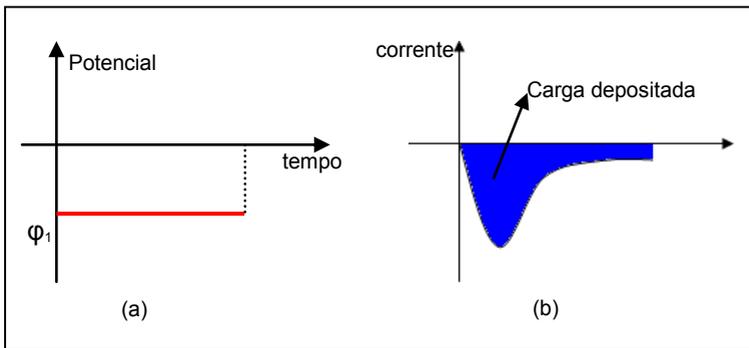


Figura 1.4. 2: Representação do método Potenciostático. (a) Curva do potencial no tempo. (b) Transiente de corrente com o total da carga depositada.

Integrando o transiente de corrente se obtém a carga nominal depositada, equação 1.4.1.

$$Q = \int idt \quad (1.4.1)$$

A carga total depositada também é igual a:

$$Q = Nne^- \quad (1.4.2)$$

Onde: Q é a carga total depositada

N é o número de átomos

n é o número de elétrons envolvidos na reação

e^- é a carga do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ coulombs)

Tendo a carga total, é possível saber o volume de material eletrodepositado através das relações abaixo:

$$m = N \frac{M}{N_a} \quad (1.4.3)$$

$$N = \frac{mN_a}{M} \quad (1.4.2)$$

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1.4.3)$$

$$N = \frac{V\rho N_a}{M} \quad (1.4.4)$$

Substituindo a equação (1.4.4) em (1.4.2) teremos

$$Q = \frac{V\rho N_a n e^-}{M} \quad (1.4.5)$$

Sendo: m é a massa de cada átomo

M a massa molar do material reduzido ou oxidado

N_a é o número de Avogadro

ρ a densidade do material

V é o volume de material depositado

Como a área eletroativa (A) é controlada e constante, a espessura do filme (h) pode ser calculada por meio da equação (1.4.7).

$$V = Ah \quad (1.4.6)$$

$$h = \frac{M}{\rho A N_a n e^-} Q \quad (1.4.7)$$

O transiente de corrente contabiliza, no processo de eletrodeposição, toda a carga que flui através dos eletrodos na célula eletroquímica, incluindo os processos onde ocorre liberação de carga sem que haja incorporação de íons no depósito, como por exemplo, a hidrólise da água. Em geral, a carga real do depósito obtido é sempre menor do que a calculada através da integração do transiente (carga nominal). A carga real pode ser obtida multiplicando a carga nominal pela eficiência do banho eletrolítico (equação (1.4.8)).

$$Q_{real} = Q_{nominal} E_{eficiência} \quad (1.4.8)$$

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1. – FABRICAÇÃO DE CRISTAIS COLOIDAIS

II.1.1. – DEPOSIÇÃO VERTICAL

Para a obtenção dos cristais coloidais foram utilizados dois métodos baseados na técnica de deposição vertical. Através de tais técnicas é possível a fabricação de cristais bi- e tridimensionais bastante uniformes sobre superfícies cilíndricas. Para ambos os métodos foram utilizados como substratos fios de NiTi (liga metálica de níquel 50% e titânio 50%) com 200 μm ou 220 μm de diâmetro.

No primeiro método utilizado (DVMet1), o fio de NiTi é fixado em uma haste que o mantém mergulhado dentro da solução coloidal. O sistema fio mais solução, é colocado a uma distância de aproximadamente 1,5 cm de uma chapa quente. O cristal é formado em aproximadamente 10 h (com a evaporação de todo o solvente). Após o cristal ser formado, o fio permanece sobre a chapa quente por mais 24 h com objetivo de aumentar a aderência das esferas no fio. A Figura II.1.1 mostra esquematicamente como o sistema é montado.

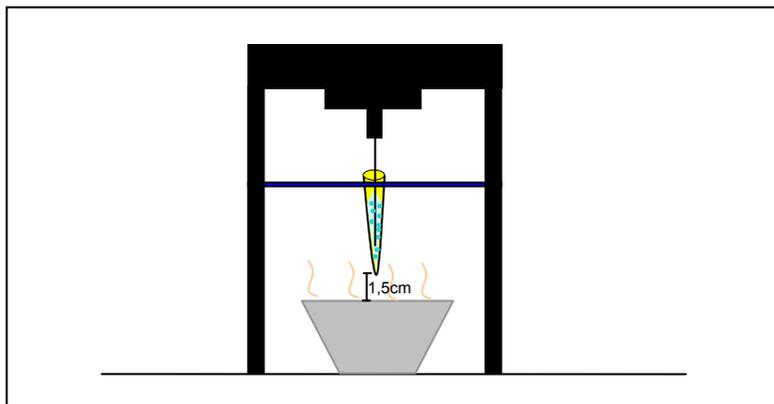


Figura II.1. 1: DVMet1 - representação do sistema utilizado para deposição vertical.

Para o método DVMet1 utilizou-se uma solução coloidal comercial com esferas de 266 nm de diâmetro dispersas em etanol. Em razão das soluções coloidais adquiridas usarem água como solvente, promove-se a substituição dos solventes. Para tanto, é realizado um processo de centrifugação da solução coloidal para que as esferas decantem e os solventes possam ser substituídos, com a remoção da água e adição do álcool. A concentração de solvente e esferas foi variada com o objetivo de se obter uma melhor qualidade de cristais e também diferentes quantidades de camadas.

Os parâmetros para a produção das máscaras coloidais dependem das condições do ambiente, principalmente da umidade e temperatura – fatores correlacionados com a taxa de evaporação do solvente que compõe a solução coloidal. Deste modo, é preciso haver controle de tais itens por meio de um desumidificador e um ar condicionado, o que possibilita a reprodutibilidade do processo.

O novo método desenvolvido – DVMet2 buscou uma menor dependência dos fatores externos. Nesse método os fios de NiTi são previamente aquecidos através de uma chapa quente posicionada a cerca de 15 cm de distância. Quando um termômetro colocado junto aos fios 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. O processo é repetido até se alcançar o número de camadas desejado. Logo, quanto maior o número de mergulhos, mais espesso o cristal coloidal. Por conseguinte, para se atingir uma dada espessura, uma solução coloidal com esferas menores precisará de um número maior de mergulhos. Esse método apresenta uma série de vantagens perante o DVMet1: garante menor dependência dos fatores externos; não há necessidade de troca dos solventes das soluções coloidais; o gasto de solução coloidal é muito menor, pois a evaporação do solvente e ordenamento do cristal ocorre somente na superfície do fio, devido à sua alta temperatura. Este último fator é preponderante uma vez que as soluções são em maioria importadas. Além disso, o processo global é muito mais rápido e reprodutível, permitindo uma produção de cerca de 7 fios em 5 horas. A Figura II.1.2 ilustra o método DVMet2.

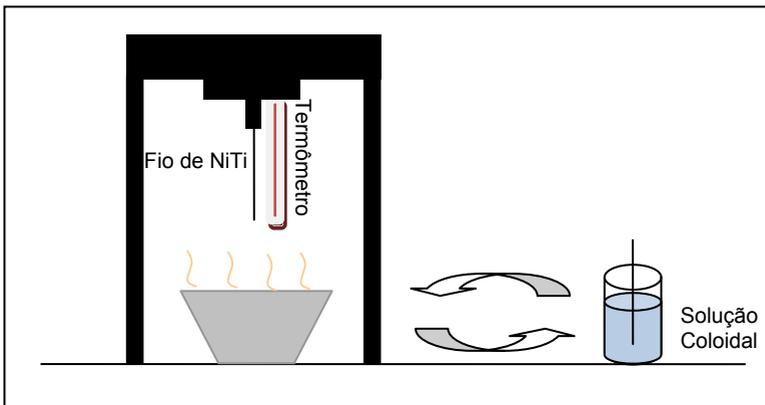


Figura II.1. 2: DVMet2 – após prévio aquecimento, o fio é mergulhado na solução e depois volta a ser aquecido.

Para o segundo método foram utilizadas duas soluções coloidais, uma comercial, com esferas de $1\ \mu\text{m}$ de diâmetro e uma solução coloidal sintetizada em nosso laboratório, com esferas com $0,36\ \mu\text{m}$. Na formação dos cristais coloidais, foram realizadas 30 repetições para a solução com esferas de $1\ \mu\text{m}$ e 50 repetições para esferas com $0,36\ \mu\text{m}$.

II.2 – ELETRODEPOSIÇÃO

O método de eletrodeposição escolhido foi o potenciostático, ou seja, o valor do potencial aplicado é mantido constante no tempo. Optou-se pela utilização de uma célula eletroquímica com três eletrodos e a quantidade de material eletrodepositado foi obtida através dos transientes de corrente.

II.2.1. – PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

Os eletrodos de trabalho utilizados na eletrodeposição foram fios de NiTi com diâmetro de 200 μm , adquiridos com a empresa Nano (73) . A área eletroativa do fio é delimitada com um material isolante (esmalte), o comprimento do fio onde ocorrerá a eletrodeposição é igual a 2,0 cm, resultando uma área eletroativa igual a 0,126 cm^2 .

As condições de preparo da superfície de deposição influenciam a qualidade da eletrodeposição. Portanto, certos cuidados devem ser tomados na preparação do substrato, como utilização de máscaras, luvas e principalmente, uso de pinças na manipulação da amostra.

II.2.2. – MONTAGEM DO ELETRODO DE TRABALHO

Inicialmente o fio é lixado para remoção da película protetora existente no fio. Após este processo inicial, o fio é lavado, em água destilada e deionizada, e fixado a uma haste metálica que estabelecerá o contato elétrico com o potenciostato. Assim, é possível estabelecer uma conexão elétrica entre o fio e a célula eletroquímica.

A Figura II.2.1, esquematiza toda a preparação da amostra: (a) o fio de NiTi é lixado, (b) a área eletroativa é delimitada com um material isolante (esmalte) e (c) o fio é soldado na haste metálica estando pronto para o processo de eletrodeposição.

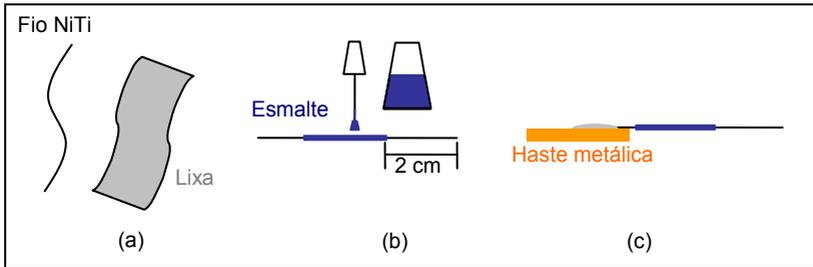


Figura II.2. 1: Sequência ilustrando a preparação do eletrodo de trabalho: (a) fio de NiTi sendo lixado, (b) área eletroativa delimitada com um material isolante (esmalte) e (c) fio de NiTi soldado em uma haste metálica.

II.2.3. – CÉLULA ELETROLÍTICA

O contra-eletrodo utilizado foi uma placa de platina, com dimensões de 1,5 cm de largura por 3,0 cm de comprimento, presa a uma haste metálica. Optou-se por platina por ser eletroquimicamente inerte no intervalo de potenciais ora utilizado. A limpeza da platina é feita por meio de uma solução piranha, composta por 50% de água DD, 25% de ácido clorídrico (HCl) e 25% de ácido nítrico (HNO₃). Por fim, a platina é lavada em água DD.

O eletrodo de referência utilizado foi o de calomelano saturado.

Foi usado o potenciostato Autolab PGSTAT128N, operado por meio do software GPES.

Para os processos de eletrodeposição, a célula eletrolítica é mantida fechada dentro de uma caixa de alumínio. A Figura II.2.3 mostra o aparato existente no LabSiN, pronto para ser utilizado.

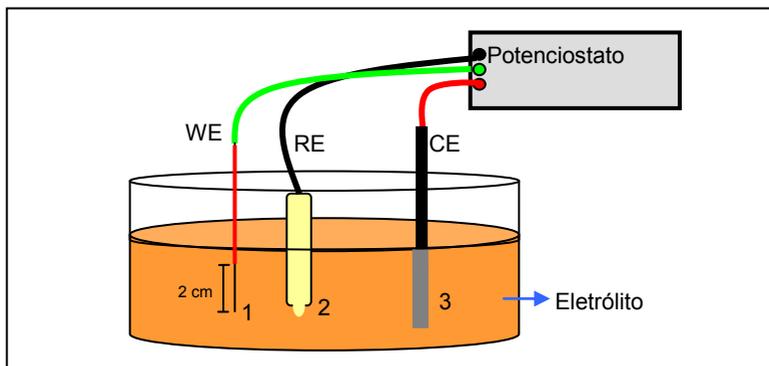


Figura II.2. 2: Representação da célula eletroquímica: (1) eletrodo de trabalho (fio de NiTi), (2) eletrodo de referência (calomelano saturado) e (3) contra-eletródo (platina).



Figura II.2. 3: Imagem do sistema de eletrodeposição.

II.2.4. – ELETRÓLITOS

Para a eletropolimerização de PPy foram utilizados dois eletrólitos: um contendo 0,2 M de pirrol e 0,1 M de KCl em água (74) e outro com 0,1 M de pirrol e 0,1 M de sal sódico de ácido dodecilbenzenossulfônico (75). Os dois banhos eletroquímicos diferem quanto à dopagem da matriz polimérica eletrodepositada; o primeiro formará o polipirrol dopado com cloro (PPy/Cl), já do segundo banho resulta em polipirrol dopado com dodecilbenzenossulfato (PPy/DBSA).

II.3. – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização dos recobrimentos realizados sobre os fios de NiTi foram utilizadas duas técnicas, a técnica de cromatografia gasosa para a análise de funcionalidade da fibra na aplicação da técnica de SPME e a microscopia eletrônica de varredura para uma análise topográfica dos filmes de polipirrol assim como dos cristais coloidais crescidos sobre o fio.

II.3.1. – SPME

As fibras fabricadas foram inicialmente condicionadas no injetor do cromatógrafo a uma temperatura de 250 °C por aproximadamente uma hora, eliminando qualquer impureza contida na fibra. Após o condicionamento, a fibra é exposta por 10 min no *headspace* de um frasco contendo a matriz de interesse para a extração dos compostos.

II.3.2. – CROMATOGRAFIA GASOSA

A técnica de cromatografia gasosa (CG) é utilizada para análise de diversas substâncias químicas, como: medicamentos, poluentes, pesticidas e possui uma resolução que possibilita a análise e a distinção de várias substâncias voláteis em uma mesma amostra.

Basicamente a técnica é dividida em duas fases, a fase móvel (FM) e a fase estacionária (FE). Na FM, a amostra é vaporizada e levada através de um fluxo de gás apropriado para a região onde ocorrerá a separação das substâncias contidas na amostra. É nesse instante em que ocorre a FE e a região pode ser composta por um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou por um filme de um líquido pouco volátil sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada) ou, ainda, sobre uma parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução).

A técnica de CG mais comum é a gás-líquido em que a separação das substâncias contidas na amostra é governada, principalmente, por dois fatores: solubilidade e volatilidade. Quanto maior a solubilidade de uma substância na FE mais lentamente ela se propaga através da coluna; já com o fator volatilidade é o contrário – quanto mais volátil o material, maior será a tendência de permanecer na forma de vapor e de propagar-se rapidamente. Esses dois fatores fazem com que as substâncias cheguem no detector em tempos diferentes, sendo assim distinguidos. O detector gera um sinal proporcional à quantidade de material eluído e o registro desse sinal no tempo é o cromatograma, que também possibilita uma análise quantitativa, uma vez que os picos de cada substância são proporcionais à sua massa.

Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector de massas (GC-MS) da marca Shimadzu, GC-2010, pertencente ao Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica.

Na Figura II.3.1 está esquematizado um sistema de cromatografia gasosa, onde (1) representa o injetor da amostra, (2) a coluna cromatográfica e o forno da coluna, (3) o detector, e por fim (4) o amplificador do sinal com sistema de aquisição de dados.

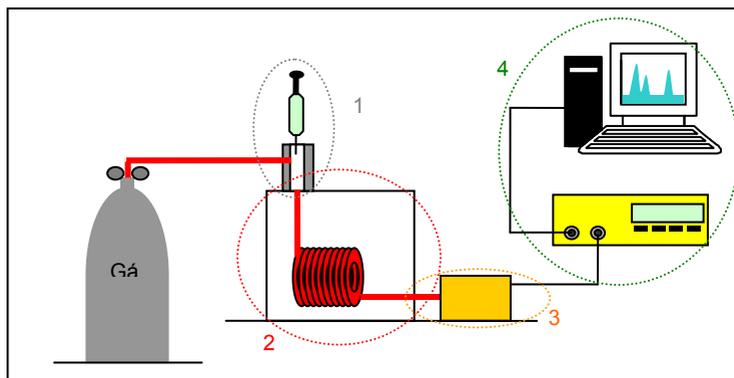


Figura II.3. 1: Representação do sistema de cromatografia gasosa: em (1) local onde a amostra é injetada, em (2) a coluna cromatográfica, em (3) o detector e em (4) o sistema de aquisição de dados.

II.3.3. – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio da marca Philips, modelo XL30 pertencente à Engenharia de Materiais da UFSC.

Na microscopia eletrônica de varredura um feixe de elétrons primários incide sobre a amostra; quando o feixe atinge a amostra, são gerados elétrons secundários, elétrons Auger, fótons. Muitas informações podem ser obtidas através da análise das radiações. Essas informações vão desde a análise topográfica da amostra até informações dos materiais que a compõem. Abaixo, a Figura II.1.2 representa o feixe de elétrons emitido juntamente com as radiações resultantes.

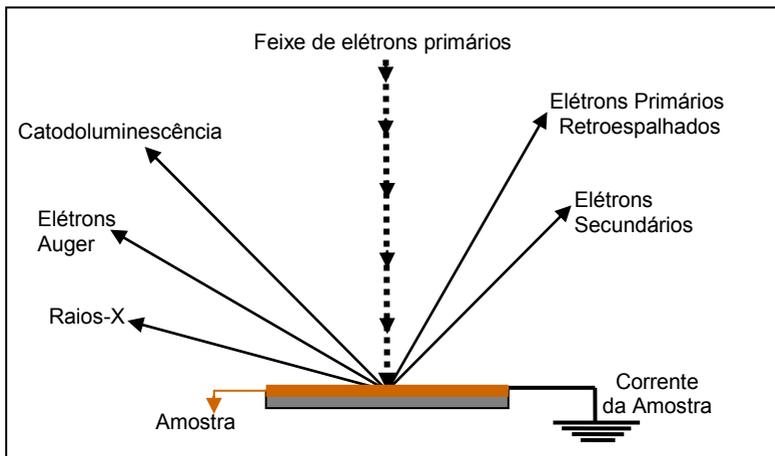


Figura II.3. 2: Representação esquemática da incidência do feixe de elétrons na amostra e das radiações emitidas.

Imagens da superfície da amostra são obtidas principalmente pela análise dos elétrons secundários e dos elétrons primários retroespalhados. Estes sinais sofrem variações relacionadas com a superfície da amostra varrida pelo feixe de elétrons. Os responsáveis pelas imagens topográficas e de alta resolução são os elétrons secundários. Imagens das variações de composição da amostra surgem devido aos elétrons retroespalhados.

O feixe de elétrons primários é produzido por um canhão de elétrons. O feixe sai com energia suficiente para que possa ser captado pelos detectores. O feixe é colimado e focado por lentes eletromagnéticas sobre uma região da superfície da amostra. Esse sistema de lentes eletromagnéticas é formado por três lentes condensadoras localizadas abaixo do canhão de elétrons.

Para obter imagens através dos elétrons secundários, tem-se um feixe de elétrons primários com energia de 20 a 40 keV. A energia dos elétrons primários gera elétrons secundários com energia de 50 eV. A perda de energia se deve a inúmeras interações inelásticas com elétrons pouco energéticos, da banda de condução, no caso de metais, e da banda de valência, no caso de semicondutores e isolantes. A detecção dos elétrons secundários fornece uma imagem topográfica de fácil interpretação, sendo assim os mais utilizados para esse fim.

Os elétrons retroespalhados são elétrons primários que, ao chegarem à amostra, sofrem inúmeras colisões elásticas até serem ejetados e captados pelos detectores. Esse sinal contribui para a formação da imagem juntamente com o sinal gerado pelos elétrons secundários.

III – RESULTADOS

No presente capítulo serão apresentados os resultados obtidos. A primeira parte refere-se à otimização do processo de eletrodeposição de polipirrol sobre fio de NiTi para fabricação de fibras utilizadas em SPME. A segunda parte mostra os estudos para a formação de cristais coloidais sobre NiTi. A última parte apresenta os resultados obtidos na formação de um recobrimento nanoestruturado sobre fios de NiTi.

Os testes realizados para averiguação da qualidade e características das fibras fabricadas foram realizados no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria Atômica pela aluna Kalya Cravo Di Pietro Roux e Giuliana Nardini, fazendo uso do método de SPME aliado à técnica de cromatografia gasosa.

III.1. – ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PIRROL

Inicialmente foi realizado um estudo da eletrodeposição de polipirrol sobre fio de NiTi com 200 μm de diâmetro, dando ênfase aos seguintes parâmetros: dopantes do polímero, espessura dos filmes e potenciais utilizados. O estudo de diferentes parâmetros para a deposição do polipirrol foi feito com o objetivo de maximizarmos a qualidade das fibras produzidas. Todos os testes envolvendo as fibras foram realizados no modo *headspace*, ao invés do modo direto, por ser um modo menos danoso ao recobrimento.

III.1.1 – VARIAÇÃO DE DOPANTES

Para que a eletropolimerização do pirrol ocorra sobre o fio de NiTi, é necessária a presença de um eletrólito suporte que forneça ânions necessários ao processo; os ânions são incorporados à cadeia polimérica e fazem com que o polímero se torne condutor, como visto em I.3. Foram utilizados dois eletrólitos suportes, um contendo KCl, que fornece os ânions de

Cl^- , e outro contendo sal sódico de ácido dodecilbenzenossulfônico o qual fornece os ânions DBSA^- . Deste modo, dois tipos de polímeros eletrosintetizados foram obtidos: PPy/Cl quando dopados com cloro e PPy/DBSA quando dopados com DBSA. A escolha dos eletrólitos suportes acima deve-se ao fato de já terem apresentado resultados satisfatórios em trabalhos anteriores realizados no laboratório (76).

O potencial escolhido para ambos foi de 1,5 V/SCE, pois valores de potencial menores tornavam o processo muito lento para os eletrólitos contendo KCl. A Figura III.1.1 traz dois transientes de corrente: em preto, tem-se o transiente de corrente da eletrodeposição de PPy/Cl e, em vermelho, o transiente de corrente para a deposição de PPy/DBSA; ambos foram realizados com um potencial igual a 1,5 V/SCE. Pode-se notar que a corrente registrada no caso de PPy/DBSA é aproximadamente 5 vezes maior que no caso da deposição de PPy/Cl.

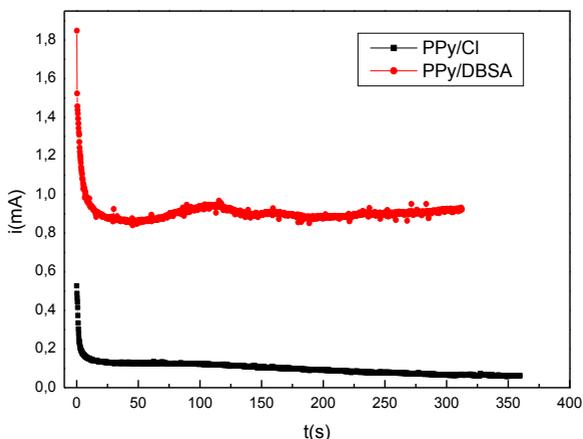


Figura III.1. 1: Transientes de corrente da eletrodeposição de polipirrol, com diferentes dopantes, sobre fio de NiTi. Em vermelho apresenta-se a eletropolimerização de PPy/DBSA e em preto a eletropolimerização de PPy/Cl.

Testamos a capacidade de extração de fios de NiTi recobertos com 10 μm de PPy (espessura nominal), tanto para

PPy/Cl como para PPy/DBSA. Os resultados dos cromatogramas (Figura III.1.2) mostraram que ambos os recobrimentos apresentam resposta para os seguintes álcoois testados: 1-butanol e 1-hexanol com tempo de resposta em 3,75 min e 10,68 min, respectivamente. Como se pode observar no cromatograma abaixo, a fibra recoberta com PPy/DBSA mostrou-se muito mais eficiente na extração dos álcoois. Sendo assim, o dopante DBSA foi priorizado na continuidade do trabalho. Micrografias de PPy/Cl e PPy/DBSA são mostradas na Figura III.1.3, a espessura de ambos os filmes é 10 μm e é possível notar uma maior uniformidade sobre o fio quando o recobrimento é formado por PPy/DBSA.

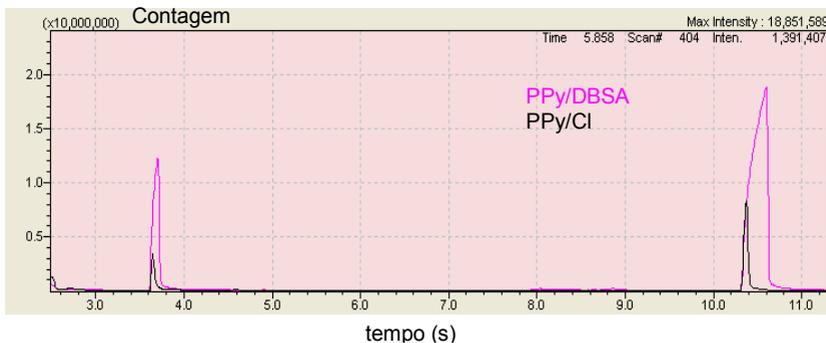


Figura III.1. 2: Cromatograma comparando fibras recobertas com PPy/DBSA (em rosa) e PPy/Cl (em preto). Observa-se a detecção dos álcoois testados: 1-butanol em 3,75 min e 1-hexanol em 10,68 min. O número de contagens é proporcional à quantidade de analito que chega ao detector.

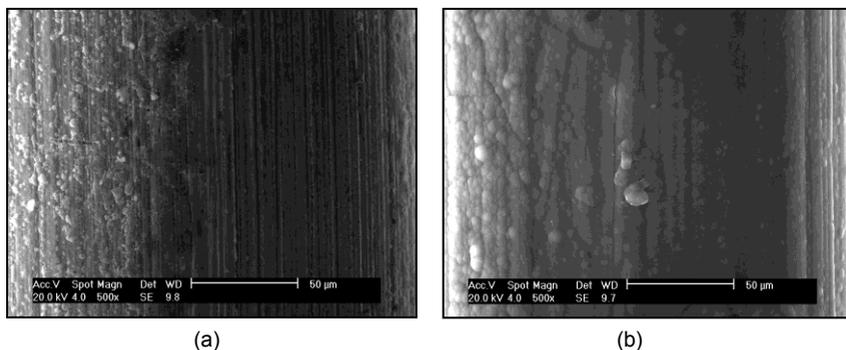


Figura III.1. 3: Micrografia de fios de NiTi recobertos com uma espessura igual a 10 µm de polipirrol, (a) PPy/Cl e (b) PPy/DBSA.

III.1.2. – VARIAÇÃO DE ESPESSURA

Para a otimização das fibras, diferentes espessuras foram eletrodepositadas, o potencial de deposição continuou sendo 1,5 V/SCE e optou-se pelo dopante DBSA, pois como visto na Figura III.1.2, foi o que apresentou melhores resultados para SPME.

As seguintes espessuras nominais foram eletropolimerizadas sobre o fio: 1, 10, 20, 40 e 60 µm. Uma micrografia para cada espessura eletropolimerizada é mostrada na Figura III.1.4, em que se pode observar um grande aumento na rugosidade à medida em que a espessura é aumentada.

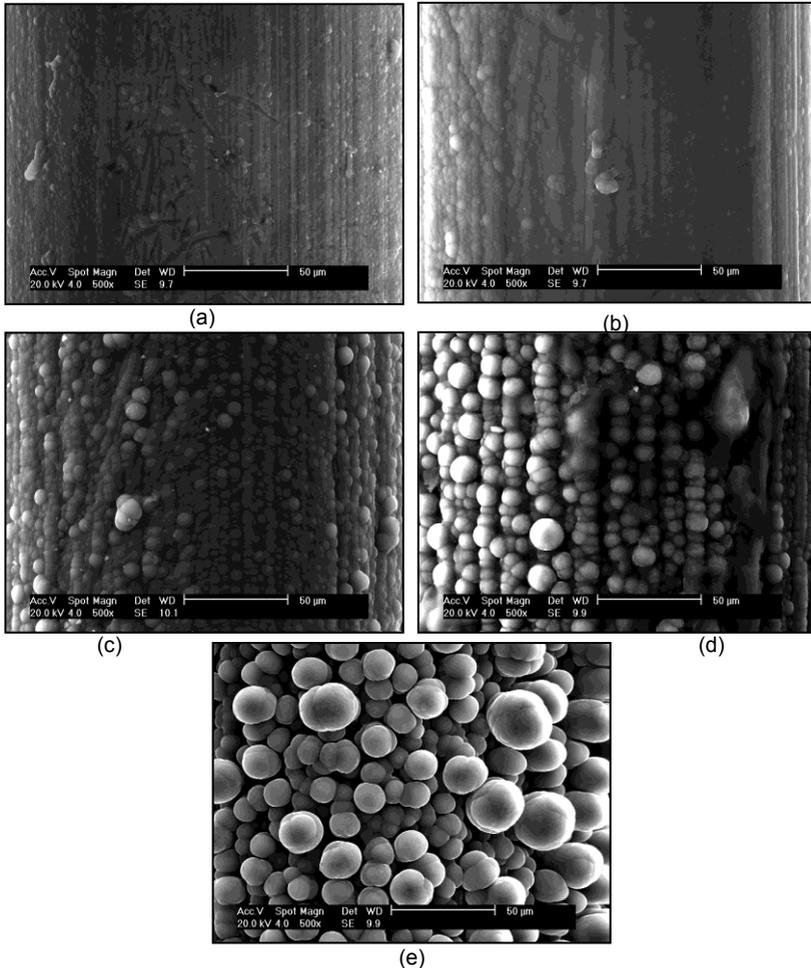


Figura III.1. 4: Micrografia de fios de NiTi recobertos com PPY/DBSA eletropolimerizados em um potencial igual a 1,5 V/SCE e com as seguintes espessuras: (a) 1 μm , (b) 10 μm , (c) 20 μm , (d) 40 μm e (e) 60 μm .

Cromatogramas para diferentes espessuras são mostrados na Figura III.1.5, em que se observa um aumento na resposta com o aumento da espessura do filme. Os dois álcoois testados, 1-butanol (3,75 min) e 1-hexanol (10,68), foram detectados para todas as espessuras, picos localizados em tempos diferentes dos citados acima, são referentes a elementos contaminantes presentes no cromatógrafo.

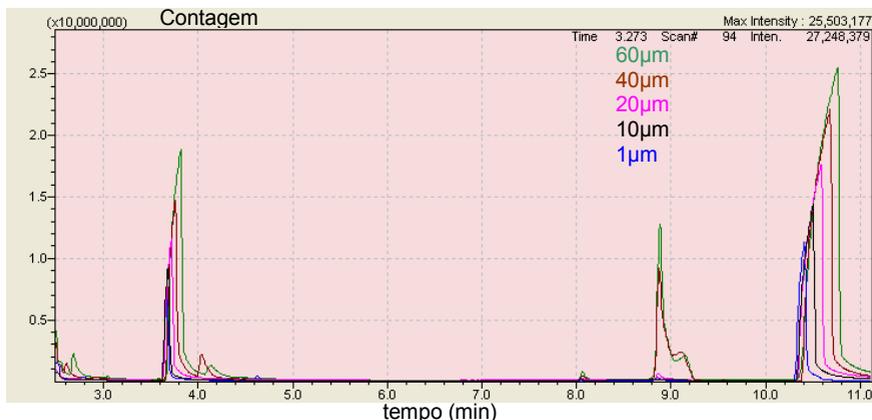


Figura III.1. 5: Cromatogramas de fios de NiTi recobertos com PPy/DBSA eletropolimerizados em um potencial igual a 1,5 V/SCE. Observa-se a detecção dos álcoois testados: 1-butanol em 3,75 min e 1-hexanol em 10,68 min. As seguintes espessuras foram mensuradas: 1 μm (em azul), 10 μm (em preto), 20 μm (em rosa), 40 μm (em marrom) e 60 μm (em verde).

Com o aumento da espessura do filme, um volume cada vez maior de material é eletropolimerizado e este se torna cada vez mais rugoso, fatores que fazem o recobrimento da fibra aumentar sua eficiência, pois há uma quantidade maior de material para que ocorra a adsorção e maior área disponível à medida em que a rugosidade aumenta.

Para filmes muito espessos, isto é, com espessuras maiores que 50 μm , as amostras não se mostraram reprodutíveis e algumas vezes com uma eficiência inferior a espessuras menores (30 – 40 μm). Isso porque o filme eletrodepositado, quando muito espesso, acaba desprendendo-se do fio de NiTi. Essa perda de material acontece de maneira aleatória, podendo ocorrer em pequenas regiões ou por boa parte do fio, como pode ser visto na Figura III.1.6.

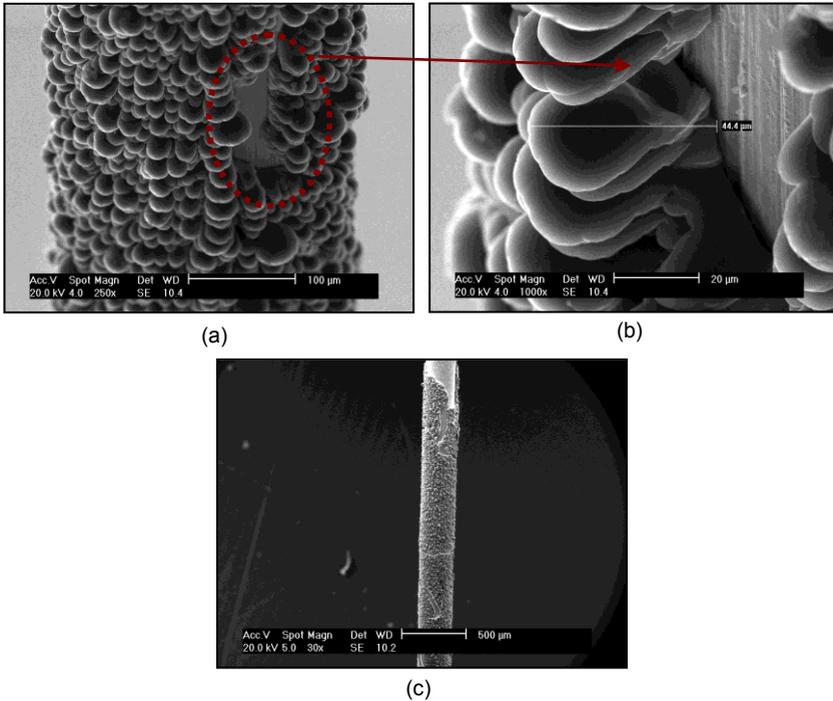


Figura III.1. 6: Micrografias de fios de NiTi recobertos com PPy/DBSA, a espessura dos filmes é igual a 50 μm . Observa-se o desprendimento do polímero em diferentes magnificações: (a) 250X, (b) 1000X e (c) 30X.

III.1.3. – VARIAÇÃO DE POTENCIAL

Ao mudar o potencial de deposição, altera-se a taxa de reação, i.e., a reação ocorre mais lentamente para potenciais mais baixos e de maneira mais rápida para potenciais mais elevados. Sendo assim, com a variação do potencial, pode-se obter características diferenciadas para um mesmo volume de material eletropolimerizado.

Os fios de NiTi foram recobertos em três diferentes valores de potencial: 1,3; 1,5; e 1,7 V/SCE. Os transientes de corrente são mostrados no gráfico abaixo (Figura III.1.7). Como esperado, quanto maior o potencial aplicado, maior a corrente registrada.

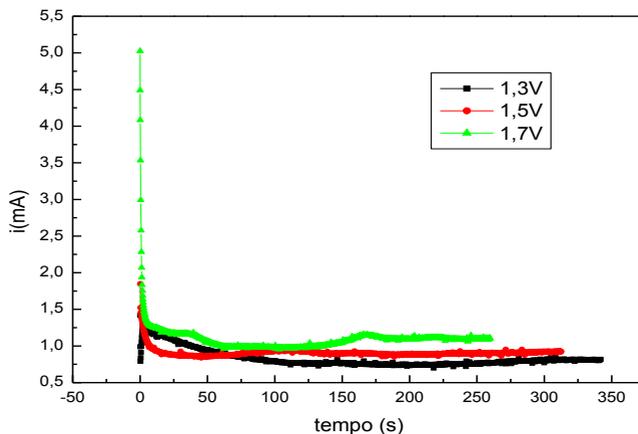


Figura III.1. 7: Transientes de corrente para diferentes potenciais aplicados: 1,3 V/SCE (preto), 1,5 V/SCE (vermelho) e 1,7 V/SCE (verde).

A sequência de imagens abaixo mostra micrografias para filmes de PPy/DBSA de mesmo volume de material depositado e diferentes potenciais utilizados. O potencial utilizado na Figura III.1.8 é igual a 1,3 V/SCE: nota-se uma superfície muito menos rugosa que nas Figuras III.1.9 (potencial 1,5 V/SCE) e Figura III.1.10 (potencial 1,7 V/SCE). Filmes depositados com potenciais de 1,5 V e 1,7 V/SCE apresentam morfologias semelhantes, pois em 1,5 V a taxa de reação já está limitada por outro fator, a difusão do pirrol no banho eletrolítico.

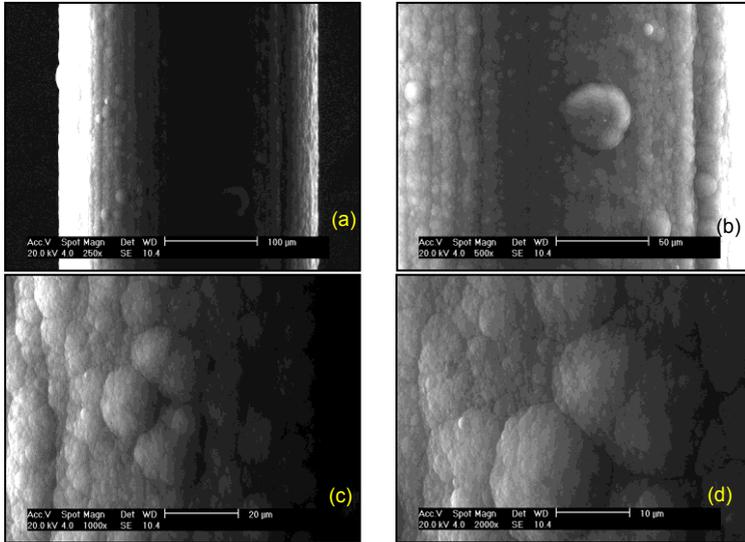


Figura III.1. 8: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolimerizado sobre fio de NiTi, potencial de 1,3 V/SCE e espessura igual a 60 μm.

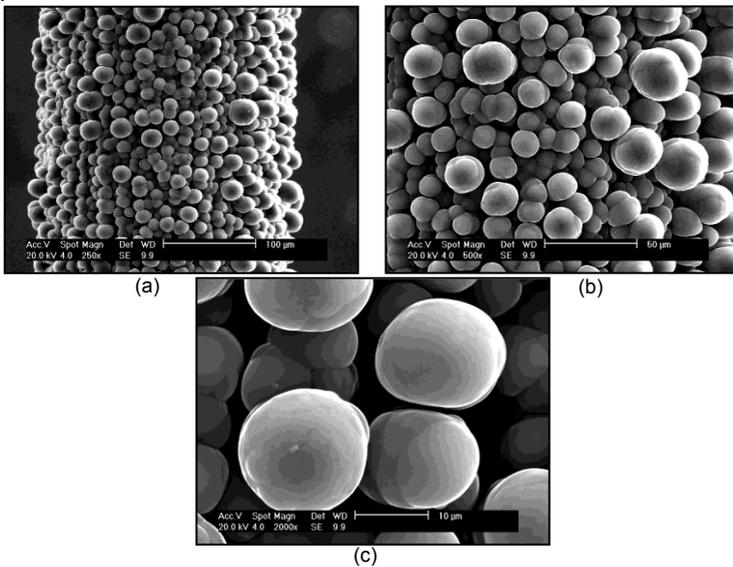


Figura III.1. 9: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepolimerizado sobre fio de NiTi, potencial de 1,5 V/SCE e espessura igual a 60 μm.

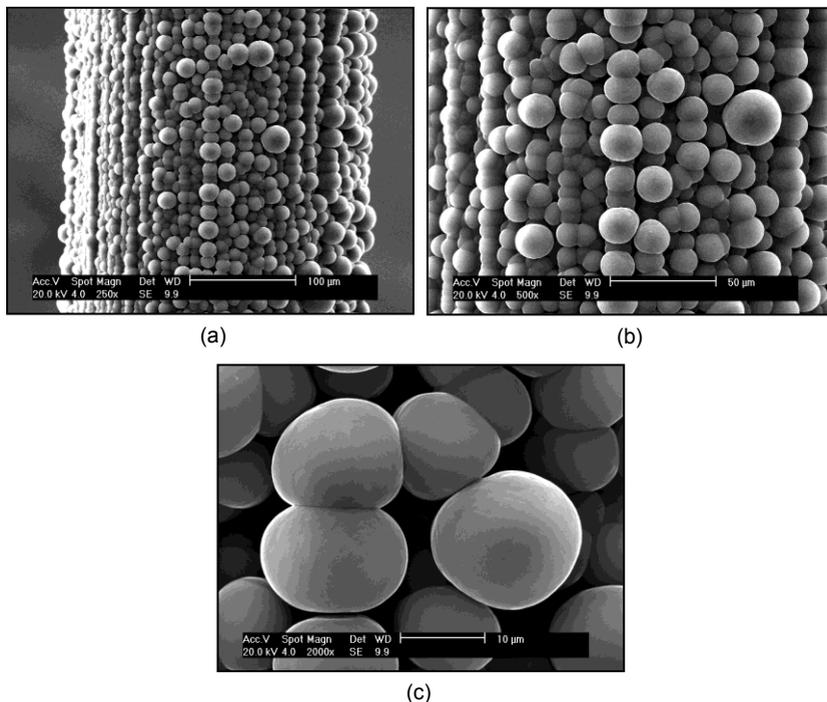
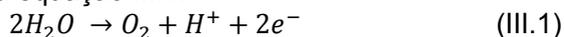


Figura III.1. 10: Micrografias de PPy/DBSA eletrodepositado sobre fio de NiTi, potencial de 1,7 V/SCE e espessura igual a 60 µm.

Recobrimentos feitos com potenciais maiores que 2,0 V/SCE formaram estruturas tubulares de polipirrol, que não são desejáveis no presente trabalho, uma vez que suas dimensões são da ordem do diâmetro do substrato utilizado (fio de NiTi) e não apresentam nenhuma uniformidade sobre o substrato. O aumento do potencial de deposição faz com que ocorra uma maior evolução de oxigênio em torno do fio de NiTi. O oxigênio produzido parte do substrato moldando o polímero que está sendo depositado (77) (78) (79). As estruturas tubulares são mostradas nas imagens da Figura III.1.11, onde o potencial utilizado foi de 2,2 V/SCE e depositou-se uma carga 0,48 C. A evolução de oxigênio acontece a partir das moléculas de água e está representada na equação III.1.



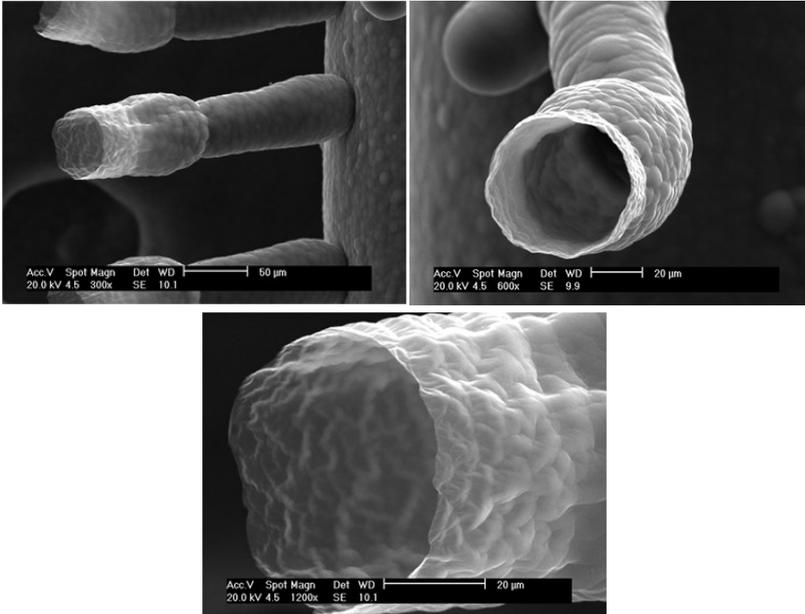


Figura III.1. 11: Estruturas tubulares formadas devido à evolução de oxigênio, potencial de 2,2 V/SCE e carga total igual a 0,48 C.

Aumentando a carga depositada juntamente com o potencial utilizado podemos observar um maior número de estruturas tubulares, estruturas que podem ser divididas em dois grupos principais: extremidades abertas e extremidades fechadas. As estruturas com a extremidade fechada apresentam menor altura em relação àquelas que possuem sua extremidade aberta, dando indícios de que se o processo de polimerização continuasse por mais tempo o gás presente dentro da estrutura faria com que essa crescesse e eclodisse. A Figura III.1.12 mostra um fio com PPy/DBSA polimerizado a um potencial de 2,4 V/SCE e uma carga total de 0,60 C.

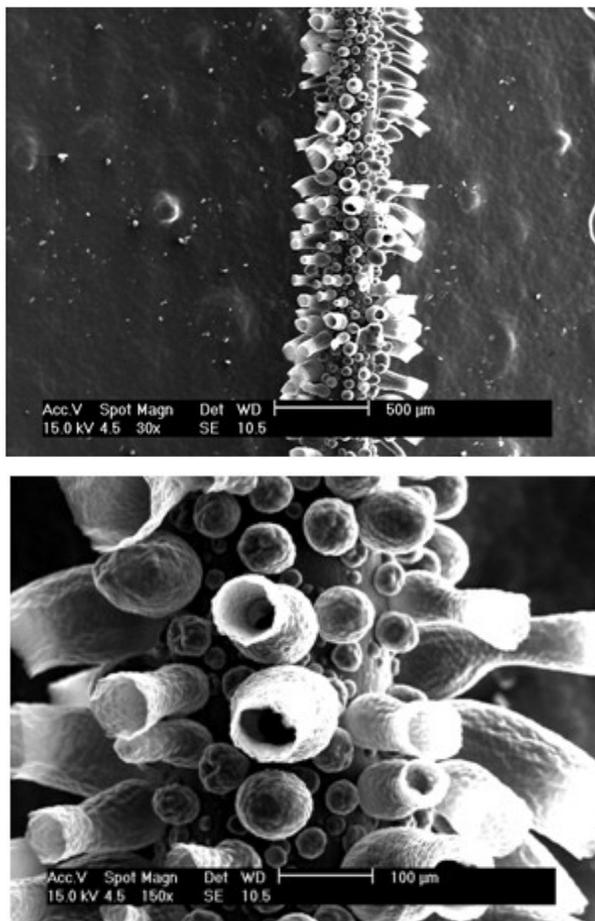


Figura III.1. 12: Fio com PPy/DBSA polimerizado a um potencial de 2,4 V/SCE e uma carga total de 0,60 C.

Com o objetivo de acompanharmos a evolução das estruturas tubulares, mantivemos fixa a quantidade de material depositado (mesma carga) e variamos o potencial de deposição a partir de 1,8 V/SCE. O resultado é mostrado na sequência de imagens das Figuras III.1.13 e III.1.14, onde observa-se que com o aumento do potencial surge um maior número dessas

estruturas, o que já era esperado devido ao aumento da evolução de oxigênio.

As primeiras estruturas tubulares surgem em um potencial igual a 2,0 V/SCE e a partir de 2,6 V/SCE já não se observa mais estruturas tubulares com suas extremidades fechadas, pois a produção de gás é muito alta fazendo com que o topo da estrutura se rompa.

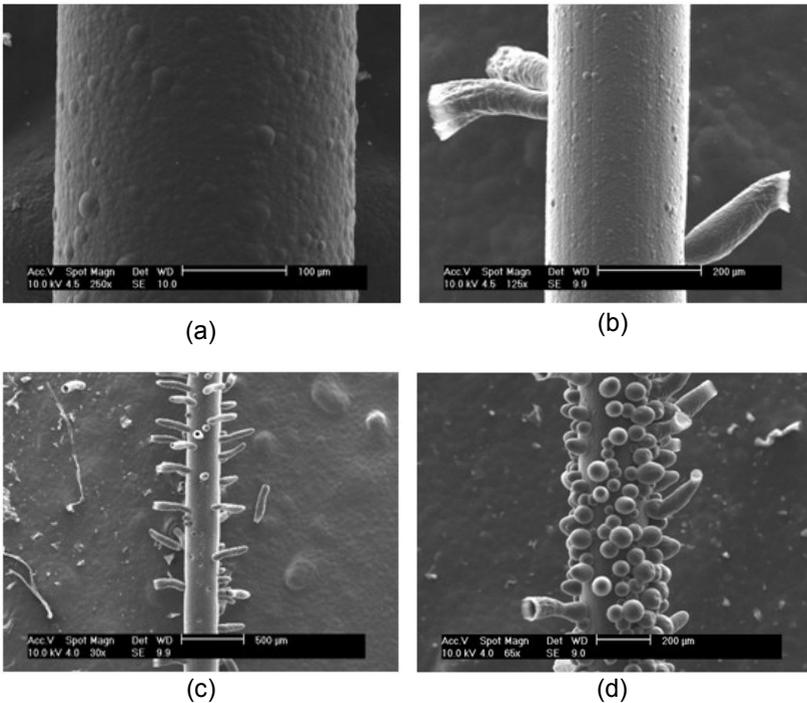


Figura III.1. 13:Micrografia de fios de NiTi recobertos com 0,6 C de PPy/DBSA eletropolimerizados nos seguintes potenciais: (a) 1,8 V/SCE (b) 2,0 V/SCE (c) 2,2 V/SCE (d) 2,4 V/SCE.

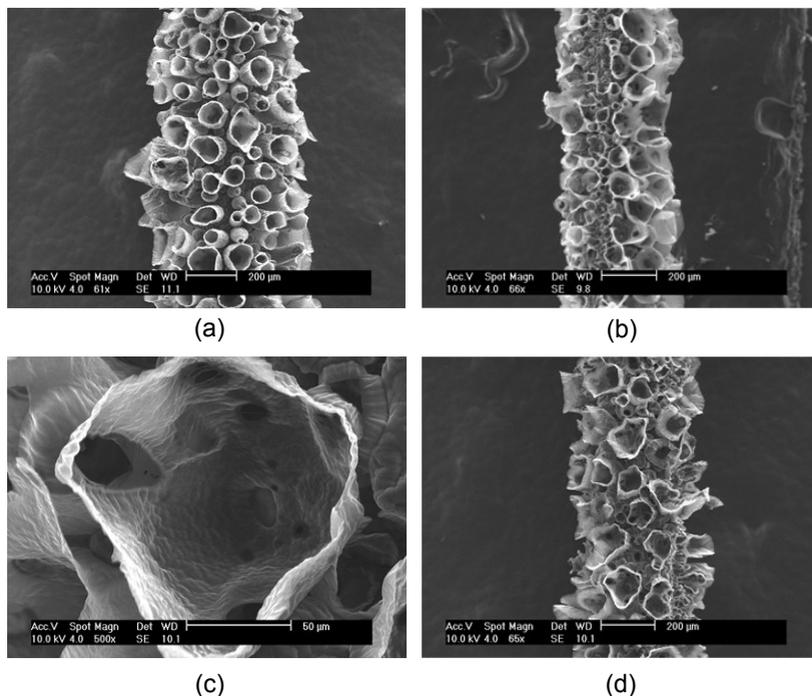


Figura III.1. 14:Micrografia de fios de NiTi recobertos com 0,6 C de PPy/DBSA eletropolimerizados nos seguintes potenciais: (a) 2,6 V/SCE (b) 2,8 V/SCE (c) 2,8 V/SCE (d) 3,0 V/SCE.

Para que os recobrimentos sejam homogêneos é necessário que o eletrólito utilizado tenha sido feito logo antes da eletropolimerização, do contrário, oligômeros de pirrol se formam dentro da solução, aderindo-se ao substrato quando aplicada uma diferença de potencial (80). Observou-se que essas impurezas afetam o recobrimento dos polímeros mesmo com potenciais baixos, como pode ser observado na Figura III.1.15, em que o potencial utilizado foi igual a 1,4 V/SCE.

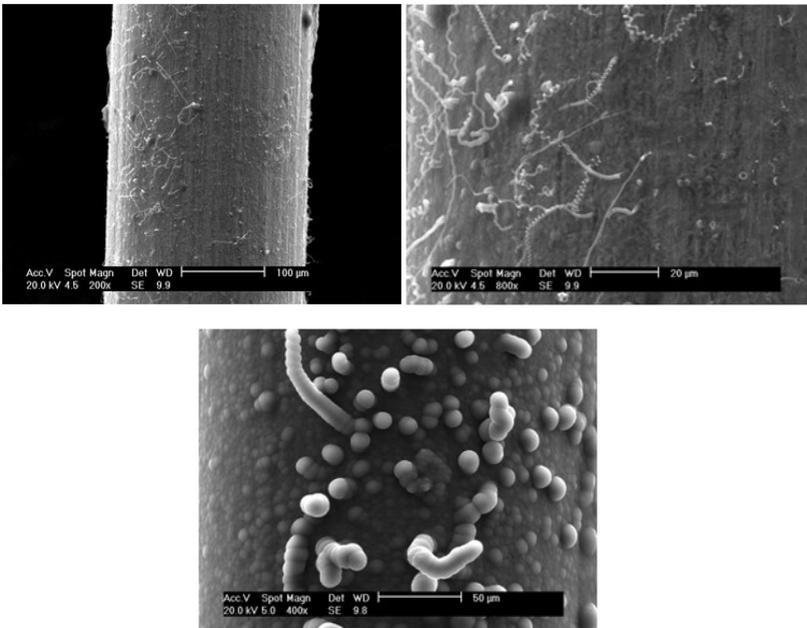


Figura III.1. 15: PPy/DBSA eletropolimerizado a 1,4 V/SCE. Observa-se a presença de oligômeros sobre o fio.

III.1.4. –OTIMIZAÇÃO DO POTENCIAL E ESPESSURA DE POLIPIRROL-DBSA SOBRE FIOS DE NITI

Com objetivo de maximizar a eficiência do recobrimento de PPy/DBSA, foi feito um planejamento fatorial em dois níveis. A técnica é realizada para identificar o quanto cada parâmetro tem significância no processo. Para tanto, utiliza-se de uma combinação estatística dos parâmetros envolvidos na fabricação das fibras.

Os parâmetros variados foram a espessura do recobrimento e o potencial utilizado na eletropolimerização. O dopante utilizado foi o DBSA para todos os casos. O número de amostras em um planejamento fatorial de dois níveis é igual a $(2^n + 1)$ onde n é o número de parâmetros variados. Na tabela III.1.1 são mostradas as combinações utilizadas.

Tabela III.1.1: Combinações utilizadas para a técnica do Pareto.

Fibra	Espessura (μm)	Potencial (V)	Dopante
1	10	1,2	DBSA
2	50	1,2	DBSA
3	30	1,5	DBSA
4	10	1,8	DBSA
5	50	1,8	DBSA

Com o resultado construiu-se um gráfico Pareto, mostrado na Figura III.1.11. As fibras foram expostas no *headspace* de um béquer contendo cerveja, que foi escolhida como matriz para extração por apresentar substâncias polares, apolares, voláteis e semi-voláteis (81) (82), sendo ideal para testes de novos materiais sorventes. Foram detectados 20 compostos sendo que 3 eram de monitoramento. As características avaliadas foram sensibilidade e a capacidade de extração de cada fibra. Apesar de todos os parâmetros analisados mostrarem que os níveis máximos apresentam melhores resultados, somente são significativos os fatores que ultrapassam a linha vermelha do gráfico. Deste modo, o fator de maior significância é a curvatura que indica que a fibra com melhor resposta é a de ponto central (fibra 3 da Tabela III.1.1). Valores negativos de curvatura indicam que a resposta no ponto central é mais baixa em relação aos níveis mínimos e máximos, já uma curvatura positiva indica uma maior resposta no ponto central em comparação com os níveis mínimos e máximos. Fatores envolvendo o potencial e a combinação espessura mais potencial (1by2) também apresentam significância positiva, ou seja, níveis máximos de potencial e espessura são os que apresentam melhor resposta. A possível explicação para que o fator espessura não seja estatisticamente significativo é que ocorre um desprendimento do polímero, como visto anteriormente, para grandes espessuras.

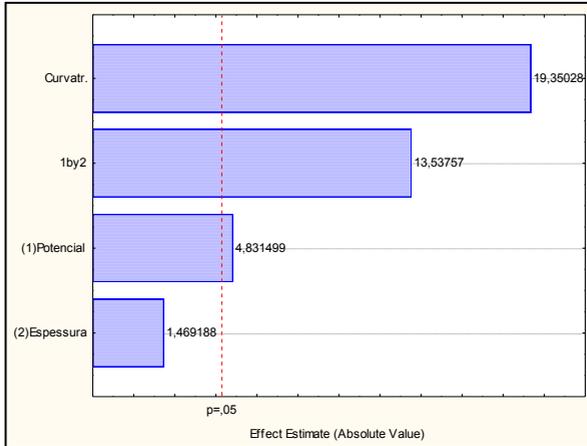


Figura III.1. 16: Gráfico de Pareto realizado com fibras recobertas por PPy/DBSA para análise de 20 compostos.

III.1.5. – COMPARAÇÃO COM A FIBRA COMERCIAL

A fibra recoberta com PPy/DBSA mostrou-se muito eficiente para 1-butanol e 1-hexanol, apresentando melhores resultados do que fibras comerciais de poliacrilato (PA) com recobrimentos igual a 80 μm . Na Figura III.1.18 pode-se observar um cromatograma comparando uma fibra recoberta com PA (fibra comercial) com a fibra recoberta com PPy/DBSA (potencial 1.5 V/SCE e espessura de 30 μm).

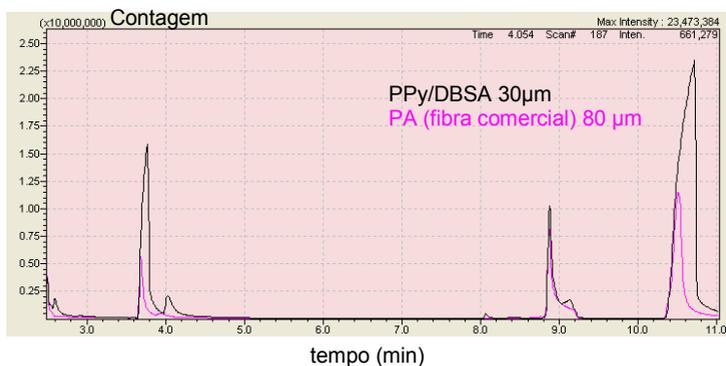


Figura III.1. 17: Cromatograma comparando uma fibra recoberta com PPy/DBSA (em preto) e uma fibra comercial recoberta com PA (em rosa). Observa-se maior detecção dos álcoois testados: 1-butanol (3,75 min) e 1-hexanol (10,68 min) para a fibra de PPy/DBSA.

Para a comparação com a fibra comercial de PDMS-DVB foi utilizado como matriz o café. A extração foi feita em 30 mg de café dissolvido em 1 mL de água, foi deixado 35 minutos extraído a uma temperatura de 55 °C. Observa-se que a fibra de PPy/DBSA além de possuir uma grande seletividade para cafeína, pico aos 20 minutos, também possuiu uma sensibilidade para esse composto da ordem da fibra comercial de PDMS-DVB, resultados esses que estão de acordo com resultados da literatura (83).

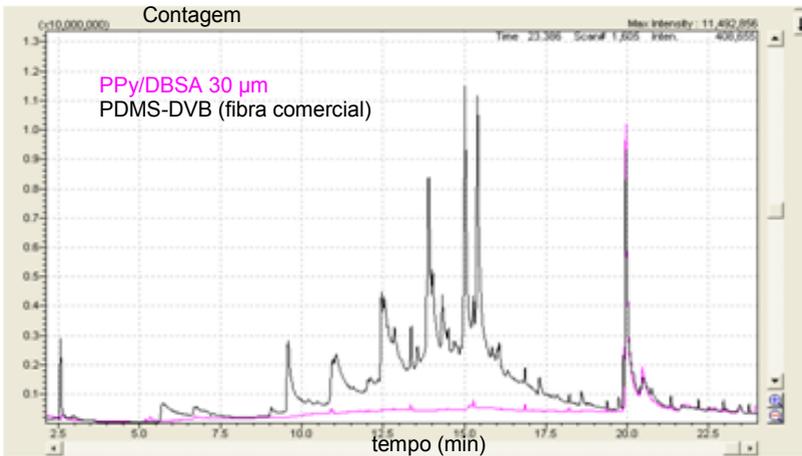


Figura III.1. 18 : Cromatograma comparando uma fibra recoberta com PPy/DBSA (em rosa) e uma fibra comercial recoberta com PDMS-DVB (em preto). Observa-se a grande seletividade da fibra de PPy/DBSA para a cafeína (20 min).

III.2. – CRISTAIS COLOIDAIS SOBRE FIO DE NITI

A fabricação de cristais coloidais sobre os fios de NiTi foi realizada utilizando-se os métodos DVMet1 e DVMet2, descritos anteriormente. O primeiro método testado foi o DVMet1 e esse se mostrou não muito promissor por algumas razões, como: necessidade de grande controle dos fatores externos; número de camadas de esferas aquém do necessário; alto gasto de solução coloidal; tempo de fabricação muito longo. Já através do método DVMet2, obtiveram-se cristais coloidais de maneira rápida e reproduzível e com espessura da ordem de dezenas de microns, o que está de acordo com a necessidade do recobrimento polimérico. DVMet2 mostrou-se eficiente tanto para esferas de 1 μm quanto para esferas de 0,52 μm de diâmetro.

III.2.1 – MÉTODO DVMET1

Para a técnica DVMet1, utilizou-se uma solução coloidal contendo esferas de poliestireno com 256 nm de diâmetro inicialmente dispersas em água. A solução coloidal passa por um processo de centrifugação para que o solvente existente (água) seja separado das esferas de poliestireno. Após este processo, as esferas são re-dispersas em um solvente mais volátil, nesse caso, em etanol. São utilizados aproximadamente 200 µl de solução coloidal para cada fio de NiTi.

Para podermos utilizar o cristal coloidal como molde em nossa eletropolimerização, esse deve ser uniforme, cobrir o fio por inteiro e também é preciso que o cristal tenha um número de camadas que ultrapasse uma espessura de no mínimo 10µm, pois, como visto anteriormente, fibras com espessuras menores não apresentam uma extração a contento.

A Figura III.2.1 apresenta micrografias do fio de NiTi com esferas de poliestireno em que se observa a formação de aproximadamente 15 camadas de esferas, quantidade insuficiente para os presentes objetivos. Além disso, observam-se outros problemas como rachaduras e o desprendimento das esferas do substrato.

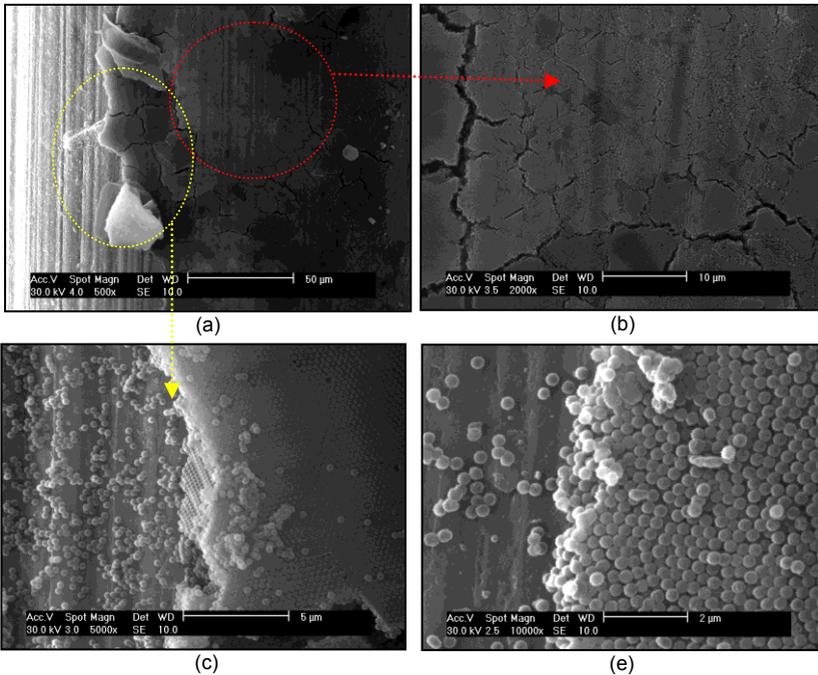


Figura III.2. 1: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet1, esferas com 266 nm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.

III.2.2 – MÉTODO DVMET2

No método DVMet2 utilizou-se inicialmente uma solução coloidal de esferas com 1 μm de diâmetro, optando-se por esferas da ordem de micrometros por se obter a espessura desejada com menor número de camadas. O fio é aquecido a 100 $^{\circ}\text{C}$ e então é mergulhado na solução coloidal, como descrito anteriormente. É de fundamental importância que, ao realizar o próximo mergulho, o solvente presente no fio tenha evaporado e o cristal coloidal já esteja aderido ao fio, a fim de impedir o desprendimento das esferas.

Cristais coloidais formados com esferas de 1 μm foram obtidos com êxito sobre fios de NiTi. Para tanto, realizaram-se 30 mergulhos, após prévio aquecimento, em solução coloidal. Como resultado, na Figura III.2.2, observam-se cristais com espessura aproximadamente de 20 μm , homogêneos e compactos.

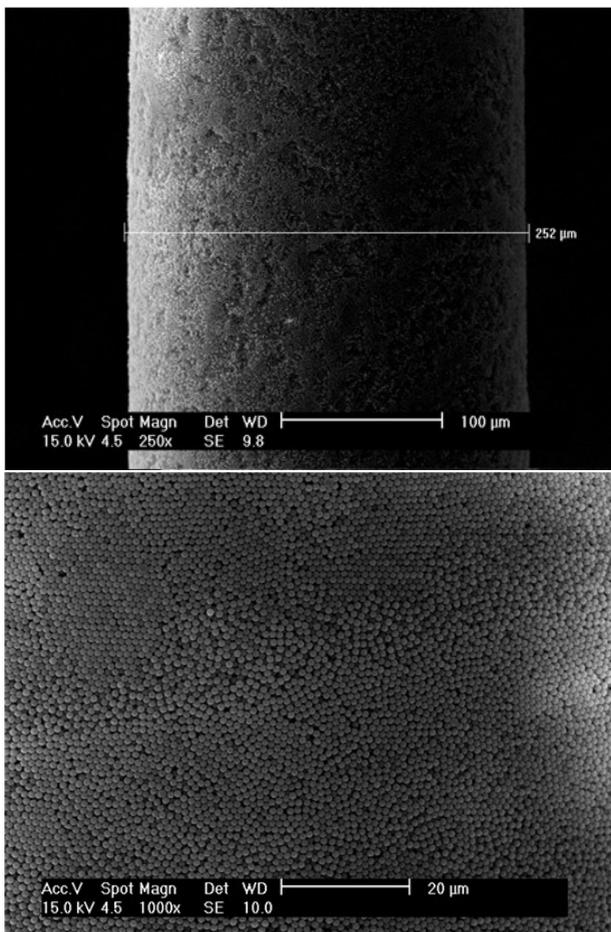


Figura III.2. 2: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet2, esferas com 1 μm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.

Após a obtenção de cristais coloidais com esferas de 1 μm, o passo seguinte foi utilizar uma solução coloidal produzida no LabSiN (84) com esferas submicrométricas de 352 nm. Devido ao menor tamanho de esfera, foi necessário aumentar o número de mergulhos na solução coloidal, chegando a cinquenta mergulhos. Como se pode depreender das micrografias da Figura III.2.3, obteve-se um cristal coloidal homogêneo, compacto e de espessura suficientemente grande para servir de molde à eletropolimerização.

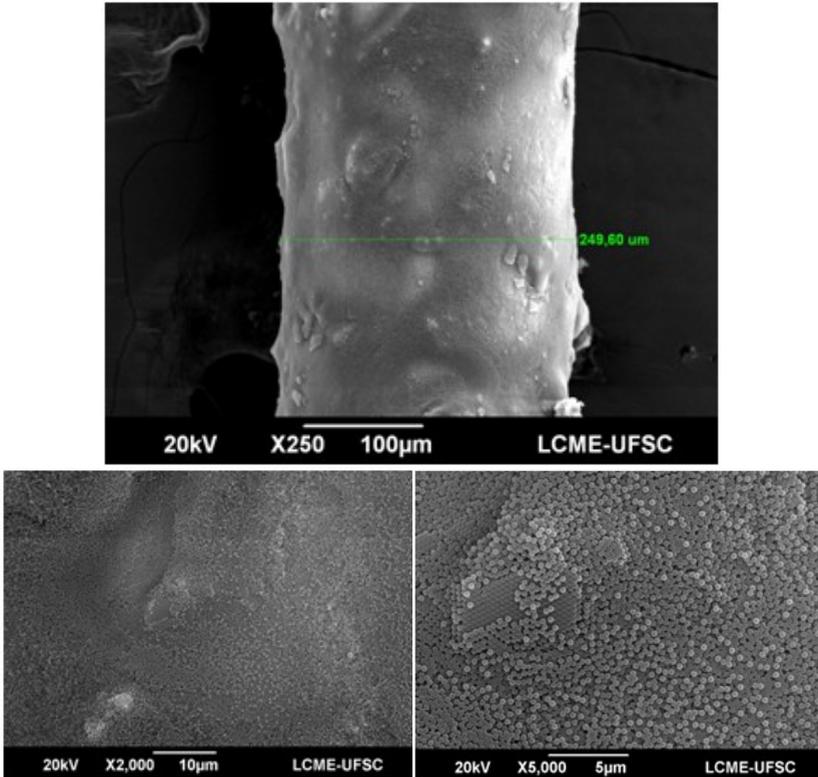


Figura III.2. 3: Micrografias de cristais coloidais formados por DVMet2, esferas com 352 nm de diâmetro, formados sobre fio de NiTi.

III.3 – ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE PIRROL NANOESTRUTURADO

Após se obter uma camada espessa de esferas sobre o fio de NiTi, partiu-se para a eletropolimerização do pirrol sobre o substrato. Deste modo, o cristal coloidal funcionará como uma máscara litográfica (litografia de nanoesferas). Apesar de o DVMet1 não se mostrar muito eficiente para a fabricação de cristais coloidais, a sua utilização foi importante para o trabalho

por mostrar a viabilidade da nanoestruturação do polímero através da litografia de nanoesferas.

Utilizando-se os substratos preparados através de DVMet2 foi possível obter recobrimentos nanoestruturados da ordem de 30 μm e assim compará-los com recobrimentos compactos. A comparação foi feita entre recobrimentos compactos de polipirrol e recobrimentos nanoestruturados de polipirrol formados através de máscaras litográficas, com esferas de 1 μm e 0,352 μm , e com fibras comerciais de PDMS para compostos de cerveja e café.

III.3.1 – RECOBRIMENTO NANOESTRUTURADO UTILIZANDO-SE O MÉTODO DVMET1

Como visto na seção anterior, através de DVMet1 a espessura dos cristais coloidais não foi suficiente para que o posterior recobrimento de polipirrol fosse utilizado na detecção por SPME, uma vez que a espessura mínima, aproximadamente 10 μm , de polipirrol, cobriria todas as esferas, como está esquematizado na Figura III.3.1.

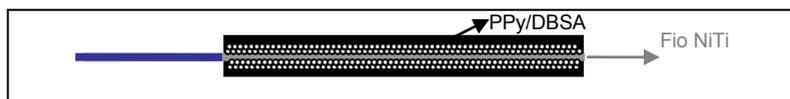


Figura III.3. 1: Representação de um volume de material depositado que ultrapassa o número de camadas de esferas existente.

Utilizando-se um fio preparado por DVMet1, eletropolimerizou-se um volume de pirrol equivalente a uma espessura de 10 μm em um fio sem a presença de esferas. Por não haver um número suficiente de camadas de esfera, o volume de polipirrol ultrapassou a espessura do cristal coloidal.

Inobstante o total recobrimento do cristal coloidal, foi possível observar, em locais que apresentavam rachaduras no filme, que a estrutura interna é nanoestruturada (Figura III.1.2 (d)).

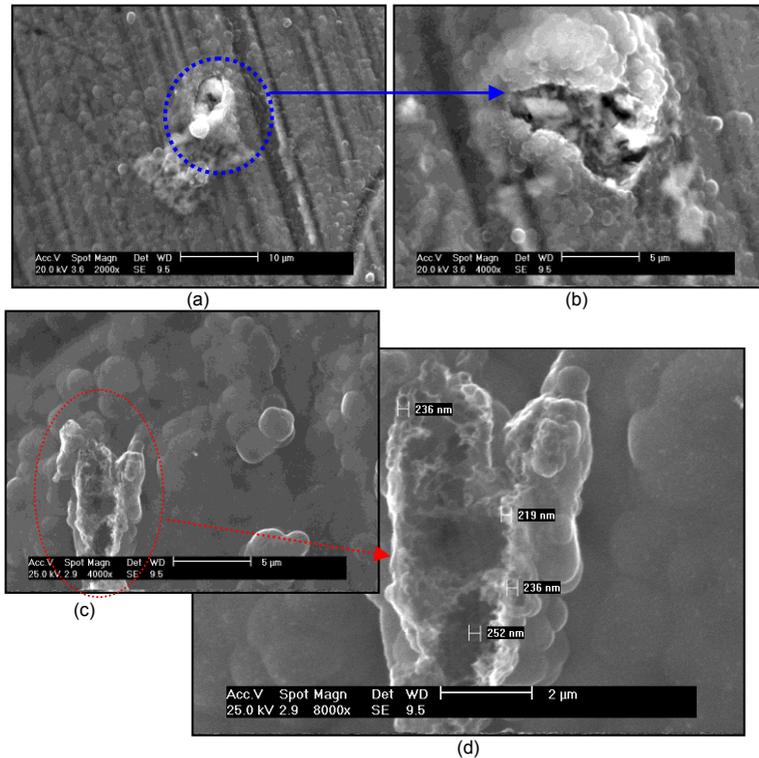


Figura III.3. 2: Micrografias de PPY/DBSA eletrodepolimerizado em fio de NiTi na presença de cristal coloidal. Observa-se em (a) e (c) que o polímero ultrapassa o número de camadas de esferas existentes. Já em (b) e (d) pode-se observar, através de falhas do filme, que internamente o polímero é nanoestruturado.

A nanoestruturação, através de litografia de nanoesferas, foi confirmada eletropolimerizando-se um pequeno volume de PPY/DBSA, tomando o cuidado para que o volume não ultrapassasse as camadas de esferas. Em seguida, para dissolver as esferas de poliestireno, o fio foi colocado em tolueno por 3h. Nas imagens da Figura III.3.3 pode-se observar PPY/DBSA eletropolimerizado de maneira nanoestruturada. Apesar de o recobrimento não possuir espessura suficiente para

ser utilizado como uma fibra extratora, foi através de DVMet1 que se observou a viabilidade do processo de nanoestruturação de PPy/DBSA para mais de uma camada de esfera em fios de NiTi.

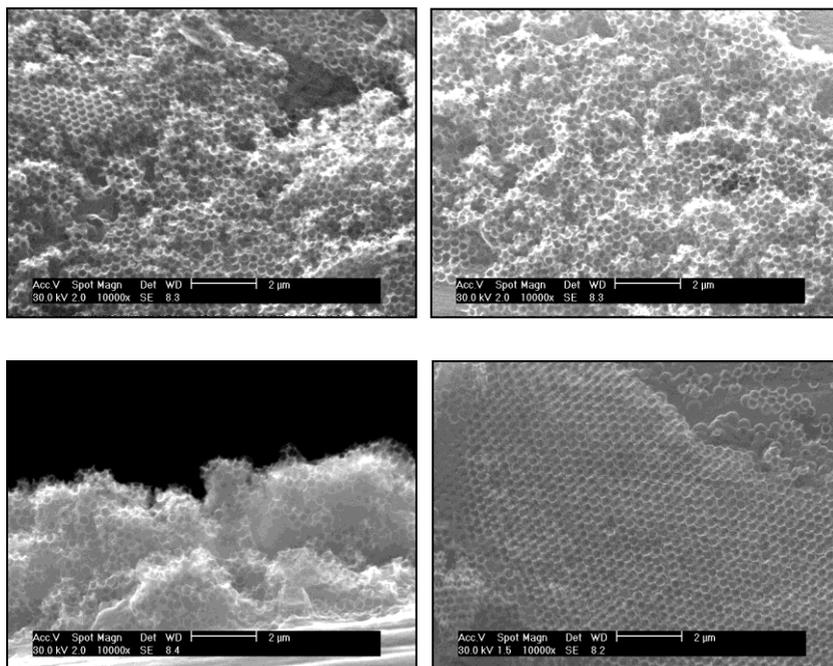


Figura III.3. 3: Micrografia das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi.

III.3.2 – RECOBRIMENTO NANOESTRUTURADO UTILIZANDO-SE O MÉTODO DVMET2

Com o desenvolvimento de DVMet2 foi possível a fabricação de fibras com revestimentos porosos de PPy/DBSA para o uso em SPME. Foram obtidos revestimentos porosos de maneira homogênea com espessura de aproximadamente 30 µm; o diâmetro dos poros, para cada caso, foi de 1 µm e 0,352 µm.

Os primeiros revestimentos porosos foram obtidos utilizando-se máscaras coloidais formadas com esferas de 1 µm de diâmetro. A escolha de iniciar o processo com máscaras

formadas por um maior tamanho de esfera deu-se pela possibilidade de acompanhar a formação do cristal sobre o fio a olho nu, pois à medida que o cristal vai sendo formado observa-se um embranquecimento do fio. Outra motivação foi a necessidade de se utilizar um número menor de camadas de esferas para atingir as espessuras de PPy/DBSA desejadas.

O volume total de PPy/DBSA eletropolimerizado foi equivalente a 30 μm de espessura porosa (equivalente a 20 μm em um recobrimento compacto). Deste modo, eletropolimerizou-se uma carga total de 280 mC a um potencial igual a 1,8 V/SCE, mostrado no transiente de corrente da Figura III.3.4. Após a eletropolimerização do PPy/DBSA o fio é colocado em tolueno por 3h para dissolução das esferas de poliestireno.

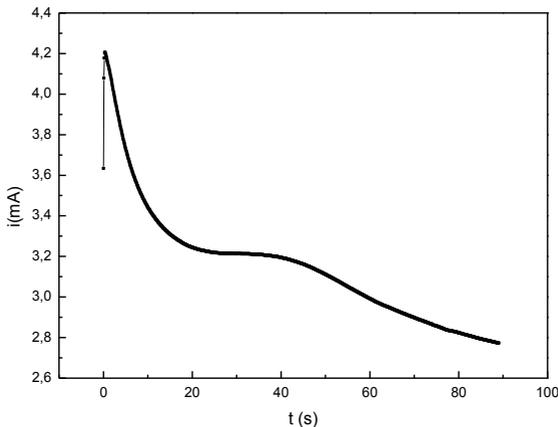


Figura III.3. 4: Transiente de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por esferas de 1 μm . A carga total depositada foi igual a 280 mC e o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.

A Figura III.3.5 traz micrografias de um recobrimento de PPy/DBSA com o uso de máscaras coloidais com esferas de 1 μm de diâmetro, formadas sobre fio de NiTi (diâmetro do fio igual a 220 μm), carga de 280 mC. Pode-se observar uma grande região porosa. Porém, também se observam regiões onde o polímero foi além da máscara coloidal. Para resolver esse problema foi utilizada a técnica DVMet2 com 30 mergulhos em duas etapas. Na primeira etapa o fio de NiTi é mergulhado por 30 vezes na solução coloidal e após esse processo é depositada

somente metade da carga desejada (140 mC). Na segunda etapa, a técnica DVMet2 (30 mergulhos) é aplicada no fio previamente depositado. Tendo-se formado novo cristal coloidal são depositados os 140 mC faltantes. Somente após essas duas etapas a fibra é colocada por 3h em tolueno.

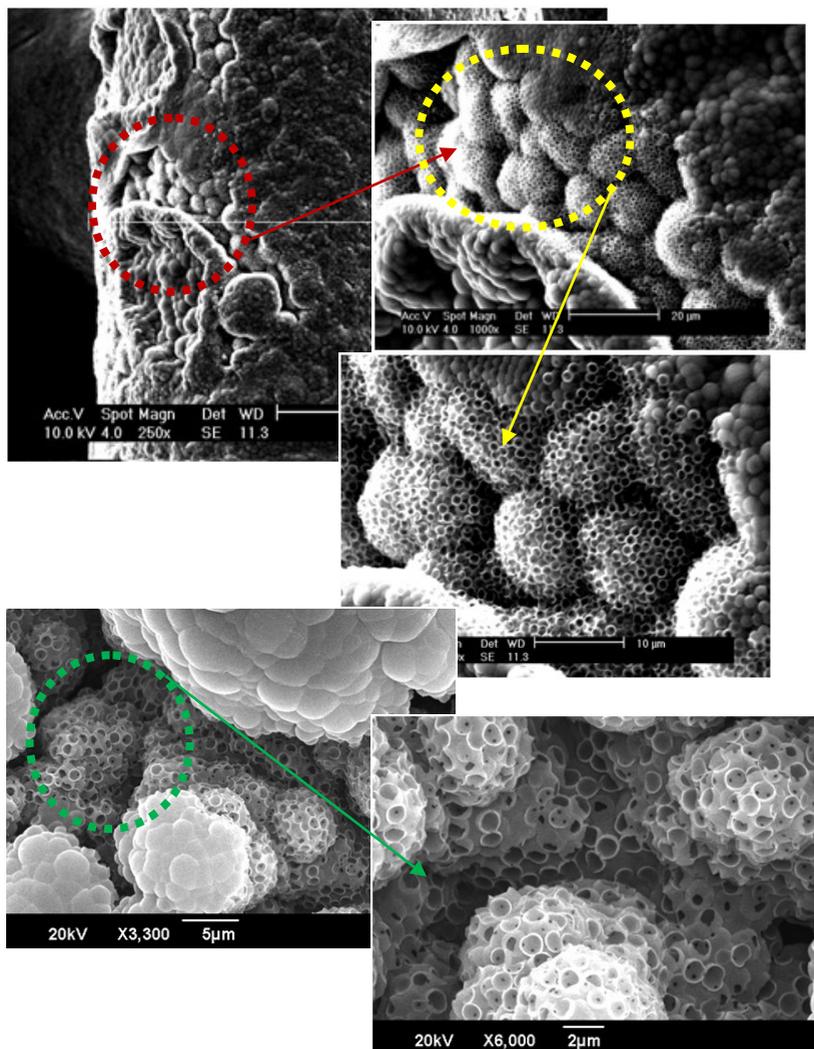


Figura III.3. 5: Micrografias das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi com uma etapa, carga total igual 280 mC.

A Figura III.3.6 mostra os transientes de corrente para cada etapa de eletropolimerização. Observa-se uma diferença de corrente inicial entre as duas etapas, essa diferença ocorre porque na segunda etapa a eletropolimerização tem início sobre o próprio PPy/DBSA e não mais sobre NiTi.

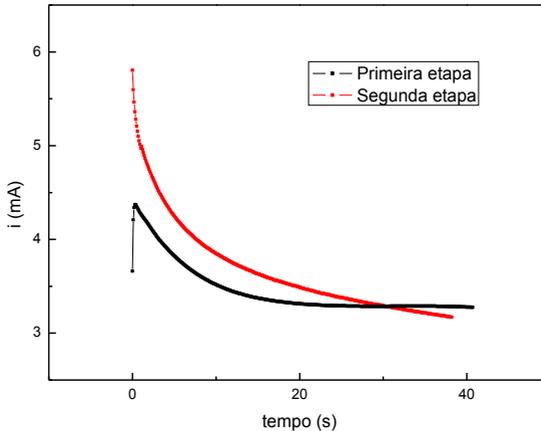


Figura III.3. 6: Transientes de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por esferas de 1 μm . A carga total depositada foi igual a 280 mC, dividida em duas etapas (140 mC cada etapa), o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.

A produção através das duas etapas possibilitou a obtenção de fibras porosas e homogêneas. A Figura III.3.7 mostra micrografias de um recobrimento de PPy/DBSA formados em duas etapas, com poros de 1 μm de diâmetro. A opção pelo recobrimento em duas etapas, aumentando-se o número de mergulhos durante a fabricação do cristal coloidal, com consequente aumento de sua espessura, foi motivada pelo fato que, durante a eletropolimerização, sempre há um desprendimento superficial de esferas, deste modo, é preferível que fio de NiTi não fique por um longo tempo dentro da solução eletrolítica evitando assim o desprendimento de muitas camadas de esferas.

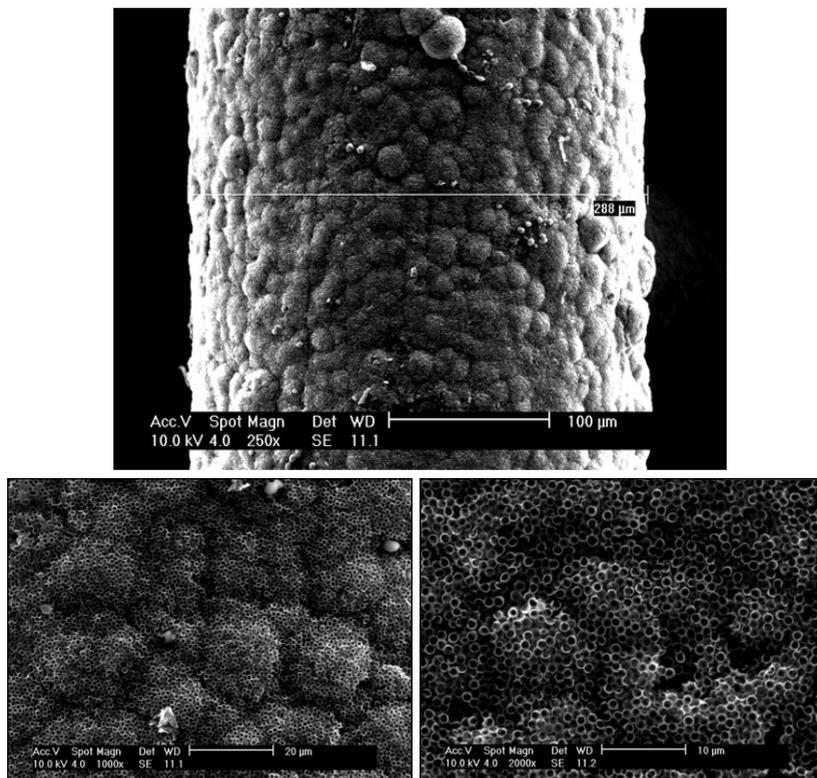


Figura III.3. 7: Micrografias das nanoestruturas de PPY/DBSA formadas sobre fio de NiTi em duas etapas, carga total igual 280 mC (140 mC + 140 mC).

As fibras porosas foram comparadas com fibras compactas de mesmo material (PPY/DBSA) no uso em SPME. Ambas foram eletropolimerizadas com o mesmo potencial (1,8 V/SCE) e com a mesma quantidade de carga (280 mC); as matrizes testadas foram cerveja tipo pilsen e café.

A Figura III.3.8 traz o cromatograma de uma fibra compacta de PPY/DBSA e uma fibra porosa do mesmo material e com poros de 1 μm de diâmetro. A extração foi feita em 30 mg de café dissolvido em 1 mL de água, por 35 minutos a uma temperatura de 55 $^{\circ}\text{C}$. Observam-se dois picos de detecção, em 19,5 minutos referente à cafeína e em 20,1 minutos referente ao ácido n-hexadecanóico. Em ambos os casos a fibra porosa

mostrou uma maior eficiência de extração, chegando a ser cinco vezes maior no caso do ácido n-hexadecanóico.

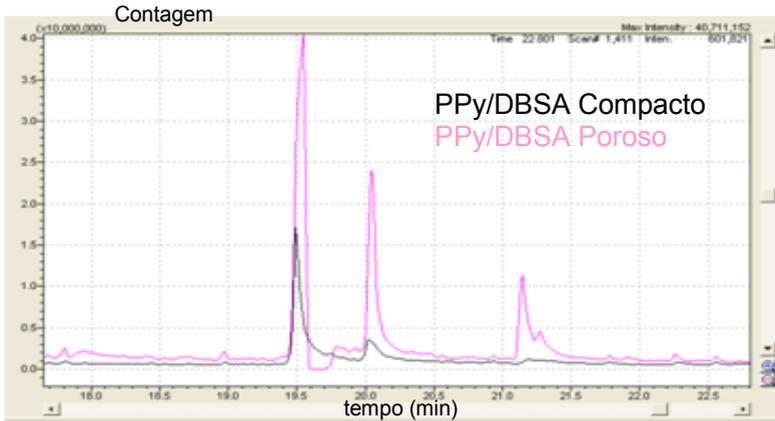


Figura III.3. 8: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA compacto (em preto) e uma fibra de PPy/DBSA porosa (em rosa). Observa-se uma maior eficiência da fibra porosa para ambos todos os compostos detectados, cafeína em 19,5 minutos e ácido n-hexadecanóico em 20,1 minutos.

Para o teste com cerveja, as fibras foram expostas por 10 minutos no headspace com 10 mL de cerveja pilsen comercial. Da mesma forma que ocorreu com a matriz de café, a fibra porosa mostrou-se mais eficiente que a fibra compacta como pode ser observado no cromatograma da Figura III.3.9. Os picos de detecção são referentes ao etil octanoato em 13,6 minutos e ao etil decanoato em 15,6 minutos.

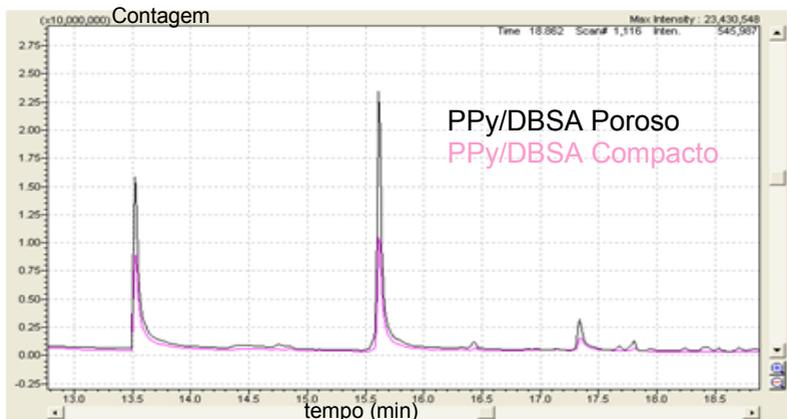


Figura III.3. 9: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA compacto (em rosa) e uma fibra de PPy/DBSA porosa (em preto). Observa-se uma maior eficiência da fibra porosa para ambos todos os compostos detectados, etil octanoato em 13,6 minutos e ao etil decanoato em 15,6 minutos.

A Tabela III.3.1 traz a razão de detecção (áreas dos picos) entre a fibra porosa e a fibra compacta para cada analito detectado. Observa-se que a razão de detecção não é a mesma para diferentes analitos. Uma possível explicação para esse fato é que a interação entre o analito e a fibra extratora dependem de vários fatores além da área superficial e deste modo, a dependência entre a área superficial da fibra e o analito é diferente para cada elemento detectado.

Tabela III.3.1: Razão de detecção entre uma fibra porosa e uma fibra compacta

Matriz	Analito	Porosa/Compacta
Café	Cafeína	2,5
	ácido n-hexadecanóico	5,2
Cerveja	etil octanoato	1,5
	etil decanoato	1,9

A obtenção de fibras porosas (poros de 1 μm de diâmetro) mostrou a viabilidade do método litográfico desenvolvido – DVMet2 aliado à eletropolimerização – para utilização das fibras em SPME. A validação do método e a melhora na sensibilidade em relação a recobrimentos compactos motivou a tentativa de utilizar máscaras coloidais formadas por esferas menores que 1 μm de diâmetro e assim aumentar ainda mais a superfície exposta de PPy/DBSA, por volume de cristal coloidal, que cresce com R^{-1} :

$$\frac{\text{superfície}}{\text{volume}} = \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \frac{3}{R}$$

Portanto, com o objetivo de se obter recobrimentos com maior área exposta, o PPy/DBSA foi eletropolimerizado em fios de NiTi através do uso de máscaras litográficas formadas por esferas de 352 nm, obtidas através de DVMet2 (conforme mostrado em III.2.2). Para fins de comparação entre tais fibras e as fibras porosas de 1 μm , optou-se por eletropolimerizar 280 mC de PPy/DBSA também a um potencial igual a 1,8 V/SCE. Devido ao menor tamanho de esferas, optou-se em fazer o processo em três etapas, ou seja, o cristal coloidal com esferas de 352 nm é formado sobre o fio de NiTi através de DVMet2 (50 mergulhos), e depositam-se 93 mC de PPy/DBSA. O procedimento é repetido por mais duas vezes. Após atingir 280 mC de PPy/DBSA a fibra é deixada por 3 h em tolueno para dissolução das esferas.

A Figura III.3.10 mostra os transientes de corrente para cada etapa de eletropolimerização de PPy/DBSA. Observa-se que o início do transiente de corrente para a primeira etapa é diferente das demais. Essa diferença ocorre porque na segunda e terceira etapas a eletropolimerização tem início sobre o próprio PPy/DBSA e não mais sobre NiTi.

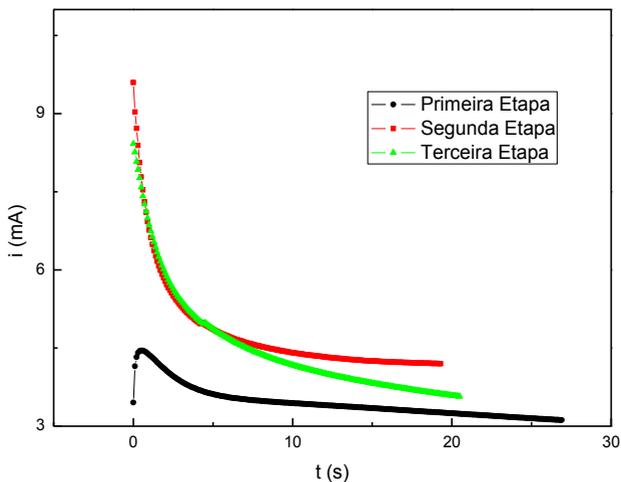


Figura III.3. 10: Transientes de corrente da eletrodeposição de PPy/DBSA, sobre fio de NiTi com cristal coloidal formado por esferas de 352 nm. A carga total depositada foi igual a 280 mC, dividida em três etapas (93 mC cada etapa), o potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE.

A Figura III.3.11 traz micrografias de fibras nanoestruturadas de PPy/DBSA com poros de 352 nm de diâmetro. As fibras foram obtidas em três etapas, alternando DVMet2 e eletropolimerização. O potencial utilizado foi de 1,8 V/SCE e a carga total foi de 280 mC (93 mC cada etapa).

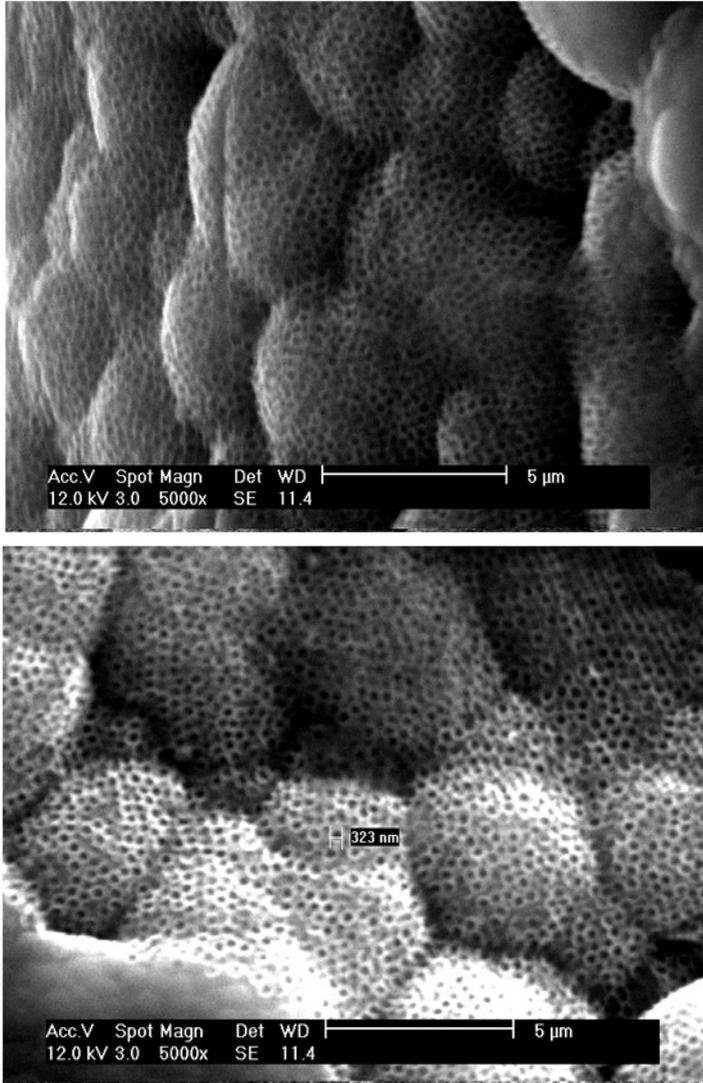


Figura III.3. 11: Micrografias das nanoestruturas de PPy/DBSA formadas sobre fio de NiTi em três etapas, carga total igual 280 mC (93 mC + 93 mC + 93 mC).

As fibras nanoestruturadas com poros de 352 nm foram testadas para SPME, sendo que a matriz utilizada foi 30 mg de café dissolvido em 1 mL de água, em que as fibras foram deixadas por 35 minutos, extraindo a uma temperatura de 55 °C. O resultado obtido para fibra nanoestruturada (352 nm) foi comparado com o resultado para fibra porosa (1 µm). A comparação entre os cromatogramas é mostrada na Figura III.3.12.

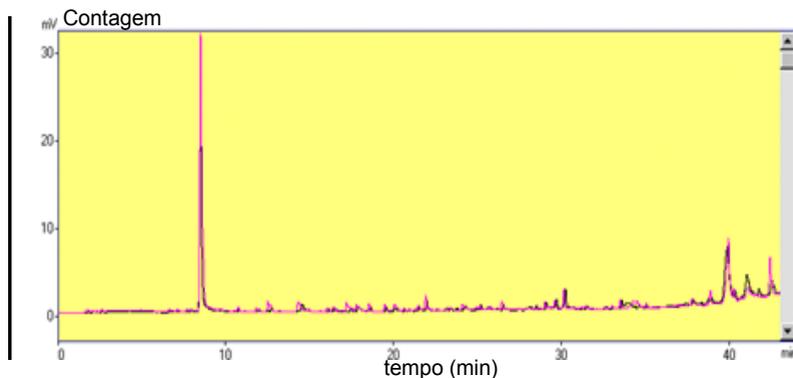


Figura III.3. 12: Cromatograma comparando uma fibra de PPy/DBSA nanoestruturada (em rosa) e uma fibra de PPy/DBSA porosa (em preto). Observa-se uma maior eficiência 1,2 vezes maior para a fibra nanoestruturada.

Por ter sido utilizado um cromatógrafo diferente daquele usado nas medidas anteriores, há diferença no tempo do pico de detecção. Os picos detectados próximos a 10 minutos provavelmente se referem à cafeína, apesar de o cromatógrafo utilizado não identificar exatamente qual pico é o da cafeína, pois não possui uma biblioteca de compostos. A grande seletividade de nossas fibras, conforme já mostrado na seção III.1, e o fato de nenhum pico aparecer próximo a 20 minutos dão fortes indícios que o pico pertence à detecção da cafeína.

Fazendo a razão entre as áreas de pico das fibras testadas, observa-se que a fibra nanoestruturada possui uma eficiência 1,2 vezes maior do que a fibra porosa, ou seja uma melhora de 20% no processo de extração do pico analisado.

IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS

IV.1. – CONCLUSÕES

Este estudo objetivou o desenvolvimento de um método de fabricação de fibras nanoestruturadas para utilização na técnica de microextração de fase sólida (SPME). A fibra proposta é formada por um fio de NiTi recoberto por um filme polimérico. Recobrimentos formados por PPy/DBSA foram priorizados em relação a recobrimentos feitos por PPy/Cl, por apresentarem resultados cerca de uma ordem de grandeza superiores.

Na primeira etapa investigou-se a formação de recobrimentos compactos de PPy/DBSA sobre fio de NiTi. Foram estudados parâmetros como espessura dos filmes e potencial de deposição.

Através do aumento da espessura do filme eletropolimerizado pôde-se observar um aumento na eficiência de extração das fibras produzidas. Este aumento pode ser atribuído a uma maior quantidade de material sobre o fio e também ao aumento da rugosidade do polímero, pois quanto maior a rugosidade, maior a área superficial. No entanto, foi observado que a partir de espessuras maiores que 30 μm as fibras se mostraram instáveis e não reprodutíveis; micrografias mostram que essa instabilidade se deve ao fato que filmes muito espessos desprendem-se do fio de NiTi.

Estudos envolvendo a variação do potencial de eletropolimerização confirmaram a relação entre a rugosidade do filme e sua eficiência. Filmes fabricados com potenciais menores apresentaram uma menor rugosidade e também uma menor eficiência, para um mesmo volume de material depositado. Também foi observado que para potenciais superiores a 2,0 V/SCE a evolução de oxigênio faz com que surjam estruturas tubulares com dimensões de centenas de micra, tornando o recobrimento inviável para nossos propósitos. Observou-se também a necessidade de utilizar soluções eletrolíticas recém-preparadas, evitando assim a codeposição de oligômeros polimerizados no volume do eletrólito e garantindo, assim, um recobrimento homogêneo.

Cromatogramas realizados com as fibras compactas de NiTi recobertas com PPy/DBSA apresentaram melhores resultados do que fibras comerciais de PA para a utilização do método de SPME com os seguintes alcoóis: 1-butanol e 1-hexanol. As fibras compactas produzidas também foram comparadas com fibras comerciais de PDMS-DVB em uma matriz de café. As fibras produzidas nesse trabalho apresentaram uma alta seletividade para a cafeína, além de uma sensibilidade na ordem da fibra comercial testada (PDMS-DVB), resultados esses que estão de acordo com resultados da literatura (83).

As fibras compactas de PPy/DBSA, desenvolvidas no presente trabalho, foram objeto de estudo da aluna Kalya Cravo Di Pietro Roux em sua dissertação de mestrado, intitulada: “Desenvolvimento de fibras de microextração em fase sólida com suporte de níquel-titânio eletrodepositado com polipirrol e sua aplicação na determinação de haloanisóis em vinho e água por cromatografia a gás”.

A segunda etapa do trabalho focou a fabricação e caracterização de fibras com revestimentos nanoestruturados obtidos através de litografia de nanoesferas e eletropolimerização de PPy/DBSA.

Para a formação de cristais coloidais sobre o fio de NiTi foram desenvolvidos dois métodos: DVMet1 e DVMet2. No método DVMet1, não foi possível a obtenção de cristais coloidais de boa qualidade, porém, o método mostrou a viabilidade da nanoestruturação dos recobrimentos, pois, apesar do volume de PPy/DBSA ter sido insuficiente para SPME, mostrou-se que é possível nanoestruturar o polímero em todo o seu volume. Através de DVMet2 foi possível obter cristais coloidais sobre fios de NiTi com espessuras homogêneas e com dezenas de microns para dois diâmetros de esferas: 1 μm (comercial) e 352 nm (sintetizada em nosso laboratório). A obtenção de cristais coloidais com grandes espessuras e homogeneidade permitiu a nanoestruturação das fibras de PPy/DBSA.

Obtiveram-se fibras porosas de PPy/DBSA, utilizando-se o método DVMet2, 30 mergulhos, aliado à técnica de eletropolimerização. Inicialmente produziram-se fibras com diâmetro de poros de 1 μm , devido à facilidade de se trabalhar com microesferas maiores. Essas fibras porosas foram submetidas a SPME para duas matrizes diferentes: café e

cerveja tipo pilsen. Para ambas as matrizes as fibras porosas apresentaram uma maior eficiência para todos os compostos detectados quando comparada com fibras compactas, chegando a ter uma eficiência 5 vezes maior para o composto ácido n-hexadecanóico.

Depois de se obter fibras porosas de boa qualidade, o desafio foi diminuir o tamanho dos poros. Com esse objetivo fez-se uso de uma solução coloidal sintetizada no próprio LabSiN com esferas de 352 nm de diâmetro. Pelo método DVMet2 com 50 mergulhos, e eletrodeposição, foi possível obter fibras nanoestruturadas com poros de 352 nm de diâmetro. As fibras nanoestruturadas apresentaram uma melhora de 20% em relação às fibras porosas (1 μm de diâmetro) quando utilizadas em SPME tendo como matriz o café.

O método DVMet2 mostrou-se um método eficiente para formação de cristais coloidais para diferentes tamanhos de esferas em substratos cilíndricos e pode ser aplicado com a finalidade de se nanoestruturar qualquer tipo de material, desde que este seja eletrodepositável.

Além da nanoestruturação de fibras para SPME representar uma inovação na literatura mundial, o método aqui desenvolvido pode ser estendido a outras áreas tecnológicas, como por exemplo a fabricação de biossensores.

IV.2. – PERSPECTIVAS FUTURAS

O método para formação de cristais coloidais em superfícies cilíndricas, desenvolvido nesse trabalho, é um método inédito tanto para o LabSiN como na literatura. Trabalhos anteriores realizados no LabSiN haviam se ocupado da formação de cristais coloidais em substratos planos de silício (76) (85) e ITO (86).

Vários métodos foram testados e chegou-se a um método que é razoavelmente rápido e reprodutível. Como o desenvolvimento do método de fabricação ocupou a maior parte do período de pesquisa, é necessário agora explorar outros aspectos do processo, como: otimização do tempo de fabricação das amostras relacionando de maneira mais precisa o número de mergulhos com a espessura eletropolimerizada de material; variação do potencial de deposição na formação das nanoestruturas e nanoestruturação de outros materiais, como por exemplo metais.

Por ser um método executado manualmente, DVMet2 fica susceptível a erros humanos. Sendo assim, a automatização do processo torná-lo-ia ainda mais preciso e eficiente.

A continuidade do trabalho busca novas aplicações, além de SPME, para as fibras nanoestruturadas, como exemplos, o uso das fibras em biossensores e também em biomedicina, uma vez que tanto o polipirrol como o fio de NiTi são biocompatíveis.

V – REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. **C. L. ARTHUR, J. PAWLISZYN.** Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal. Chem.* 1990, Vol. 62, 19, p. 2145.
2. **S. L. CHONG, D. X. WANG, J. D. HAYES, B. W. WILHITE.** Sol-Gel coating technology for the preparation of solid-phase microextraction fibers of enhanced thermal stability. *Anal. Chem.* 1997, Vol. 69, 19, p. 3889.
3. **F. J. SANTOS, M. T. GALCERAN, D. FRAISSE.** Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water. *J. Chromatogr. A.* 1996, Vol. 742, 1-2, p. 181.
4. **F. HERNANDEZ, J. BELTRAN,, F. J. LOPEZ, J. V. GASPAS.** Use of solid phase microextraction for the quantitative determination of herbicides in soil and water samples. *Anal. Chem.* 2000, Vol. 72, 10, p. 2313.
5. **M. NATANGELO, S. TAVAZZI, R. FANELLI, E. BENFENATI.** Analysis of some pesticides in water samples using solid-phase microextraction-gas chromatography with different mass spectrometric techniques. *Journal of Chromatography A.* 1999, Vol. 859, 2, p. 193.
6. **D. A. LAMBROPOULOU, T. A. ALBANIS.** Determination of the fungicides vinclozolin and dicloran in soils using ultrasonic extraction coupled with solid-phase microextraction. *Analytica Chimica Acta.* 2004, Vol. 514, 1, p. 125.
7. **M. MOEDER, S. SCHRADER, M. WINKLER, P. POPP.** Solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry of biologically active substances in water samples. *Journal of Chromatography A.* 2000, Vol. 873, 1, p. 95.
8. **PAWLISZYN, J.** *Sampling and sample preparation for field and laboratory: fundamental and new directions in sample preparation.* [ed.] J. Pawliszyn. s.l. : Elsevier, 2002.
9. **E. IBÁÑEZ, S. LÓPEZ-SEBASTIÁN, E. RAMOS, J. TABERA, G. REGLERO.** Analysis of volatile fruit components by headspace solid-phase microextraction. *Food Chemistry.* 1998, Vol. 63, 2, p. 281.
10. **A. M. C. FREITA, C. PARREIRA, L. VILAS-BOAS.** Comparison of two SPME fibers for differentiation of coffee by

analysis of volatile compounds. *Chromatographia*. 2001, Vol. 54, 9-10, p. 647.

11. **C. PÉRÈS, C. VIALON, J. BERDAGUÉ.** Solid-phase microextraction spectrometry: A new approach to the rapid characterization of cheeses. *Anal. Chem.* 2001, Vol. 73, 5, p. 1030.

12. **S. INSA, V. SALVADÓ, E. ÂNTICO.** Development of solid-phase extraction and solid-phase microextraction methods for the determination of chlorophenols in cork macerate and wine samples. *Journal of Chromatography A*. 2004, Vol. 1047, 1, p. 15.

13. **Z. P. ZHOU, Z. Y. WANG, C. Y. WU, W. ZHAN, Y. XU.** Sol-gel method for the preparation of solid-phase microextraction fibers. *Analytical Letters*. 1999, Vol. 32, 8, p. 1675.

14. **D. BUDZIAK, E. MARTENDAL, E. CARASEK.** Preparation and application of NiTi alloy coated with ZrO₂ as a new fiber for solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*. 2007, Vol. 18, 1-2, p. 1164.

15. **J. C. WU, X. M. YU, H. LORD, J. PAWLISZYN.** Solid phase microextraction of inorganic anions based on polypyrrole film. *Analyst*. 2000, Vol. 125, 3, p. 391.

16. **J. WU, J. PAWLISZYN.** Solid-phase microextraction based on polypyrrole films with different counter ions. *Analytica Chimica Acta*. 2004, Vol. 520, 1-2, p. 257.

17. **Dj. DJOZANA, M. H. POURNAGHI-AZAR, S. BAHAR.** Modified polypyrrole with tetrasulfonated nickel phthalocyanine as a fiber for solid-phase microextraction. Application to the extraction of BTEX compounds from water samples. *Chromatographia*. 2004, Vol. 59, 9-10, p. 595.

18. **N. ALIZADEH, H. ZARABADIPOUR, A. MOHAMMADI.** Headspace solid-phase microextraction using an electrochemically deposited dodecylsulfate-doped polypyrrole film to determine of phenolic compounds in water. *Analytica Chimica Acta*. 2007, Vol. 605, 2, p. 159.

19. **MOHAMMADI, A., YAMINI, Y. e ALIZADEH, N.** Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*. 2005, Vol. 1063, 1-2, p. 1.

20. **MUSTEATA, F.M. e PAWLISZYN, J.** In vivo sampling with solid phase microextraction. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*. 2007, Vol. 70, 2, p. 181.

21. **ZHANG, S. et al.** In vivo monitoring of the monoamine neurotransmitters in rat brain using microdialysis sampling with liquid chromatography electrochemical detection. *Biomaterials*. 2003, Vol. 24, p. 777.
22. **BAGHERI, H., MIR, A. e BABANEZHAD, E.** An eletropolymerized aniline-based fiber coating for solid phase microextraction of phenols from water. *Analytica Chimica Acta*. 2005, Vol. 532, p. 89.
23. **DJOZAN, Dj. e BAHAR, S.** Solid-phase microextraction of aliphatic alcohols based on polyaniline coated fibers. *Chromatographia*. 2004, Vol. 59, 1-2, p. 94.
24. **DU, X.Z., et al.** An approach to application of mesoporous hybrid as a fibercoating of solid-phase microextraction. *Analytica Chimica Acta*. 2005, Vol. 543, 1-2, p. 9.
25. **TAN, L. e CRONE, W.C.** Surface characterization of NiTi modified by plasma source ion implantation. *Acta Materialia*. 2002, Vol. 50, p. 4449.
26. **BUDZIAK, D.** Desenvolvimento de novas fases extratoras para técnicas modernas de preparação de amostras e aplicação em amostras ambientais e matrizes vegetais. *Tese de Doutorado*. 2009, Vols. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
27. **STÖBER, W., FINK, A. e BOHN, E.** Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Rang. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1968, Vol. 26, 1, p. 62.
28. **I. M. Krieger, F. M. O'Neill.** Diffraction of Light by Arrays of Colloidal Spheres. *J. Am. Chem. Soc.* 1968, Vol. 90, 12, p. 3114.
29. **MURAMATSU, L. V.** Obtenção de Partículas Micrométricas para Máscaras de Litografia. *Relatório Final PIBIC – Orientado por D. ZANCHET*. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, set/2003 a jun/2004.
30. **M. A. McLACHLAN, N. P. JOHNSON, R. M. DE LA RUE, D. W. McCOMB.** Thin film photonic crystals: synthesis and characterisation. *J. Mater. Chem.* 2004, Vol. 14, p. 144.
31. **P. GARCIA, A. BLANCO, A. SHAVEL, N.GAPONIK, A. EYCHMULLER, B. RODRIGUEZ-GONZALEZ, L. M. LIZMARZAN, C. LOPEZ.** Quantum dot thin layers templated on ZnO inverse opals. *Adv. Mater.* 2006, Vol. 18, p. 2768.
32. **D. VANMAEKELBERGH, P. LILJEROTH.** Electron-conducting quantum dot solids: novel materials based on colloidal

semiconductor nanocrystals. *Chem. Soc. Rev.* 2005, Vol. 34, 4, p. 299.

33. **T. SUMIDA, Y. WADA, T. KITAMURA, S. YANAGIDA.** Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids. *Chem. Commun.* 2000, 17, p. 1613.

34. **Y. C. Lee, T. J. Kuo, C. J. HSU, Y.W. SU, C.C. CHEN.** Fabrication of 3D macroporous structures of II-VI and III-V semiconductors using electrochemical deposition. *Langmuir.* 2002, Vol. 18, 25, p. 9942.

35. **P. JIANG, J. CIZERON, J. F. BERTONE, V. L. COLVIN.** Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, Vol. 121, p. 7957.

36. **BARTLETT, P. N., BIRKIN, P. R. e GHANEM, M. A.** Electrochemical deposition of macroporous platinum, palladium and cobalt films using polystyrene latex sphere templates. *Chemical Communications.* 2000, Vol. 17, p. 1671.

37. **P. N. BARTLETT, P. R. BIRKIN, M. A. GHANEM, C. S. TOH.** Electrochemical syntheses of highly ordered macroporous conducting polymers grown around self-assembled colloidal templates. *J. Mater. Chem.* 2001, Vol. 11, p. 849.

38. **S. M. YANG, G. A. OZIN.** Opal chips: vectorial growth of colloidal crystal patterns inside silicon wafers. *Chem. Comm.* 2000, p. 2507.

39. **P. JIANG, M. J. McFARLAND.** Large-scale fabrication of wafer-size colloidal crystals, macroporous polymers and nanocomposites by spin-coating. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, 42, p. 13778.

40. **X. YAN, J. YAO, G. LU, x. LI, J.H. ZHANG, K. HAN, B. YANG.** Fabrication of non-close-packed arrays of colloidal spheres by soft lithography. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, Vol. 127, 21, p. 7688.

41. **M. H. KIM, H. K. CHOI, O. O. PARK.** Fabrication of robust, high-quality two-dimensional colloidal crystals from aqueous suspensions containing water-soluble polymer. *Appl. Phys. Lett.* 2006, Vol. 88, p. 143127.

42. **M. WINZER, M. KLEIBER, N. DIX, R. WIESENDANGER.** Fabrication of nano-dot and nano-ring by nanosphere lithography. *Appl. Phys. A.* 1996, Vol. 63, 6, p. 617.

43. **M. ALBRECHT, G. H. HU, I. L. GUHR, T.C. ULBRICH, J. BONEBERG, P. LEIDERER, G. SCHATZ.** Magnetic multilayers on nanospheres. *Nature*. 2005, Vol. 4, p. 203.
44. **B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein.** Synthesis of macroporous ordered minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*. 1998, Vol. 281, p. 538.
45. **H. W. DECKMAN, J. H. DUNSMUIR.** Natural Lithography. *Appl. Phys. Lett.* 1982, Vol. 41, 4, p. 377.
46. **MESEGUER, F.** Colloidal crystals as photonic crystals. *Colloids and Surfaces A*. 2005, Vol. 270, p. 1.
47. **E. A. KAMENETZKY, L. G. MAGLIOCCO, H. P. PANZER.** Structure of Solidified Colloidal Array Laser Filters Studied by Cryogenic Transmission Electron-Microscopy. *Science*. 1994, Vol. 263, 5144, p. 207.
48. **H. GAU, S. HERMINGHAUS, P. LENZ, R. LIPOWSKY.** Liquid Morphologies on Structured Surfaces: From Microchannels to Microchips. *Science*. 1999, Vol. 283, 5398, p. 46.
49. **M. P. HAROLD, C. LEE, A.J. BURGGRAAF , K. KEIZER, V.T. ZASPALIS, R.S.A. DELANGE.** Catalysis with inorganic membranes. *MRS. Bull.* 1994, Vol. 19, 4, p. 34.
50. **W. A. NOSITSCHKA, C. BENEKING, O. VOIGT, H. KURZ.** Texturisation of multicrystalline silicon wafers for solar cells by reactive ion etching through colloidal masks. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003, Vol. 76, 2, p. 155.
51. **S. M. WEEKES, F. Y. OGRIN, W. A. MURRAY, P. S. KEATLEY.** Macroscopic arrays of magnetic nanostructures from self-assembled nanosphere templates. *Langmuir*. 2007, Vol. 23, 3, p. 1057.
52. **C. L. HAYNES, R. P. VAN DUYN.** Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B*. 2001, Vol. 105, p. 5599.
53. **A. C. ARSENAULT, T. J. CLARK, G. V. FREYMAN, L. CADEMARTIRI, R. SAPIENZA, J. BERTOLOTTI, E. VEKRIS, S. WONG, V. KITAEV, I. MANNERS, R.Z. WANG, S. JOHN, D. WIERSMA, G.A. OZIN.** From colour fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals. *Nature Materials*. 2006, Vol. 5, p. 179.
54. **N. D. DENKOV, O. D. VELEV, P. A. KRALCHEVSKY, I.B. IVANOV, H. YOSHIMURA, K. NAGAYAMA.** Mechanism of

Formation of 2-Dimensional Crystals from Latex-particles on Substrates. *Langmuir*. 1992, Vol. 8, p. 3183.

55. **M. YOLDI, C. ARCOS, B. R. PAULKE, R. SIRERA, W. GONZÁLEZ-VIÑAS, E. GÖRNITZ.** On the parameters influencing the deposition of polystyrene colloidal crystals. *Mater. Sci. Eng. C*. 2008, Vol. 28, p. 1038.

56. **A. S. DIMITROV, K. NAGAYAMA.** Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir*. 1996, Vol. 12, 5, p. 1303.

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

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

59. **L.M. GOLDENBERG, J. WAGNER, J. STUMPE, B. R. PAULKE, E. GÖRNITZ.** Ordered arrays of large latex particles organised by vertical deposition. *Mater. Sci. Eng. C*. 2002, Vol. 22, p. 405.

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

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

62. **C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU, and A. G. MacDIARMID.** Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977, Vol. 39, p. 1098.

63.

http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf. [Online]

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

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

66. **STREET, J. L. BREDAS and G. B.** Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*. 1985, Vol. 18, 10, p. 309.
67. **SOUZA, W. S.** Estudo da relaxação dielétrica de filmes ultrafinos de poliestireno sulfonado. *Dissertação (Mestrado em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Carlos*. 2009.
68. **K. ARSHAK, V. VELUSAMY, O. KOROSTYNKSKA, K. O. STASIAK, and C. ADLEY.** Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection. *IEEE SENSORS JOURNAL*. 2009, Vol. 9, 12, p. 1942.
69. **A. F. DIAZ, J. I. CASTILLO, J. A. LOGAN, W. Y. LEE.** Electrochemistry of conducting polypyrrole films . *J. Electroanal. Chem.* 1982, Vol. 129.
70. **J. M. KO, H. W. RHEE, S. M. PARK, C. Y. KIM.** Morphology and Electrochemical Properties of Polypyrrole Films Prepared in Aqueous and Nonaqueous Solvents. *J. Electrochem. Soc.* 1990, Vol. 137, p. 905.
71. **Y. T. KIM, R. W. COLLINS, K. VEDAM, D. L. ALLARA.** Real Time Spectroscopic Ellipsometry: In Situ Characterization of Pyrrole Electropolymerization. *J. Electrochem. Soc.* 1991, Vol. 138, p. 3266.
72. **J. S. FOOS, S. M. ERKER.** Rate Enhancement in Modified Polypyrrole Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1986, Vol. 134, p. 101.
73. www.nano.com.br. [Online]
74. **A. MICHALSKA, U. NADRZYCKA, K. MAKSYMUK.** Interference of sulfate(VI) with poly(pyrrole) electrochemistry. *J. Anal. Chem.* 2001, Vol. 371, p. 35.
75. **M. A. GHANEM, P. N. BARTLETT, de P. GROOT e ZHUKOV, A. A.** A Double Templated Electrodeposition Method for the Fabrication of Arrays of Metal Nanodots. *Electrochem. Commun.* 2004, Vol. 6, p. 447.
76. **JASINSKI, E. F.** Litografia de Nanoesferas para Obtenção de Moldes Secundários Poliméricos Eletrodepositados em Silício. *Dissertação (Mestrado em Física), Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina*. 2007.
77. **P. LEMON, J. HAIGH.** The Evolution of Nodular Polypyrrole Morphology During Aqueous Electrolytic Deposition: Influence of Electrolyte Gas Discharge. *Materials Research Bulletin*. 1999, Vol. 34, 5, p. 665.

78. **S. J. Sutton, A. S. Vaughan.** Morphology and molecular ordering in films of polypyrrole p-toluene sulfonate. *Polymer*. 1996, Vol. 37, 24, p. 5367.
79. **G. Chen, D. E. Tallman, G. P. Bierwagen.** Unusual microstructures formed during the mediated electrodeposition of polypyrrole on Al 2024-T3 at low current densities. *J. Solid State Electrochem.* 2004, Vol. 8, p. 505.
80. **P. Lemon, N. Szczur, J. Haigh.** ON A NOVEL POLYPYRROLE MORPHOLOGY. *Materials Research Bulletin*. 1998, Vol. 33, 6, p. 909.
81. **SILVA, G.A.** Utilização de Métodos Quimiométricos em Cromatografia Gasosa com Microextração em Fase Sólida. *Tese de Doutorado*. 2007.
82. **SILVA, G.A., AUGUSTO, F. e POPPI, R.J.** Exploratory analysis of the volatile profile of beers by HS-SPME-GC. *Food Chemistry*. 2008, Vol. 111, 4, p. 1057.
83. **J. WU, W. XIE e PAWLISZYN, J.** Automated in-tube solid phase microextraction coupled with HPLC-ES-MS for the determination of catechins and caffeine in tea. *Analyst*. 2000, Vol. 125, p. 2216.
84. **COSTA, V. Z.** Síntese de esferas submicrométricas monodispersas de sílica e de poliestireno. *PIBIC/CNPq - UFSC*. 2010.
85. **ROCHA, A. S.** Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Co/Cu. *Tese Doutorado em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis*. 2006.
86. **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.