



UFAM

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO
FORMADO POR POLIPIRROL E ÓXIDO DE GRAFENO**

Ítalo Ricardo Serrão Bezerra

**Manaus
2019**

ÍTALO RICARDO SERRÃO BEZERRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO FORMADO
POR POLIPIRROL E ÓXIDO DE GRAFENO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial necessário para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Orientador

Manaus

2019

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B574s Bezerra, Italo Ricardo Serrão
Síntese e Caracterização do Nanocompósito formado por Polipirrol e Óxido de Grafeno / Italo Ricardo Serrão Bezerra. 2019
72 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Nanocompósitos. 2. Polipirrol. 3. Morfologia. 4. Cristalinidade.
5. Condutividade Elétrica. I. Sanches, Edgar Aparecido II.
Universidade Federal do Amazonas III. Título

No matter what they say... You can do it!

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por estar me proporcionando viver mais uma fase na minha vida e concluí-la, na qual pude obter inúmeras experiências e vivências que levarei por toda a vida.
- Aos meus pais, Elzian e Raimundo Bezerra por acreditarem no meu potencial e continuarem incentivando-me a dar continuidade nos estudos apesar de todas as adversidades que tive durante estes dois anos.
- Ao meu orientador, Profº Edgar A. Sanches por todo conhecimento que me proporcionou adquirir por meio de seus ensinamentos, pela paciência e tempo dispensado, amizade e conversas oportunas que me fizeram crescer nos âmbitos pessoal e profissional.
- Aos meus amigos, Adriano Silva, Katrine Paiva e Thalisson Torres por todos os momentos de entretenimento, risadas e besteiras conversadas no grupo via WhatsApp com intuito de deixar as coisas mais leves nessa vida de pós-graduação.
- Aos demais amigos, Adriano Carolino, Cássio Maciel, Douglas Gonçalves, Suzan Xavier e Bianca Feitosa por todas as ajudas prestadas, cafés compartilhados e conversas jogadas fora depois do almoço no decorrer desse mestrado, saibam que sou muito grato pela amizade de vocês e por tudo que partilhamos nesses anos.
- Ao Roberto Brito, por em tão pouco tempo ter se tornado uma pessoa muito especial e companheiro em minha vida, considerando assim alguém com quem posso partilhar minhas alegrias, tristezas e até mesmo fraquezas. Desta forma, agradeço-te por me fazer feliz e me sentir alguém especial.
- Ao grupo de pesquisa Nanopol, por toda a estrutura e equipamentos fornecidos para o desenvolvimento desta pesquisa e, ao técnico Matheus Biondo por todo suporte dado na utilização dos equipamentos. Além disso, à todos os alunos do grupo por todas as confraternizações e conversas durante esses anos de pesquisa.
- Ao Laboratório de Materiais (LabMat) pelas medidas de DRX.
- À Querem Hapuque, pela amizade adquirida e por ser solícita na síntese do óxido e discussões de resultados para as energias de gap.
- Aos colaboradores e técnicos do IFSC-USP, para realização das medidas de MEV e FT-IR para o enriquecimento desta pesquisa.
- À FAPESP pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados o Polipirrol (PPy), Óxido de Grafeno (GO), PPy/GO C e PPy/GO I nanocompósitos via síntese química convencional e interfacial na presença de persulfato de amônio (APS) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). As amostras foram caracterizadas por Espectroscopia UV-Vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Medidas de Condutividade Elétrica AC por Espectroscopia de Impedância (IS). Por meio dos espectros UV-Vis foi possível verificar e confirmar a polimerização do polipirrol, óxido de grafeno e obtenção dos nanocompósitos quando inserido o GO em síntese juntamente com o PPy. O perfis de DRX dos polímeros mostraram que se trata de uma estrutura semicristalina com aproximadamente 30 e 29 (± 3)% de fração cristalinidade para o PPy-C e PPy-I, respectivamente. Já os perfis dos nanocompósitos mostraram que a concentração de óxido de grafeno utilizado nas sínteses favoreceu a fase polimérica, mas sendo ainda possível visualizar a contribuição do GO, mostrando que as estruturas das duas fases coexistem na forma de nanocompósito, evidenciando que basicamente nenhuma ordem cristalina adicional foi introduzida na estrutura dos nanocompósitos. A estimativa do percentual de cristalinidade para os nanocompósitos apresentaram fração cristalina de 24 e 42 (± 3)% para PPy/GO C e PPy/GO I, respectivamente. A morfologia das amostras foi avaliada via MEV, evidenciando a morfologia *cauliflower* do PPy, a qual é constituída por microesferas nanoesferas completas e incompletas de tamanhos diversificados que formam um aglomerado de nanopartículas. Por meio das micrografias de MEV confirmou-se a morfologia do tipo lamelar para o GO, onde é formado por uma finidade de camadas, as quais possuem espessura nanométrica. Já os nanocompósitos apresentaram morfologia do tipo *core-shell*, podendo-se observar que o polímero recobriu as partículas do óxido através de uma fina camada polimérica. As imagens de MEV também permitiram a identificação das fases e matrizes nos nanocompósitos. A análise de FT-IR permitiu identificar e atribuir as bandas características para os materiais de estudo, mostrando que ocorre empilhamento π - π entre o PPy e GO quando em nanocompósito. Por meio da condutividade elétrica foi possível verificar que o PPy-C teve melhoria em sua condutividade com a inserção do GO. Já o PPy-I sintetizado resultou melhor condutividade elétrica, sendo este não superado pelo nanocompósitos, uma vez que o método de síntese resulta em uma polimerização mais orientada.

Palavras-chave: **Nanocompósitos. Polipirrol. Morfologia. Cristalinidade. Condutividade Elétrica.**

ABSTRACT

In this work, Polypyrrole (PPy), Graphene Oxide (GO), PPy/GO C and PPy/GO I nanocomposites were synthesized via conventional and interfacial chemical synthesis in the presence of ammonium persulfate (APS) and sulfuric acid (H_2SO_4). The samples were characterized by UV-Vis Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) and AC Electrical Conductivity Measurements by Impedance Spectroscopy. By means of UV-Vis spectra it was possible to verify and confirm the polymerization of polypyrrole, graphene oxide and nanocomposites when inserted GO in synthesis together with PPy. The XRD profiles of the polymers showed that it is a semi-crystalline structure with approximately 30 and 29 (± 3)% fractional crystallinity for PPy-C and PPy-I, respectively. The nanocomposite profiles showed that the concentration of graphene oxide used in the synthesis favors the polymer phase, but it is still possible to visualize the contribution of the GO, showing that the structures of the two phases coexist in the form of nanocomposites, evidencing that basically no crystalline order was introduced into the structure of nanocomposites. The crystallinity percentage for the nanocomposites presented crystalline fraction of 24 and 42 (± 3)% for PPy/GO C and PPy/GO I, respectively. The morphology of the samples was evaluated by SEM, evidencing the *cauliflower* morphology of PPy, which consists of complete and incomplete nanosphere microspheres of diverse sizes that form a cluster of nanoparticles. SEM micrographs confirmed the lamellar morphology for the GO, where it is formed by a finite layer, which has a nanometric thickness. The nanocomposites presented morphology of the *core-shell* type, and it can be observed that the polymer covered the oxide particles through a thin polymer layer. SEM images also allowed the identification of phases and matrices in nanocomposites. The FT-IR analysis allowed to identify and assign the characteristic bands for the study materials, showing that π - π stacking occurs between PPy and GO when in nanocomposite. Through the electrical conductivity it was possible to verify that the PPy-C had an improvement in its conductivity with the GO insertion. However the PPy-I synthesized resulted in better electrical conductivity, which is not overcome by the nanocomposites, since the synthesis method results in a more oriented polymerization.

Keywords: Nanocomposites. Polypyrrole. Morphology. Crystallinity. Electric Conductivity.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Alternância das ligações simples e duplas de alguns polímeros conjugados e suas condutividades elétricas.	5
2.2	Formação das ligações σ e π no átomo de carbono da molécula de etileno, mostrando a hibridização sp^2	6
2.3	Diagrama das bandas de energia de um semicondutor orgânico, e de forma análoga, para um semicondutor inorgânico, onde encontram-se as bandas de condução, valência e energia de gap. Entres os limites das bandas, as correspondentes bandas HOMO e LUMO.	7
2.4	Estruturas para o PPy na forma aromática: a) polímero neutro; forma quinóide: b) pólaron e c) bipólaron.	7
2.5	Esquema das bandas de energia para uma cadeia polimérica com: a) dois pólarons, b) um bipólaron e c) bandas bipólaron formadas por altos níveis de dopagem.	8
2.6	Transição de um sistema ligante π fenileno-vinileno para um antiligante π^* após uma excitação óptica ou elétrica, onde a linha tracejada representa o éxciton.	9
2.7	(a) Monômero pirrol e (b) estrutura química do polipirrol com acoplamento $\alpha - \alpha$	10
2.8	Estrutura da cadeia de PPy evidenciando os acoplamentos $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$	10
2.9	Estrutura da grafite, onde cada camada representa o grafeno.	11
2.10	Construção de materiais com outras dimensões como (a) fluorenos, (b) nanotubos e (c) empilhamentos através de monocamas de grafeno.	12
2.11	Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno.	12
3.1	Diagrama esquemático da síntese química convencional para o PPy com H_2SO_4	15
3.2	Diagrama esquemático da síntese química interfacial para o PPy com H_2SO_4	15
3.3	Diagrama esquemático da síntese química para o GO.	16

4.1	Espectro UV-Vis do PPy-C e PPy-I.	21
4.2	Cálculo da energia de gap do PPy-C e PPy-I.	23
4.3	Espectro UV-Vis e cálculo da energia de <i>gap</i> do GO.	23
4.4	Espectros UV-Vis do PPy/GO convencional e interfacial.	24
4.5	Cálculo da energia de gap óptico para PPy/GO (a) convencional e (b) interfacial.	25
4.6	Modelo esquemático de Micela Franjada exemplificando a cristalização em sistemas poliméricos.	26
4.7	Perfis de difração do PPy-C e PPy-I.	26
4.8	Deconvolução de picos do (a) PPy-C e (b) PPy-I.	28
4.9	Perfil de difração do GO.	29
4.10	Perfis de difração dos nanocompósitos (a) PPy/GO C e (b) PPy/GO I.	30
4.11	Deconvolução de picos do (a) PPy/GO C e (b) PPy/GO I.	31
4.12	Micrografias do (a-b) PPy-C e (c-d) PPy-I.	33
4.13	Micrografias do (a-d) GO.	35
4.14	Micrografia do (a-d) PPy/GO C.	37
4.15	Micrografias do (a-d) PPy/GO I.	38
4.16	Espectro de FT-IR dos polipirróis.	39
4.17	Espectro de FT-IR do óxido de grafeno.	40
4.18	Espectros de FT-IR dos nanocompósitos.	41
4.19	Curvas de condutividade elétrica dos materiais de forma isolada e nanocompósitos em função da frequência.	43

LISTA DE TABELAS

4.1	Bandas presentes nos espectros de FT-IR de PPy-C e PPy-I	40
4.2	Bandas presentes no espectro de FT-IR do GO.	41
4.3	Bandas presentes nos espectros de FT-IR de PPy/GO C e PPy/GO I	42
4.4	Valores de condutividade elétrica para PPy, GO e nanocompósitos.	44

LISTA DE ABREVIATURAS

Py – Pirrol

PPy – Polipirrol

GO – Óxido de Grafeno

DRX – Difração de Raios X

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

ICPs – Polímeros Intrinsecamente Condutores

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

PPV – Poli(parafenileno vinileno)

PANI – Polianilina

PT – Politiofeno

APS – Persulfato de Amônio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

CHCl₃ – Clorofórmio

PPy-C – Polipirrol obtido pela síntese química convencional

PPy-I – Polipirrol obtido pela síntese química interfacial

H₂PO₄ – Ácido Fosfórico

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogênio

HCl – Ácido Clorídrico

PPy/GO C – Nanocompósito obtido pela síntese química convencional

PPy/GO I – Nanocompósito obtido pela síntese química interfacial

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Nanocompósitos	3
2.1	Características dos Nanocompósitos	3
2.2	Polímeros Conjugados	4
2.2.1	Estrutura Eletrônica dos Polímeros Conjugados	4
2.3	Polipirrol (PPy)	9
2.4	Óxido de Grafeno (GO)	10
3	Materiais e Métodos	14
3.1	Síntese do PPy	14
3.1.1	Síntese Química Convencional e Interfacial do PPy com H ₂ SO ₄	14
3.2	Síntese do Óxido de Grafeno	16
3.3	Síntese dos Nanocompósitos	16
3.4	Difração de Raios X (DRX)	17
3.4.1	Estimativa do Percentual de Cristalinidade	17
3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
3.6	Espectroscopia UV-Vis	17
3.6.1	Cálculo da Energia de Gap pelo Método de Wood-Tauc	18
3.7	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	19
3.8	Medida de Condutividade Elétrica AC	19
3.8.1	Espectroscopia de Impedância (IS)	19
4	Análise e Discussão dos Resultados	21
4.1	Espectroscopia UV-Vis	21

4.1.1	Espectroscopia UV-Vis do PPy	21
4.1.2	Espectroscopia UV-Vis do GO	22
4.1.3	Espectroscopia UV-Vis do PPy/GO	23
4.2	Difração de Raios X (DRX)	25
4.2.1	DRX do PPy	25
4.2.2	Deconvolução de Picos do PPy	27
4.2.3	DRX do GO	29
4.2.4	DRX do PPy/GO	29
4.2.5	Deconvolução de Picos do PPy/GO	30
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.3.1	MEV do PPy	32
4.3.2	MEV do GO	34
4.3.3	MEV do PPy/GO	35
4.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	39
4.4.1	FT-IR do PPy	39
4.4.2	FT-IR do GO	40
4.4.3	FT-IR do PPy/GO	41
4.5	Medidas de Condutividade Elétrica AC obtida por Espectroscopia de Impedância	42
5	Considerações Finais	45
	Referências Bibliográficas	46

Introdução

Os nanomateriais têm recebido grande atenção nos últimos anos, e por sua vez, os nanocompósitos com suas dimensões nanométricas despertam o interesse dos cientistas e engenheiros de materiais, para estudos e aplicações tecnológicas. Estes nanocompósitos com fases poliméricas que contêm partículas nanométricas com uma área de superfície específica elevada ou alta proporção (nanoesferas, nanoplacas ou nanofibras) produzem melhorias significativas em propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas condutoras [1,2].

Com o advento do avanço industrial, surgiram tecnologias que necessitavam de materiais com propriedades não encontradas nos materiais convencionais. Para suprir esta necessidade, nanocompósitos passaram a ser desenvolvidos com a combinação de propriedades de dois ou mais materiais, formando assim um novo material, com novas características e novas propriedades [3,4].

Os polímeros conjugados têm sido bastante utilizados como fases poliméricas em nanocompósitos devidos às suas diversas aplicabilidades. Estes são pertencentes a uma classe de materiais, que não necessitam da inserção de impurezas em sua estrutura para que consigam conduzir eletricidade, e possuem propriedades elétricas, magnéticas e ópticas equivalentes aos metais e semicondutores [5,6]. Devido a estas características estão bastante inseridos na área industrial, na fabricação de baterias recarregáveis [7,8], remoção de substâncias tóxicas em soluções aquosas [9–12], dispositivos eletrocromáticos [13–15], sensores [16–18], na proteção contra corrosão de materiais [19,20], fotocatalisadores [21] e células solares [22].

Estudos relacionados à nanocompósitos envolvendo polímeros condutores e óxido de grafeno têm sido promissoras. Dentre alguns dos polímeros condutores, o Polipirrol (PPy) é um dos mais utilizados para aplicações tecnológicas, por exemplo em biossensores, biomaterial em tecido neural de engenharia, isto é devido à sua facilidade de síntese e polimerização, baixo custo sintético e estabilidade química em condições ambiente [23]. O óxido de grafeno (GO) é formado através da oxidação química e esfoliação da grafite, sendo assim, devido à sua estrutura e propriedades características têm sido aplicados em construção de supercapacitores através da redução sobre uma placa de cobre formando um

filme de grafeno altamente condutivo [24], eletrodos de platina recobertos com óxido de grafeno eletroquimicamente reduzido para estudo de adsorção de corantes [25], catalisador bimetálico de platina e paládio para eletro-oxidação do metanol a partir da eletrodeposição do óxido [26].

Em muitas áreas, a sondagem em descobrir a estrutura e morfologia de materiais poliméricos e de nanocompósitos continua sendo um importante tópico de pesquisa. Ainda que o PPy, GO e nanocompósitos formados por estes materiais possuam inúmeras aplicações, o estudo estrutural e morfológico desses materiais se faz importante. Com isso, o intuito deste trabalho é fornecer essas informações sobre o polipirrol, óxido de grafeno e nanocompósitos formados por estes dois materiais via Espectroscopia UV-Vis, Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e Medidas de Condutividade Elétrica AC por Espectroscopia de Impedância (IS).

Nanocompósitos

2.1 Características dos Nanocompósitos

Um compósito é formado por dois ou mais materiais individuais, onde o principal objetivo é realizar a combinação de propriedades destes constituintes que, de forma geral, não se exibem quando estão de forma isoladas [27]. Estes materiais enquadram-se nas categorias: metais, cerâmicas, polímeros, biomateriais e caracterizam duas fases distantes: reforço e matriz. Embora estes materiais estejam atuando em conjunto de forma única, ainda sim, é possível identificar fisicamente os componentes e a interface [4, 28, 29].

Devido à presença desta interface entre o reforço e matriz, entende-se que esta interface é uma superfície formada por uma fronteira comum entre o reforço e a matriz, onde se encontram em contato que permite a transferência de carga entre tais componentes. A fase matriz é de natureza primária e contínua, já a fase reforço são elementos que são dispostos na fase matriz de forma descontínua. Assim, a criação de um compósito consiste em inserir as melhores características físicas e químicas de cada um dos materiais [27, 29–31]. A classificação dos materiais compósitos é estabelecida através das fases matriz e reforço [32].

Atualmente, existem inúmeros tipos de compósitos, que são obtidos por diferentes combinações de metais, cerâmicas, biomateriais e polímeros. Alguns materiais que ocorrem de forma natural também são considerados compósitos, como exemplo, a madeira e o osso. A madeira é um compósito formado por fibras de celulose em uma matriz de lignina, e estas fibras de celulose possuem uma alta resistência à tensão, mas são muito flexíveis, enquanto a matriz de lignina fornece rigidez ao material e une as fibras, protegendo-as. No caso do osso, trata-se de uma formação por mistura de fibras curtas e flexíveis de colágeno fixadas em uma matriz mineral de apatita [33–35].

A tecnologia na fabricação de materiais compósitos desenvolveu-se dos tijolos reforçados com palha para compósitos produzidos, principalmente, a partir de matrizes poliméricas reforçadas com fibras, empregadas em aviões e materiais esportivos [32]. O desenvolvimento de materiais compósitos foi significativamente ampliado com os avanços dos materiais tradicionais e o surgimento de novos materiais, como os materiais polimé-

ricos [4, 36].

Independente do surgimento dos nanocompósitos e as vantagens trazidas por esse tipo de material, não se deve considerar os materiais compósitos como ultrapassados, pois ainda possuem um grande papel na sociedade, com utilização em diversas aplicações tecnológicas [37, 38]. Os nanocompósitos são materiais híbridos nos quais uma das fases apresenta dimensões nanométricas. De certa forma, convém dizer que os nanocompósitos são similares aos compósitos convencionais, uma vez que as cargas ou nanopartículas são adicionadas à uma matriz para obtenção de novas propriedades. A composição de um nanocompósito pode ter natureza inorgância/inorgânica, inorgância/orgânica ou orgância/orgânica e a matriz pode ser metálica, cerâmica ou polimérica [27, 39–41].

2.2 Polímeros Conjugados

Desde sua descoberta os polímeros conjugados têm despertado o interesse dos pesquisadores, pois estes materiais apresentam tanto características típicas de plásticos como propriedades elétricas e ópticas de metais e semicondutores inorgânicos como já mencionado, e por isso, também são conhecidos como metais sintéticos.

A ideia de realizar a inserção de propriedades elétricas aos polímeros ocorreu por volta dos anos 50, através da incorporação de cargas elétricas, por exemplo negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono, produzindo os “polímeros condutores extrínsecos”. Porém, uma outra classe de polímeros condutores vem sendo estudada recentemente, conhecidos como polímeros condutores intrínsecos ou *Intrinsically Conducting Polymers* (ICPs) [5]. Em meados de 1970, uma classe de polímeros foi descoberta com uma capacidade de condução elétrica significativa. Em 1977, Shirakawa e seus colaboradores descobriram que a condutividade elétrica do filme de poliacetileno poderia ser aumentada cerca de 10 ordens de grandeza, por meio de uma oxidação com vapores de cloro, bromo ou iodo [42]. Este processo é chamado de dopagem, ocorrendo uma perturbação na cadeia do polímero durante a polimerização, tanto por meio da remoção (oxidação) como inserção (redução) de elétrons.

2.2.1 Estrutura Eletrônica dos Polímeros Conjugados

Num polímero condutor uma das propriedades cruciais são as ligações duplas conjugadas ao longo da cadeia. Entre os átomos de carbono, na conjugação, as ligações covalentes formam as ligações quimicamente fortes denominadas de ligação σ , que ocorrem devido a interpenetração dos orbitais atômicos no mesmo eixo. Nas partes da cadeia polimérica, onde há insaturação, é existente ligações π deslocalizadas e menos fortemente ligada [43, 44]. A alternância dessas ligações é o que confere aos polímeros suas propriedades eletrônicas. A Figura 2.1, mostra a alternância das ligações simples

e duplas de alguns polímeros conjugados mais estudados com seus respectivos valores de condutividade elétrica.

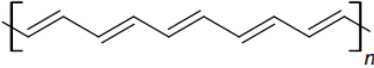
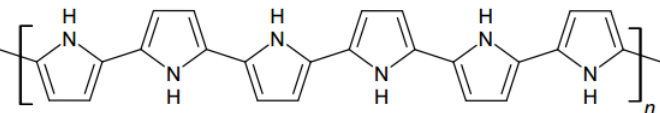
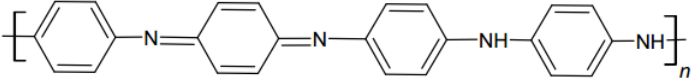
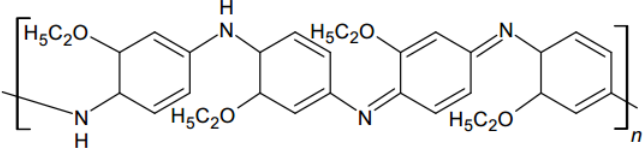
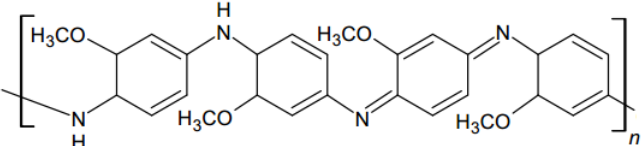
Polímero condutor	Condutividade (S/cm)
 <p>Poliacetileno - PAC</p>	10^3 a 10^6
 <p>Polipirrol - PPy</p>	10^{-9} a 10^2
 <p>Polianilina - PANI</p>	10^{-5} a 10^3
 <p>Poli (<i>o</i>-etoxianilina) - POEA</p>	10^{-7} a 10^{-5}
 <p>Poli (<i>o</i>-metoxianilina) - POMA</p>	10^{-10} a 10^{-2}

Figura 2.1 - Alternância das ligações simples e duplas de alguns polímeros conjugados e suas condutividades elétricas.

Os polímeros conjugados, em sua estrutura eletrônica, podem ser relatados pela sobreposição de orbitais p_z resultante de átomos de carbono hibridizado na forma $sp^2 + p_z$. Os átomos de carbono da cadeia principal estão interligados entre si por ligações σ formadas pelas sobreposições dos orbitais híbridos sp^2 de cada um dos átomos da ligação. Entre os orbitais p_z , as interações são mais fracas que as dos orbitais sp^2 da ligação σ . Por outro lado, as ligações π são formadas em um plano perpendicular em relação à cadeia principal, desta forma gerando orbitais moleculares π -ligantes (ocupados) e π^* -antiligantes (vazios) [45]. O fato de as ligações π serem mais deslocalizadas em relação à ligação σ , faz com que partes dos elétrons π sejam excitados o que ocasiona o surgimento da condutividade elétrica [46]. Outra forma de ver os orbitais pode ser visualizada na Figura 2.2, que mostra a formação das ligações σ e π no átomo de carbono na molécula de etileno.

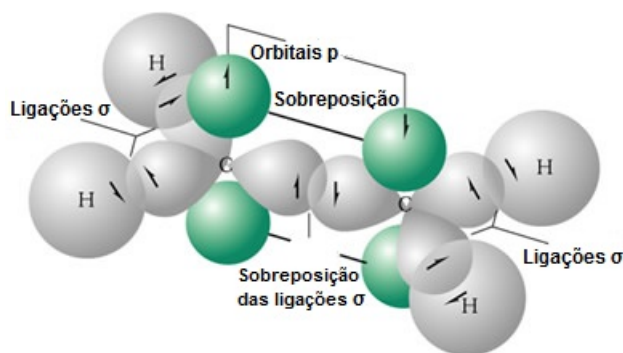


Figura 2.2 - Formação das ligações σ e π no átomo de carbono da molécula de etileno, mostrando a hibridização sp^2 .

Como mencionado, as ligações π caracterizam um estado mais deslocalizado, formando as bandas π . Estas bandas darão as características metálicas ou semicondutoras aos polímeros conjugados, dependendo se há ou não bandas totalmente preenchidas. No poliacetileno, por exemplo, a banda π é desdobrada em duas sub-bandas, uma sub-banda π ocupada e uma sub-banda π^* desocupada, equivalente à banda de valência e condução em semicondutores inorgânicos, respectivamente.

Quando realizados estudos eletrônicos em semicondutores orgânicos, a identificação da estrutura das bandas é analisada através das bandas de energias. Nestes semicondutores, as bandas de energia são referentes aos orbitais ligantes e antiligantes. Para os orbitais ligantes de uma molécula, esta banda de energia é conhecida como Banda de Valência (BV) e para os orbitais antiligantes desta mesma molécula é conhecida como Banda de Condução (BC), semelhantemente aos semicondutores inorgânicos. Entretanto, iremos utilizar termos diferenciados para a analisar as bandas de semicondutores orgânicos, denominando a BV como bandas HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e a BC como bandas LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), que se referem aos orbitais moleculares π e π^* [46,47].

A diferença de energia entre as bandas HOMO e LUMO caracteriza uma energia de *gap* (ou *gap* $\pi - \pi^*$), que varia nos polímeros conjugados encontrados na literatura, de modo geral, de 1,5 a 3,2 eV, fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas relevantes [47]. Tratando da condutividade, quanto maior for o espaçamento entre as bandas, ou seja, o valor da energia de *gap*, o material se comportará como isolante, mas caso o espaçamento for menor, o material irá apresentar caráter condutor [48,49]. Através da Figura 2.3, temos um diagrama mostrando a estrutura das bandas para semicondutores orgânicos e inorgânicos.

O mecanismo de condução de alguns polímeros como Poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), Polianilina (PANI) e seus derivados, e também os heterocíclicos que contêm um elemento diferente do carbono no anel como o PPy e Politiófeno (PT) não podem ser

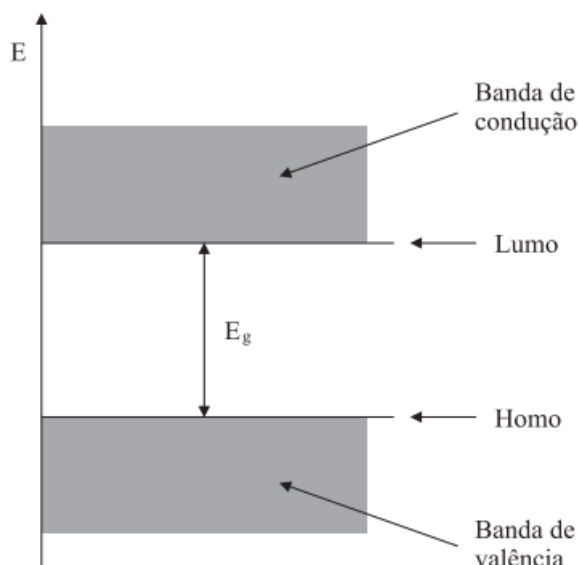


Figura 2.3 - Diagrama das bandas de energia de um semicondutor orgânico, e de forma análoga, para um semicondutor inorgânico, onde encontram-se as bandas de condução, valência e energia de gap. Entre os limites das bandas, as correspondentes bandas HOMO e LUMO.

explicados pelo defeito estrutural denominado sóliton, pois estes não apresentam degenerescência no seu estado fundamental. Desta forma, a condução pode ser explicada através das quase-partículas pólarons, bipólarons e éxcitons [47]. Como exemplo, a Figura 2.4 mostra as formas aromática e quinóide do PPy [50].

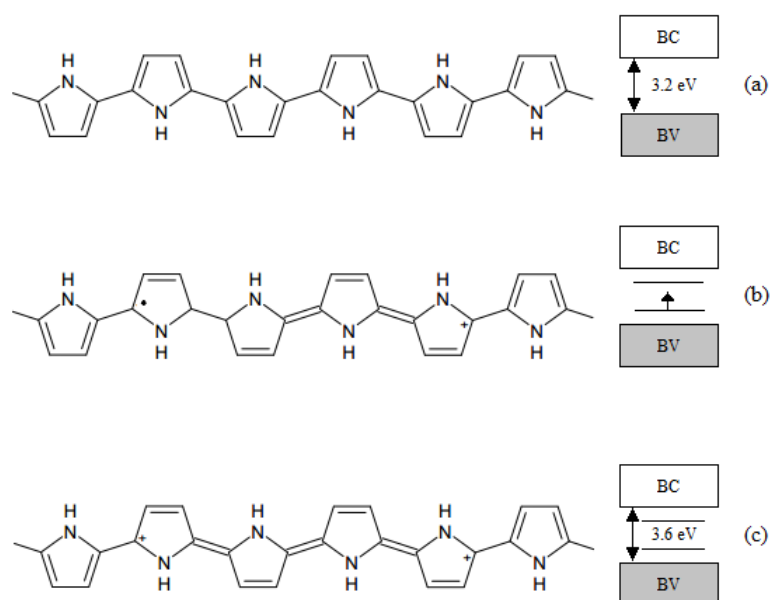


Figura 2.4 - Estruturas para o PPy na forma aromática: a) polímero neutro; forma quinóide: b) pólaron e c) bipólaron.

Com intuito de modificar as propriedades elétricas dos semicondutores inorgâni-

cos, realiza-se os vários métodos de dopagem. Um dos métodos mais comuns é realizado através da dopagem oxidativa, ocorrendo a remoção de elétrons π do sistema conjugado via oxidação química ou eletroquímica. Esse processo é chamado de dopagem-p, resultando numa cadeia polimérica com carga positiva e com contra-íons dispostos de maneira bem próxima, devido as interações coulombianas [44]. Do ponto de vista da energia de *gap* nos polímeros conjugados, quando é retirado um elétron da banda HOMO por meio de uma oxidação na molécula, é gerado um buraco equivalente a uma vacância de spin $\frac{1}{2}$. Esta densidade de carga localizada dá origem a um rearranjo conformacional na molécula, denominado pólaron. Este processo causa a formação de estados eletrônicos localizados no meio do *gap*, como ilustrado na Figura 2.5.

Quando um segundo elétron é retirado por oxidação, podemos ter dois casos (i) remoção de um elétron da cadeia polimérica, resultando na criação de mais um estado pólaron (a), (ii) ou ocorre a remoção do elétron de um estado pólaron já existente (b). No último caso, ocorre a formação de um bipólaron, que é definido como um par de cargas iguais, ou seja, um dicátions com spin 0, associado a uma forte distorção do retículo como esquematizado na Figura 2.5.

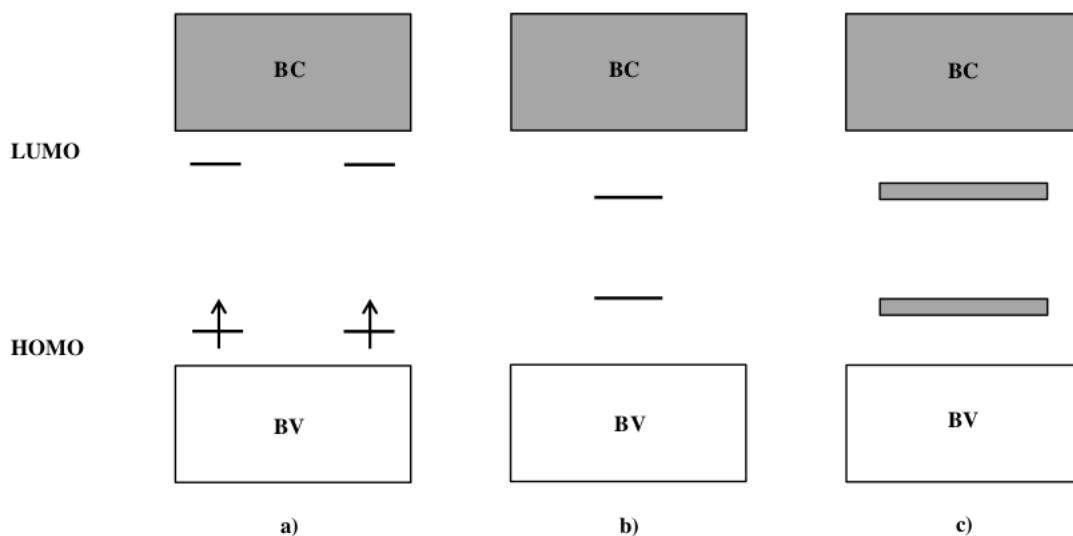


Figura 2.5 - Esquema das bandas de energia para uma cadeia polimérica com: a) dois pólarons, b) um bipólaron e c) bandas bipólaron formadas por altos níveis de dopagem.

A formação de bipólarons é favorecida com mais altos níveis de dopagem, quando os níveis de energia dos estados eletrônicos dos bipólarons começam a se sobrepor, dando origem a duas bandas largas de energia dentro do *gap*, como pode ser visto na Figura 2.5(c).

Um elétron é promovido da banda HOMO para a banda LUMO quando um fóton é absorvido pela cadeia polimérica, deixando um buraco na HOMO. A interação

coulombiana faz com que o elétron e o buraco se liguem formando um éxciton. O éxciton é uma quase-partícula com carga nula podendo ser também proveniente da interação de um pólaron-elétron com um pólaron-buraco, onde ocorrem através das forças de interação coulombiana [47]. Depois de ocorrida a formação do éxciton, ocorre um desequilíbrio em um tipo de relaxação estrutural na geometria da molécula e com isso há uma redistribuição da densidade eletrônica, como é ilustrado na Figura 2.6.

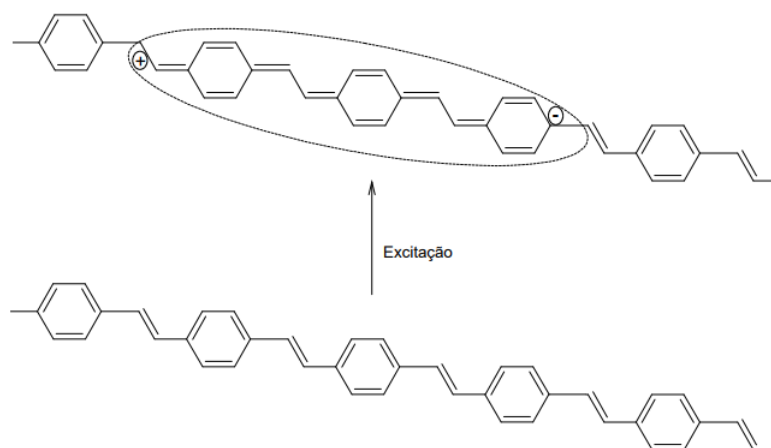


Figura 2.6 - Transição de um sistema ligante π fenileno-vinileno para um antiligante π^* após uma excitação óptica ou elétrica, onde a linha tracejada representa o éxciton.

Através da Figura 2.6 constata-se esse desequilíbrio dada por uma relaxação estrutural geométrica e a redistribuição da densidade eletrônica em uma parte excitada de fenileno-vinileno. Após a excitação o fenileno-vinileno aromático ligante passa a ser antiligante quinoide, com uma ligação dupla a menos no anel aromático.

2.3 Polipirrol (PPy)

O Polipirrol (PPy) é um homopolímero resultante da oxidação química ou eletroquímica do monômero Pirrol (Py) em meio aquoso ou orgânico, por método químico e/ou eletroquímico [51, 52] como mostra a Figura 2.7, sendo sintetizado pela primeira vez em 1916 com a oxidação do Py em água oxigenada (H_2O_2) [53], originando um pó amorfo denominado “pirrol black”.

Este é um dos polímeros conjugados com inúmeras aplicações comerciais, com isso tem atraído a atenção de pesquisadores devido a alta condutividade elétrica, estabilidade química/ambiental e facilidade na síntese, o tornando mais promissor dentre os polímeros condutores [23, 54]. Nas duas últimas décadas, o PPy tem sido frequentemente estudado na tentativa de possibilitar aplicações tecnológicas em biossensores [55, 56], sensores de gás [57, 58], microatuadores [59], biomaterial em tecido neural de engenharia [60], células combustíveis [61], mecanismos de liberação controlada de medicamentos [62, 63].

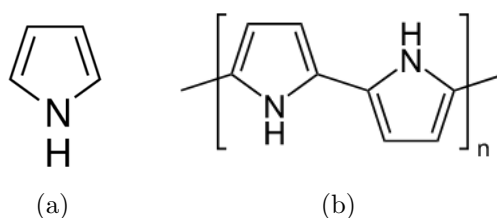


Figura 2.7 - (a) Monômero pirrol e (b) estrutura química do polipirrol com acoplamento $\alpha - \alpha$.

As conjunturas utilizadas no processo de polimerização para obtenção do PPy não somente determinam a composição do material, como também influenciam a estrutura do polímero do nível molecular ao microscópico. Um parâmetro estrutural crucial é o peso molecular, que possui um efeito profundo nas propriedades físicas quando trata-se de polímeros termoplásticos. No entanto, é praticamente impossível realizar tais medidas de peso molecular no PPy devido sua insolubilidade em métodos convencionais, indicando fortemente que o polímero substituído é reticulado.

No caso de polímeros reticulados, o parâmetro de peso molecular torna-se sem sentido e a densidade de reticulação que estará fortemente correlacionada às propriedades físicas. A comprovação de reticulação em PPy é incomum, mas estudos manuseando RMN ^{15}N revelam ambas as ligações $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$, contudo a mais comum obtida é a ligação $\alpha - \alpha$, onde a ligação $\alpha - \beta$ caracteriza *cross-linking* de acordo com a Figura 2.8.

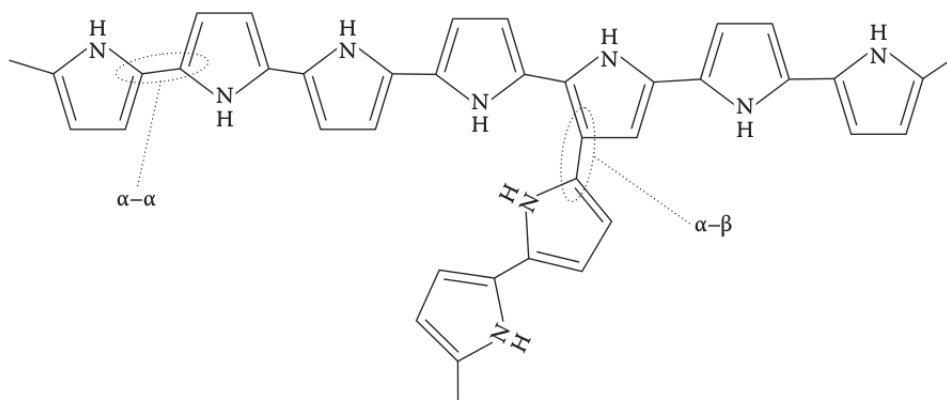


Figura 2.8 - Estrutura da cadeia de PPy evidenciando os acoplamentos $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$.

2.4 Óxido de Grafeno (GO)

O Grafite, raramente conhecido como Grafita, é um mineral alótropo do Carbono, encontrado na natureza na forma de flocos ou em pó em tamanhos diversificados de partículas, possuindo uma estrutura do tipo lamelar onde é formado por finitas camadas de átomos de carbono em um arranjo planar na forma hexagonal, conhecido como grafeno,

com hibridização tipo sp^2 . Estas camadas estão interligadas entre si devido às ligações covalentes entre os átomos ao longo de um plano, e por forças de interação fraca do tipo Forças de Van der Waals de plano para plano [64], ilustrado através da Figura 2.9.

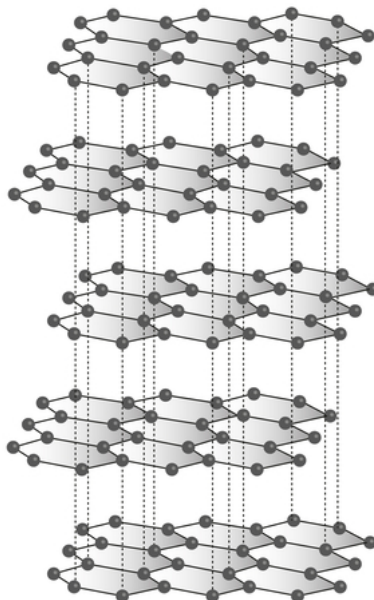


Figura 2.9 - Estrutura da grafite, onde cada camada representa o grafeno.

O grafeno é definido como uma camada plana de átomos de carbono, organizados em uma rede bidimensional ($2D$) do grafite, sendo formado por hidrocarbonetos aromatisados de tamanho quasi-infinito. A partir destas monocamadas, pode-se obter materiais com outras dimensões, empacotar para obter fluorenos ($0D$), enovelar para obter nanotubos ($1D$) e empilhar grafites ($3D$) [65], como mostra a Figura 2.10. Tem destacado-se no ambiente científico devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, sendo aplicado na nanociência e nanotecnologia [66].

Várias rotas de sínteses para a oxidação do grafite são estudadas, as quais podem ser realizadas à base de clorato, sendo este método desenvolvido por Brodie, Staudenmaier e Hofmann ou o método à base de permanganato, estudado por Hummers e Offeman, possuindo algumas modificações [67].

O óxido de grafeno (GO) apresenta uma estrutura parecida à estrutura do grafeno, diferentemente possui uma estrutura do tipo “árvore de natal”funcionalizada com grupos epóxi, hidroxila, carboxílicos e carbonila em sua composição podendo ser visualizada na Figura 2.11. Os grupos funcionais epóxi e hidroxila encontram-se acima e abaixo nas camadas de grafeno, já os grupos carboxílicos estão normalmente nas bordas das camadas [68]. Os grupos existentes na superfície do GO que contem oxigênio, proporcionam um caráter hidrófilo e reatividade química, fazendo com que ele seja facilmente disperso em água na forma de suspensão coloidal estável e compatível com matrizes po-

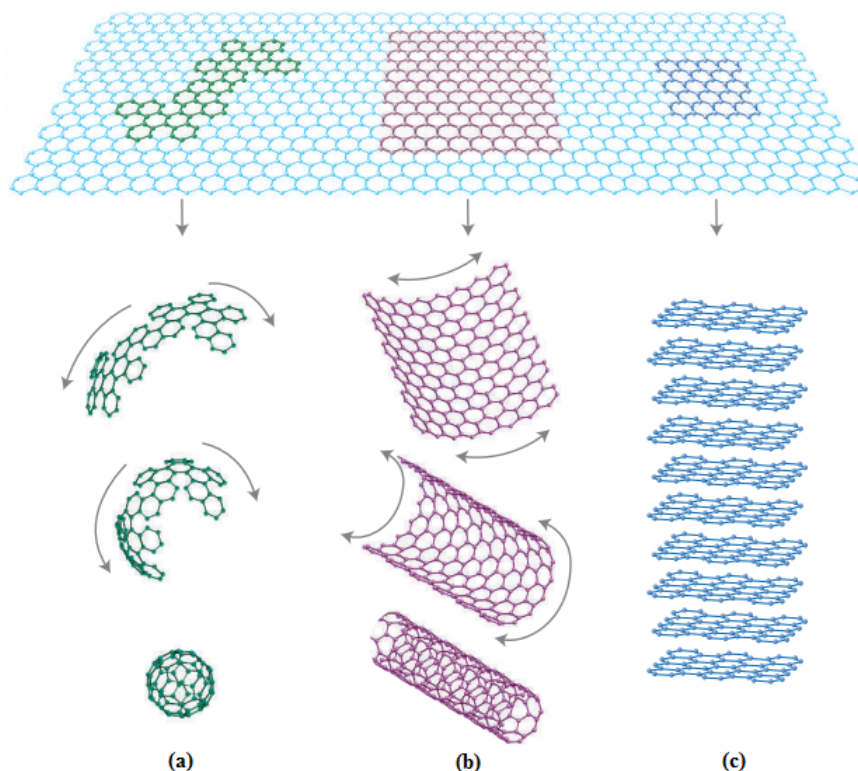


Figura 2.10 - Construção de materiais com outras dimensões como (a) fluorenos, (b) nanotubos e (c) empilhamentos através de monocamas de grafeno.

liméricas [1, 69, 70]. Por outro lado, a esfoliação é desfavorável nos solventes orgânicos devido a difícil penetração entre as camadas de GO [71, 72].

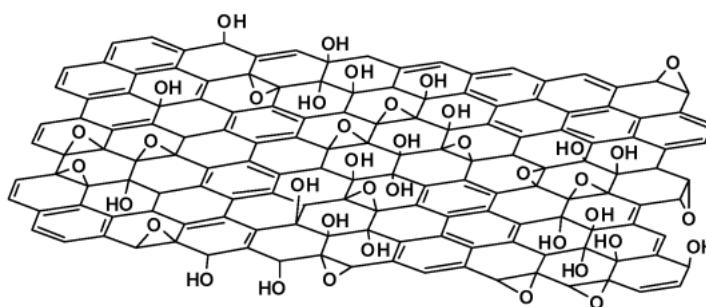


Figura 2.11 - Representação dos prováveis grupos funcionais presentes na estrutura do óxido de grafeno.

Dentre muitas aplicações o GO têm sido preparado, aplicado nos âmbitos da nanociência e nanotecnologia em dispositivos eletrônicos [73–77], materiais nanocompósitos [78, 79], materiais compósitos poliméricos [78], armazenamento de energia [79], aplicações biomédicas [80–82], catálise [83–85] e como surfactante [86] com algumas sobreposições entre esses campos.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Fornecer informações estruturais e morfológicas do PPy, GO e do nanocompósito obtidos por dois processos químicos: convencional e interfacial para efeito de estudo comparativo.

Objetivos Específicos

- Sintetizar o PPy, GO e do nanocompósito formado pelos dois materiais;
- Verificar e confirmar a formação de PPy e GO através das medidas de Espectroscopia UV-Vis e, assim calcular as energias de gap das amostras;
- Analisar os perfis de difração obtidos através das medidas de DRX com intuito de definir a natureza dos materiais, e estimar os percentuais de cristalinidade do polímero e nanocompósitos;
- Interpretar e discutir as imagens de MEV para de identificar as morfologias apresentadas nas amostras;
- Identificar as bandas de absorção e comparar com a literatura as medidas de FT-IR e possível interação entre os dois materiais na forma de nanocompósito;
- Verificar e analisar o comportamento elétrico dos materiais em estudos por meio da Espectroscopia de Impedância.

Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritos os procedimentos metodológicos para obtenção dos materiais, além da caracterização dos mesmos por DRX, Estimativa do Percentual de Cristalinidade, MEV, Espectroscopia UV-Vis, FT-IR e Medidas de Condutividade AC por Espectroscopia de Impedância.

3.1 Síntese do PPy

3.1.1 Síntese Química Convencional e Interfacial do PPy com H₂SO₄

Síntese Química Convencional

A síntese do PPy pelo método químico convencional foi adaptada de Sanches *et al* [23] com algumas modificações utilizando 2M de H₂SO₄. Inicialmente duas soluções de H₂SO₄ foram preparadas, sendo a primeira com 150 mL e a segunda com 100 mL H₂SO₄, onde na primeira solução foi adicionado 10 mL de monômero de Py, enquanto na segunda solução foram adicionados 5,7 g de persulfato de amônio (APS). Tal valor em gramas de APS é estipulado por meio de cálculo estequiométrico.

Depois de adicionados os reagentes, ambas as soluções mantiveram-se sob agitação constante e em temperatura ambiente, e então a segunda solução foi adicionada gota a gota na primeira, formando apenas uma solução e mantendo sob agitação pelo período de 24 h. Terminado o período de agitação, a dispersão foi filtrada a vácuo, lavada com a acetona, mantida em um dessacador até que sua massa permanecesse constante e, então, macerada com auxílio de um pistilo e almofariz.

Esquemáticamente, a síntese convencional utilizando H₂SO₄ foi feita como mostra a Figura 3.1, abaixo:

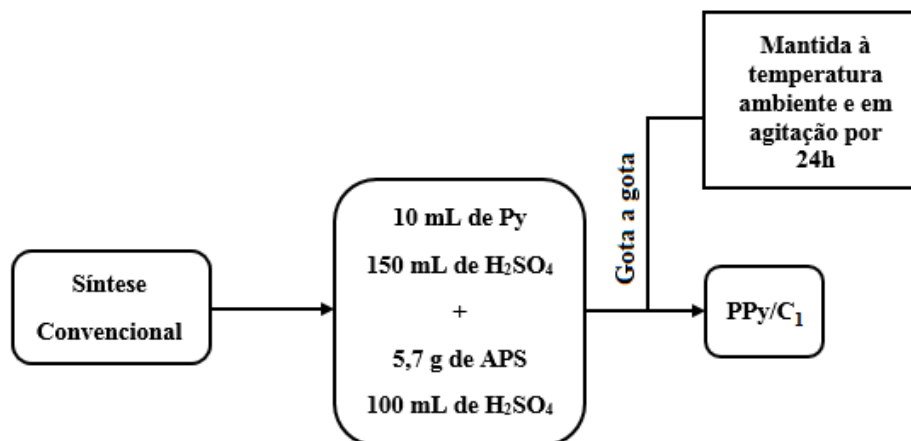


Figura 3.1 - Diagrama esquemático da síntese química convencional para o PPy com H_2SO_4 .

Síntese Química Interfacial

A síntese do PPy pelo método química interfacial foi adaptada de Ferreira e Sanches [87] com algumas modificações. Trata-se de um sistema que necessita de duas soluções imiscíveis, chamadas de fase orgânica e fase aquosa, onde preparam-se 10 mL de monômero de Py em 150 mL de $CHCl_3$, formando a fase orgânica. Em seguida 5,7 g de APS foram dissolvidos em 100 mL de solução aquosa de H_2SO_4 , então formando a fase aquosa.

Em um becker, a fase aquosa foi adicionada gota a gota na fase orgânica e deixada em repouso por 24 h. Logo após este período, o precipitado (PPy) foi lavado com acetona para remoção de possíveis resíduos da síntese. Após a lavagem, o polímero foi deixado em um dessacador até obter uma massa constante, e assim, macerar e obter a amostra na forma de pó. A síntese foi direcionada como mostra o diagrama abaixo:

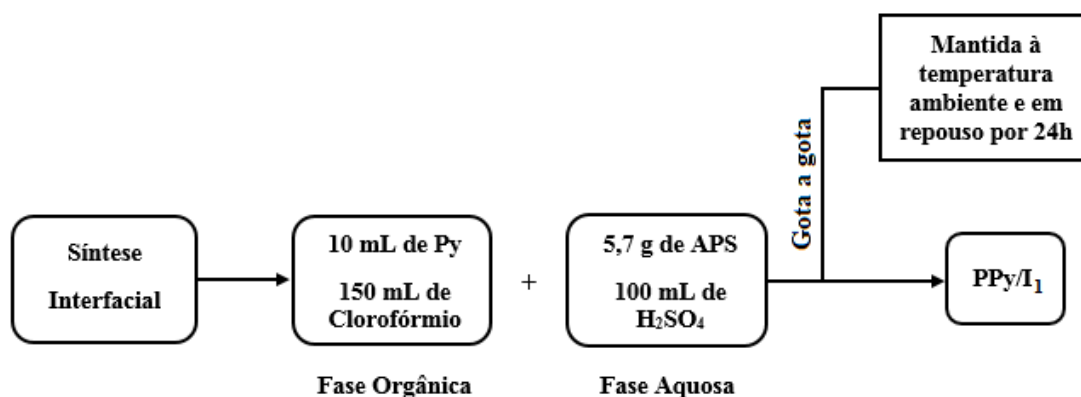


Figura 3.2 - Diagrama esquemático da síntese química interfacial para o PPy com H_2SO_4 .

3.2 Síntese do Óxido de Grafeno

O processo empregado é detalhado no trabalho de Marcano e colaboradores [88], e em descrição sucinta, consiste na preparação de uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ (Merck) na proporção de 9:1, que é adicionado sobre grafite em pó (Sigma-Aldrich) e KMnO_4 (Merck). A mistura foi aquecida sob agitação a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Após esta etapa, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se 3 mL de H_2O_2 (30% V/V). O sólido foi separado por decantação e a suspensão lavada com H_2O destilada e separada por centrifugação, sendo então lavado com 200 mL de solução aquosa de HCl a 30% e finalmente com etanol. O sólido castanho obtido, quando seco em estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$, é duro e de difícil desagregação em almofariz, mas forma facilmente suspensões em meio aquoso ou em solvente orgânico.

De forma esquemática têm-se a síntese do GO abaixo:

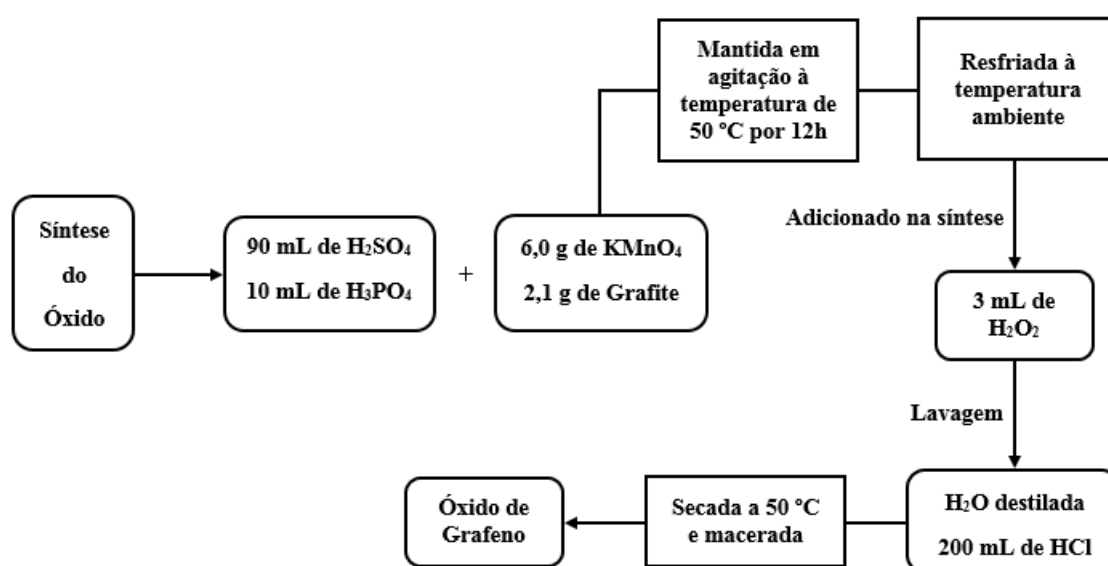


Figura 3.3 - Diagrama esquemático da síntese química para o GO.

3.3 Síntese dos Nanocompósitos

As sínteses realizadas para os nanocompósitos PPy/GO C e PPy/GO I seguiram os mesmos esquemas de sínteses vistos na seção de síntese para o PPy nos métodos convencional e interfacial. A modificação na síntese ocorre somente na adição de GO, com uma proporção de 5% de massa de GO.

3.4 Difração de Raios X (DRX)

A coleta de dados de DRX foi realizada no Laboratório de Materiais (LabMat) do Instituto de Ciências Exatas (ICE), da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), utilizando-se um difratômetro PANalytical, modelo Empyrean, $\text{CuK}\alpha$, operado a 40 kV e 40 mA. O modo de varredura das medidas foi o stepscanning, com incremento angular de $0,02^\circ$ e 5 segundos/passos, no intervalo de 5 a 100° em 2θ .

3.4.1 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

3.4.1.1 Deconvolução de Picos

Dentre muitos métodos utilizados para estimar o percentual de cristalinidade de materiais poliméricos, o mais utilizado é o Método da Deconvolução através de um padrão de difração de raios X. Durante o ajuste dos picos por esse método, é possível observar tais características como forma e número de picos no difratograma, sendo este método realizado por meio de programas computacionais que utilizam funções de perfil como Gaussiana, Lorentziana e Voigt, com o intuito de ajustar as curvas provenientes das contribuições cristalinas de cada pico e da contribuição não cristalina da amostra.

Desta forma, o percentual de cristalinidade do PPy foi estimado a partir dos dados de difração utilizando o pacote Peak Fitting Module [82] incluso no programa Origin 7.5 [83], através do método citado anteriormente.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da morfologia do polímero, óxido e nanocompósitos, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo Sigma, equipado com canhão de elétrons por emissão de campo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). As amostras foram depositadas em fitas de carbono e recobertas por ouro. A obtenção das imagens foi realizada à 27°C .

3.6 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção na região do UV-Visível do PPy, GO e nanocompósitos, foram obtidos utilizando o espectrofotômetro UV-Vis da ThermoFisher Scientific, modelo GENESYS 10S, do Laboratório de Físico-Química do Instituto de Ciências Exatas (ICE), da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Os espectros foram obtidos em uma varredura de 200 a 800 nm.

3.6.1 Cálculo da Energia de Gap pelo Método de Wood-Tauc

A radiação eletromagnética é considerada como um feixe de partículas discretas ou pacotes de ondas de energia, chamados de fótons. A equação de Einstein $E = h\nu$ relaciona a energia que cada fóton transporta, onde $h = 6,626 \times 10^{-34}$ J·s é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton (cm^{-1}). Pode-se escrevê-la também da seguinte forma:

$$E(\text{eV}) = \frac{1239,8}{\lambda(\text{nm})} \quad (3.1)$$

Através do método de Wood e Tauc [89,90] pode-se determinar a energia de *gap* óptico e relacionar com o coeficiente de absorção e a energia do fóton.

Ao investigar as propriedades ópticas e eletrônicas do germânio amorfo, Tauc et al. [91] propuseram e fundamentaram um método para determinar o energia de *gap* usando dados de absorbância óptica plotados apropriadamente em relação à energia. Isso foi mais desenvolvido no trabalho de Davis e Mott sobre semicondutores amorfos [92,93]. Eles mostram que a força de absorção óptica depende da diferença entre a energia do fóton e a energia de *gap* da seguinte maneira:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3.2)$$

onde α é o coeficiente de absorção, E_g é o intervalo da energia de *gap* e A é uma constante de proporcionalidade. O valor do expoente denota a natureza da transição eletrônica, seja permitida ou proibida e direta ou indireta:

- para transições permitidas diretas: $n = 1/2$;
- para transições proibidas diretas: $n = 3/2$;
- para transições permitidas indiretas: $n = 2$;
- para transições proibidas indiretas: $n = 3$.

Normalmente, as transições permitidas dominam os processos básicos de absorção, fornecendo $n = 1/2$ ou $n = 2$, para transições diretas e indiretas, respectivamente.

Através do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ no eixo das ordenadas versus $h\nu$ no eixo das abcissas e realizando a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/n} = 0$, obtemos a energia de *gap*.

3.7 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de FT-IR foram realizadas com um espectrofotômetro da Thermo Nicolet, modelo NEXUS 470/FT-IR, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , que se encontra no Grupo de Polímeros “Prof Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

3.8 Medida de Condutividade Elétrica AC

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Mecânica na Faculdade de Tecnologia, da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). As amostras de PPy, GO e nanocompósitos sob a forma de pó foram transformadas em pastilhas com 2,00 mm de espessura e 12,80 mm de diâmetro, utilizando-se prensa hidráulica a 5,00 kN.

3.8.1 Espectroscopia de Impedância (IS)

A Espectroscopia de Impedância (*Impedance Spectroscopy - IS*) é uma ferramenta de caracterização elétrica muito utilizada para explorar as propriedades de vários tipos de materiais, sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e em dielétricos) [94].

Ao realizar a medida de impedância é aplicada uma tensão alternada do tipo senoidal tendo como resposta uma corrente e o ângulo de fase (θ) entre essas duas. A partir disso, são determinadas as parte real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

O potencial aplicado entre os eletrodos da amostra é do tipo:

$$V = V_m \exp(j\omega t) \quad (3.3)$$

A corrente-resposta obtida é:

$$I = I_m \exp(j\omega t + \theta) \quad (3.4)$$

onde V_m e I_m são as amplitudes da tensão e da corrente, respectivamente, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência, θ é o ângulo de fase entre o sinal aplicado e o sinal resposta e t é o tempo. Quando se tem um comportamento puramente resistivo a diferença de fase é zero [94].

O potencial aplicado pode ser reescrito na notação complexa:

$$V^* = V' + jV'' \quad (3.5)$$

A corrente da mesma forma pode ser reescrita:

$$I^* = I' + jI'' \quad (3.6)$$

Pela lei de Ohm, a impedância complexa é a razão entre a tensão e a corrente complexa:

$$Z^* = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} \quad (3.7)$$

Desta forma, quanto maior for a resistência a passagem da corrente, maior será a impedância. Sendo assim, a condutividade elétrica pode ser escrita em função da impedância sabendo que a condutividade é inverso da resistência, e isto pode ser visto como mostra a equação:

$$\sigma^* = \frac{L}{A} \left(\frac{1}{Z^*} \right) \quad (3.8)$$

na qual L é a espessura e A é a área da pastilha.

Análise e Discussão dos Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta pesquisa.

4.1 Espectroscopia UV-Vis

4.1.1 Espectroscopia UV-Vis do PPy

A conformação da cadeia polimérica e o comprimento dos segmentos conjugados são influenciados de acordo com a natureza do solvente e, isto resulta uma diferença nos comprimentos de onda e/ou intervalos de energia [95]. Na literatura relata-se que a absorção máxima do monômero de pirrol (Py) pode ser observada em torno de 211 nm [96]. Nos espectros de absorção obtidos na Figura 4.1, foi possível verificar e confirmar a formação de polipirrol nas amostras de PPy-C e PPy-I. As bandas de absorção em 193 e 198 nm são atribuídas as transições do tipo $n-\sigma^*$ das ligações de C-N do monômero pirrol (Py). As bandas observadas em 252 nm para ambas as amostras são atribuídas às transições do tipo $\pi-\pi^*$ das ligações C=C presentes no anel aromático, isto é, a transição da banda de valência para a banda de condução que é indicativa da estrutura do PPy [97,98].

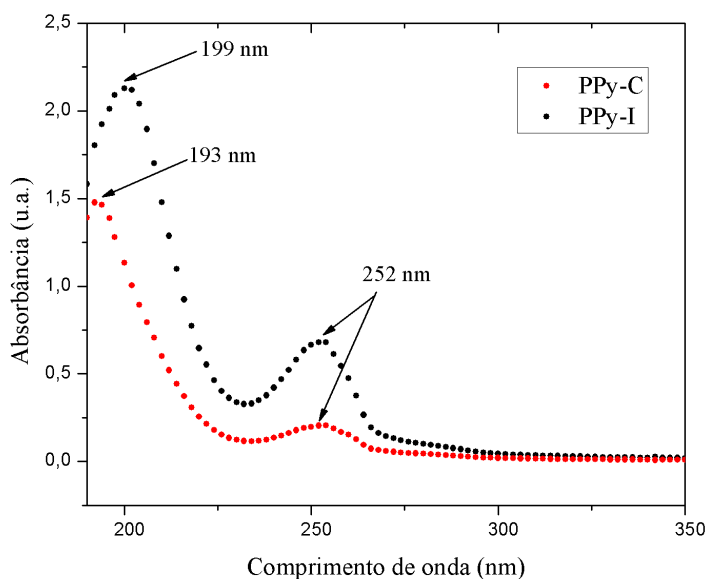


Figura 4.1 - Espectro UV-Vis do PPy-C e PPy-I.

Na Figura 4.1 notam-se qualitativamente espectros de absorção semelhantes. No entanto, observa-se um início de absorção ligeiramente desviado para a direita (região do vermelho) referente ao espectro do PPy-I, podendo ser atribuído à presença de pequenos particulados de filmes que foram formados durante o processo de síntese da amostra, onde tais filmes foram vistos e analisados separadamente. Tal discussão é relatada na literatura por Jaballah *et. al* (2014), onde menciona que isto ocorre geralmente em polímeros conjugados atribuindo isto à interação π - π dos segmentos conjugados e formação de agregados no estado sólido [99].

4.1.1.1 Energia de gap dos PPy's pelo método de Wood-Tauc

Através dos espectros UV-Vis para os polipirróis mostrado na Figura 4.1, realizou-se o cálculo da energia de *gap* através do método de Wood-Tauc [90]. Nas linhas vermelha e verde da Figura 4.2 temos as extrapolações da relação de Wood-Tauc para o valor de energia de gap direto, onde foi encontrado o valor de 3.9 e 4.3 eV para o PPy-C e PPy-I, respectivamente. Tais diferenças nas energias de *gap* das amostras podem estar relacionadas aos tamanhos diferentes de cadeia, comprimento de conjugação e, além disso, eficiência de dopagem e cristalinidade. Além disso, a congregação dos segmentos conjugados podem levar a uma interação dos elétrons π ligante em diferentes regiões da cadeia polimérica, causando uma modificação nos níveis de energia [100,101]. Desta forma, quanto maior for o comprimento de conjugação, mais níveis de energia estarão presentes dentro das bandas HOMO e LUMO, conseqüentemente um menor valor de energia de *gap*. De maneira análoga, quanto menor o comprimento de conjugação, maior será o valor da energia de *gap* [102]. Assim pode-se salientar que a conformação das cadeias poliméricas para o PPy sintetizado pelo método interfacial não foi tão pronunciada como no método convencional.

4.1.2 Espectroscopia UV-Vis do GO

A verificação da presença do GO foi inicialmente realizada por espectroscopia UV-Vis, sendo esta uma das principais técnicas para caracterizar grafeno oxidado. A linha azul da Figura 4.3 apresenta o espectro do GO com um pico de absorção em 236 nm, onde tal absorção corresponde às transições das ligações dos anéis aromáticos C=C. Ocorre também a presença de um ombro em 300 nm que ser atribuído a transições do tipo π - π^* , atribuídas a ligações do tipo C=O. Em 265 nm temos um pico alargado associado a absorção rGO.

4.1.2.1 Energia de gap do GO pelo método de Wood-Tauc

Através do espectro UV-Vis do GO mostrado na Figura 4.3, foi possível realizar o cálculo da energia de *gap* através do método de Wood-Tauc [90]. Na linha vermelha da Figura 4.3 temos a extrapolação da relação de Wood-Tauc para o valor de banda de gap direto onde foi encontrado o valor de 2.9 eV.

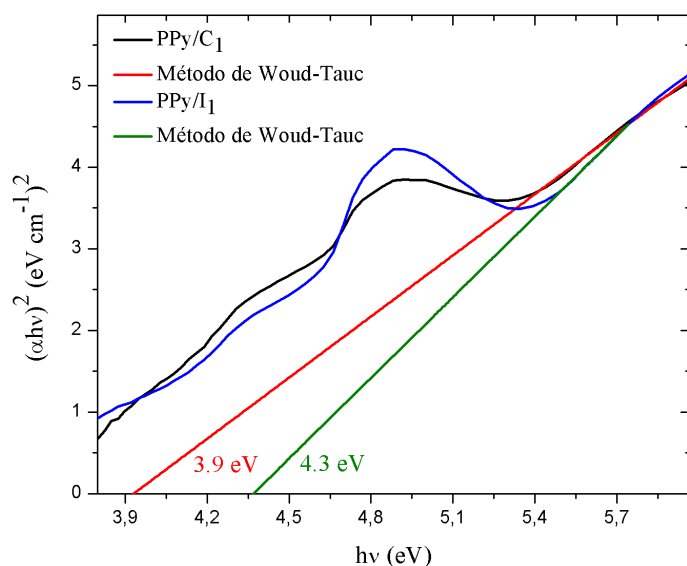


Figura 4.2 - Cálculo da energia de gap do PPy-C e PPy-I.

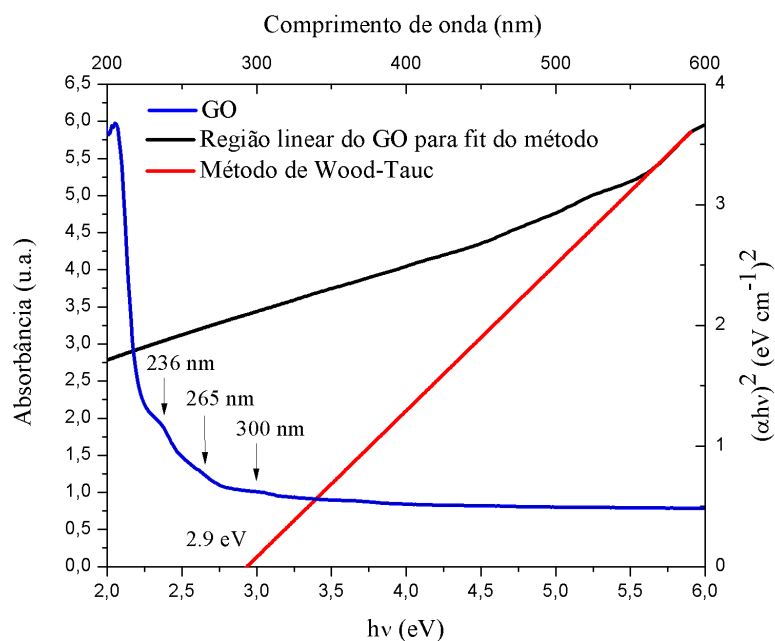


Figura 4.3 - Espectro UV-Vis e cálculo da energia de *gap* do GO.

4.1.3 Espectroscopia UV-Vis do PPy/GO

Os espectros UV-Vis do PPy/GO foram coletados para verificar e confirmar a interação entre as folhas de GO e as micropartículas de PPy. De acordo com a curva de dispersão do GO, discutida anteriormente, exibiu uma absorção em 236 e 300 nm, sendo

atribuídas à transições $\pi-\pi^*$ das ligações C=C aromáticos e transições $n-\pi^*$ de ligações C=O, respectivamente. Através da Figura 4.4, observa-se que o pico de absorção a 236 nm para o GO teve deslocamento para 275 e 276 nm com a adição de PPy nas amostras PPy/GO convencional e interfacial. Assim, pode ser dito que a energia de transição $\pi-\pi^*$ das ligações C=C aromáticas no GO mudaram significativamente devido a adição de PPy, tendo como causa o possível empilhamento $\pi-\pi$ entre PPy e GO. Nos espectros também observa-se uma absorção referente ao polipirrol em 253 nm, sendo atribuídas às transições do tipo $\pi-\pi^*$ das ligações C=C presentes no anel aromático, isto é, a transição da banda de valência para a banda de condução que é indicativa da estrutura do PPy [97,98]. Além disso, ambos os espectros exibem bandas largas de absorção em torno de 360 nm, porém os espectros não exibem bandas na região do visível (400-800 nm). Uma possibilidade destas bandas não terem aparecido podem estar relacionadas com a dispersão das partículas no solvente, pois o perfil das curvas assemelha-se ao espectro UV-Vis apresentado por Yuan *et al.* (2019) para o pó PPy-Bulk, onde a ausência das bandas na região do visível é devida a formação de aglomerados na dispersão [103]. Vale ressaltar também que tais bandas estão relacionadas a absorção de bipólaron e a intensidade com a condutividade elétrica do polímero [104].

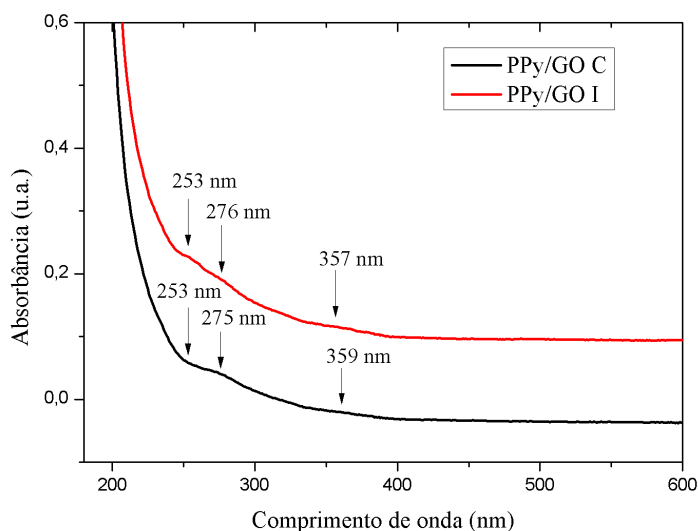


Figura 4.4 - Espectros UV-Vis do PPy/GO convencional e interfacial.

4.1.3.1 Energia de gap do PPy/GO pelo método de Wood-Tauc

Na Figura 4.5 (a) e (b) temos a relação linear da plotagem $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $(h\nu)$ considerando o valor de n igual a $1/2$ para a banda de gap direto. A energia correspondente a banda de absorção máxima dos espectros para o PPy/GO convencional e interfacial são 3.2 e 2.0 eV, respectivamente. Os valores de *gap* óptico obtidos pelo método de Wood-Tauc para o PPy/GO são de 2.6 eV para o convencional e 1.2 eV para a interfacial. Tais variação nos valores de *gap* podem ser explicadas por algumas razões, que incluem

disposição geométrica, configuração eletrônica dos elementos constituintes, desequilíbrio de cargas, vacâncias de oxigênios e defeitos na superfície do polímero.

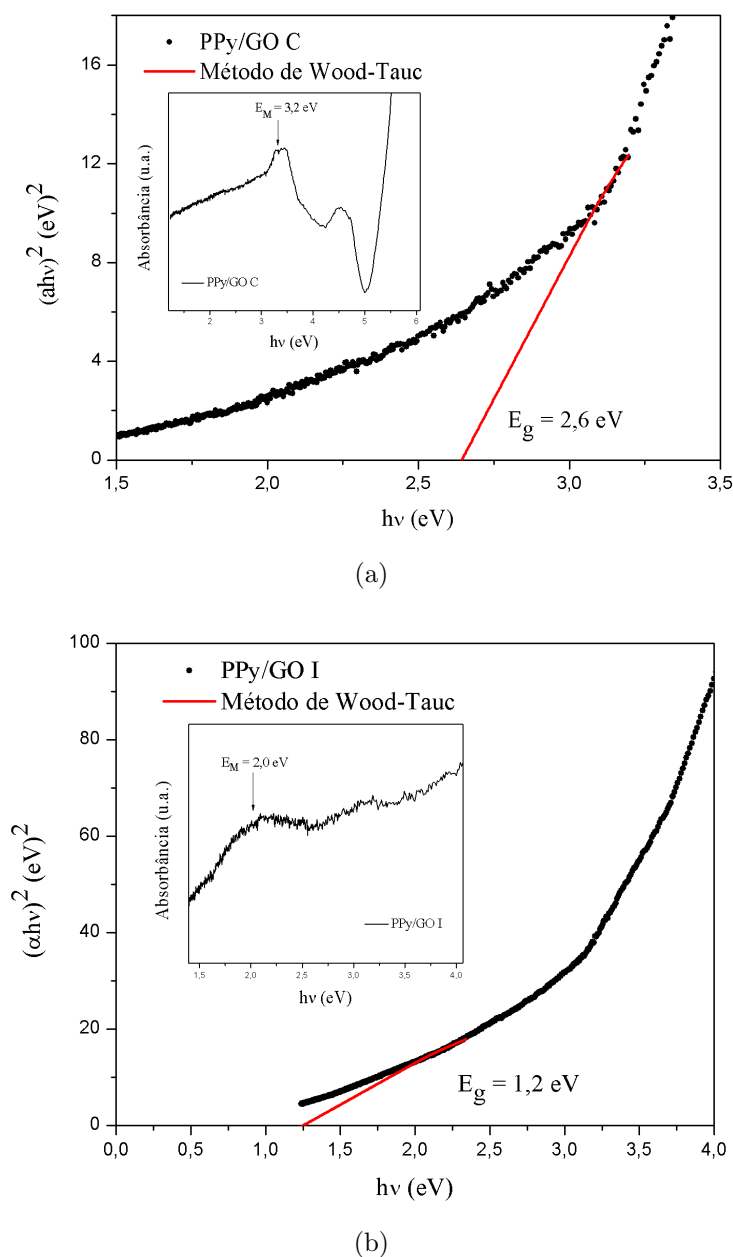


Figura 4.5 - Cálculo da energia de gap óptico para PPy/GO (a) convencional e (b) interfacial.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

4.2.1 DRX do PPy

A técnica de DRX é uma das ferramentas de análise mais utilizada para estudo de materiais cristalinos. Contudo, tem sido utilizada também para fornecer informações estruturais de materiais não cristalinos e semicristalinos, sendo que este último possui as

regiões cristalinas e não cristalinas no mesmo material. Para discussão dessas estruturas dos polímeros foram propostas várias teorias, porém a mais simples é conhecida como Modelo de Micela Franjada, que surgiu na década de 1930 sendo proposta por Hermann, Gerngross e Abitz [105] e perdurou por muitos anos, a qual caracteriza a disposição da cadeia de um material polimérico semicristalino, com regiões onde as cadeias estão alinhadas (regiões cristalinas) e não alinhadas (regiões não cristalinas), conforme a Figura 4.6.

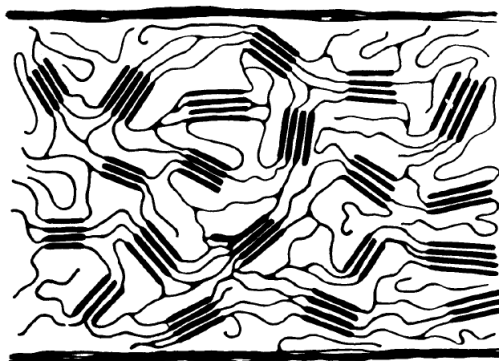


Figura 4.6 - Modelo esquemático de Micela Franjada exemplificando a cristalização em sistemas poliméricos.

Estudos através da técnica de DRX mostram que o perfil do PPy é de natureza semicristalina e, isto é observado através dos padrões de difração para os polipirróis sintetizados apresentados na Figura 4.7, evidenciando a posição em 2θ de todas as possíveis reflexões de Bragg. Na Figura 4.7 pode-se observar um pico alargado característico de PPy [106, 107], que pode ser relacionado ao espalhamento das cadeias do PPy no espaçamento interplanar [108], centrado em $2\theta = 20^\circ$. Tal padrão de difração foi relatado por Cheah, Forsyth e Truong [109] e, mais recentemente por Ramesan [110].

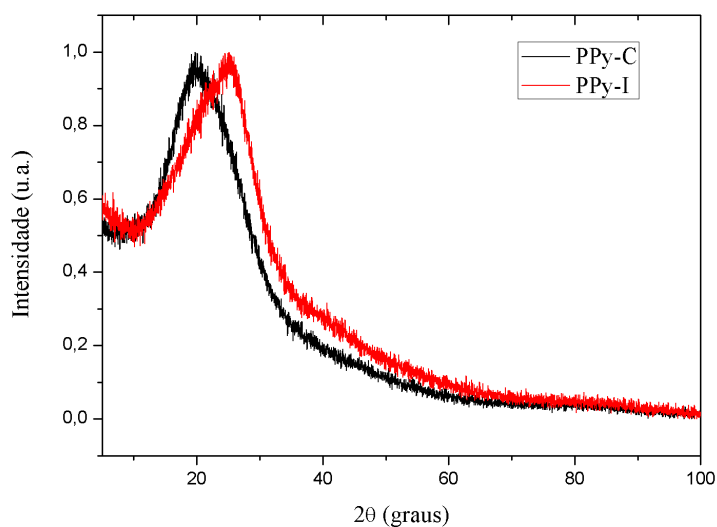
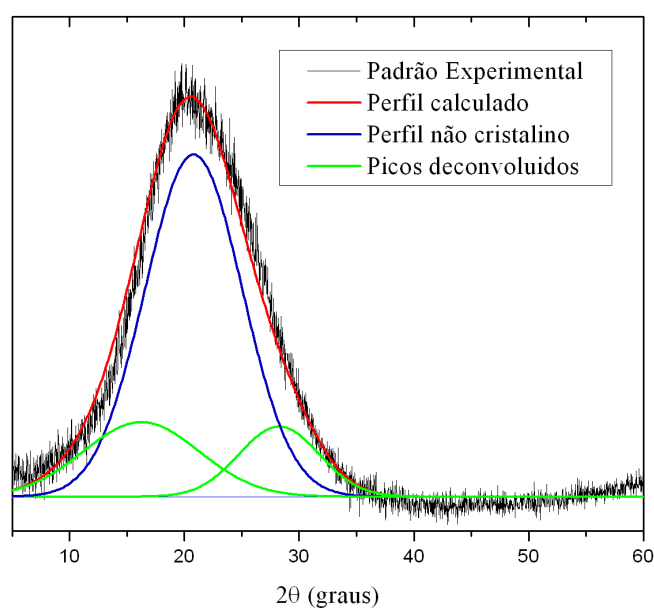


Figura 4.7 - Perfis de difração do PPy-C e PPy-I.

Através da Figura 4.7 é possível observar o padrão de difração do PPy-I, apresentando basicamente as mesmas características que o PPy-C porém com pico alargado de 10 a 31° em 2θ referente ao espalhamento assimétrico entre as cadeias moleculares, como citado acima, estando centrado em $2\theta = 25^\circ$. Este deslocamento de pico do PPy-I em relação ao PPy-C pode estar relacionado à polimerização orientada, pelo fato de a síntese interfacial não utilizar agitação, ocasionando assim o crescimento da cadeia polimérica em um plano preferencial, corroborando com os dados obtidos nas energias de *gap* nos permitindo dizer que o processo de polimerização do polipirrol na síntese interfacial não foi tão efetiva. Além disso, esse deslocamento de pico para menores valores em 2θ propõe que esse materiais possuem celas unitárias com diferentes parâmetros.

4.2.2 Deconvolução de Picos do PPy

Através de medidas de DRX na literatura, o PPy-C e PPy-I se enquadram como um materiais semicristalinos devido às suas características cristalinas observadas nos difratogramas, porém com uma baixa cristalinidade e com isso pode-se realizar a estimativa utilizando o método de deconvolução de picos. Através da Figura 4.8(a) temos a deconvolução de picos do PPy-C e, para esta estimativa do percentual de cristalinidade foram utilizados 2 perfis de funções Gaussianas para descrever a fração cristalina e 1 perfil para representar a contribuição não cristalina do material. O PPy-C apresentou percentual de cristalinidade estimado em 30 (± 3) % e , conseqüentemente, 70 (± 3) % não cristalino, onde pode-se observar que o perfil de função gaussiana atribuída à contribuição não cristalina no PPy-C contempla basicamente toda a área abaixo do padrão experimental, caracterizando assim um material semicristalino de mais baixa cristalinidade.



(a)

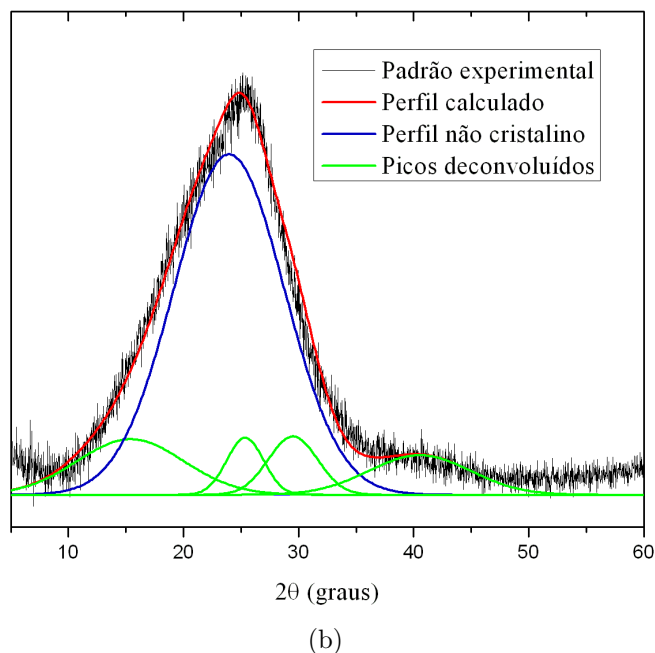


Figura 4.8 - Deconvolução de picos do (a) PPy-C e (b) PPy-I.

Observando a Figura 4.8(b), temos a deconvolução de picos do PPy-I e nesta estimativa do percentual de cristalinidade foi feito utilizando-se 4 perfis da função gaussiana para a contribuição cristalina e 1 perfil para a contribuição não cristalina. Para esta amostra, um bom ajuste foi obtido apenas quando o ombro localizado em aproximadamente 40° em 2θ foi deconvoluído com uma gaussiana. Isso pode estar relacionado à presença de regiões cristalinas mesmo que em baixos percentuais, mas inexistentes na amostra PPy-C. O PPy-I apresentou um percentual de cristalinidade estimado em $29 (\pm 3)\%$ para a fração cristalina e, conseqüentemente, $71 (\pm 3)\%$ para a fração não cristalina, caracterizando também um material semicristalino de mais baixa cristalinidade.

Os materiais poliméricos semicristalinos de baixa cristalinidade são caracterizados por uma estrutura atômica de curto alcance, com distâncias e números de coordenação bem definidos entre os primeiros vizinhos. Como já mencionado, os picos alargados são característicos de uma distribuição atômica das distâncias estruturais com alto grau de desordem, podendo esta distância interatômica r ser estimada através da fórmula de Ehrenfest [92]:

$$2r \sin \theta = 1,23\lambda \quad (4.1)$$

onde λ é comprimento de onda dos raios X e θ é o meio ângulo de difração do pico. Assim, as distribuições interatômicas livres observadas para o PPy-C relacionadas aos picos de difração localizados em $2\theta = 16,3$ e $28,4^\circ$ foram, respectivamente, $6,68$ e $3,86 \text{ \AA}$. De forma análoga para o PPy-I, os picos de difração localizados em $2\theta = 15,0, 25,3, 29,5$ e $40,8^\circ$

apresentaram distribuições interatômicas livres em 7.26, 4.32, 3.72 e 2.71 Å.

4.2.3 DRX do GO

Através da Figura 4.9 temos o difratograma do GO apresentando apenas um pico localizado aproximadamente em $2\theta = 10^\circ$, que corresponde ao conjunto de planos (002) do GO de acordo com a literatura. Podemos observar também a presença de um pico em $2\theta = 26.46^\circ$ indicando a presença de uma pequena quantidade de grafite não oxidado, podendo estar relacionado ao tamanho do grafite utilizado, pois quanto maior o cristal, menor é o rendimento na separação das folhas.

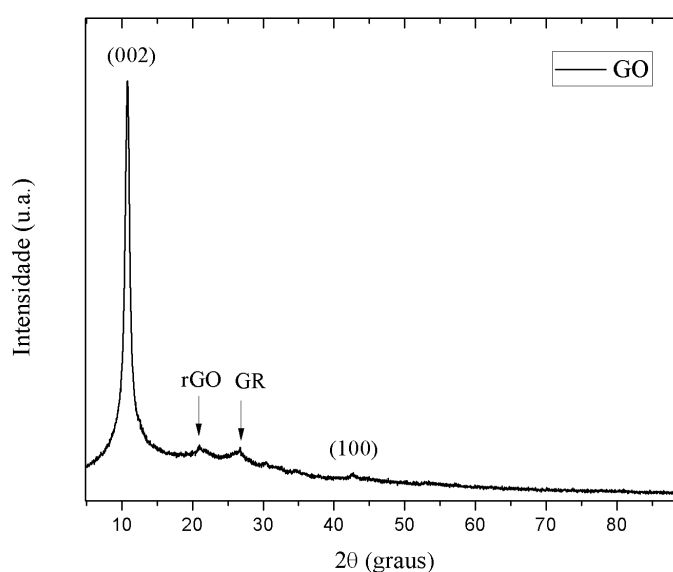


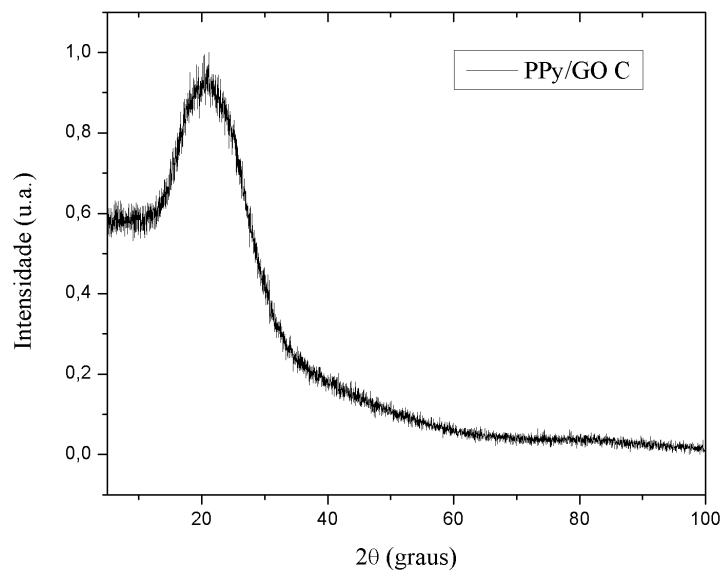
Figura 4.9 - Perfil de difração do GO.

4.2.4 DRX do PPy/GO

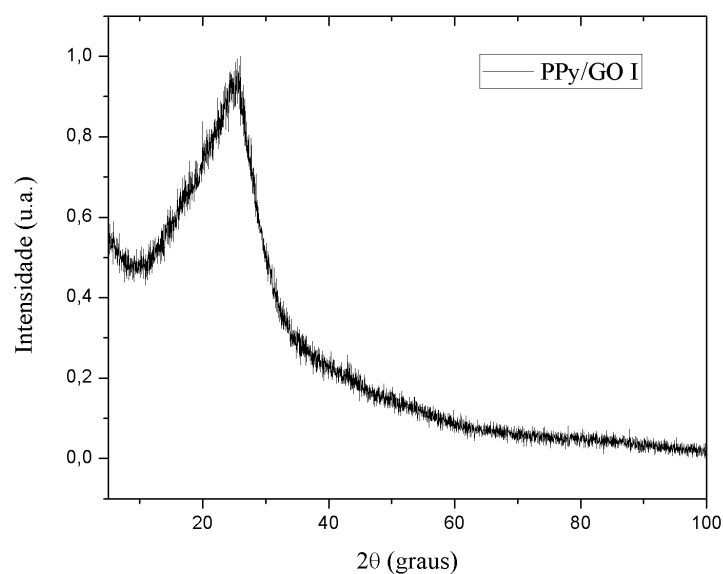
Na Figura 4.10(a-b) temos os difratogramas dos nanocompósitos PPy/GO obtidos pelo método de síntese convencional e interfacial, PPy/GO C e PPy/GO I, respectivamente. Como pode-se observar os nanocompósitos apresentaram picos amplos de $12.4 - 27.0^\circ$ e $11.2 - 30.6^\circ$ em 2θ para PPy/GO C e I, respectivamente, que são similares àquele obtido a partir do PPy puro, como visto nos difratogramas do PPy-C e PPy-I, evidenciando que basicamente nenhuma ordem cristalina adicional foi introduzida na estrutura dos nanocompósitos, evidenciando ainda materiais semicristalinos de baixa cristalinidade. Além disso, o pico referente ao GO não aparece no padrão de DRX dos nanocompósitos, propondo que as folhas do GO estão em contato com as moléculas do PPy através do empilhamento e interação eletrostática [111, 112].

A Figura 4.10(b) apresenta um perfil de difração similar ao PPy-I, com um pico mais definido sendo possível propor a este fato que, devido à regularidade das folhas do

GO, as cadeias do PPy se dispuseram de uma forma mais organizada e orientada, tendo em vista a colaboração do método de síntese interfacial utilizado, o qual torna a polimerização obrigatoriamente mais orientada.



(a)



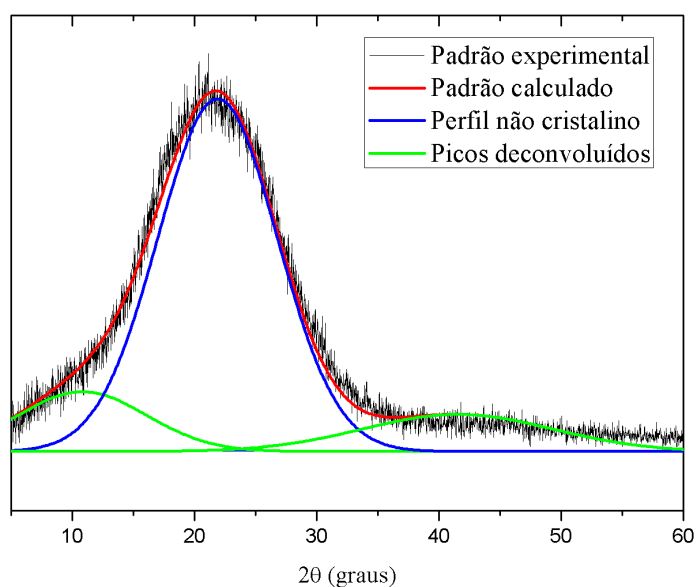
(b)

Figura 4.10 - Perfis de difração dos nanocompósitos (a) PPy/GO C e (b) PPy/GO I.

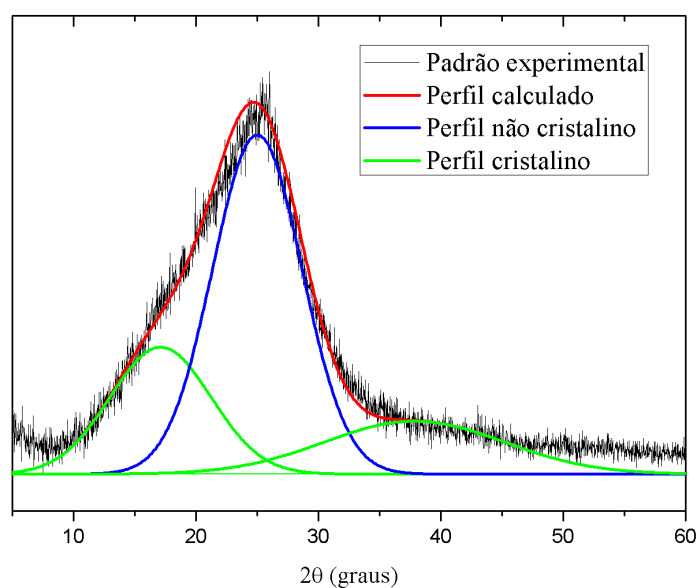
4.2.5 Deconvolução de Picos do PPy/GO

Por meio da deconvolução de picos também foi possível realizar a estimativa do percentual de cristalinidade para os nanocompósitos. Assim como visto nos perfis de difração dos polipirróis, os nanocompósitos formados apresentaram características de materiais semicristalinos de baixa cristalinidade. A Figura 4.11(a-b) apresentam as decon-

voluções de picos do PPy/GO C e PPy/GO I, respectivamente, onde se utilizou 2 (dois) perfis da função gaussiana para a contribuição cristalina e 1 (um) para a contribuição não cristalina. O material PPy/GO C exibiu um percentual de cristilidade de 24 (± 3) % para a contribuição cristalina e um contribuição de 76 (± 3) % para a fração não cristalina na amostra. A amostra de PPy/GO I teve uma estimativa de 42 (± 3) % para a fração cristalina e 58 (± 3) % para a fração não cristalina. Tais valores estimados demonstram que foram obtidos materiais com baixa cristalinidade e sem modificações de cristalinidade quando adicionado o GO na presença de PPy.



(a)



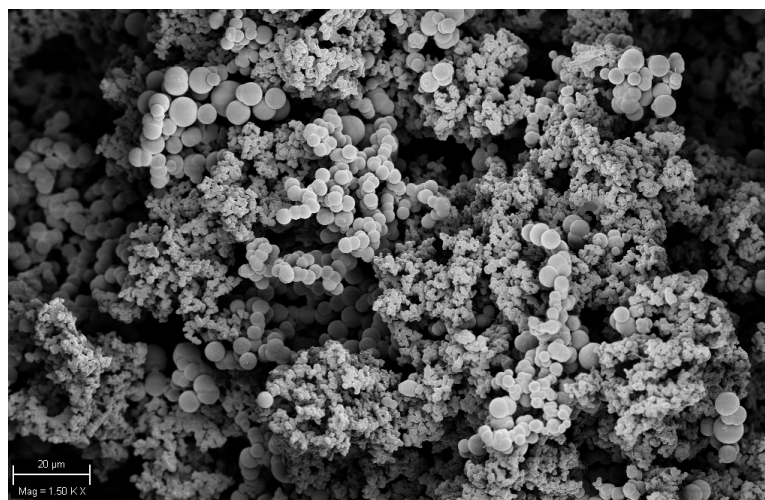
(b)

Figura 4.11 - Deconvolução de picos do (a) PPy/GO C e (b) PPy/GO I.

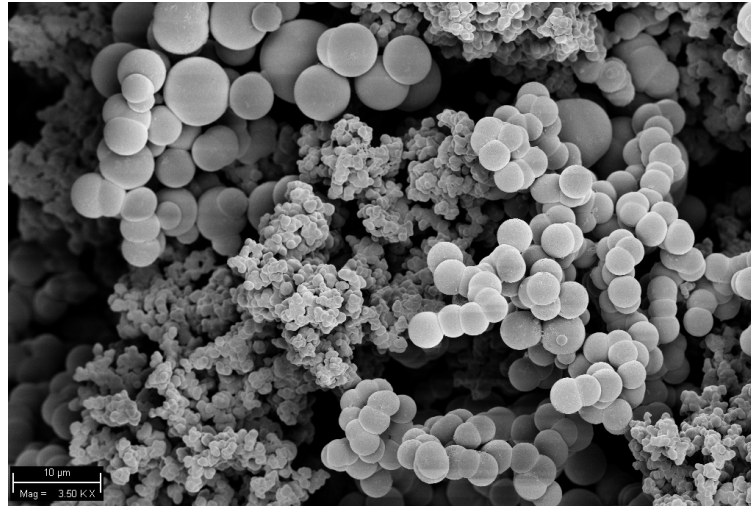
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

4.3.1 MEV do PPy

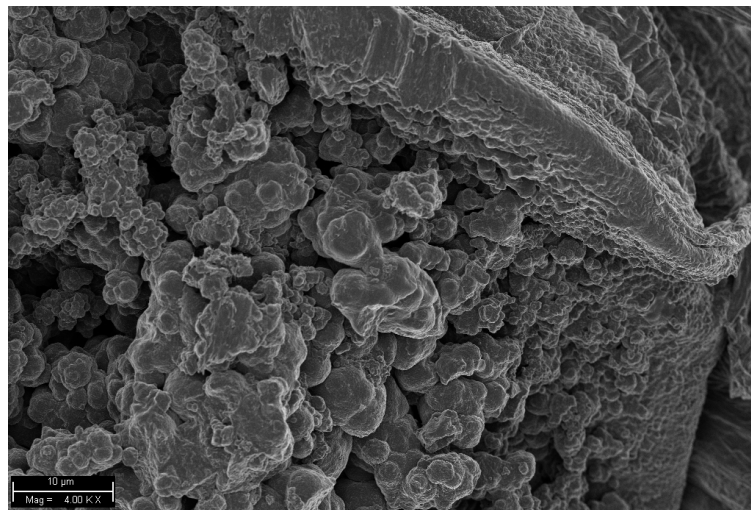
A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é considerada uma técnica vantajosa para caracterizar materiais sólidos, pois fornece de forma rápida informações sobre as morfologias e microestrutura das amostras analisadas [113]. A literatura relata que as micrografias obtidas para o PPy pelo método químico convencional e eletroquímico possuem semelhanças [107]. A técnica foi utilizada para analisar a morfologia dos polipirróis, óxido e nanocompósitos. As imagens de microscopia para o PPy-C e PPy-I estão apresentadas na Figura 4.12(a-d). A micrografia obtida para o PPy-C(a) apresenta uma morfologia do tipo *cauliflower*, constituída por partículas micro e nanoesferas completas e incompletas de tamanhos diversificados que se unem formando as couves-flores [23, 107, 114], que podem ser melhor vistas na Figura 4.12(b). Pode-se observar e fazer uma comparação entre a cristalinidade e morfologia do polímero, pois estas micro e nanoesferas não se apresentam de forma completa e isolada num geral e, desta forma, podem ser uma evidência de má cristalização do polímero e, conseqüentemente, baixa cristalinidade no material como discutido na deconvolução de picos. Através da Figura 4.12(c) temos a micrografia do PPy-I, apresentando ainda uma morfologia do tipo *cauliflower*, mas com a presença de aglomerados não evidenciando as micro e nanoesferas apresentadas na Figura 4.12(c). Porém quando ampliada na Figura 4.12(d), confirma-se um morfologia rugosa e que não ocorreu a formação das micro/nanoesferas, sendo possível ainda relatar que pelo fato de a síntese interfacial não ser realizada sob agitação, as cadeias poliméricas do polipirrol não tenham tido uma boa conformação e, conseqüentemente, uma polimerização não tão efe-



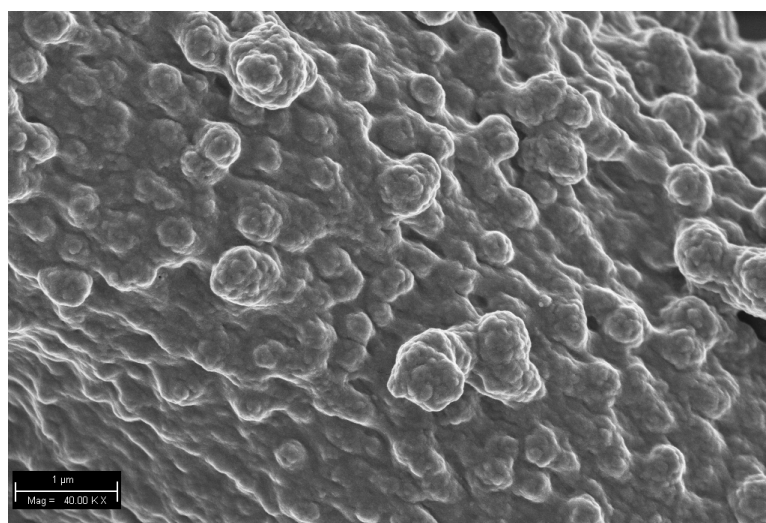
(a) 20 μm , Mag = 1.50 kx



(b) 10 μm, Mag = 3.50 kx



(c) 10 μm, Mag = 4.00 kx

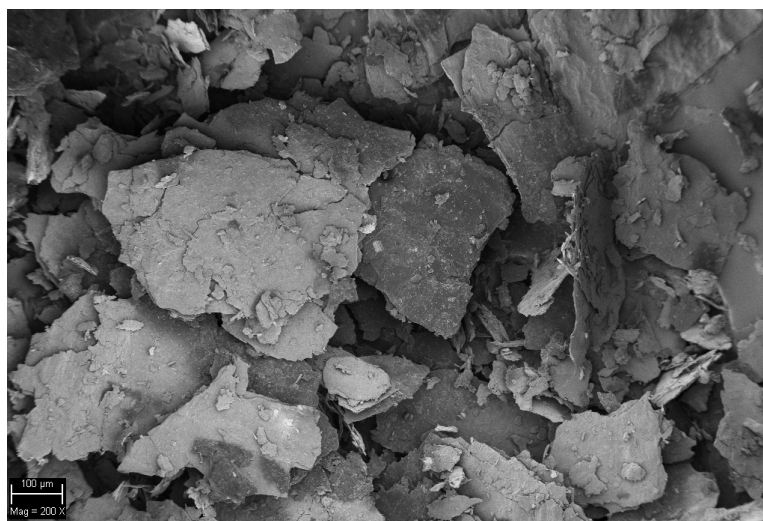


(d) 1 μm, Mag = 40.00 kx

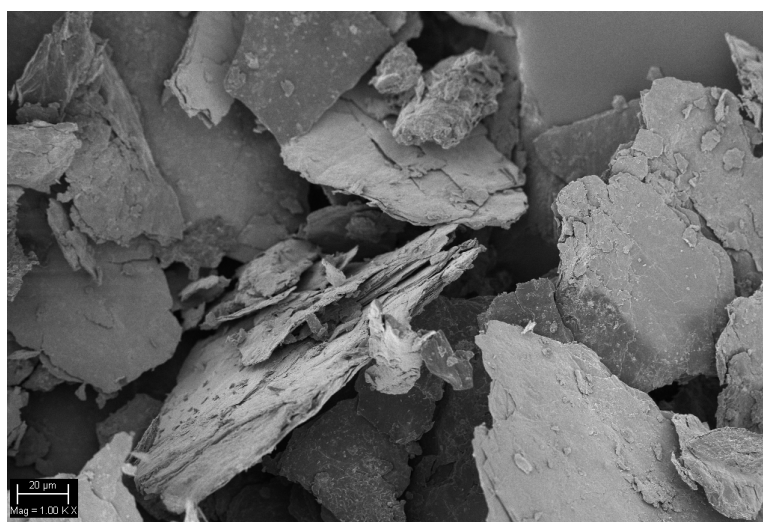
Figura 4.12 - Micrografias do (a-b) PPy-C e (c-d) PPy-I.

4.3.2 MEV do GO

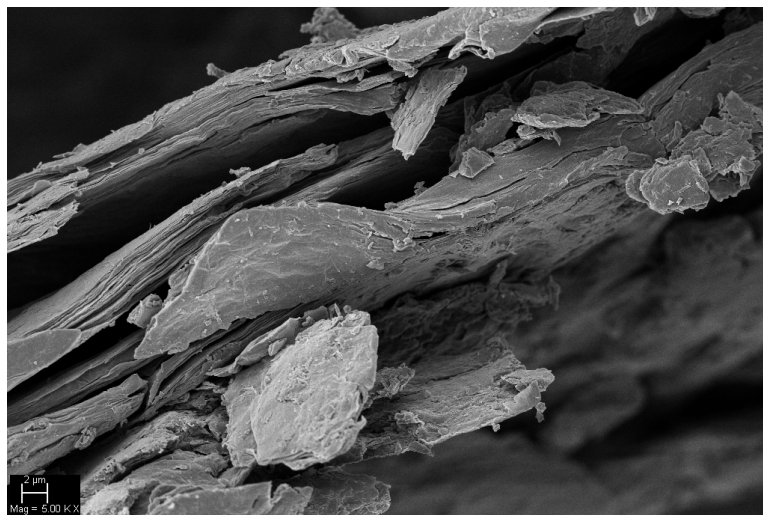
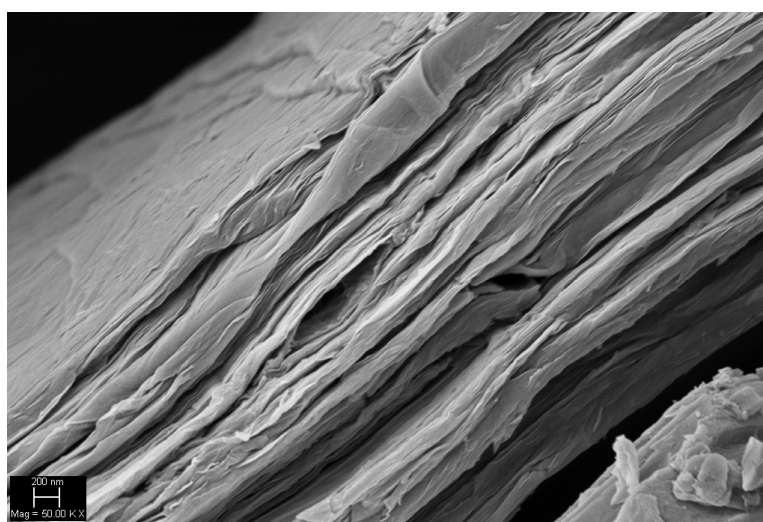
As micrografias obtidas para o GO estão dispostas na Figura 4.13(a-d) com aumentos de 200 x, 1.00 kx, 5.00 kx e 50 kx, respectivamente. Dentre as micrografias do GO, a da Figura 4.13(a) apresenta uma morfologia como flocos de aveia em tamanhos diversificados, e isso ainda pode ser visto na 4.13(b). Porém, é possível observar em um desses flocos um possível empilhamento. Isto torna-se evidente na micrografia da Figura 4.13(c), onde têm-se a formação de camadas de óxido de grafeno. Através da micrografia 4.13(d), confirma-se a morfologia do tipo lamelar onde cada floco do GO é formado por uma finidade de camadas, as quais possuem espessura nanométrica.



(a) 100 μm, Mag = 200 x



(b) 20 μm, Mag = 1.00 kx

(c) 2 μm , Mag = 5.00 kx

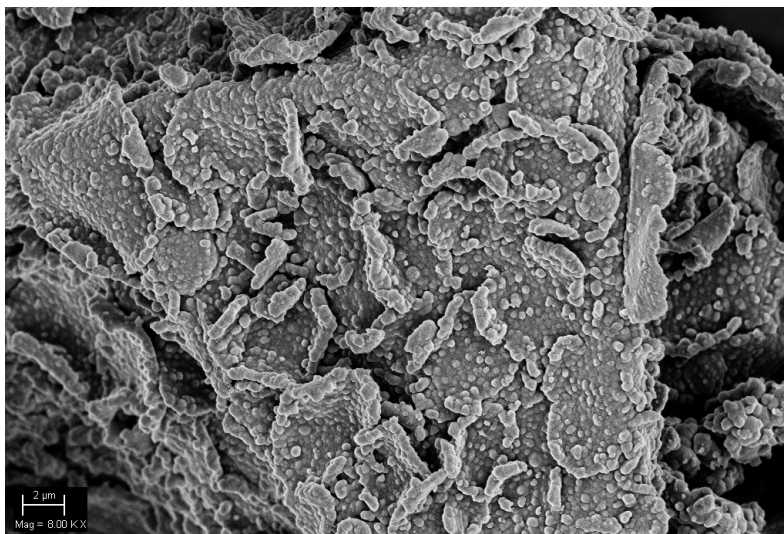
(d) 200 nm, Mag = 50.00 kx

Figura 4.13 - Micrografias do (a-d) GO.

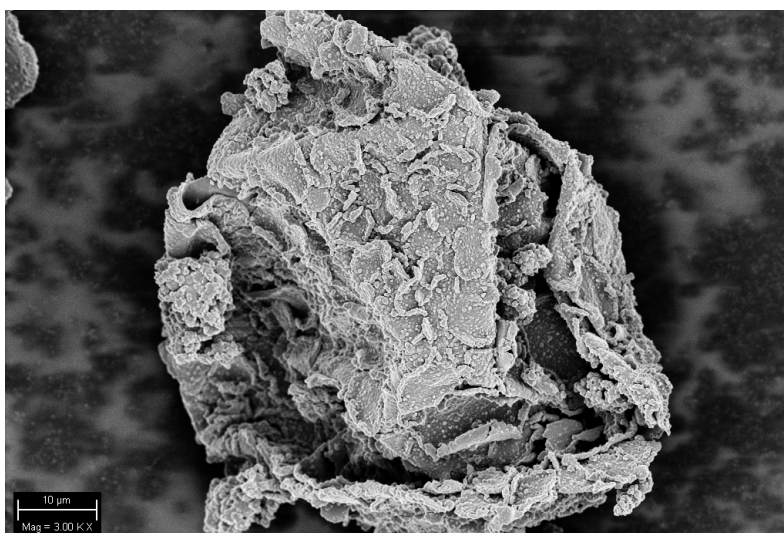
4.3.3 MEV do PPy/GO

Tendo em vista os resultados apresentados nas imagens de microscopia das amostras PPy-C, PPy-I e GO, foram realizadas as medidas de MEV para os nanocompósitos com intuito de verificar e comparar as morfologias dos materiais com as morfologias das fases isolados, sendo apresentadas essas na Figura 4.14(a-d) e Figura 4.15 (a-d).

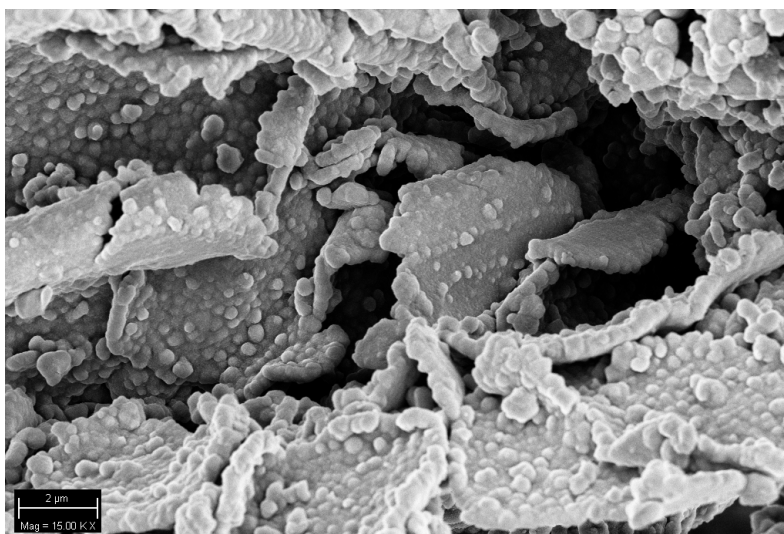
As imagens de MEV para o nanocompósito PPy/GO C possibilitaram a identificação das fases matriz e reforço. É possível observar que as camadas de óxido de grafeno foram recobertas completamente pela fase polimérica. Sendo assim, o GO atua como matriz e o PPy tem o papel de reforço polimérico, onde se pode observar que o polímero age como recobrimento sobre as camadas de GO, tendo este re-



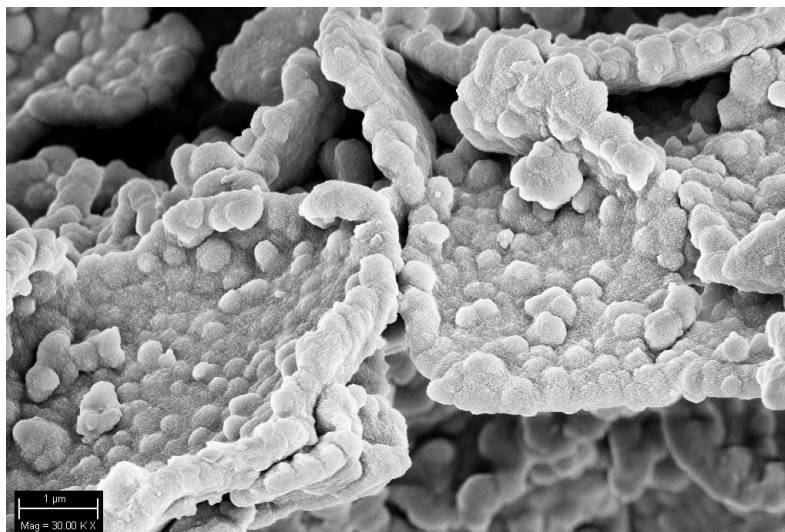
(a) 2 μm , Mag = 8.00 kx



(b) 10 μm , Mag = 3.00 kx

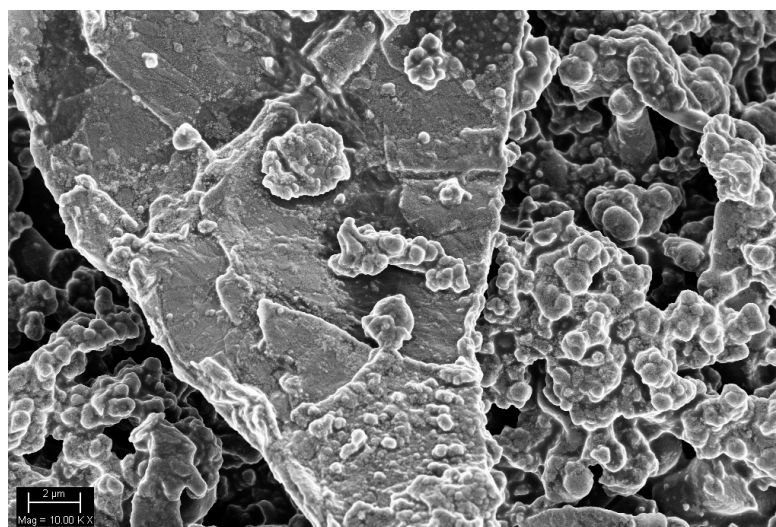


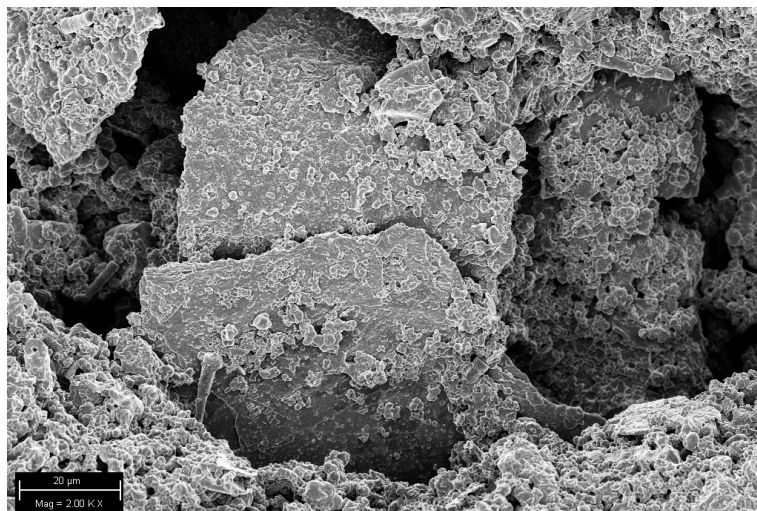
(c) 2 μm , Mag = 15.00 kx

(d) 1 μm , Mag = 30.00 kx**Figura 4.14** - Micrografia do (a-d) PPy/GO C.

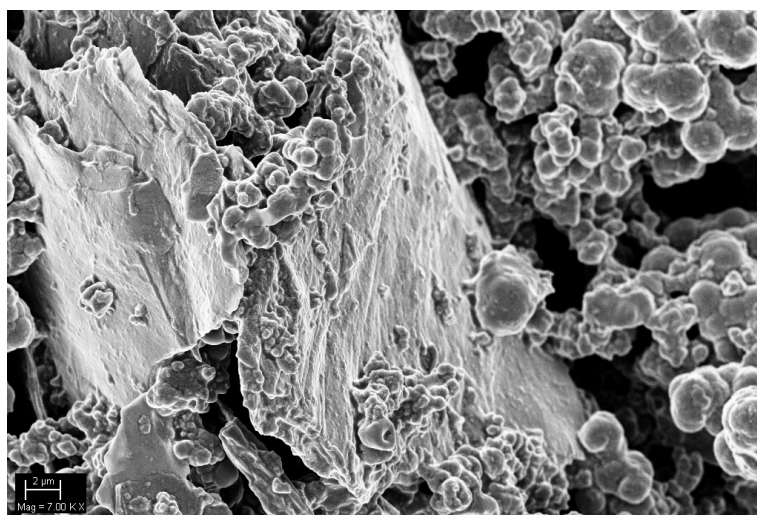
forço uma disposição regular onde as micropartículas acomodam-se até preencher toda a superfície das camadas de óxido de grafeno. Desta forma, conclui-se que o tipo de morfologia encontrada é a *core-shell*.

Na Figura 4.15(a-d) tem-se as imagens de MEV obtidas para a amostra PPy/GO I que apresentou uma morfologia indicando que a polimerização do PPy ocorre preferencialmente sobre as camadas de GO, agindo também como um fino reforço polimérico de forma que o recobre completamente proporcionando a característica *core-shell*. Um nanocompósito formado a base de polipirrol e óxidos metálicos foi recentemente sintetizado

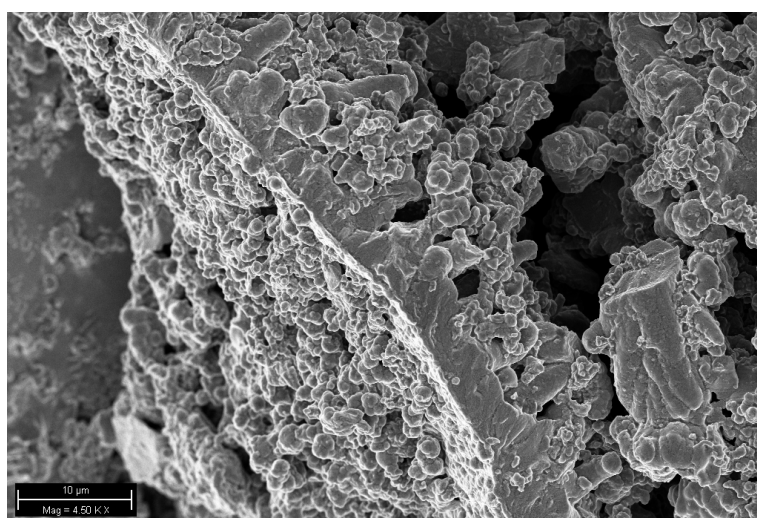
(a) 2 μm , Mag = 10.00 kx



(b) 20 μm , Mag = 2.00 kx



(c) 2 μm , Mag = 7.00 kx



(d) 10 μm , Mag = 4.50 kx

Figura 4.15 - Micrografias do (a-d) PPy/GO I.

e caracterizado sob o mesmo ponto de vista estrutural e morfológico [114], sendo a morfologia do tipo *core-shell* também descrita pelo autor onde as partículas de alumina e CeO_2 foram completamente recobertas por uma fina camada de polipirrol não dopado.

4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

4.4.1 FT-IR do PPy

A Figura 4.16 dispõe os espectros de FT-IR do PPy-C e PPy-I, onde as bandas características estão destacadas para cada amostra na Tabela 4.1.

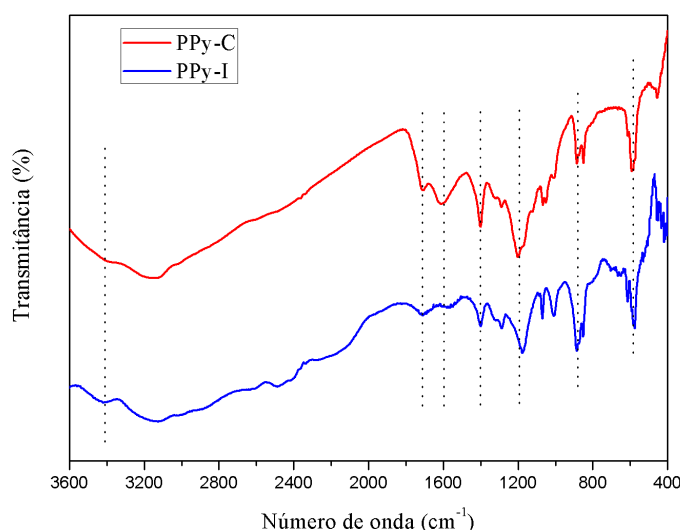


Figura 4.16 - Espectro de FT-IR dos polipirróis.

Ao analisar os espectros de FT-IR das amostras foi possível observar *downshift* em algumas bandas entre os espectros PPy-C e PPy-I, sendo sugerido que tal efeito de deslocamento esteja relacionado aos métodos de sínteses utilizados, como já relatados em literatura mencionando que métodos distintos de síntese para o polipirrol modificam os espectros de FT-IR ocorrendo deslocamento nas bandas [121, 122]. Tais deslocamentos de bandas para números de onda menores, podem ser indicativo de maior grau de dopagem do polipirrol no método interfacial. Assim, estes deslocamentos observados resultam em maiores valores de condutividade elétrica, sendo tal discussão levantada por Omastová e colaboradores onde observaram que polipirróis com maiores valores de condutividade elétrica apresentavam banda de absorção referente ao estiramento C-C deslocada para a região do vermelho (1540 cm^{-1}), e quando deslocada para a região do azul a condutividade elétrica era menor (1552 cm^{-1}) [123, 124]. Além disso, pode ser observado através dos espectros que as bandas obtidas para o polipirrol convencional se mostraram bem mais definidas em comparação ao polipirrol interfacial, salientando assim que o processo de

polimerização do polipirrol obtido pelo método convencional tornou-se mais efetivo em comparação à interfacial, tendo sido levantada tal discussão nas análises de DRX e MEV. As bandas de absorção observadas no presente estudo são consistentes com as disponíveis na literatura científica e confirmam a polimerização do pirrol [107, 125–127].

Tabela 4.1 - Bandas presentes nos espectros de FT-IR de PPy-C e PPy-I

Materiais		Atribuição	Descrição das bandas
PPy-C	PPy-I		
Número de onda (cm^{-1})			
587	580	ν N-H	Banda de estiramento da ligação N-H fora do plano [115].
886	886	γ =C-H	Banda de deformação fora do plano do anel de pirrol da ligação =C-H [116].
1198	1185	ν C-N ou ν C-H	Banda de estiramento referente a ligação C-N ou C-H [117].
1403	1403	γ =C-H	Banda de deformação no plano do anel da ligação =C-H [23].
1596	1558	ν C=C ou ν C-C	Banda de estiramento referente a ligação C=C ou C-C no plano do anel do pirrol [118].
1705	1705	—	Pico adicional sugerindo que o PPy é ligeiramente superoxidado durante o processo de polimerização [119].
3404	3404	ν N-H	Banda de estiramento da ligação N-H no anel de polipirrol [120].

4.4.2 FT-IR do GO

O espectro de FT-IR do GO está disposto abaixo na Figura 4.17, com suas respectivas bandas e atribuições apresentadas na Tabela 4.2.

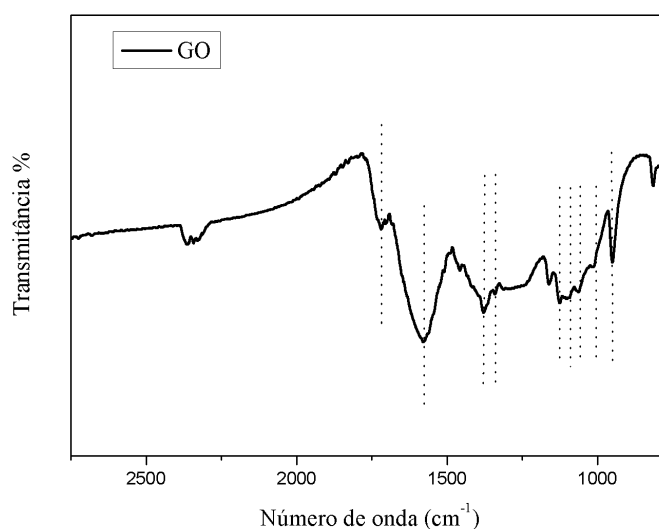


Figura 4.17 - Espectro de FT-IR do óxido de grafeno.

Tabela 4.2 - Bandas presentes no espectro de FT-IR do GO.

Material	Atribuição	Descrição das bandas
GO		
Número de onda (cm^{-1})		
949, 1012, 1061, 1092	ν C-O-C	Banda de estiramento referente aos grupos epóxi [128–130].
1126	ν C-OH	Banda de estiramento da ligação C-OH [131].
1341	ν COOH	Vibração de estiramento da ligação C-O referente ao ácido carboxílico [131].
1377	γ O-H	Banda de deformação da ligação O-H dos grupos C-OH [132].
1579	ν C=C ou ν C-C	Banda de estiramento da ligação C=C devido grafite não oxidado [88].
1717	ν O-H	Banda de estiramento da ligação C=O referente a carbonila [128].

O espectro de FT-IR e as bandas apresentadas na tabela confirmam a formação dos grupos que contém oxigênio (hidroxila, carbonila e epóxi) durante o processo de oxidação do grafite, formando assim o óxido de grafeno. Além disso é possível salientar que os grupos polares, como hidroxila de superfície, resultam nas formações de ligações de hidrogênio entre grafite e moléculas de água, explicando assim a natureza hidrofílica do óxido de grafeno [132].

4.4.3 FT-IR do PPy/GO

Através da Figura 4.18 estão exibidos os espectros de FT-IR do PPy/GO C e PPy/GO I com suas bandas características devidamente mostradas na Tabela 4.3.

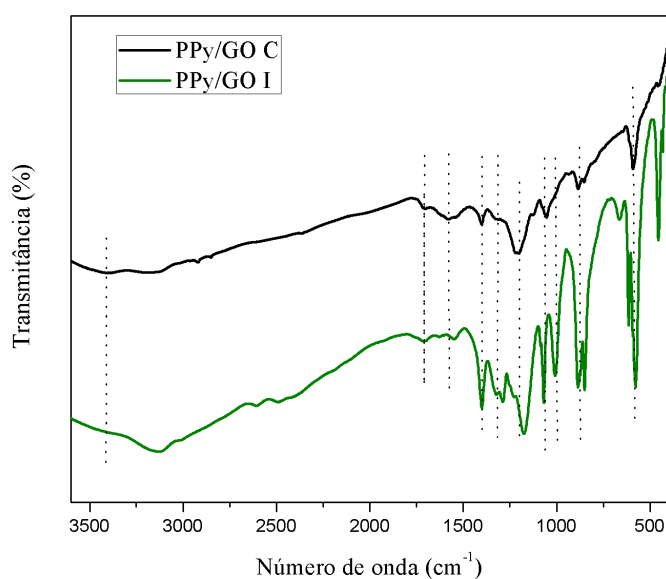


Figura 4.18 - Espectros de FT-IR dos nanocompósitos.

Tabela 4.3 - Bandas presentes nos espectros de FT-IR de PPy/GO C e PPy/GO I

Materiais		Atribuição	Descrição das bandas
PPy/GO C	PPy/GO I		
Número de onda (cm ⁻¹)			
584	582	ν N-H	Banda de estiramento da ligação N-H fora do plano [115].
882	882	γ =C-H	Banda de deformação fora do plano do anel de pirrol da ligação =C-H caracterizando pirrol polimerizado [116].
949, 1051	1012, 1061	ν C-O-C	Banda de estiramento referente ao grupo epóxi [128].
1203	1185	ν C-N ou C-H	Banda de estiramento referente a ligação C-N ou C-H no plano do anel de pirrol demonstrando PPy dopado [117].
1341	1327	ν COOH	Banda de estiramento da ligação C-O referente ao ácido carboxílico [131].
1403	1403	γ =C-H	Banda de deformação no plano do anel da ligação =C-H [23].
1579	1558	ν C=C ou C-C	Banda de estiramento da ligação C=C referente ao grafite não oxidado [88].
1717	1717	ν C=O	Banda de estiramento da ligação C=O do grupo carbonila [128].
3404	3404	ν N-H	Banda de estiramento da ligação N-H no anel de polipirrol [120].

Analisando os espectros das amostras foi possível observar *downshif* em algumas bandas entre os espectros PPy/GO C e PPy/GO I, sugerindo que os deslocamentos para números de ondas menores podem ser referentes à existência de fortes interações como o empilhamento π - π entre a cadeia principal do GO e as moléculas de PPy, ligações de hidrogênio causadas pelos grupos funcionais de oxigênio residual no GO [111] e também pelos métodos diferentes de sínteses utilizados [122]. Todos esses resultados confirmaram que sintetizamos com sucesso os nanocompósitos PPy/GO do tipo *core-shell*. As bandas de absorção observadas no presente estudo são consistentes com as disponíveis na literatura científica.

4.5 Medidas de Condutividade Elétrica AC obtida por Espectroscopia de Impedância

A fim de verificar o comportamento elétrico dos materiais obtidos, foram realizadas as medidas de condutividade elétricas e os resultados estão dispostos na Figura 4.19 e Tabela 4.4. As amostras foram submetidas a um intervalo de frequência de 1 Hz a 10 MHz. A Figura 4.19 apresenta os espectros da condutividade elétrica complexa em

função da frequência.

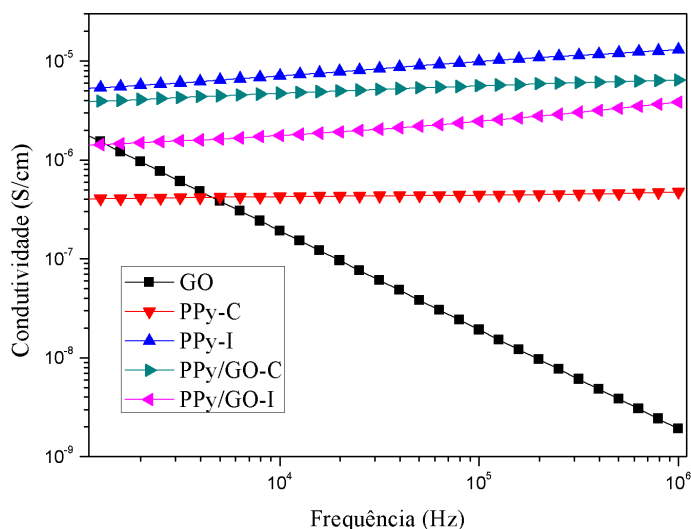


Figura 4.19 - Curvas de condutividade elétrica dos materiais de forma isolada e nanocompósitos em função da frequência.

Através das medidas de impedância para o polipirrol puro foi possível observar diferenças nos valores de condutividade entre as amostras PPy-C e PPy-I, onde o material PPy-I apresentou maiores condutividades nos extremos de frequência na qual foi submetida, como vista na Tabela 4.4. Quando observada a condutividade do GO, foi possível verificar que o mesmo apresenta um comportamento típico de um material mau condutor de eletricidade e, isto está relacionado ao fato de que quando estimulado à altas frequências apresentar em seus contornos de grão uma baixa condutividade de $1,89 \times 10^{-9}$ S/cm, mantendo ainda este comportamento quando estimulado à baixas frequências com uma condutividade elétrica de $1,49 \times 10^{-9}$ S/cm.

Para os nanocompósitos observa-se espectros e valores de condutividade similares, onde os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza de 10^{-6} . Tais observações mostram que os valores das condutividades elétricas dos nanocompósitos ficaram entre os valores de condutividade do PPy-C e PPy-I. Esses dados mostram que a condutividade elétrica do PPy-C foi melhorada com a adição de GO, provavelmente porque o recobrimento das placas de GO pelo polímero pode ter influenciado nos mecanismos de transporte de portadores de carga, os quais foram facilitados pela disposição uniforme do polímero na matriz de GO. Por outro lado os valores de condutividade elétrica do PPy-I não foi superado por nenhum dos nanocompósitos, mostrando que o polímero puro sintetizado pelo método interfacial é aquele que resulta em melhor condutividade elétrica e, possivelmente, transporte de carga mais efetivo uma vez que esta metodologia de síntese resulta em uma polimerização mais orientada, onde a mesma acontece na interface de duas soluções.

Por meio da Tabela 4.4 tem-se os valores de condutividade elétrica obtidas para

as amostras.

Tabela 4.4 - Valores de condutividade elétrica para PPy, GO e nanocompósitos.

Amostra	Condutividade (S/cm)	
	Baixa frequência	Alta frequência
PPy-C	$4,06 \times 10^{-7}$	$4,77 \times 10^{-7}$
PPy-I	$5,37 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-5}$
GO	$1,49 \times 10^{-6}$	$1,89 \times 10^{-9}$
PPy/GO C	$3,92 \times 10^{-6}$	$6,45 \times 10^{-6}$
PPy/GO I	$1,43 \times 10^{-6}$	$3,86 \times 10^{-6}$

Considerações Finais

Este trabalho apresentou a síntese e a caracterização estrutural e morfológica do polipirrol, óxido de grafeno e nanocompósitos. Por meio da Espectroscopia UV-Vis foi possível verificar e confirmar a formação de polipirrol nas amostras e calcular as energias de gap, onde apresentaram energia de 3.9 e 4.3 eV para o PPy-C e PPy-I, respectivamente, onde tal diferença pode ser relacionado aos diferentes tamanhos de cadeia e suas conjugações. Foi possível verificar a presença de óxido de grafeno através da Espectroscopia UV-Vis e através do espectro realizar o cálculo da energia de gap onde apresentou um valor de 2.9 eV. Através da técnica de DRX, foi possível observar que os polipirróis sintetizados apresentam estrutura semicristalina de baixa cristalinidade, com percentuais de cristalinidade estimado em 30 e 29 (± 3)%. O perfil de difração do óxido de grafeno foi comparado ao remetidos em literatura e confirma-se a estrutura e pico característico em $2\theta = 10^\circ$. Os nanocompósitos apresentaram picos amplos de $12.4 - 27.0^\circ$ e $11.2 - 30.6^\circ$ em 2θ para PPy/GO C e I, respectivamente, onde são similares àquele obtido a partir do PPy puro, evidenciando que basicamente nenhuma ordem cristalina adicional foi introduzida na estrutura dos nanocompósitos. As micrografias do PPy mostraram que o polímero é constituído por micro e nanoesferas completas e incompletas de tamanhos diversificados, apresentando a morfologia do tipo *cauliflower*. Nas análises de MEV para o GO pode-se confirmar a morfologia do tipo lamelar sendo formado por finitas camadas, as quais possuem espessura nanométrica. As imagens de MEV para os nanocompósitos possibilitaram a identificação das fases matriz e reforço, onde as camadas de GO foram recobertas com uma fina camada da fase polimérica, formando a morfologia do tipo core-shell. Através das medidas de FT-IR para os polipirróis verificou-se as bandas características referentes aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Os espectros obtidos mostraram-se semelhantes, contudo com deslocamento de bandas para números de ondas menores sendo isto indicativo de um maior grau de polimerização nas formas distintas de sínteses apresentadas, propondo assim que maiores valores de condutividades são esperados. Por meio do espectro do GO foi possível confirmar a formação dos grupos que contém oxigênio (hidroxila, carbonila e epóxi) durante o processo de oxidação do grafite, obtendo com sucesso o óxido de grafeno. Através da análise nos espectros dos nanocompósitos, foi possível observar *downshif* em algumas bandas entre os espectros PPy/GO C e PPy/GO I, sugerindo que os deslocamentos para números de ondas menores podem ser referentes

à existência de fortes interações como o empilhamento π - π entre a cadeia principal do GO e as moléculas de PPy. As condutividades obtidas para os nanocompósitos apresentaram espectros e valores de condutividade similares aos dos polipirróis, onde os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza de 10^{-6} . Tais observações mostram que os valores das condutividades elétricas dos nanocompósitos ficaram entre os valores de condutividade do PPy-C e PPy-I. Por outro lado, os valores de condutividade elétrica do PPy-I não foi superado por nenhum dos nanocompósitos, mostrando que o polímero puro sintetizado pelo método interfacial é aquele que resulta em melhor condutividade elétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52:5–25, 2011.
- [2] L. Zhou, C. Gao, and W. Xu. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 22:3637–3646, 2012.
- [3] M. S. P. Shaffer and J. K. W. Sandler. Carbon nanotube/nanofiber polymer composites. In S. G. ADVANI, editor, *Processing and Properties of Nanocomposites.*, chapter 1, pages 1–59. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2007.
- [4] P. Ajayan. Bulk metal and ceramic nanocomposites. In P. M. AJAYAN, L. S. SCHANDLER, and P. V. BRAUN, editors, *Nanocomposite Science and Technology.*, chapter 1, pages 1–2. Wiley - VCH Valag GmbH & CO. KGaA., Weinheim, 2003.
- [5] R. et al. Faez. Polímeros condutores. *Química Nova na Escola*, 11:13–18, 2012.
- [6] A. G. MacDiarmid. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic Metals*, 125:11–22, 2002.
- [7] K. S. Ryu. Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. *Synthetic Metals*, 110:213–217, 2000.
- [8] H. Karami, M. S. Mousani, and M. Shamsipur. A new design for dry polyaniline rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 117:255–259, 2003.
- [9] V. Chandra and K. S. Kim. Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. *Chemical Communications*, 47:3942–3944, 2011.
- [10] V. P. Chauke, A. Maity, and A. Chetty. High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites. *Journal of Molecular Liquids*, 211:71–77, 2015.
- [11] S. Karthik, R.; Meenakshi. Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite. *Desalination and Water Treatment*, pages 1–14, 2014.

- [12] S. et al. Li. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide composite nanosheets and their applications for cr(vi) removal in aqueous solution. *PLoS ONE*, 7:1–7, 2012.
- [13] E. A. R. Duek, M. A. De Paoli, and M. Mastragostino. A solid-state electrochromic device based on polyaniline, prussian blue and an elastomeric electrolyte. *Advanced Materials*, 5:650–652, 1993.
- [14] M. K. Ram, N. S. Sundaresan, and B. D. Malhotra. Performance of electrochromic cells of polyaniline in polymers electrolytes. *Journal of Material Science*, 13:1490–1493, 1994.
- [15] Y. et al. Andreu. Sensor film for vitamin c determination based on absorption properties of polyaniline. *Talanta*, 65:1045–1051, 2005.
- [16] L. Rover Jr, G. Oliveira Neto, and L. T. Kubota. Transdutores potenciométricos a base de polímeros condutores: aplicações analíticas. *Química Nova*, 20:519–527, 1997.
- [17] D. M. Debarnot and F. P. Epailard. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica Chimica Acta*, 475:1–15, 2003.
- [18] L. H. C. et al. Medeiros. Uso de polímeros condutores em sensores. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 7:62–77, 2012.
- [19] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, and G. Venkatachari. Preparation of polyaniline-tio 2 composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline. *Synthetic Metals*, 157:205–213, 2007.
- [20] M. et al. Kraljic. Poly(ortho-ethoxyaniline) in corrosion protection of stainless steel. *Corrosion Science*, 49:2567–2580, 2007.
- [21] E. R. Macedo, P. S. Oliveira, and H. P. Oliveira. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307-308:108–114, 2015.
- [22] J. D. Vianna, A. Fazzio, and S. Canuto. *Handbook of conducting polymers*. Marcel Dekker, New York, 1986.
- [23] E. A. Sanches, S. F. Alves, J. C. Soares, A. M. Silva, C. G. Da Silva, S. M. De Souza, and H. O. Da Frota. Nanostructured polypyrrole powder: A structural and morphological characterization. *Journal of Nanomaterials*, 2015:1–8, 2015.
- [24] W. Li and Y. J. Yang. The reduction of graphene oxide by elemental copper and its application in the fabrication of graphene supercapacitor. *Journal of Solid State Electrochem*, 18:1621–1626, 2014.

- [25] W. Li and Y. J. Yang. Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. electrochemical study of dye adsorption. *Electrochimica Acta*, 166:54–63, 2015.
- [26] A. Liu, M. Yuan, M. Zhao, C. Lu, T. Zhao, P. Li, and W. Tang. Graphene modulated assembly of ptpd bimetallic catalysts for electro-oxidation of methanol. *Journal of Alloys and Compounds*, 586:99–104, 2014.
- [27] W. D. Callister Jr and D. G. Rethwisch. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. LTC, Rio de Janeiro, 8 edition, 2012.
- [28] R. Balint, N. J. Cassidy, and S. H. Cartmell. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 10:2341–2353, 2014.
- [29] J. P. et al. Jose. Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites-state of the art, new challenges, and opportunities. In S. et al. THOMAS, editor, *Polymer Composite: Macro- and Microcomposites*, volume 1, chapter 1, pages 3–4. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [30] J. Kim and Y. Mai. *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. Elsevier Science, 1 edition, 1998.
- [31] L. S. Schadler. Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. In P. M. AJAYAN, L. S. SCHADLER, and P. V. BRAUN, editors, *Nanocomposite Science and Technology*, chapter 2, pages 77–151. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- [32] R. L. Jones, D. L. Ho, R. M. Briber, and T. P. Russel. Chain conformation in ultrathin polymer films. *Letters to Nature*, 500:146–149, 1999.
- [33] K. K. Chawla. *Composite Materials: Science and Engineering*. Springer Science+Business Media, New York, 3 edition, 2012.
- [34] R. Silva, S. K. Haraguchi, E. C. Muniz, and A. F. Rubira. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. *Química Nova*, 32:661–671, 2009.
- [35] Z. Xia, X. Yu, X. Jiang, and H. D. Brody. Fabrication and characterization of biomimetic collagen–apatite scaffolds with tunable structures for bone tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 9:7308–7319, 2013.
- [36] Y. Imai, S. Nishimura, E. Abe, H. Tateyama, A. Abiko, A. Yamaguchi, T. Aoyama, and H. Taguchi. High-modulus poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposites with a novel reactive compatibilizer. *Chemistry of Materials*, 14:477–479, 2002.

- [37] A. Okada and A. Usuri. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291:1449–1476, 2006.
- [38] D. Zhang. Preparation of core-shell structured alumina-polyaniline particles and their application for corrosion protection. *Journal of Applied Polymer Science*, 101:4372–4377, 2006.
- [39] J. C. Matayabas and S. R. Turner. Nanocomposites technology for enhancing the gas barrier of polyethylene terephthalate. In T.J. PINNAVANA and G. W. BEALL, editors, *Polymer-Clay Nanocomposites*, chapter 11. John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
- [40] A. C. C. Esteves, A. B. Timmons, and T. Trindade. Nanocompósito de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química Nova*, 27:798–806, 2004.
- [41] J. Markarian. Automotive and packaging offer growth opportunities for nanocomposites. *Plastics Additives and Compounding*, 7:18–21, 2005.
- [42] R. A. Zoppi and M. A. De Paoli. Aplicações tecnológicas de polímeros. *Química Nova*, 16:560–569, 1993.
- [43] R. C. Rocha Filho. Polímeros condutores: Descobertas e aplicações. *Química Nova na Escola*, pages 13–18, 2000.
- [44] P. Kar. Introduction to doping in conjugated polymer. In P. KAR, editor, *Doping in Conjugated Polymers*, chapter 1, pages 1–18. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2012.
- [45] N. C. Greenham and R. H. Friend. Semiconductor device physics of conjugated polymers. In H. EHRENREICH and F. SPAEPEN, editors, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, volume 49, chapter 1, pages 1–149. Academic Press, Massachusetts, 1995.
- [46] M. Kerileng, P. M. Molapo, R. F. Ndangili, and G. M. Ajayi. Electronics of conjugated polymers (i): Polyaniline. *International Journal of Electrochemical Science*, 7:11859–11875, 2012.
- [47] I. F. L. Dias and M. A. T. Silva. *Polímeros Semicondutores*. Livraria da Física, São Paulo, 1 edition, 2012.
- [48] N. W. Ashcroft and N. P. Mermim. *Física do Estado Sólido*. Cengage Learning, São Paulo, 2011.

- [49] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 7 edition, 1996.
- [50] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M Spinks, and L. A. P. Kane-Maguire. Properties of polypyrroles. In G. G. WALLACE, P. R. TEASDALE, G. M SPINKS, and L. A. P. KANE-MAGUIRE, editors, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, pages 103–132. CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, 1995.
- [51] M. L. M Rocco, C. Arantes, A. G. B. Cruz, and M. R. Rocco. Dessorção iônica e degradação de filmes de polipirrol dopado com dodecilsulfato induzidas por elétrons de alta energia. *Química Nova*, 31:61–65, 2008.
- [52] A. S. Liu and M. A. S. Oliveira. Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18:143–152, 2007.
- [53] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 14:634–656, 1979.
- [54] K. Maksymiuk. Chemical reactivity of polypyrrole and its relevance to polypyrrole based electrochemical sensors. *Electroanalysis*, 18:1537–1551, 2006.
- [55] J. C. Vidal, S. Méndez, and J. R. Castillo. Electropolymerization of pyrrole and phenylenediamine over an organic conducting salt based amperometric sensor of increased selectivity for glucose determination. *Analytica Chimica Acta*, 385:203–211, 1999.
- [56] T. E. Campbell, A. J. Hodgson, and G. G. Wallace. Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (d) blood groups and rhesus (d) antibodies. *Electroanalysis*, 11:215–222, 1999.
- [57] D. Kincal, A. Kumar, A. D. Child, and J. R. Reynolds. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors. *Synthetic Metals*, 92:53–56, 1998.
- [58] N. T. Kemp, A. B. Flanagan, A. B. Kaiser, H. J. Trodahl, B. Chapman, A. C. Partridge, and R. G. Buckley. Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases. *Synthetic Metals*, 101:434–435, 1999.
- [59] E. Smela. Microfabrication of ppy microactuators and other conjugated polymer devices. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 9:1–18, 1999.
- [60] C. J. Bettinger, J. P. Bruggeman, A. Misra, J. T. Borenstein, and R. Langer. Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. *Biomaterials*, 30:3050–3057, 2009.

- [61] J. W. Lee, F. Serna, J. Nickels, and C. E. Schmidt. Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion. *Biomacromolecules*, 7:1692–1695, 2006.
- [62] T. Aoki, M. Tanino, K. Sanui, N. Ogata, and K. Kumakura. Secretory function of adrenal chromaffin cells cultured on polypyrrole films. *Biomaterials*, 17:1971–1974, 1996.
- [63] L. Ghamesi-Mobarakeh, M. P. Prabhakaran, M. Morshed, M. H. Nars-Esfahani, H. Baharvand, and S. S. Kiani, S. Al-Deyab. Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 5:17–35, 2011.
- [64] J. J. George and A. K. Bhowmick. Ethylene vinyl acetate/expanded graphite nanocomposites by solution intercalation: preparation, characterization and properties. *Journal of Materials Science*, 43:702–708, 2008.
- [65] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183–191, 2007.
- [66] F. C. Fim. *Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ*. PhD thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [67] C. H. Wong, Z. Sofer, M. Kubesova, J. Kucera, S. Matejkova, and M. Pumera. Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111:13774–13779, 2014.
- [68] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K. S. Kim. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, 112:6156–6214, 2012.
- [69] R. S. Edwards and K. S. Coleman. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5:38–51, 2013.
- [70] S. S. Nanda, G. C. Papaefthymiou, and D. K. Yi. Functionalization of graphene oxide and its biomedical applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 40:291–315, 2015.
- [71] K. Bhowmik, A. Mukherjee, M. K. Mishra, and G. De. Stable ni nanoparticle-reduced graphene oxide composites for the reduction of highly toxic aqueous cr(vi) at room temperature. *Langmuir*, 30:3209–3216, 2014.

- [72] X. Wang, W. Xing, P. Zhang, L. Song, H. Yang, and Y. Hu. Covalent functionalization of graphene with organosilane and its use as a reinforcement in epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 72:737–743, 2012.
- [73] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22:3906–3924, 2010.
- [74] D. Chen, H. Feng, and J. Li. Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical Reviews*, 112:6027–6053, 2012.
- [75] X. Wan, Y. Huang, and Y. Chen. Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for graphene and graphene oxide at large scale. *Accounts of Chemical Research*, 45:598–607, 2012.
- [76] G. Eda and M. Chhowalla. Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced Materials*, 22:2392–2415, 2010.
- [77] X. Wan, G. Long, L. Huang, and Y. Chen. Graphene – a promising material for organic photovoltaic cells. *Advanced Materials*, 23:5342–5358, 2011.
- [78] X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang. Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 41:666–686, 2012.
- [79] I. Lightcap and P. V. Kamat. Graphitic design: Prospects of graphene-based nanocomposites for solar energy conversion, storage, and sensing. *Accounts of Chemical Research*, 46:2235–2243, 2013.
- [80] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J. T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, and H. Dai. Nanographene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*, 1:203–212, 2008.
- [81] C. Chung, Y-K. Kim, D. Shin, S-R. Ryoo, B. H. Hong, and D-H. Min. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of Chemical Research*, 46:203–212, 2013.
- [82] Y. Wang, Z. Li, J. Wang, J. Li, and Y. Lin. Graphene and graphene oxide: Biofunctionalization and applications in biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 29:205–212, 2011.
- [83] J. Pyun. Graphene oxide as catalyst: Application of carbon materials beyond nanotechnology. *Angewandte Chemie International Edition*, 50:46–48, 2011.

- [84] T-F. Yeh, J-M. Syu, C. Cheng, T-H. Chang, and H. Teng. Graphite oxide as a photocatalyst for hydrogen production from water. *Advanced Functional Materials*, 20:2255–2262, 2010.
- [85] D. R. Dreyer, H-P. Jia, and C. W. Bielawski. Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 49:6813–6816, 2010.
- [86] J. Kim, L. J. Cote, F. Franklin Kim, W. Yuan, K. R. Shull, and J. Huang. Graphene oxide sheets at interfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 132:8180–8186, 2010.
- [87] A. A. Ferreira and E. A. Sanches. Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization. *Journal of Molecular Structure*, 1143:294–305, 2017.
- [88] D. C. Marcano, V. Kosynkin, D. J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4:4806–4814, 2010.
- [89] D. L. Wood and J. Tauc. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, 5:3144–3151, 1972.
- [90] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie III. Evaluation of the tauc method for optical absorption edge determination zno thin films as a model system. *Physica Status Solidi B*, 252:1700–1710, 2015.
- [91] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*, 15:627–637, 1966.
- [92] E. A. Davis and N. F. Mott. Conduction in non-crystalline systems v: Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, 22:903, 1970.
- [93] N. F. Mott and E. A. Davis. *Electronic Processes in NonCrystalline Materials*. Clarendon Press, New York, 2 edition, 1979.
- [94] O. Carr. *Caracterização e aplicação da Blenda PEDOT: PSS/PVA na construção de eletrodos transparentes e dispositivos eletroluminescentes*. PhD thesis, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2015.
- [95] J. Hazarika and A. Kumar. Controllable synthesis and characterization of polypyrrole nanoparticles in sodium dodecylsulphate (sds) micellar solutions. *Synthetic Metals*, 175:155–162, 2013.

- [96] G. Appel, D. Schmeibera, J. Bauer, M. Bauer, H. J. Egelhaaf, and D. Oelkrug. The formation of oligomers in the electrolyte upon polymerization of pyrrole. *Synthetic Metals*, 99:69–77, 1999.
- [97] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, and J. R. Vyvyan. *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning, São Paulo, 4 edition, 2012.
- [98] C. Yang, X. Wang, Y. Wang, and P. Liu. Polypyrrole nanoparticles with high dispersion stability via chemical oxidative polymerization in presence of an anionic–non-ionic bifunctional polymeric surfactant. *Powder Technology*, 217:134–139, 2012.
- [99] N. Jaballah, K. Hriz, M. Chemli, and J. Fave. New semiconducting poly(arylenesulfide)s: Synthesis, characterization, and optical properties. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19:594–610, 2014.
- [100] C. D. Canestraro. *Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [101] J. F. P. Souza. *Transporte de Cargas em Polímeros Semicondutores Para Aplicação em Dispositivos Fotovoltaicos*. PhD thesis, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- [102] L. M. Harwood and T. D. W. Claridge. *Introduction to Organic Spectroscopy*. Oxford University Press, New York, 1997.
- [103] X. Yuan, D. Floresyona, P-H. Aubert, T-T. Bui, S. Remita, S. Ghosh, F. Brisset, F. Goubard, and H. Remita. Photocatalytic degradation of organic pollutant with polypyrrole nanostructures under uv and visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 242:284–292, 2019.
- [104] J. Nayak, S. K. Mahadeva, and J. Kim. Characteristics of flexible electrode made on cellulose by soluble polypyrrole coating. *Journal of Mechanical Engineering Science*, 226:2605–2609, 2012.
- [105] K. Herrmann, O. Gerngross, and W. Abitz. Zur röntgenographischen strukturforchung des gelatinemicells. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 10:371–394, 1930.
- [106] R. E. Partch, S. G. Gangoli, E. Matijevic, W. Cai, and S. Araj. Conducting polymer composites i: Surface-induced polymerization of pyrrole on iron (iii) and cerium (iv) oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 144:27–35, 1991.
- [107] M. A. Chougule, S. G. Pawar, P. R. Godse, R. N. Mulik, S. Sen, and V. B. Patil. Synthesis and characterization of polypyrrole (ppy) thin films. *Soft Nanoscience Letters*, 1:6–10, 2011.

- [108] J. Y. Ouyang and Y. F. Li. Great improvement of polypyrrole films prepared electrochemically from aqueous solutions by adding nonaphenol polyethyleneoxy (10) ether. *Polymer*, 38:3997–3999, 1997.
- [109] K. Cheah, M. Forsyth, and V. Troung. Ordering stability in conducting polypyrrole. *Synthetic Metals*, 94:215–219, 1988.
- [110] M. T. Ramesan. Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/cooper sulfide nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 128:1–7, 2013.
- [111] W. Wu, L. Yang, S. Chen, Y. Shao, L. Jing, G. Zhao, and H. Wei. Core-shell nanospherical polypyrrole/graphene oxide composites for high performance supercapacitors. *RSC Advances*, 5:91645–91653, 2015.
- [112] C. Bora and S. K. Dolui. Interfacial synthesis of polypyrrole/graphene composites and investigation of their optical, electrical and electrochemical properties. *Society of Chemical Industry*, 63:1439–1446, 2013.
- [113] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras*. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.
- [114] A. S. Silva, S. M. De Souza, and E. A. Sanches. Polypyrrole@ α - Al_2O_3 and polypyrrole@ CeO_2 core-shell hybrid nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, 0:1–9, 2017.
- [115] M. Omatová, M. Trchová, J. Kovárová, and J. Stejskal. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138:447–455, 2003.
- [116] T. K. Vishnuvardhan, V. R. Kulkarni, C. Basavaraja, and S. C. Raghavendra. Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/ Y_2O_3 . *Bulletin of Materials Science*, 29:77–83, 2006.
- [117] Y. Han and Y. Lu. Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69:1231–1237, 2009.
- [118] P. Xu, X. Han, C. Wang, D. Zhou, Z. Lv, A. Wen, X. Wang, and B. Zhang. Synthesis of electromagnetic functionalized nickel/polypyrrole core/shell composites. *Journal of Physical Chemistry B*, 112:10443–10448, 2008.
- [119] M. T. Giacomini and E. A. Ticianelli. Influência da acidez do meio sobre a síntese e o comportamento redox do polipirrol. *Química Nova*, 22:639–644, 1999.

- [120] S. Sahoo, S. Dhibar, G. Hatui, P. Bhattacharya, and C. K. Das. Graphene/polypyrrole nanofiber nanocomposite as electrode material for electrochemical supercapacitor. *Polymer*, 54:1033–1042, 2013.
- [121] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokes, and M. Omastová. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. *European Polymer Journal*, 43:2331–2341, 2007.
- [122] R. H. Santim. *Síntese e caracterização de polipirrol (PPy) obtido pelo processo químico convencional e microemulsão*. PhD thesis, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.
- [123] M. Omastová, M. Trchová, J. Kovárová, and J. Stejskal. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 138:447–455, 2003.
- [124] S. D. A. S. Romoa, C. Merlini, and G. M. O. Barra. Obtenção de nanocompósitos condutores de montmorilonita/polipirrol: efeito da incorporação do surfactante na estrutura e propriedades. *Polímeros*, 24:57–62, 2014.
- [125] M. A. Chougule, S. Shashwati, and V. B. Patil. Polypyrrole-zno hybrid sensor: Effect of camphor sulfonic acid doping on physical and gas sensing properties. *Synthetic Metals*, 162:1598–1603, 2012.
- [126] H. J. Kharat, M. A. Chougule, S. Shashwati, and V. B. Patil. Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor. *Polymers for Advanced Technologies*, 18:397–402, 2007.
- [127] B. Tian and G. Zerbi. Lattice dynamics and vibrational spectra of polypyrrole. *The Journal of Chemical Physics*, 92:3886–3891, 1990.
- [128] C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda. Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. *Carbon*, 33:1585–1592, 1995.
- [129] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon*, 44:3342–3347, 2006.
- [130] Z. Çiplar, N. Yildiz, and A. Çalimli. Investigation of graphene/ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23:361–370, 2014.

- [131] A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri, and I. Dékány. Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acid. *Langmuir*, 19:6050–6055, 2003.
- [132] L. Shahriary and A. A. Athawale. Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach. *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, 2:58–63, 2014.