

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NAIANE NAIDEK

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE DERIVADOS DE  
GRAFENO/NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS CONDUTORES:  
FUNCIONALIZAÇÃO DIRECIONADA

CURITIBA

2018

NAIANE NAIDEK

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE DERIVADOS DE  
GRAFENO/NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS CONDUTORES:  
FUNCIONALIZAÇÃO DIRECIONADA

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química, sub-área Físico-Química.

Data de admissão no programa: agosto de 2014

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisa Souza Orth

Coorientador: Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Aldo José Gorgatti Zarbin

Área de concentração: Físico-química

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

N155d

Naidek, Naiane

Desenvolvimento de nanocompósitos entre derivados de grafeno ou nanotubos de carbono e polímeros condutores: funcionalização direcionada / Naiane Naidek. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2018.

Orientador: Elisa Souza Orth – Coorientador: Aldo José Gorgatti Zarbin.

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Nanotubos. 3. Grafeno. 4. Carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Orth, Elisa Souza. III. Zarbin, Aldo José Gorgatti. IV. Título.

CDD: 688.9

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS ENTRE DERIVADOS  
DE GRAFENO/NANOTUBO DE CARBONO E POLÍMEROS  
CONDUTORES: FUNCIONALIZAÇÃO DIRECIONADA**

por

**NAIANE NAIDEK**

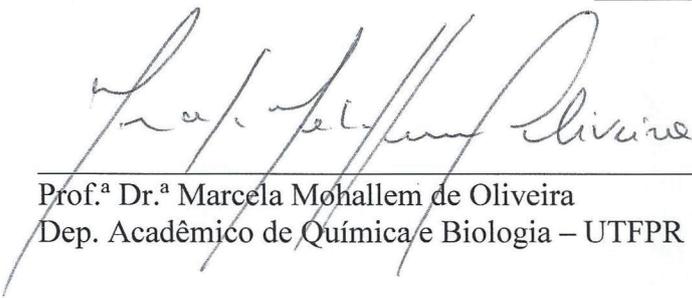
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



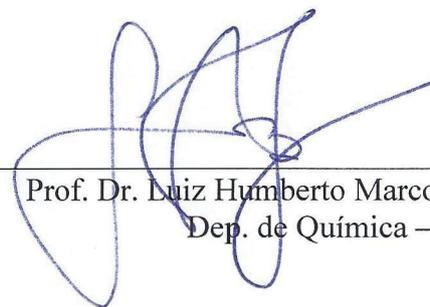
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Elisa Souza Orth  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR



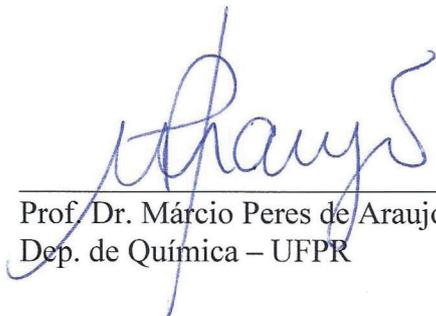
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Freitas Siqueira Petri  
Instituto de Química – USP



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcela Mohallem de Oliveira  
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr  
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 03 de agosto de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer à orientação da Prof. Dra. Elisa S. Orth e Prof. Dr. Aldo J. G. Zarbin durante estes 4 anos de doutorado, e principalmente as discussões de resultados que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Especialmente à Prof. Dra. Elisa S. Orth cuja paixão pela ciência, ética e profissionalismo me serviu como inspiração para continuar a vida científica;

Ao Prof. Dr. Alain Penicaud (CRPP- França) pela contribuição ao trabalho realizado com os nanotubos de carbono, juntamente com Kai Huang, George Bepete e Elisa S. Orth;

Aos Professores Dr. Herbert Winnischofer, Dr. Marcio Peres Araujo e Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa pela participação e contribuições no exame de qualificação e relatórios anuais;

À Prof. Maria Luiza Rocco (UFRJ) pelas análises de XPS e contribuição para discussão dos resultados;

Ao Eduardo G. Cividini (Mascote) e Jéssica E. Fonsaca pelo auxílio e paciência no início do doutorado ao me ensinar os procedimentos relacionados aos experimentos e operação de equipamentos;

Aos colegas e amigos do GCC, GQM e GPMIn, pelo companheirismo, amizade, pelas risadas, churrascos e cervejas compartilhados. Agradeço especialmente à Ana Luiza Lorenzen Lima, Renan Borsoi Campos, Sheila C. Jacumasso e Yane Honorato, que além de muito importantes no âmbito profissional durante estes quatro anos tiveram grande valia em minha vida pessoal;

A todos os professores que tive ao longo da carreira acadêmica. Com início no ensino médio (EEB Professora Maria Paula Feres), com agradecimento especial ao professor de química Jaciel S. Alves da Silva com quem tive os primeiros ensinamentos de química gerando minha admiração pela ciência. Seguido de todos os professores da graduação (Unicentro) e pós-graduação (Unicentro e UFPR) que foram essenciais para o meu crescimento intelectual. Agradeço por todo conhecimento que me foi transmitido.

Em especial a meus pais por acreditarem e me apoiarem nas minhas escolhas de vida acadêmica durante todos estes anos;

Aos amigos de fora do departamento: Chayenne Elis Cardoso, Elisiane Maria Berton, Patricia de Andrade, Silvio Sandro Henich, Suelem Kluconski de Campos e

Zedineia Montani por toda a amizade, alegrias e apoio recebido durante todos estes anos;

Por fim gostaria de agradecer à UFPR e à CAPES pela bolsa concedida.

*"Saber muito não lhe torna inteligente.  
A inteligência se traduz na forma que você recolhe, julga, maneja e, sobretudo,  
onde e como aplica esta informação."*

Carl Sagan

## RESUMO

Nanocompósitos (NCs) se beneficiam do sinergismo entre os seus componentes, destacando-se os nanomateriais de carbono e polímeros condutores, cuja combinação das suas propriedades elétricas e mecânicas pode potencializar suas aplicações. Nesse sentido, um dos desafios é obter NCs por interações covalentes, o que pode garantir propriedades otimizadas. Neste trabalho foram obtidos diversos NCs derivados de grafeno ou nanotubos de carbono (NTC) com o polímero condutor polipirrol (Ppy), ligados covalentemente.

Os NCs de óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido (rGO) e Ppy foram obtidos na forma de pó e de filmes finos. A funcionalização ocorreu com um derivado de pirrol em que a funcionalização direcionada foi projetada com a formação de uma ligação amida, utilizando condições de reação com temperaturas brandas e solvente aquoso. Após a funcionalização os materiais foram polimerizados, formando os NCs poliméricos. Em relação aos NCs de NTC e Ppy, estes foram obtidos na forma de pó. Neste caso, a funcionalização ocorreu com derivados de pirrol e tiofeno em que a funcionalização foi projetada com a formação de ligações covalentes diretamente na estrutura de carbono. A reação foi realizada a temperaturas brandas e atmosfera inerte utilizando sais de NTC. O NTC funcionalizado com derivado pirrol foi então polimerizado formando o NC final. A funcionalização e polimerização dos NCs de NTC e GO/rGO foram confirmadas por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, espectroscopia Raman, análises termogravimétricas, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e voltametria cíclica.

Para fins comparativos também foram sintetizados NCs não-covalentes. Diferenças significativas em relação à morfologia dos NCs covalentes e não-covalentes foram identificadas: para os NCs covalentes ocorre uma distribuição homogênea do Ppy sobre a superfície do material de carbono, devido à presença dos monômeros ancorados, direcionando o crescimento do polímero. No NC tipo rGO/Ppy ligado covalentemente, a estabilidade eletroquímica após 300 ciclos voltamétricos é maior, quando comparado aos NCs não-covalentes e ao Ppy puro, demonstrando a potencialidade de aplicação em dispositivos eletroquímicos tais como supercapacitores, sensores de gás e músculos artificiais.

Palavras-chave: Funcionalização. Polipirrol. Óxido de grafeno. Nanotubos de carbono.

## ABSTRACT

Nanocomposites (NCs) benefit from the synergism between their components, especially carbon nanomaterials and conductive polymers, whose combination of their electrical and mechanical properties can enhance their applications. In this context, one of the challenges is to obtain NCs through covalent interactions, which can guarantee optimized properties. In this thesis several NCs derived from graphene or carbon nanotubes (NTC) with polypyrrole conductive polymer (Ppy), covalently linked.

Graphene oxide (GO) or reduced graphene oxide (rGO) and Ppy NCs were obtained as powders and thin films. Functionalization occurred with a pyrrole derivative which the targeted functionalization was designed with the formation of an amide bond, using reaction conditions under mild temperatures and aqueous solvent. After functionalization the materials were polymerized, forming the polymeric NCs. In relation to the NCs of NTC and Ppy, these were obtained as powder. In this case, the functionalization occurred with pyrrole and thiophene derivatives, which the functionalization was designed with the formation of covalent bonds directly in the carbon nanostructure. The reaction was carried out under mild temperatures and inert atmosphere using NTC salts. The NTC functionalized with pyrrole derivative was then polymerized to form the final NC. The functionalization and polymerization of the NCs of NTC and GO/rGO were confirmed by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry.

For comparison purposes, non-covalent NCs were also synthesized. Significant differences in the morphology of covalent and non-covalent NCs were identified: for the covalent NCs a homogeneous distribution of Ppy on the surface of the carbon material occurs due to the presence of the anchored monomers, directing the growth of the polymer. In the NC type rGO/Ppy covalently bonded, electrochemical stability after 300 voltammetric cycles is higher when compared to non-covalent NCs and pure Ppy, demonstrating the potential of application in electrochemical devices such as supercapacitors, gas sensors and artificial muscles.

Keywords: Functionalization. Polypyrrole. Graphene oxide. Carbon nanotubes.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – IMAGEM REPRESENTANDO QUATRO ALÓTROPOS DE CARBONO. RELAÇÃO HIPOTÉTICA ENTRE UMA FOLHA DE GRAFENO E AS ESTRUTURAS DO FULERENO, NTC E GRAFITE. ....	22
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO GO OBTIDO A PARTIR DO GRAFITE, E SUA REDUÇÃO A RGO. ....	26
FIGURA 3 – EXEMPLOS DE DEFEITOS ESTRUTURAIS POSSÍVEIS NO RGO. ....	27
FIGURA 4 – FOTOGRAFIAS OBTIDAS DAS DISPERSÕES DE GO EM ÁGUA E EM TREZE DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS, LOGO APÓS A SONICAÇÃO E APÓS TRÊS SEMANAS. ....	28
FIGURA 5 - RELAÇÃO ENTRE A QUIRALIDADE DOS NTCS E ENROLAMENTO DA FOLHA DE GRAFENO. A) VETORES QUIRAIS, NTC ARMCHAIR, ZIG-ZAG E QUIRAL. ....	29
FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO DE UM SAL DE NTC ENVOLTO POR CÁTIOS DE LÍTIO E TETRAHIDROFURANO. À DIREITA, FOTOGRAFIA DA DISSOLUÇÃO ESPONTÂNEA DOS SAIS DE NTC EM DMSO. ....	32
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE O RGO, PSS E PVA. ....	36
FIGURA 8 - ESQUEMA ILUSTRANDO ALGUMAS DAS POSSÍVEIS FUNCIONALIZAÇÕES DO GRAFENO. ....	38
FIGURA 9 - CICLOADIÇÃO DE CARBENOS E NITRENOS NA ESTRUTURA DE MATERIAIS DE CARBONO. ....	39
FIGURA 10 - CICLOADIÇÃO 1,3 DIPOLAR COM ILIDA DE AZOMETINA EM ESTRUTURA DE CARBONO. ....	40
FIGURA 11 - ADIÇÃO DE RADICAL LIVRE UTILIZANDO SAL DE DIAZÔNIO EM UMA ESTRUTURA DE CARBONO. ....	42
FIGURA 12 - ADIÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM SAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO. ....	43

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS CONJUGADOS. O POLIACETILENO REPRESENTA A ESTRUTURA MAIS SIMPLES, ENQUANTO QUE O PPY E PTH SÃO REPRESENTAÇÕES DE POLÍMEROS HETEROCONJUGADOS.....	47
FIGURA 14 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIVERSOS POLÍMEROS CONJUGADOS E COMPARAÇÃO COM DIVERSOS MATERIAIS, DE METÁLICOS ÀS ISOLANTES. O PPV É A SIGLA PARA POLI-(P-FENILVINILENO). .....	48
FIGURA 15 - MECANISMO DE SÍNTESE QUÍMICA DO PPY.....	49
FIGURA 16 - ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS DE UMA ESTRUTURA POLIMÉRICA CONJUGADA.....	51
FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PPY. ....	52
FIGURA 18 - ESTRUTURA DE BANDAS DO PPY EM RELAÇÃO AO NÍVEL DE DOPAGEM.....	52
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DAS MUDANÇAS CONFORMACIONAIS CAUSADAS NO PPY QUANDO ESTIMULADAS POR REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO EM UM ELETRÓLITO. AS TERMINAÇÕES CINZAS SÃO A REPRESENTAÇÃO DE MICROELETRODOS. ....	56
FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO PROCESSADOS NAS DIMENSÕES: 1D, 2D E 3D.....	60
FIGURA 21 - ESQUEMA DE SÍNTESE INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITO DE OURO E POLITIOFENO.....	62
FIGURA 22 - FUNCIONALIZAÇÃO DE NTCS E GO, DIRETAMENTO NA ESTRUTURA DE CARBONO E NOS GRUPOS CARBOXÍLICOS. ....	63
FIGURA 23 - ROTAS DE SÍNTESE PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE GO E NTCS.....	65
FIGURA 24 – SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE GO FUNCIONALIZADOS E NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES DE GO/PPY. ....	67
FIGURA 25 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM PETN.....	69
FIGURA 26 - ETAPAS DE POLIMERIZAÇÃO, A, B E C CORRESPONDEM À ADIÇÃO DE $FeCl_3$ . D CORRESPONDE À 6 HORAS DE REAÇÃO.....	70

FIGURA 27 – FUNCIONALIZAÇÃO/REDUÇÃO/POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITOS DE GO E PPY E DEPOSIÇÃO SOBRE O SUBSTRATO DE INTERESSE. ....	73
FIGURA 28 – SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE NTC FUNCIONALIZADOS E NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES DE NTC/PPY....	74
FIGURA 29 – FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS DE NTC FUNCIONALIZADOS NA FORMA DE PÓ. ....	75
FIGURA 30 - MECANISMO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM PETN. ....	79
FIGURA 31 – ESPECTRO NO FTIR DO GO E DOS MATERIAIS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS .....	81
FIGURA 32 - ESPECTRO NO FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E PPY, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.....	82
FIGURA 33 - ESPECTRO NO FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE E PPY, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.....	83
FIGURA 34 - ESPECTROS RAMAN DO GO E GO FUNCIONALIZADO, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES. ....	84
FIGURA 35 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES. ....	85
FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES. ....	87
FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES, NÃO COVALENTES E SEUS PRECURSORES. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	88
FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO PPY. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	88
FIGURA 39 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO .....	90
FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS NÃO-COVALENTES. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	92

FIGURA 41 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDOS EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO.....	93
FIGURA 42 - CURVAS DE TGA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN <sup>-1</sup> .....	94
FIGURA 43 - CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN <sup>-1</sup> .....	95
FIGURA 44 - CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN <sup>-1</sup> .....	96
FIGURA 45 - ILUSTRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE GO LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.....	98
FIGURA 46 - VOLTAMOGRAMA DOS MATERIAIS PPY, RGO, RGOPY, RGO-PPY, POLI-RGOPY1 E POLI-RGOPY2. SOLUÇÃO ELETROLÍTICA KCL 0,1 MOL.L <sup>-1</sup> , 25 MV.S <sup>-1</sup> .....	99
FIGURA 47 - GRAFICOS MOSTRANDO AS PERDAS DE CORRENTE X CICLOS REALIZADOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES.....	101
FIGURA 48 - FTIR DOS FILMES FUNCIONALIZADOS, ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.....	103
FIGURA 49 - FTIR DOS FILMES DE NANOCOMPOSITOS COVALENTES. ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.....	104
FIGURA 50 - FTIR DOS FILMES DE NANOCOMPOSITOS NÃO-COVALENTES. ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.....	105
FIGURA 51 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM O LASER VERMELHO E VERDE (632,8 NM, 480 μW 514 NM) E 25 ACUMULAÇÕES.....	106
FIGURA 52 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES OBTIDOS COM O LASER VERMELHO E VERDE (632,8 NM, 480 μW 514,5 NM) E 25 ACUMULAÇÕES.....	107

FIGURA 53 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W 514 NM) E 25 ACUMULAÇÕES.....	108
FIGURA 54 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE GO, RGO E GO FUNCIONALIZADO OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	109
FIGURA 55 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE PPY E NANOCOMPOSITOS COVALENTES OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	110
FIGURA 56 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS NÃO-COVALENTES OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.....	112
FIGURA 57 - REPRESENTAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES FORMADOS PELA SÍNTESE INTERFACIAL.....	113
FIGURA 58 - ESTRUTURA DOS NTCS PUROS, OXIDADOS E FUNCIONALIZADOS.....	114
FIGURA 59 - ESPECTRO DE FTIR DOS NANOTUBOS PURO E OXIDADO, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.....	115
FIGURA 60 - ESPECTRO DE FTIR DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.....	116
FIGURA 61 - ESPECTRO DE FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.....	117
FIGURA 62 - ESPECTROS RAMAN DOS NTCS PURO E OXIDADO, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.....	118
FIGURA 63 – HISTOGRAMAS DO VALOR DE ID/IG DO SWCNT E SWCNT-Ox.....	119
FIGURA 64 - ESPECTROS RAMAN DOS SWCNTS FUNCIONALIZADOS, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.....	120
FIGURA 65 - HISTOGRAMAS DO VALOR DE ID/IG DOS NTCS FUNCIONALIZADOS.....	121

FIGURA 66 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPOSITOS COVALENTE E NÃO-COVALENTE, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480 $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES. ....	122
FIGURA 67 - TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO PURO E OXIDADO , CURVAS OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN <sup>-1</sup> . ....	123
FIGURA 68 - TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO FUNNCIONALIZADOS, CURVAS OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN <sup>-1</sup> . ....	124
FIGURA 69 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NTCS FUNCIONALIZADOS. ....	125
FIGURA 70 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO COVALENTES. ....	126
FIGURA 71 - ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S E DO N 1S DOS NTCS OXIDADO E FUNCIONALIZADOS. ....	128
FIGURA 72 - ESPECTRO D E ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S E DO N 1S DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE. ....	129
FIGURA 73 - IMAGENS DE MEV DOS NANOTUBOS PUROS E OXIDADOS. .	130
FIGURA 74 - IMAGENS DE MEV DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS. ...	131
FIGURA 75 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES. ....	133
FIGURA 76 - ILUSTRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE NTC LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE. ....	135
FIGURA A 1 - ANALISE DA AMOSTRA GO NA FORMA DE PÓ A) DRX, B) UV-VIS, C) TGA E D) FTIR. AS SIGLAS CORRESPONDEM A ÓXIDODE GRAFITE (GRO) E GRAFITE (GR). ....	155
Figura A 2 – ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA PPY. ....	155
FIGURA A 3 - VOLTAMOGRAMA DO A) NAFION 5%, B) PPY, C) GOPY, D) GO-PPY E E) POLI-GOPY CICLADO EM KCL 0,1 MOL.L-1, 25 MV.S-1. ....	158

FIGURA A 4 - ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DAS AMOSTRAS DO PPY E DO PPY REDUZIDO COM $\text{NABH}_4$ . OBTIDO COM O LASER VERDE (514,5 NM).....	159
FIGURA A 5 - ANALISES DE TGA E DTA PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE GO/PPY LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE. ....	160
FIGURA A 6- ANALISES DE TGA E DTA PARA OS PRECURSORES E NANOCOMPÓSITOS DE NTC/PPY LIGADOS COVALENTEMENTE. ....	161

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MÉTODOS MAIS COMUNS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO. ....	24
TABELA 2 - DADOS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE E NÃO COVALENTE DE DIVERSOS COMPÓSITOS, PROPRIEDADES DE APLICAÇÕES.....	57
TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO RAMAN DO PPy. ....	86
TABELA 4 - FAIXA DE TEMPERATURA E PORCENTAGENS DE PERDA DE MASSA PARA A ANÁLISE DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.....	96
TABELA 5 - QUANTIDADE PERCENTUAL DOS ELEMENTOS CALCULADOS PELO ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS. ....	127
TABELA A1. TESTES REALIZADOS PARA A OBTENÇÃO DO 2-(1H-PIRROL-1-IL) ETANOL.....	156

## LISTA DE ABREVIÇÕES

1D	1 dimensão
2D	2 dimensões
3D	3 dimensões
APTS	3-aminopropil trietoxisilano
BATI	3-(Bromoacetil) tiofeno
BC	Banda de condução
BPI	1-(2-Bromoetil)-1H pirrol
BTI	3-Bromotiofeno
BV	Banda de valência
CVD	Deposição química a vapor
DCC	Diciclohexil carbodiimina
DIC	Diisopropil-carbodiimina
DMF	Dimetil furano
DMSO	Dimetil sulfóxido
DRX	Difração de raios X
DWNTC	Nanotubos de carbono de parede dupla
EDC	1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida
exTTF	Tetrathiafulvalene
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
GO-Ppy	Nanocompósito não covalente de GO e Ppy
GOPY	GO funcionalizado com derivado de pirrol
GQM	Grupo de Química de Materiais
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia
LUMO	Orbital desocupado de mais baixa energia
MDI	4,4'-metileno-bis (fenil isocianato)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWNTC	Nanotubos de carbono de parede s multiplas
NHS	N-hidroxisuccinimida
NMF	N-metilformamida
NMP	N-metil-pirrolidona
NPs	Nanopartículas

NTC	Nanotubos de carbono
ODCB	o-dicloro-benzeno
PANI	Polianilina
PCL	Policaprolactona diol
PEG	Poliétileno glicol
PMMA	Polimetilmetacrilato
Poli-rGOPy1	GO reduzido e funcionalizado polimerizado (ligação covalente, polimerização método 1)
Poli-rGOPy2	GO reduzido e funcionalizado polimerizado (ligação covalente, polimerização método 2)
Poli-SWCNT-BPI	Nanotubos de carbono funcionalizados com BPI e polimerizados (ligação covalente)
Poli-SWCNTox	Nanotubos de carbono oxidados e polimerizados (ligação não-covalente)
PPP	Poli (p-fenileno
PPV	poli-(p-fenilvinileno)
PPy	Polipirrol
PSS	Poli 4-stirenosulfonato de sódio
PTh	Politiofeno
PU	Poliuretano
PVA	Álcool polivinílico
rGO	Óxido de grafeno reduzido
rGO-Ppy	Nanocompósito de GO reduzido e polipirrol
rGOPy	GO reduzido e funcionalizado com derivado de pirrol
SPANI	Polianilina sulfonada
SWCNT-BATI	Nanotubos de carbono funcionalizados com BATI
SWCNT-BPI	Nanotubos de carbono funcionalizados com BPI
SWCNT-BTI	Nanotubos de carbono funcionalizados com BTI
SWCNTox	Nanotubos de carbono oxidados
SWNTC	Nanotubos de carbono de parede simples
TGA	Análises termogravimétricas
THF	Tetrahidrofurano
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	20
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 MATERIAIS CARBONÁCEOS: GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO .....	21
2.1.1 Grafeno.....	22
2.1.2 Nanotubos de carbono.....	28
2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO .....	33
2.2.1 Funcionalização não-covalente.....	34
2.2.2 Funcionalização covalente.....	37
2.2.2.1 Ligações covalentes diretamente na estrutura $sp^2$ .....	38
2.2.2.2 Ligações covalentes nos grupos oxigenados presentes na estrutura $sp^2$ .....	44
2.3 POLÍMEROS CONDUTORES E POLIPIRROL.....	46
2.4 NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS E NANOMATERIAIS DE CARBONO .....	53
2.5 FILMES FINOS .....	59
2.6 JUSTIFICATIVA.....	62
3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS .....	64
3.1 OBJETIVO GERAL .....	64
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	65
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	66
4.1 REAGENTES .....	66
4.2 NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO .....	67
4.2.1 Preparação do óxido de grafeno.....	68
4.2.2. Funcionalização direcionada com derivado de pirrol .....	68
4.2.3 Polimerização e redução do GO funcionalizado .....	69
4.2.4 Filmes finos de nanocompósito polimérico .....	71

4.2.4.1	Obtenção de GO <sub>filme</sub> .....	71
4.2.4.2	Funcionalização interfacial do GO .....	71
4.2.4.3	Polimerização interfacial.....	72
4.2.4.4	Deposição dos nanocompósitos no substrato .....	73
4.3	NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE NANOTUBOS DE CARBONO .....	74
4.3.1	Funcionalização de nanotubos de carbono .....	74
4.3.2	Polimerização química.....	75
4.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	78
5.1	NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO E POLIPIRROL .....	78
5.1.1	Espectroscopia no infravermelho.....	80
5.1.2	Espectroscopia Raman.....	83
5.1.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	87
5.1.4	Difração de raios X .....	92
5.1.5	Análises termogravimétricas.....	93
5.1.6	Considerações sobre as interações nos nanocompósitos covalentes e não-covalentes de GO .....	97
5.1.7	Estabilidade eletroquímica .....	98
5.2	FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO E POLIPIRROL.....	101
5.2.1	Espectroscopia no infravermelho.....	102
5.2.2	Espectroscopia Raman.....	105
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	108
5.2.4	Considerações sobre as interações nos filmes finos de nanocompósitos covalentes e não-covalentes de GO .....	112
5.3	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DERIVADOS DE NANOTUBO DE CARBONO .....	114
5.3.1	Espectroscopia no infravermelho.....	115
5.3.2	Espectroscopia Raman.....	117

5.3.3	Análise termogravimétrica .....	123
5.3.4	Espectroscopia fotoeletrônica de raios X.....	124
5.3.5	Microscopia eletrônica de Varredura .....	130
5.3.6	Considerações sobre as interações nos nanocompósitos covalentes e não-covalentes de NTC .....	133
6	CONCLUSÕES .....	135
7	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	138
	APÊNDICE - I.....	155

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais vem sendo realizado há milhares de anos, desde o homem primitivo que desenvolvia ferramentas para sua sobrevivência. Com isso, diversos materiais com as mais variadas propriedades foram estudados. A era da nanotecnologia começou a surgir em 1847, com os experimentos de Faraday na elucidação das diferentes cores do ouro coloidal. Também em 1959 com o discurso de Richard Feynman, deu-se início à discussão sobre a exploração de materiais em escala nanométrica. Nanomateriais, tanto orgânicos e inorgânicos, possuem propriedades completamente diferentes na sua forma *bulk* e na sua forma nanométrica.<sup>1</sup>

Os materiais de carbono têm sido extensivamente pesquisados e o número de pesquisas envolvendo grafeno e nanotubos de carbono aumentou drasticamente desde suas descobertas (1991 e 2004, respectivamente). Muito desse interesse está relacionado às suas propriedades únicas como a mobilidade eletrônica, condutividade térmica, conhecidamente superiores a outros materiais, o que tem potencializado sua aplicação em diversos dispositivos.<sup>2</sup>

A necessidade de criar novos materiais impulsionou um novo campo na área de materiais com a descoberta de nanocompósitos poliméricos. Polímeros são materiais em geral de baixo custo e de fácil processamento, os quais podem ser combinados com nanomateriais de carbono para obter nanocompósitos com propriedades otimizadas, como mecânicas, térmicas, elétricas, ampliando suas potenciais aplicações na área de nanotecnologia.<sup>3,4</sup> Nesse contexto, destacam-se os polímeros condutores que podem ser incorporados em nanocompósitos, por meio de ligações covalentes ou não-covalentes.

O presente trabalho foca na obtenção de nanocompósitos entre grafeno ou nanotubos de carbono com polímeros condutores. Além dos nanocompósitos obtidos na forma de pó, foram obtidos nanocompósitos na forma de filmes finos por meio da síntese interfacial líquido-líquido. O objetivo é obter nanocompósitos poliméricos inéditos utilizando a funcionalização covalente nos nanomateriais de carbono como ferramenta estratégica para o *design* de materiais que se beneficiam de propriedades sinérgicas, potencializando o uso desses materiais em displays eletrônicos flexíveis, sensores, supercapacitores e músculos artificiais.

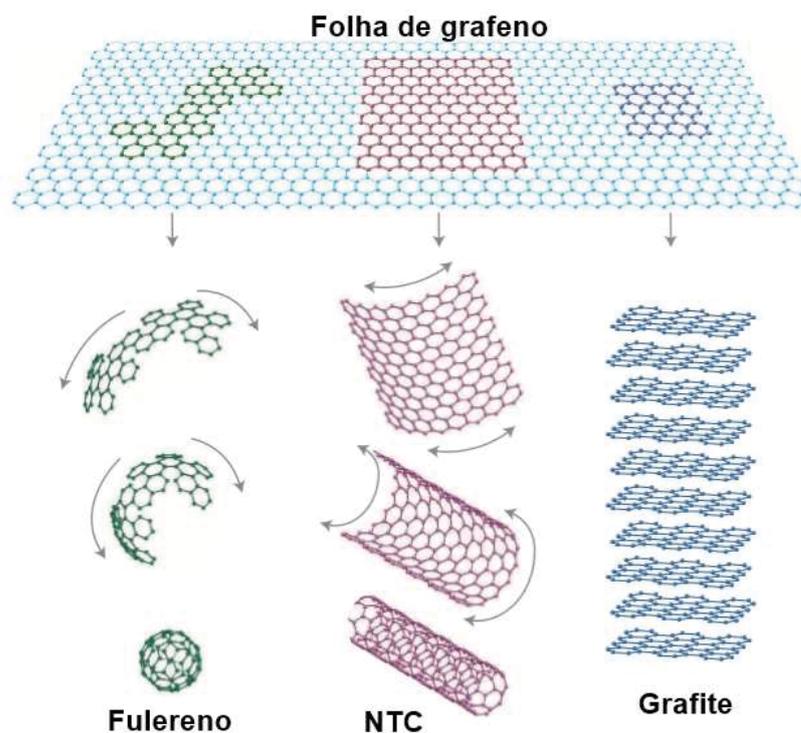
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 MATERIAIS CARBONÁCEOS: GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos mais básicos e abundantes do planeta terra. Existente sob a forma de diversos alótropos, cada alótropo de carbono apresenta propriedades químicas e físicas completamente diferentes. Além dos tão bem conhecidos grafite e diamante, em 1985, a descoberta de novos materiais - como os fulerenos - abriu espaço para uma nova geração de nanomateriais. Eles são formados de carbono com hibridação  $sp^2$  e nos últimos 30 anos, têm sido estudados pela comunidade tecnológica e pela academia. Nanofitas de grafeno, grafeno *quantum dots*, nanotubos de carbono (**NTC**), grafeno, fulerenos são apenas alguns dos materiais com hibridização  $sp^2$  e diferentes estruturas apresentados. Suas propriedades diferenciadas e específicas possibilitam a sua aplicação às mais diversas áreas, que vão do armazenamento de energia à aplicação biológica.<sup>5</sup>

O grafeno e os **NTC** são materiais de carbono que se apresentam em escala nanométrica e que vem despertando bastante interesse. Os dois alótropos possuem carbonos com hibridização  $sp^2$ , ligados covalentemente entre si resultando em uma estrutura planar similar a um favo de mel. O grafeno possui estrutura 2D com a espessura de um átomo. Já o **NTC**, com estrutura 1D, tem o formato cilíndrico e pode ser visualizado como uma folha de grafeno enrolada.<sup>6</sup> A visualização da formação das estruturas de carbono  $sp^2$  são hipoteticamente ilustradas na FIGURA 1. NTC e grafeno apresentam características excepcionais, resultantes da deslocalização dos elétrons  $\pi$ ,<sup>7</sup> tais como altas condutibilidade térmica e elétrica, transparência óptica e elevada flexibilidade mecânica. Devido a essas propriedades, apresentam uma grande área de aplicabilidade, sendo possível a sua utilização em semicondutores, sensores de gases, eletrodos de baterias, supercapacitores, entre outros.<sup>8</sup>

FIGURA 1 – IMAGEM REPRESENTANDO QUATRO ALÓTROPOS DE CARBONO. RELAÇÃO HIPOTÉTICA ENTRE UMA FOLHA DE GRAFENO E AS ESTRUTURAS DO FULERENO, NTC E GRAFITE.



FONTE: Adaptado de referencia<sup>9</sup>

### 2.1.1 Grafeno

Monocamadas com a espessura de um átomo vêm sendo estudadas há mais de 70 anos, em que diversos estudos teóricos descrevem uma estrutura baseada em um modelo bidimensional, com o intuito de explicar as propriedades físicas - elétricas e magnéticas - de materiais de grafite.<sup>10,11</sup> Atualmente, esse modelo bidimensional para o grafite é conhecido como grafeno. Outro fato bastante interessante, é que estruturas 2D com apenas 1 camada de átomos eram consideradas somente partes integrantes de estruturas 3D. Somado a isso, eram observadas apenas monocamadas de estruturas de carbono com curvaturas, tais como fulerenos, **NTCs** e empilhamentos de grafeno formando o grafite.<sup>9</sup> Por essas razões, até 2004 as estruturas 2D e conseqüentemente o grafeno eram consideradas instáveis e sua estrutura isolada não existia no estado livre.

Andre Geim e Konstantin Novoselov foram os cientistas responsáveis por essa revolução no conceito de estruturas 2D, que lhes rendeu o prêmio Nobel de física em 2010.<sup>12</sup> Ao aplicar uma fita adesiva à superfície do grafite, os cientistas identificaram que algumas folhas de grafeno ficaram presas no adesivo. Assim, a

estabilidade do grafeno em condições ambientes foi comprovada. Em seguida, foi comprovado que esses cristais atômicos 2D eram estáveis e podiam ser obtidos na superfície de substratos não-cristalinos e em suspensões líquidas, dando início a uma nova era de pesquisas em materiais 2D.

Uma das propriedades mais interessantes do grafeno é a eletrônica, que é diferenciada em relação a outros materiais, pois apresenta o chamado semicondutor de band gap zero, em que a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), se encontram no nível Fermi. A mobilidade eletrônica de materiais de band gap zero é de 2 a 4 vezes maior do que a de semicondutores clássicos.<sup>13</sup> No grafeno, a BV e a BC se tocam em pontos isolados (K e K+) na zona de Brillouin. Além disso, os elétrons se deslocam pelo material a uma velocidade muito maior do que para semicondutores típicos, com uma velocidade constante de 0,0025 vezes a velocidade da luz.<sup>13</sup>

Ainda, o grafeno apresenta diversas outras propriedades fantásticas tais como: módulo de Young de 1 TPa e força intrínseca de 130 GPa, condutividade térmica acima de 3000 W mK<sup>-1</sup>, absorção óptica de 2,3% e uma elevada capacidade de suportar altas densidades de corrente elétrica. Entretanto, algumas dessas características só são observadas com grafeno de alta qualidade.<sup>14</sup> A falta de métodos que forneçam um grafeno de alta qualidade ainda é a principal limitação para a sua utilização em larga escala.

A obtenção de grafeno é um processo complexo: devido à grande área superficial das folhas e devido às interações de van der Waals, o grafeno pode se reagrupar novamente levando ao grafite. Na ausência de um estabilizador para separar as folhas de grafeno, ocorre a formação irreversível de aglomerados.<sup>15</sup>

Atualmente, além do método de *peeling* descrita por Geim e Novoselov, existem alguns métodos reportados para a obtenção do grafeno, destacando a deposição química a vapor (CVD), esfoliação mecânica (*síntese top-down*) e síntese química utilizando o benzeno (*síntese bottom up*).<sup>16</sup> O princípio do método de síntese de grafeno e as características do material final é apresentado na TABELA 1.

TABELA 1 – MÉTODOS MAIS COMUNS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO.

Método	Princípio	Características do material final
Peeling <sup>17</sup>	Camadas de grafeno são retiradas de grafite pirolítico (HOPG) com o auxílio de uma fita adesiva.	Monocamadas de grafeno com poucos defeitos. Baixo rendimento.
CVD <sup>18</sup>	Átomos de carbono são gerados a altas temperaturas (1000°C) e depositados sobre um substrato metálico (Ni ou Cu).	Monocamadas de grafeno com poucos defeitos. Baixo rendimento.
Síntese química <sup>16</sup>	Benzeno é convertido a grafeno em reação realizada com FeCl <sub>3</sub> em interface líquido-líquido. <sup>16</sup>	Obtenção de monocamadas de grafeno. Baixo rendimento.
Esfoliação mecânica <sup>19</sup>	São intercaladas moléculas ao grafite bulk, que então é mecanicamente esfoliado. Entre as intercalações estão a adição de grupos oxigenados à superfície do grafite e intercalação de N-metil-pirrolidona (NMP).	Multicamadas de grafeno, com considerável número de defeitos na amostra. Uso de NMP fornece um grafeno com elevada qualidade. Elevado rendimento.

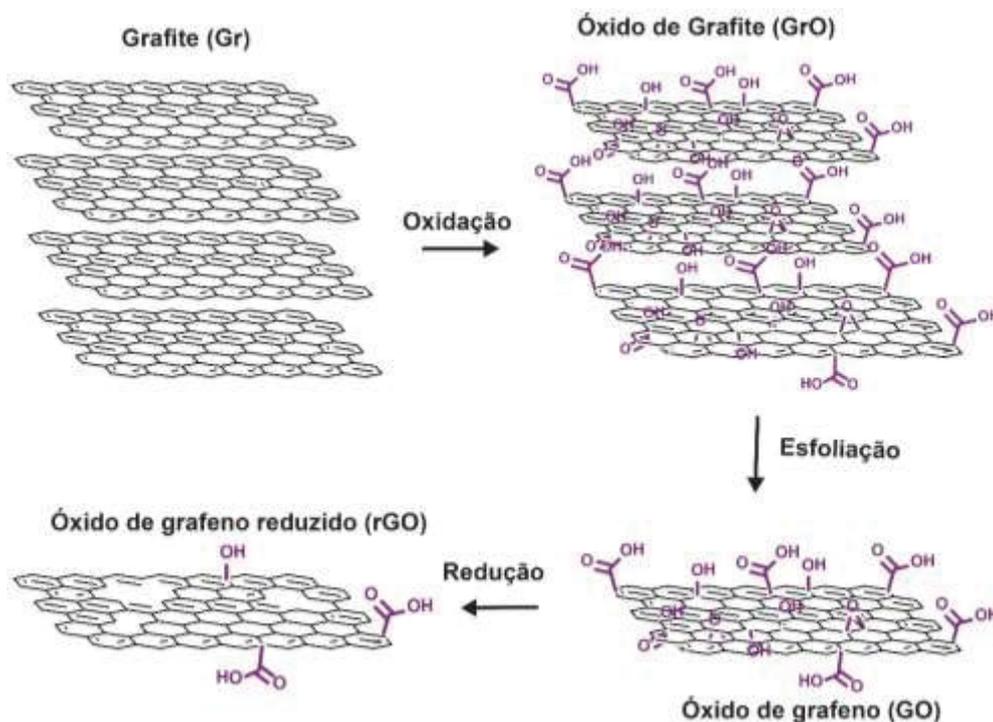
Processos de deposição química a vapor, *peeling* e síntese química utilizando o benzeno fornecem um grafeno de alta qualidade, mas com rendimentos extremamente baixos. Uma forma de se obter grandes quantidades de grafeno é por meio da redução do óxido de grafeno (**GO**). O **GO** é um grafeno altamente funcionalizado com diversos grupos oxigenados sendo eles: grupos de ácidos carboxílicos, cetonas, epóxidos e hidroxilas. Enquanto que os grupos carboxílicos estão nas bordas do **GO**, os grupos epóxi e hidroxilas estão nas faces do **GO**.<sup>20</sup> Pode ser obtido facilmente por meio de rotas de oxidação do grafite natural, seguido da esfoliação. As formas mais comuns de se obter o **GO** são mediante reações e modificações dos métodos de Brodie-Staudenmaier (baseadas em reações com HNO<sub>3</sub> e KClO<sub>3</sub>) e de Hummers (baseado em reações com KMnO<sub>4</sub>). O primeiro método foi desenvolvido em 1937 e o segundo de 1958, ambos extensamente utilizados até os dias de hoje. A combinação do HNO<sub>3</sub> com KClO<sub>3</sub> é uma das condições de oxidação mais forte conhecida. O ácido nítrico é um agente oxidante

extremamente usado, que reage com estruturas aromáticas de carbono formando diversos grupos oxigenados em sua superfície. Durante a oxidação, são formados vapores de gases de  $\text{NO}_2$  e/ou  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Em relação ao  $\text{KClO}_3$ , este também é um agente oxidante forte bastante utilizado em explosivos, em que ocorre a formação de espécies de reativas de oxigênio. No método de Hummers, com a combinação de  $\text{KMnO}_4$  e ácido sulfúrico, a espécie oxidante ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) é formada. Apesar do permanganato ser um agente oxidante, o  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  é uma espécie mais reativa. As espécies alifáticas são preferencialmente oxidadas frente à ligações duplas e aromáticas, tendo implicações nas estruturas de oxidação formadas.<sup>21</sup>

Algumas novas rotas para oxidação têm sido desenvolvidas, como por exemplo o método conhecido como Gao-Fe, baseado em reações de  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ . Esse método produz folhas de **GO** em 1 hora, em temperatura ambiente, permite a reutilização dos reagentes e evita a utilização de metais pesados e liberação de gases tóxicos durante a síntese.<sup>5,22</sup>

O método da oxidação do grafite, FIGURA 2, aumenta a distância interlamelar das folhas, devido aos grupos funcionais oxigenados formados na superfície da folha de grafeno. Assim, as folhas de **GO** podem ser separadas por intermédio de força mecânica, como por exemplo a utilização de ultrassom.<sup>15,23</sup> A grande quantidade de grupos funcionais reativos em sua superfície não permite a agregação do **GO** e o torna possível de dispersar em meio aquoso, formando dispersões estáveis. Entretanto, devido à quebra das conjugações  $\pi$  no **GO**, a condução de energia térmica e resistência mecânica são menores em comparação ao grafeno.<sup>23,24</sup> O **GO** é um isolante, diferentemente do grafeno, limitando sua utilização em dispositivos eletrônicos.<sup>12,21</sup>

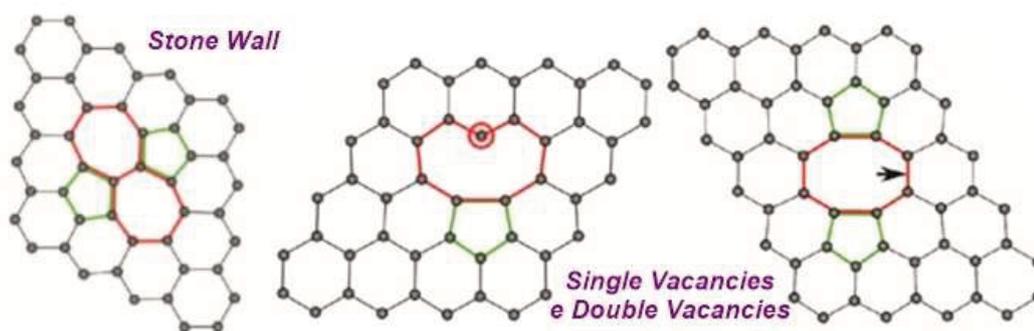
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DO GO OBTIDO A PARTIR DO GRAFITE, E SUA REDUÇÃO A RGO.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>25</sup>

A eliminação dos grupos oxigenados presentes no **GO** consegue recuperar algumas das propriedades do grafeno. Esse processo é conhecido como redução do **GO**, e como resultado temos um análogo do grafeno, o óxido de grafeno reduzido (**rGO**), FIGURA 2. O **rGO** ainda contém alguns grupos oxigenados na superfície e defeitos causados pela oxidação, tais como anéis não hexagonais, ilustrados na FIGURA 3. Existem diversos defeitos que podem estar presentes no grafeno. O mais simples deles é denominado *stone-wall*, que não envolve nenhuma adição ou retirada de átomos. Outros defeitos envolvem a ausência de um átomo na rede cristalina, como por exemplo a *single vacancies* e *double vacancies*. A presença de defeitos estruturais aumenta a reatividade localmente, devido à mudança de densidade de elétrons  $\pi$ . Assim, os defeitos criados podem permitir a funcionalização localizada no material. Além disso, a presença de defeitos estruturais causa uma re-hibridização da estrutura  $sp^2$ , alterando a curvatura local na estrutura do material. Dessa forma, determinados tipos de defeitos podem causar a abertura do *band gap* (0,3 eV).<sup>26</sup>

FIGURA 3 – EXEMPLOS DE DEFEITOS ESTRUTURAIS POSSÍVEIS NO RGO.



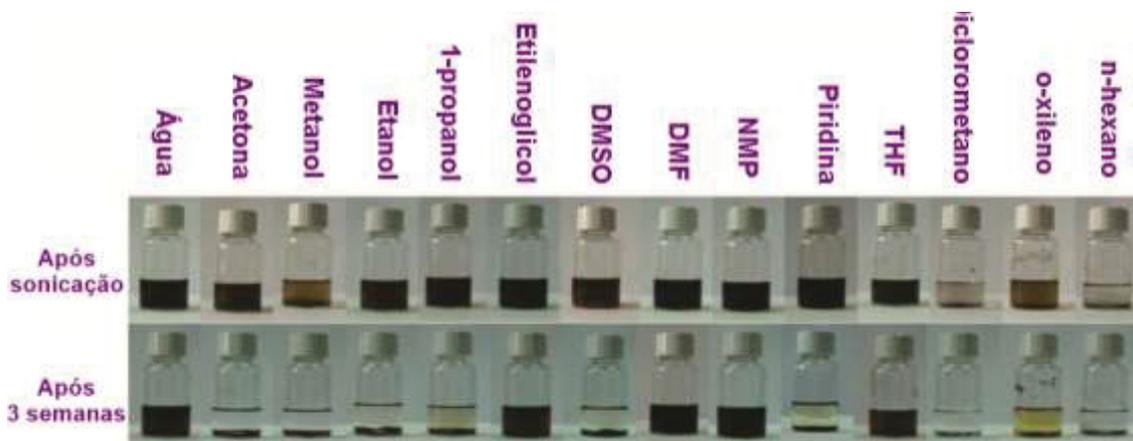
FONTE: Adaptado de referência.<sup>26</sup>

Entre os métodos aplicados para a redução do **GO**, estes podem ser por meio de redução química, tratamento térmico, irradiação e eletroquímicos.<sup>5</sup> Em relação à redução química, os reagentes mais utilizados são hidrazina e  $\text{NaBH}_4$ , podendo ser realizada também com hidroquinona, hidrogênio gasoso e meios fortemente alcalinos.<sup>2</sup> A hidrazina é um dos reagentes mais utilizados para a redução do **GO**. Isso porque em comparação com outros agentes redutores fortes, a hidrazina monohidratada não é tão reativa com a água, se tornando atrativa para a redução de **GO** em meio aquoso. Uma das desvantagens de se utilizar a hidrazina é a introdução de impurezas heteroatômicas no **rGO**. O nitrogênio tende a se manter ligado covalentemente à estrutura de **rGO**, na forma de aminas, aziridinas ou hidrazonas. Em relação ao  $\text{NaBH}_4$ , este se torna mais atrativo que a hidrazina uma vez que não deixa resíduos de nitrogênio no **rGO**. Ele é mais efetivo na redução de grupos cetonas e tem uma redução moderada de grupos carboxílicos e epóxios, entretanto grupos hidroxilas adicionais podem ser introduzidos na estrutura como resultado da hidrólise do éster de boro (formado no processo de redução)<sup>21</sup>.

Sobre o **GO** e **rGO** e a sua dispersibilidade em solventes, podemos destacar que o **GO**, com elevado grau de grupos oxigenados em sua superfície se dispersa em água. Sua dispersibilidade pode chegar na ordem de  $1\text{-}4 \text{ mg mL}^{-1}$ .<sup>21</sup> A grande maioria dos trabalhos reportam a utilização de **GO** em solução aquosa, mas a sua dispersão em solventes orgânicos também é importante para ampliar as suas aplicações. Paredes e colaboradores<sup>27</sup> realizaram a esfoliação mecânica de **GO** em água e 13 diferentes solventes orgânicos em uma concentração de  $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$  de **GO**. O **GO** dispersa em quase todos os solventes utilizados (FIGURA 4), mas a

dispersão só é estável (durante três semanas) para a água, etileno glicol, dimetilfurano (DMF), NMP e tetrahidrofurano (THF).<sup>27</sup>

FIGURA 4 – FOTOGRAFIAS OBTIDAS DAS DISPERSÕES DE GO EM ÁGUA E EM TREZE DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS, LOGO APÓS A SONICAÇÃO E APÓS TRÊS SEMANAS.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>27</sup>

Em relação ao **rGO**, Ayán-Varela e colaboradores<sup>28</sup> identificaram que **rGO** não dispersa em água. Entretanto, dispersa bem em etanol, 1-butanol, etilenoglicol, etanolamina,  $\gamma$ -butirolactona e DMF. Os melhores solventes para **rGO**, que garantem a estabilidade da dispersão por pelo menos três meses são: álcool isopropílico, etanol, 1-butanol e DMF.<sup>28</sup>

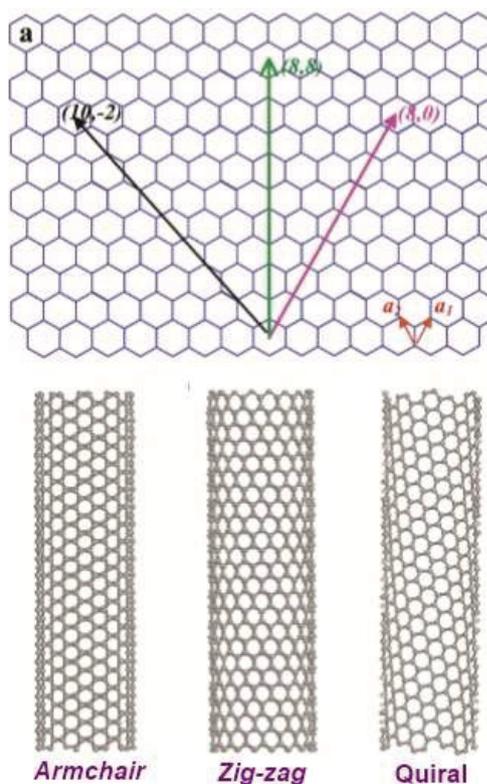
Em relação ao grafeno, este dispersa apenas em solventes tais como DMF, NMP e DMSO. A dispersibilidade destes três materiais é inversamente proporcional às suas condutividades elétricas, sendo assim **GO**>**rGO**>**grafeno**.<sup>29</sup> O **GO**, **rGO** e grafeno também podem ser estabilizados em meio aquoso e em meio orgânico por meio de interações não-covalentes e covalentes com polímeros, biomoléculas, surfactantes, entre outros. Essas funcionalizações serão discutidas nos tópicos a seguir.

### 2.1.2 Nanotubos de carbono

Os **NTCs** podem ser classificados em nanotubos de parede simples (**SWNTC**) e nanotubos de paredes múltiplas (**MWNTC**). A estrutura dos **SWNTCs** está relacionada com a estrutura do grafeno, em que o **SWNTC** pode ser considerado uma folha de grafeno enrolada. A hipótese de enrolar uma folha de grafeno possibilita a formação de diferentes tipos de **NTCs**. De fato, dependendo

da direção em que a folha de grafeno é enrolada, novas estruturas e conseqüentemente novas propriedades surgem. Entre os **SWNTC**, existem as seguintes classificações de quiralidade: (i) *zig-zag*, (ii) *armchair* e (iii) quiral, em que a diferença entre elas está na organização dos carbonos presentes nas bordas dos **SWNTC**. Para entender melhor como relacionar a quiralidade de um **SWNTC** com o enrolamento, consideram-se os pares de índices  $(n, m)$  no vetor quiral  $(C_n)$  da folha de grafeno. Conforme ilustrado na FIGURA 5, o  $C_n$  faz um ângulo  $\theta$  que é chamado de ângulo quiral. Para os **NTCs** *zig-zag*, o ângulo quiral é  $0^\circ$  e para o *armchair*, o ângulo quiral é  $30^\circ$ . Já para o **NTC** chamado de quiral, o ângulo é de  $0 > \theta > 30^\circ$ . Dependendo da classificação de quiralidade dos **NTCs**, estes podem ser considerados metálicos ou semicondutores, apresentando diferentes valores de *band gap* ( $\sim 10\text{meV}$  e  $\sim 0,5\text{ eV}$ ).<sup>30,31</sup> Além da relação entre os índices  $n$  e  $m$  com a quiralidade do **NTC**, estes também estão relacionados ao seu diâmetro. Quando os **NTCs** possuem a mesma quiralidade, mas diâmetros diferentes, o *band gap* é inversamente proporcional ao diâmetro.<sup>30,31</sup>

FIGURA 5 - RELAÇÃO ENTRE A QUIRALIDADE DOS NTCs E ENROLAMENTO DA FOLHA DE GRAFENO. A) VETORES QUIRAIS, NTC ARMCHAIR, ZIG-ZAG E QUIRAL.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>31</sup>

O grafeno é um semicondutor de *gap* zero, já o **SWNTC** pode ser um material semicondutor ou metálico.<sup>9</sup> Dessa forma, verifica-se que a curvatura dos **NTCs** interfere nas propriedades dos materiais. A interação entre os orbitais  $\alpha$  e  $\pi$  deixam de ser perpendiculares, e os orbitais  $\pi$  no **SWNTC** interagem de forma diferente do que os orbitais  $\pi$  presentes no grafeno.

Outra classificação de **NTC** está relacionada à quantidade de tubos concêntricos presentes. Os nanotubos de parede dupla (**DWNTC**) são a manifestação mais simples de **MWNTC**. As propriedades físico-químicas dos **DWNTC** são similares aos **SWNTC**, entretanto apresentam maior rigidez mecânica. Já os **MWNTC** são considerados **NTCs** com mais de 3 folhas de grafeno concêntricas. Quanto maior o número de camadas e maior o diâmetro do **NTCs**, mais termicamente estável ele é. Isso está relacionado ao espaçamento interfolhas do **MWNTC**, que é próximo ao grafite.<sup>32-34</sup>

Em relação à resistência à tração e o módulo de Young, as propriedades dos **NTCs** variam conforme o seu número de paredes. Para **SWNTC**, os valores estão entre 13–52 GPa e 320–1740 GPa, respectivamente. Enquanto que para **MWNTC** os valores estão entre 11–63 GPa and 270–950 GPa, respectivamente. Além disso, as suas propriedades elétricas são dependentes da quiralidade do **NTC**, podendo ser elétrico ou semicondutor.

Os **NTC** foram descritos pela primeira vez em 1991, por S. Iijima<sup>35</sup>. A metodologia de obtenção de **NTCs** teve um enorme progresso ao longo dos anos, apresentando ótimos rendimentos e com excelente controle de diâmetro dos tubos, sendo os três métodos mais bem estabelecidos: (i) descarga por arco elétrico, (ii) ablação a laser e (iii) decomposição catalítica de hidrocarbonetos gasosos.

Na síntese de **NTCs** por arco elétrico, átomos de carbono são gerados entre duas hastes de grafite que estão separados a aproximadamente 1 mm em atmosfera inerte. Uma descarga é realizada no arco elétrico obtendo-se plasma com temperaturas superiores a 3000°C, em que o grafite do ânodo é sublimado. **NTCs** com diâmetros entre 1,3 e 1,4 nm são formados na presença de catalisadores, como por exemplo nanopartículas (NPs) metálicas de Fe ou Co.<sup>31,36</sup>

Em relação à síntese por ablação a laser, são gerados átomos de carbono por irradiação a laser (obtendo-se temperaturas acima de 3000°C) do grafite, em uma atmosfera inerte. No grafite estão presentes os catalisadores metálicos, NPs de Fe, Co ou Ni. Nesse caso, **NTCs** com diâmetros de 1,4 nm são obtidos.<sup>31,36</sup>

Já a decomposição catalítica de hidrocarbonetos gasosos é um dos métodos mais utilizados. Isso porque utiliza temperaturas de operação mais baixas (1000 a 1100°C) e fornece **NTCs** de elevada qualidade. Ainda, apresenta um melhor controle sobre as propriedades finais do material tais como diâmetro e tipo de **NTC** (**SWCNT** ou **MWCNT**). Nessa síntese, hidrocarbonetos são decompostos em atmosfera inerte, na presença de catalisadores metálicos, com o crescimento dos **NTCs** ocorrendo sobre as NPs metálicas.<sup>36,37</sup>

Entretanto, apesar da qualidade dos **NTC** obtidos por estes métodos, eles ainda apresentam diversas impurezas, tais como carbono amorfo e partículas de catalisador (Co ou Ni). Dessa forma, os **NTC** precisam passar por mais uma etapa de purificação, que consiste em aquecimento, processos de oxidação e aquecimentos em solução ácida.<sup>33,34,36</sup>

Após a síntese, os **NTCs** ficam na forma de feixes paralelos com uma energia de van der Waals de 500 eV por micrometro de contato tubo-tubo. Esses feixes são muito difíceis de separar em tubos individuais. **NTCs** na forma de feixes paralelos e **NTCs** individuais apresentam diferenças na condutividade final do material. Quando analisada a condutividade elétrica nos feixes de **NTCs**, é verificado que a corrente flui pelos tubos presentes na superfície dos feixes. Enquanto que os tubos internos do feixe não contribuem significativamente para a condução de corrente.<sup>38</sup>

Uma vez que as propriedades dos **NTCs** individuais e na forma de feixe são diferentes, a falta de dispersibilidade e a dificuldade de manipulação de **NTCs** em qualquer solvente têm colocado barreiras para algumas aplicações tecnológicas. **NTCs** não dispersam em todos os solventes orgânicos e em água. Uma dispersão de **NTCs** até pode ser realizada com a utilização de alguns solventes em um sistema de sonicação. Entretanto, quando o processo de sonicação é interrompido ocorre a precipitação imediatamente. A separação dos tubos também pode ser realizada com dodecilbenzeno de sódio e sonicação durante 24 h. Mais de 70% dos tubos são separados individualmente, mas eles apresentam comprimento de tubo encurtado (165-500 nm) devido ao processo de sonicação.<sup>39,33</sup>

Para contornar o problema da dispersão de **NTC**, são utilizadas estratégias de modificação superficial, como funcionalização covalente ou não-covalente do esqueleto carbônico com moléculas, ou adsorção de moléculas em sua superfície.<sup>33</sup> Para isso, pode-se utilizar moléculas de surfactantes, polímeros, DNA,

proteínas e outros. Todas estas rotas utilizam o princípio da intercalação de um intermediador que contrabalanceie a interação de van der Waals entre os tubos.

Uma estratégia inovadora na dispersibilidade de **NTCs** é a dissolução espontânea (sem o auxílio de sonicação) de sais alcalinos de **SWCNTs** em solventes polares orgânicos em que os **NTCs** apresentam elevados comprimentos de tubo, na ordem de micrometros.<sup>40,41</sup> Os sais de **NTCs** são obtidos pela inserção de naftaleneto de lítio aos **SWCNTs** a temperatura ambiente e atmosfera inerte. O produto final, sal de **NTC**, pode ser dissolvido espontaneamente em solventes tais como dimetil sulfóxido (DMSO), NMP, N-metilformamida (NMF) e outros. Os sais de **NTC**, ilustrado na FIGURA 6, possuem cargas negativas em sua superfície que os tornam extremamente nucleofílicos e susceptíveis a diversas reações que serão discutidas nos tópicos seguintes.

FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO DE UM SAL DE NTC ENVOLTO POR CÁTIOS DE LÍTIO E TETRAHIDROFURANO. À DIREITA, FOTOGRAFIA DA DISSOLUÇÃO ESPONTÂNEA DOS SAIS DE NTC EM DMSO.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>42</sup>

Os **NTCs** também podem adquirir diversos grupos oxigenados, tornando-se mais dispersáveis em meio aquoso e facilitando a sua funcionalização. A oxidação de **NTCs** pode ser realizada em meio gasoso e aquoso. Oxidação de **NTCs** por fase gasosa é realizada com vapor de ácido nítrico, evitando etapas como lavagem, filtração e etapas de secagem. Já na oxidação em fase aquosa, geralmente são utilizados reagentes ácidos, tais como ácido nítrico, sulfúrico e peróxido de hidrogênio. Grupos oxigenados são adicionados à estrutura dos **NTCs**, preferencialmente nas suas bordas. Da mesma forma que no **GO**, a oxidação de **NTCs** provoca defeitos em sua estrutura (quebra de conjugação  $sp^2$ ), e também pode diminuir o comprimento dos **NTCs**.<sup>43</sup>

## 2.2 FUNCIONALIZAÇÃO DE GRAFENO E NANOTUBOS DE CARBONO

Na busca de propriedades novas e otimizadas, pesquisas têm sido realizadas almejando a modificação da superfície de nanomateriais de carbono, podendo ser por interações covalentes ou não-covalentes, com moléculas orgânicas e inorgânicas. A funcionalização covalente é desejada quando se espera obter um material estável e com fortes interações, em que os grupos estão de fato ancorados na superfície do material, impedindo a lixiviação. Com a formação de ligação química entre os componentes, ocorre o rompimento da conjugação  $\pi$  e a abertura do *band gap* dos nanomateriais de carbono. Isso pode alterar suas propriedades eletrônicas e modificar a sua aplicação em nanodispositivos.

Outra possibilidade é a funcionalização não-covalente, em que a interação entre os componentes é *via* forças de van der Waals, interação eletrostática ou ligação de hidrogênio. Na funcionalização não-covalente, temos uma interação mais fraca que não garante que não ocorra lixiviação no material.<sup>44</sup> Entretanto, na funcionalização não-covalente não ocorre o rompimento da conjugação  $\pi$  na superfície do material de carbono. Dessa forma, não ocorre uma alteração drástica das propriedades eletrônicas intrínsecas do material de carbono.<sup>36,45,46</sup>

A funcionalização não-covalente apresenta rotas sintéticas mais simples, com menos etapas de funcionalização e sem a utilização de elevadas temperaturas. Em relação à funcionalização covalente, o maior desafio está na complexidade desses materiais, associado ao *design* de rotas sintéticas que garantam a funcionalização desejada e não leve a outras reações paralelas que podem, por exemplo, destruir a estrutura carbônica. Ambas as funcionalizações, covalente e não-covalente, têm sido realizadas e estudadas afim de melhorar a sua solubilidade em solventes orgânicos e aquosos,<sup>47,48</sup> e também para obter nanocompósitos com nanopartículas de metais, óxidos metálicos, polímeros, *quantum dots*, entre outros.<sup>49-51</sup> Os nanocompósitos são materiais que quando os precursores são combinados, são obtidas as propriedades sinérgicas entre os componentes. Pela sinergia obtida, é possível modular as propriedades dos componentes individuais tais como resistência mecânica e condutividade elétrica e térmica. Para que um compósito seja considerado “nanocompósito”, é necessário que pelo menos um dos seus componentes possua uma de suas dimensões em escala nanométrica. O grafeno e o **NTC** são materiais que juntamente com um polímero ou NPs metálicas e óxidos metálicos podem ser utilizados para a

preparação de um nanocompósito. Dessa forma, esses nanocompósitos têm sido amplamente aplicados em fotocatalise, biosensores, armazenamento de energia, dispositivos eletrônicos entre outros.

### 2.2.1 Funcionalização não-covalente

O empilhamento de grafeno e **NTCs** devido às interações  $\pi$ - $\pi$  impede a obtenção de folhas de grafeno e **NTCs** individuais. Uma das abordagens realizadas para a dispersibilidade de **NTCs** ou grafeno e separação de tubos individuais é a adsorção de polímeros, surfactantes, NPs metálicas e biomoléculas por meio de interações não-covalentes. As interações não-covalentes são governadas por interações de van der Waals e iônicas, em que as suas forças são analisadas em termos dos efeitos combinados de forças atrativas (interações eletrostáticas, dispersivas e indutivas) e forças repulsivas. A seguir são apresentadas as interações não-covalentes possíveis nos nanomateriais de carbono com uma outra espécie.<sup>52</sup>

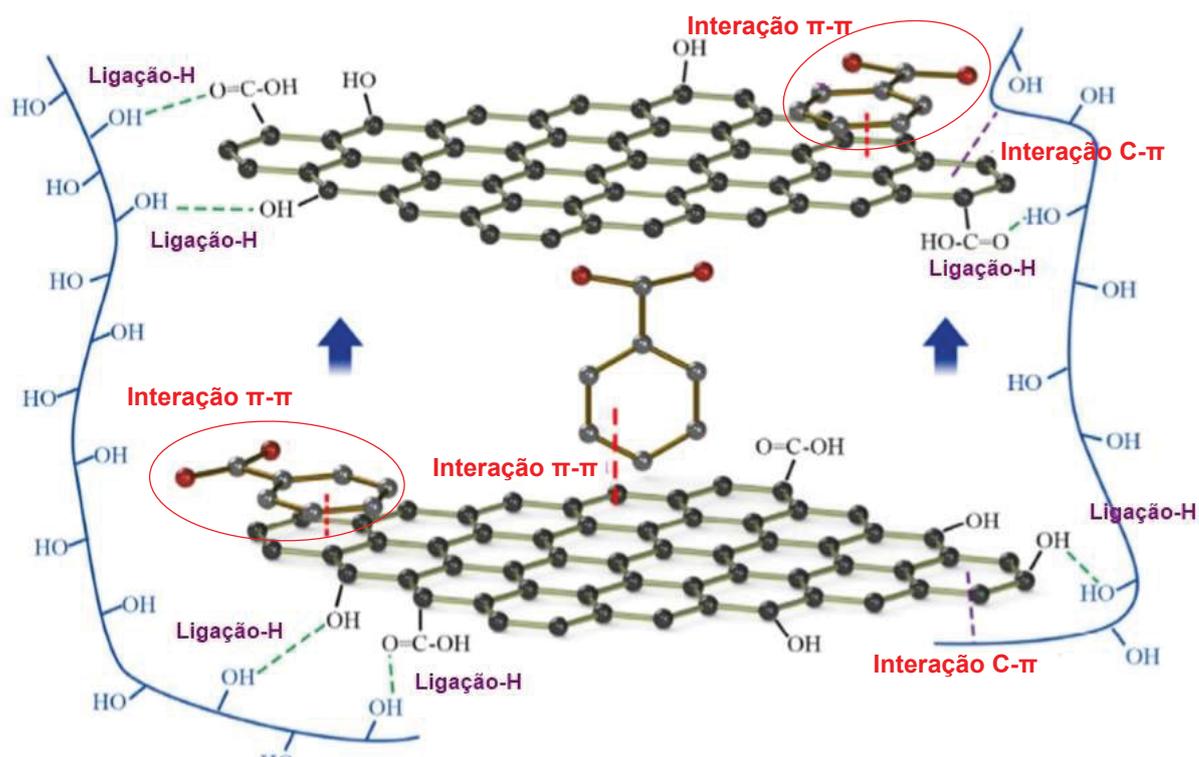
- I. **Interações não-polares gas- $\pi$** : Estas interações acontecem quando a outra espécie é um átomo de gás raro ou então um hidrocarboneto apolar. A energia dispersiva é dominante nesta interação.
- II. **Interações H- $\pi$** : Também conhecida como uma ligação de hidrogênio, estas interações ocorrem entre o H da outra espécie e o sistema  $\pi$  do nanomaterial de carbono.
- III. **Interações  $\pi$ - $\pi$** : A interação  $\pi$ - $\pi$  é o tipo de interação mais comum entre as diversas interações não-covalentes. Geralmente ocorre em sistemas com estruturas com empilhamento  $\pi$  e anéis aromáticos heterocíclicos. Predominada por interações de dispersões, essa ocorre quando ambos os sistemas  $\pi$  possuem densidades eletrônicas similares. Já quando um uma molécula é rica em elétrons e a outra é deficiente em elétrons, surgem interações indutivas no sistema.
- IV. **Interações cátion- $\pi$** : Quando a outra espécie é um cátion metálico ou então uma molécula orgânica carregada positivamente, a interação predominante é a de indução e de polarizabilidade do sistema  $\pi$ . Para o desenvolvimento de nanomateriais, esta interação é interessante, uma

vez que quanto maior a contribuição eletrostática, maior a sua susceptibilidade a ambientes dielétricos.

- V. Interações ânion- $\pi$ :** A energia de interação do ânion-  $\pi$  é comparável com a interação do sistema cátion- $\pi$ . Enquanto que para a interação cátion- $\pi$  as forças dominantes são as eletrostáticas e indutivas, para a interação ânion-  $\pi$  são as forças dispersivas.<sup>52</sup>

Algumas das interações descritas acima, podem ser visualizadas no trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores,<sup>47</sup> A FIGURA 7 ilustra o nanocompósito não-covalente entre **rGO** e álcool polivinílico (PVA) que foi sintetizado. A síntese ocorreu pela mistura de PVA e **rGO** que foi disperso em poli 4-estirenosulfonato de sódio (PSS), em banho de ultrassom. Foram verificadas algumas interações entre os componentes, sendo elas: interações  $\pi$ - $\pi$ , ligações de hidrogênio e interações CH- $\pi$ . A afinidade entre o anel aromático hidrofóbico do PSS e o anel aromático hidrofóbico do **rGO**, são mantidas por interações  $\pi$ - $\pi$ . Entretanto, a agregação das folhas de **rGO** pelo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  são prevenidas pelo grupo hidrofílico (COOH) do PSS. Dessa forma, a dispersão do **rGO** é melhorada por essas interações, e também não ocorre a quebra das ligações  $sp^2$ . Em relação ao PVA, existem ligações de hidrogênio entre os grupos oxigenados do PVA e os grupos oxigenados que restaram no **rGO** após a redução. Além disso, a interação entre as cadeias de PVA e **rGO** são garantidas por meio de interações CH- $\pi$ . Por fim, o nanocompósito final apresentou aumento nas propriedades mecânicas: 55% em módulo Young e 15% em força de tração com a adição de apenas 0,1% de GO.

FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES ENTRE O RGO, PSS E PVA.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>47</sup>

Diversos outros trabalhos têm relatado a funcionalização não-covalente de materiais de carbono. Georgakilas e colaboradores<sup>51</sup> relatam a funcionalização não covalente de **NTCs** com óxido de ferro ou cobalto e também com NPs magnéticas de cobalto/platina. A ligação entre os **NTCs** e os metais foi realizada por meio de uma molécula de conexão, um derivado carboxílico de pireno. Uma vez que o pireno interage com os **NTCs** por interações  $\pi$ - $\pi$  e o grupo carboxílico interage com os metais, o nanocompósito foi formado. O material final apresentou uma elevada solubilidade em solventes orgânicos como tolueno, clorofórmio e hexano.

Nanomateriais de carbono também podem ser combinados por meio de interações não-covalentes com polímeros, como demonstrado por Bai e colaboradores.<sup>53</sup> A síntese consistiu da redução do **GO** com hidrazina, em solução aquosa, na presença de polianilina sulfonada (SPANI) para estabilizar as folhas de **rGO**. O material final apresentou solubilidade em água ( $>1 \text{ mg.mL}^{-1}$ ) e estabilidade em água por duas semanas, inclusive em baixos pHs, devido à forte interação  $\pi$ - $\pi$  entre os componentes e a repulsão eletrostática entre as folhas SPANI-rGO negativamente carregadas. Além disso, o nanocompósito apresentou menor resistência elétrica em água e a voltametria cíclica mostra um pico de corrente anódico mais estreito e presente a menores potenciais quando comparado ao

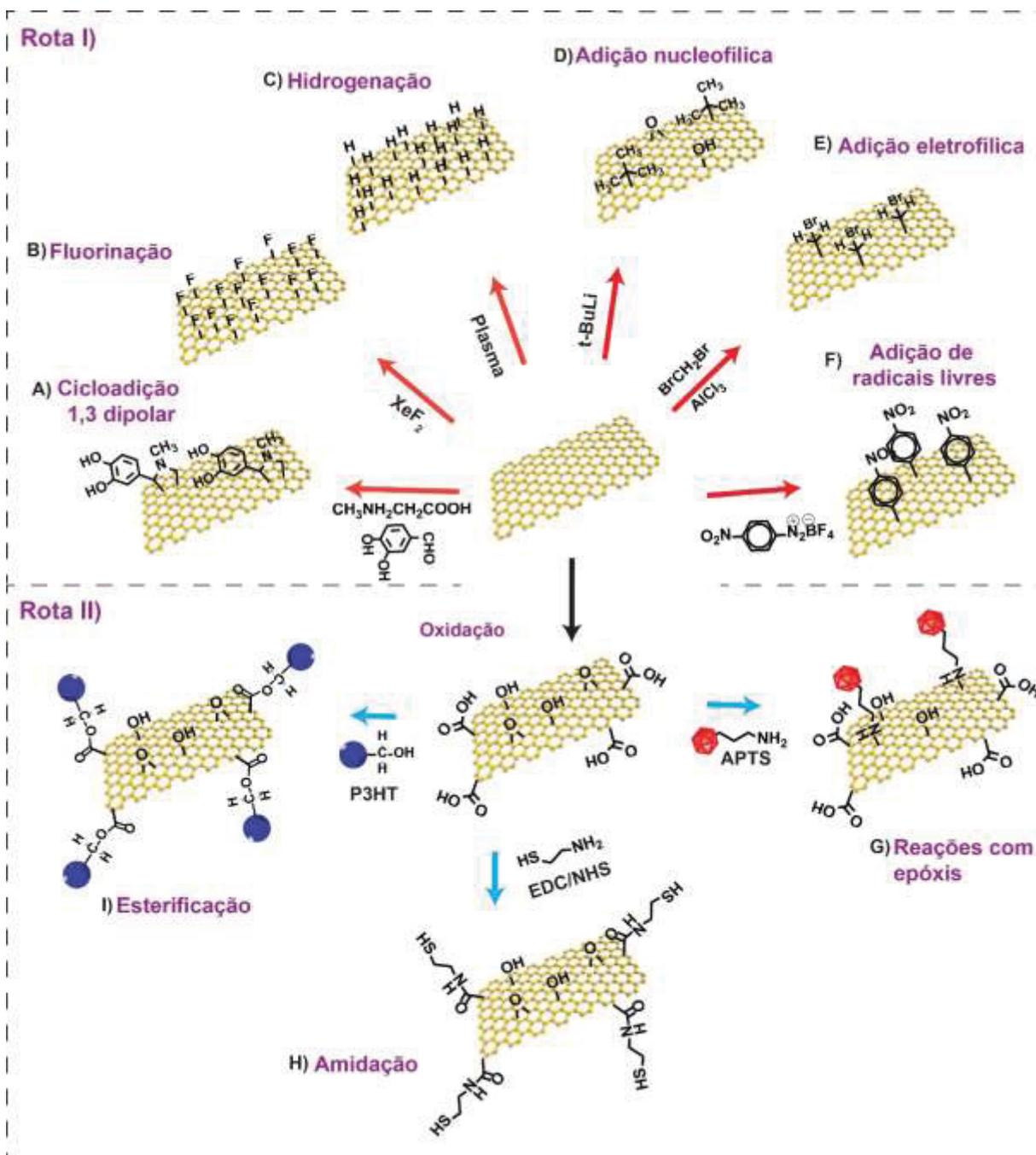
eletrodo sem o nanocompósito. Os resultados de voltametria cíclica indicam a maior taxa de reversibilidade em reações de oxidação de ácido ascórbico, devido a um aumento na taxa de transferência de elétrons.

Liu e colaboradores<sup>54</sup> desenvolveram um nanocompósito com NPs de ouro depositadas em grafeno funcionalizado com DNA. Ao RGO-DNA e GO-DNA foram adicionadas NPs de Au, que foram ligadas com os grupos tióis presentes no DNA, para formar o nanocompósito final. As interações entre o DNA e o **rGO** foram atribuídas ao empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , enquanto que para o DNA e **GO** além das interações  $\pi$ - $\pi$ , também podem ser atribuídas às ligações de hidrogênio entre o DNA e os grupos oxigenados. O material funcionalizado não-covalentemente apresentou alta solubilidade em água e tem potenciais aplicações para catálise, plataformas de biodeteção, baterias, entre outros.

### 2.2.2 Funcionalização covalente

Em geral, a funcionalização covalente com materiais carbonáceos como grafeno e **NTC** são descritas por duas rotas, (i) formação de ligações covalentes entre radicais livres ou dienófilos com as ligações duplas do grafeno e (ii) formação de ligações covalentes entre grupos funcionais e os grupos oxigenados presentes em derivados de grafeno e **NTC** oxidados. A FIGURA 8 ilustra um resumo das rotas mais comuns reportadas na literatura para funcionalização de materiais de carbono, que está representado para o grafeno, mas pode ser estendido aos **NTCs**. Na rota (i), funcionalização diretamente na estrutura do carbono, é representado a funcionalização por cicloadição, halogenação, fluoração, adição nucleofílica, adição eletrofílica e adição de radicais livres. Enquanto que na rota (ii), a funcionalização nos grupos oxigenados, é representado a funcionalização por meio de epoxidação, amidação e esterificação.<sup>55-61</sup> Todas estas reações serão descritas nos próximos itens.

FIGURA 8 - ESQUEMA ILUSTRANDO ALGUMAS DAS POSSÍVEIS FUNCIONALIZAÇÕES DO GRAFENO.



FONTE: O autor (2018)

### 2.2.2.1 Ligações covalentes diretamente na estrutura sp<sup>2</sup>

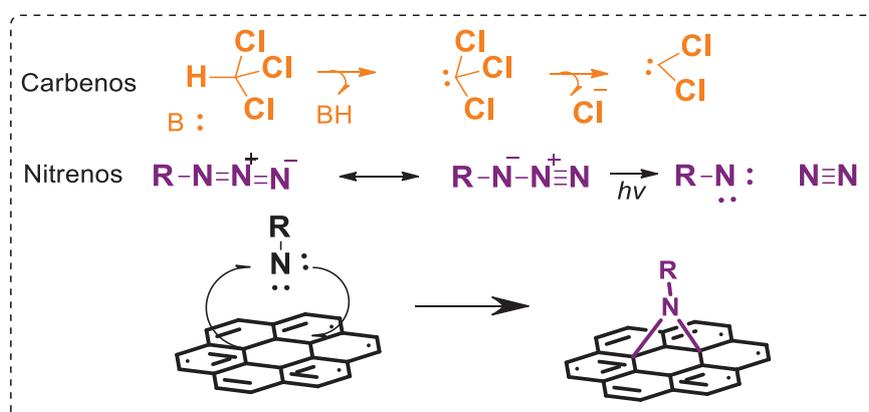
A reatividade de **NTCs** e do grafeno é baixa, apresentando proximidade à reatividade dos alquenos, devido às suas hibridizações sp<sup>2</sup>. Com a adição de moléculas em sua superfície, ocorre alteração nas conjugações π pela formação de hibridização sp<sup>3</sup>.<sup>42,62</sup> Devido à baixa reatividade, a funcionalização direta requer

a utilização de condições mais drásticas tais como altas temperaturas, elevados tempos de reação, utilização de catalisadores ou diversas etapas de reação. Algumas das metodologias mais utilizadas para a funcionalização covalente serão descritas nos tópicos a seguir.

### 1) Cicloadição

Reações de cicloadição têm sido realizadas para grafeno, **NTCs** e fulerenos. Elas diferem das outras reações de funcionalização pela ausência de formação de ânions ou cátions como intermediários. A reação acontece com a simultânea quebra e formação de ligação covalente. As reações de cicloadição são compostas por: cicloadição [1+2], cicloadição [2+2], cicloadição [3+2] e cicloadição [4+2], sendo elas diferenciadas pelo número de carbonos no anel ciclizado ao final da reação. Nitrenos e carbenos podem ser adicionados à estrutura  $sp^2$  dos materiais de carbono, conhecida como cicloadição [1+2]. Os nitrenos geralmente são obtidos por meio da decomposição térmica ou fotodecomposição de um grupo azida, podendo ser uma azida de alquila ou de uma cicloalquila. A reação de decomposição acontece com a liberação de  $N_2$ , resultando na geração de um grupo nitreno altamente reativo. Na FIGURA 9 é ilustrado a obtenção do grupo nitreno, sua cicloadição à estrutura  $sp^2$  e formação de azoridina. Em relação ao carbeno, este pode ser obtido pela  $\alpha$ -eliminação de uma mistura de clorofórmio em uma base forte. O carbeno é altamente reativo e reage de forma similar aos nitrenos.<sup>63</sup>

FIGURA 9 - CICLOADIÇÃO DE CARBENOS E NITRENOS NA ESTRUTURA DE MATERIAIS DE CARBONO.

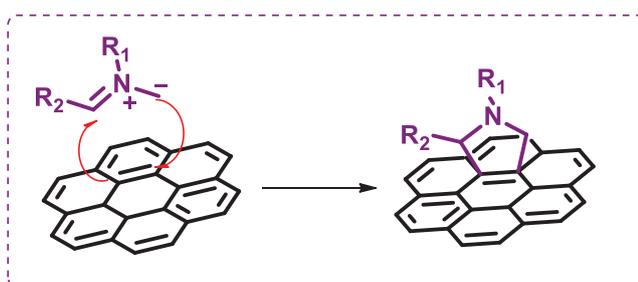


FONTE: Adaptado de ref.<sup>63</sup>

A adição de nitrenos à superfície de grafeno foi realizada por Strom e colaboradores.<sup>48</sup> O grafeno foi funcionalizado com a azida fenilalanina (Boc–Phe(4-N<sub>3</sub>)–OH) em DMSO e temperaturas de refluxo por 4 dias. O produto funcionalizado apresentou dispersabilidade em solventes tais como DMF, clorofórmio e tolueno (o grafeno puro não se dispersa nesses solventes). O grau de funcionalização foi determinado por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), apresentando 1 fenilalanina para cada 13 átomos de carbono.

Em relação à funcionalização por cicloadição [3+2] também conhecida por cicloadição 1,3 dipolar, ocorre com a formação de um anel de 5 membros. Entre os dienófilos mais comuns utilizados são as ilidas de azometina. Essas reagem com os átomos de carbono sp<sup>2</sup> do grafeno/**NTC**, conforme FIGURA 10.

FIGURA 10 - CICLOADIÇÃO 1,3 DIPOLAR COM ILIDA DE AZOMETINA EM ESTRUTURA DE CARBONO.



FONTE: Adaptado de ref.<sup>63</sup>

Um exemplo de cicloadição 1,3 dipolar no grafeno foi reportado por Georgakilas e colaboradores (FIGURA 8 a),<sup>55</sup> que funcionalizou com fenil hidroxila (em DMF, refluxo 150°C por 96 horas). O grau de funcionalização foi estimado por análises termogravimétricas (TGA), com um grupo funcional para cada 40 átomos de carbono. Além disso, os grupos hidroxilas presentes no grafeno após a funcionalização, auxiliaram na sua dispersibilidade em solventes como o etanol.

## II) Halogenação e fluoração

Grafeno e **NTCs** também podem ser modificados pela inserção de átomos como hidrogênio e haletos em sua superfície. O primeiro relato de síntese de grafeno totalmente hidrogenado foi realizado com plasma frio de hidrogênio (FIGURA 8 b). O grafeno também pode ser funcionalizado com flúor, por meio da síntese com XeF<sub>2</sub>, à temperatura ambiente (FIGURA 8 c). Já a fluorinação de **NTCs**, acontece com compostos fluorinados em altas temperaturas (500°). Como

consequência da hidrogenação, suas propriedades elétricas mudam de semicondutor de *gap* zero para isolante.<sup>52,56</sup>

### III) Adição nucleofílica

A adição nucleofílica pode ser realizada por reagentes de organolítio, mostrado pelo trabalho desenvolvido por Graupner e colaboradores,<sup>57</sup> em que **SWCNTs** foram funcionalizados com alquilas derivadas do organolítio, conforme ilustrado na FIGURA 8d. A funcionalização ocorreu com o t-BuLi, nas bordas dos **SWCNTs**, sendo que o grau de funcionalização obtido foi de 31:1 (C:t-Bu). Os dados de Raman mostraram a preferência de funcionalização por **SWCNTs** metálicos, mostrando a possibilidade de separação de nanotubos metálicos de semicondutores.

Outra possibilidade de funcionalização de materiais de carbono pela adição nucleofílica é mostrado pela reação de Bingel. Neste caso, para a obtenção do nucleófilo é utilizado um derivado de malonato de dietila na presença de uma base. Tagmatarchis e colaboradores<sup>64</sup> introduziram derivados de ciclopropano na estrutura  $sp^2$  de grafeno. A reação ocorreu em irradiação micro-ondas a 130°C, com dois derivados de malonato: dietil manolato e tetrathiafulvalene (exTTF) para duas funcionalizações. O grau de funcionalização foi de 23% e 18% (1 átomo de ditetil manolato para 44 átomos de carbono e 1 átomo de exTTF para 198 átomos de carbono) e apresentou boa dispersabilidade em DMF, tolueno, o-diclorobenzeno e diclometano. Além disso, o grafeno funcionalizado com exTTF apresentou um par redox, e um valor de *gap*, com uma energia total de 1,23 eV.

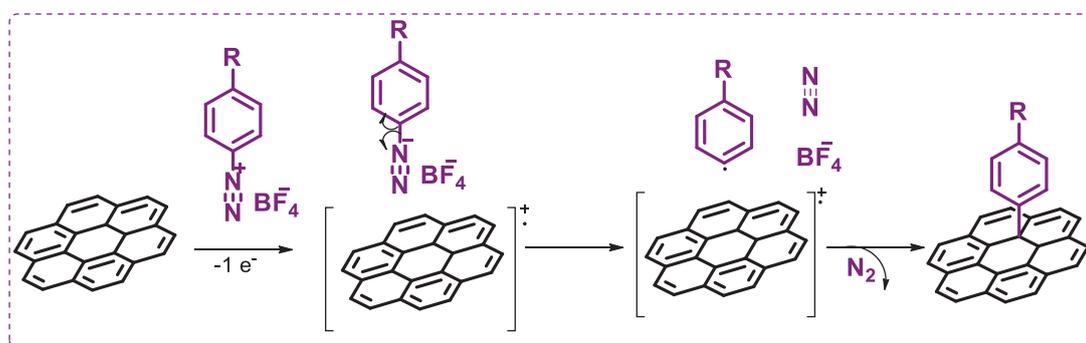
### IV) Adição eletrofílica

Alquilas podem ser adicionadas à superfície de materiais de carbono por meio de reações eletrofílicas com haletos de alcanos (FIGURA 8e). No trabalho desenvolvido por Yang e colaboradores,<sup>58</sup> **SWCNTs** foram funcionalizados com diversos haletos de alquilas (terminação Br, I e Cl) na presença de  $AlCl_3$ , que ocorreu em irradiação micro-ondas durante 10 minutos em atmosfera de argônio. Foi demonstrado que os iodo-alcanos são muito mais reativos que o bromo e cloro-alcanos.

### V) Adição de radicais livres

A funcionalização de materiais de carbono com a adição de radicais livres pode ser realizada por métodos térmicos e fotoquímicos. Para a funcionalização, os reagentes mais comuns são os sais de diazônio. São geralmente combinados com grafeno, **NTCs**, fulerenos e grafite. A FIGURA 11 apresenta o mecanismo geral de reação, podendo acontecer em meio neutro ou básico. Ocorre a geração de um radical livre, com a liberação de  $N_2$ , que ataca os átomos de carbono  $sp^2$  do grafeno formando uma ligação química.

FIGURA 11 - ADIÇÃO DE RADICAL LIVRE UTILIZANDO SAL DE DIAZÔNIO EM UMA ESTRUTURA DE CARBONO.



FONTE: Adaptado de ref.<sup>63</sup>

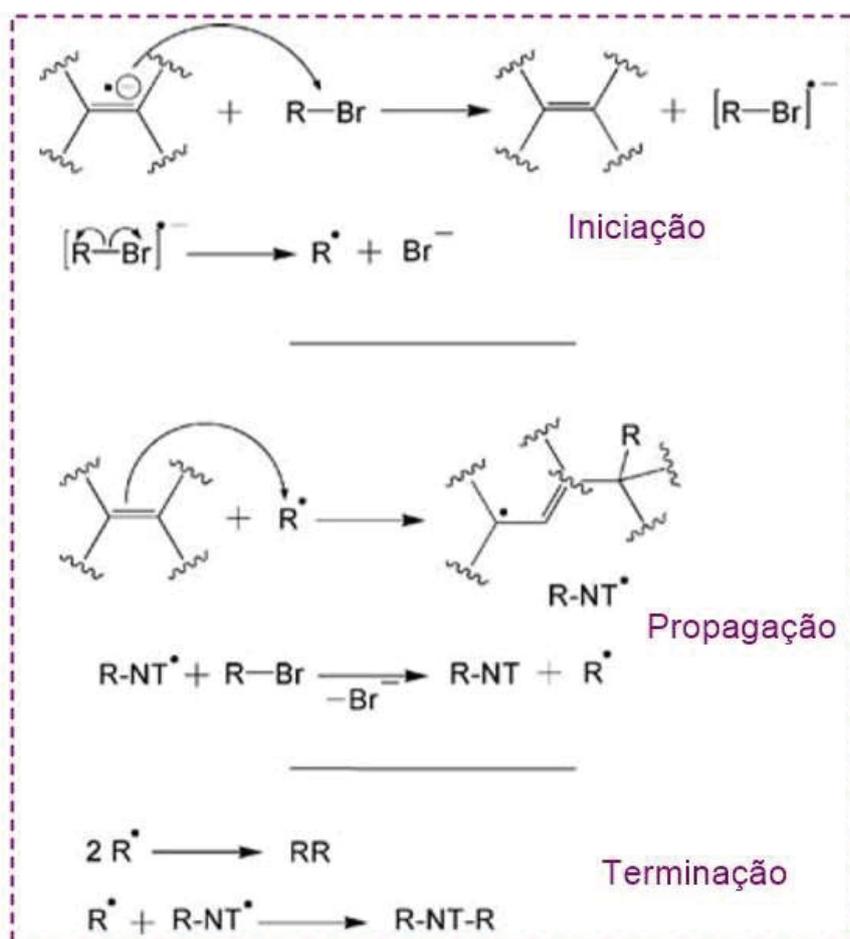
Sais de diazônio foram utilizados para a funcionalização de **SWCNTs** por Tour e colaboradores,<sup>65</sup> com as moléculas: clorobenzeno, nitrobenzeno, tert-butilbenzeno e outras. Para a síntese, realizada em atmosfera inerte, foi utilizado um derivado de anilina e isoamil nitrito para a formação *in situ* do sal de diazônio, e subsequente funcionalização (15 horas a  $60^\circ C$ ). Essa é uma das primeiras referências de utilização de sais de diazônio com **SWCNT**, e os autores reportam um grau de funcionalização de 26 a 31% para as diferentes moléculas no **SWCNT**.

A adição de radicais livres a estruturas de carbono também foi demonstrada por Sinitskii e colaboradores,<sup>59</sup> ilustrada na FIGURA 8 f. Nanofitas de grafeno foram funcionalizados com nitrobenzeno. O sal de diazônio (4-nitrobenzeno tetrafluorborato) foi obtido pela reação entre 4-nitroanilina e  $NOBF_4$  em atmosfera inerte. O efeito da funcionalização mostrou a possibilidade de modulação do *band gap*, em que com maiores tempos de funcionalização houve uma diminuição da condutividade.

Adição de radicais livres também pode ser realizada por meio da adição de haletos de alquila a sais de nanotubos de carbono, como demonstrado por Voiry e

colaboradores.<sup>42</sup> Neste caso, a reação ocorre em duas etapas (i) preparação de sais de nanotubos de metais alcalinos e (ii) adição de haletos de alquila aos sais de nanotubos. A obtenção de sais de nanotubos ocorre pela mistura de uma solução de naftaleneto de potássio com **SWCNTs**, em atmosfera inerte e temperatura ambiente. Após a formação dos sais de nanotubos de metal alcalino, é adicionado brometo de alquila (em DMSO 3 dias). O mecanismo da reação é representado na FIGURA 12. Comparado aos outros métodos de funcionalização diretamente na estrutura de carbono, a adição de haletos em sais de nanotubos se destaca por ser um método que não envolve altas temperaturas. Além disso, o método descrito não necessita de sonicação, evitando a danificação dos **NTCs**. Os nanotubos estão individualizados devido ao processo de dissolução de sais de nanotubos e a reação pode ser aplicada a uma grande variedade de reagentes.

FIGURA 12 - ADIÇÃO DE RADICAIS LIVRES EM SAIS DE NANOTUBOS DE CARBONO.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>42</sup>

### 2.2.2.2 Ligações covalentes nos grupos oxigenados presentes na estrutura $sp^2$

Os materiais de carbono podem ser oxidados para adquirirem diversos grupos oxigenados em sua superfície, grupos que se tornam passíveis para uma gama de funcionalizações. Particularmente os sítios de ácidos carboxílicos e epóxis são propícios para a modificação covalente. Usualmente, a funcionalização covalente nos grupos oxigenados é realizada por meio de substituição nucleofílica, eletrofílica, condensação e adição nos grupos da superfície.<sup>12</sup>

#### I) **Ligações com os epóxis**

A substituição nucleofílica pode ocorrer por meio dos grupos epóxi com compostos que contém o grupo amina ( $NH_2$ ). Estes compostos possuem um par de elétrons livres disponíveis para a reação com a superfície do material de carbono. Podem ser utilizadas aminas aromáticas e alifáticas, aminoácidos, biomoléculas com terminação amina e outras. Essa reação é ilustrada no trabalho de Yang e colaboradores,<sup>60</sup> (FIGURA 8 g) em que a funcionalização covalente nos grupos epóxis do **GO** foi realizada com a molécula 3-aminopropil trietoxisilano (APTS). O **GO**, o catalisador diciclohexil carbodiimina (DCC) e o APTS foram sonicados por uma hora, passando então por tratamento térmico a  $70^\circ C$  por 24 horas. Após a funcionalização, o **GO** funcionalizado mostrou dispersabilidade em água, etanol, DMF, DMSO e APTS.

#### II) **Ligações com os ácidos carboxílicos:**

Os grupos carboxílicos são passíveis de reações com moléculas terminadas com grupos aminas e grupos hidroxilas. A reação ocorre por meio de uma condensação, formando ligações amidas e ligações ésteres, respectivamente.<sup>3</sup> No caso da funcionalização pelos ácidos carboxílicos, a ligação amida é mais interessante do que uma ligação éster devido à sua alta estabilidade, não sendo tão suscetível a hidrólise.<sup>66,67</sup>

No trabalho desenvolvido por Orth e colaboradores,<sup>49,68</sup> um nanocompósito de **GO** e NPs de Ag foi sintetizado. A reação ocorreu primeiramente com a funcionalização do **GO** com cisteamina por meio de ligação amida (FIGURA 8 h). Em seguida foram sintetizadas NPs de Ag sobre o **GO** funcionalizado. A síntese ocorreu com os reagentes de acoplamento 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) e N-hidroxisuccinimida (NHS), em meio aquoso e em

temperatura ambiente. Com a funcionalização, foi possível controlar o tamanho das NPs formadas. Além disso, o nanocompósito também foi sintetizado na forma de filmes finos por meio da síntese interfacial líquido-líquido. O nanocompósito apresentou aplicações como catalisador para a degradação em organofosforados e também em sistemas de detecção de organofosforados.<sup>49,68</sup>

Outra reação em grupos de ácidos carboxílicos pode ser demonstrada pelo trabalho realizado por Yu e colaboradores,<sup>61</sup> em que foi utilizado um funcionalizante de poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) com terminação OH, formando uma ligação éster (FIGURA 8 i). Primeiro o **GO** e o  $\text{SOCl}_2$  foram deixados em refluxo durante 24 horas. Em seguida, O P3HT com terminação OH foi adicionado com trimetilamina em THF, durante 36 horas. O material final apresentou solubilidade em THF e possui uma energia de *band gap* menor para o material funcionalizado do que para o P3HT puro.<sup>61</sup>

Oligotiofenos contendo uma terminação amina (6THIOP-NH<sub>2</sub>) podem ser ligados covalentes à estrutura do **GO** por meio de uma ligação amida, como descrito por Liu e colaboradores.<sup>50</sup> Para a funcionalização foi utilizado o reagente diisopropil-carbodiimina (DIC) em o-dicloro-benzeno (ODCB), a reação foi realizada a 80°C durante 48 horas.<sup>50</sup> O material funcionalizado apresentou solubilidade em ODCB. A forte interação entre o **GO** e os oligômeros foi demonstrada pela diferença na fluorescência do material funcionalizado frente aos oligômeros puros.

O **GO** também pode ser covalentemente conectado a polímeros, como por exemplo no trabalho desenvolvido por Zhuang e colaboradores,<sup>69</sup> em que o polímero poli(etileno glicol) (PEG), contendo uma terminação amina, foi ligado covalentemente ao **GO**. A reação ocorreu com o reagente EDC, em solução aquosa em agitação durante 12 horas. O GO-PEG é altamente dispersável em água e apresenta aplicações na entrega de fármacos hidrofóbicos em sistemas biológicos.<sup>69</sup>

Outra possibilidade que surge com a funcionalização covalente de materiais de carbono como **GO** e **NTC** é utilizar monômeros de polímeros condutores na funcionalização, seguida da polimerização, levando a nanocompósitos poliméricos. Ao combinar nanomateriais de carbono como **GO** e **NTC** a um polímero condutor, ocorrem mudanças na conformação da cadeia polimérica que podem aumentar a condutividade do polímero, a resistência mecânica e a estabilidade.<sup>70</sup> A obtenção de nanocompósitos com polímeros pode ocorrer por meio de duas estratégias:

“*grafting to*” e “*grafting from*”. A estratégia “*grafting to*” consiste na preparação do polímero e em seguida a sua reação com os grupos funcionais presentes na superfície do **NTC** ou grafeno. Já a estratégia “*grafting from*” ocorre o crescimento das cadeias poliméricas na superfície do **NTC** ou grafeno que foi primeiramente funcionalizado com monômeros do polímero condutor. Devido à presença dos monômeros no material de carbono, esses fazem parte do processo de polimerização, possibilitando um maior controle sobre o polímero na superfície do material de carbono.<sup>71</sup>

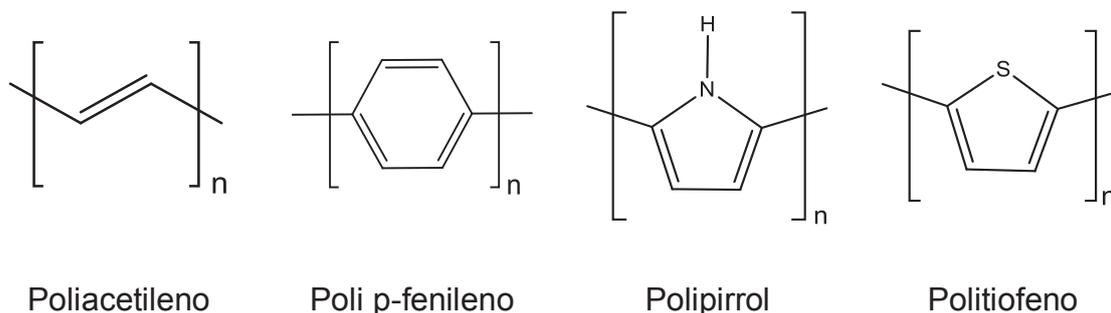
Esses materiais com polímeros condutores podem ter suas propriedades alteradas e/ou amplificadas, ou seja, com desempenho melhor que os seus componentes sozinhos, levando a novas possibilidades para várias aplicações tecnológicas tais como biosensores, supercapacitores, músculos artificiais, carreadores de fármacos e sensores de gás.<sup>12,72-75</sup>

### 2.3 POLÍMEROS CONDUTORES E POLIPIRROL

Polímeros condutores são polímeros conjugados contendo longas cadeias poliméricas formadas por unidades de moléculas repetidas, denominadas de monômeros, contendo ligações duplas e simples alternadas. Estes são polienos ou poliaromáticos, tais como a poliacetileno e o poli-p-fenileno (PPV), que são representados na FIGURA 13. A estrutura de polímero conjugado mais simples é a do poliacetileno. Algumas estruturas são mais complexas e contém um heteroátomo e anéis aromáticos na cadeia polimérica.

Foi em 1977 que polímeros conjugados apresentando condutividade elétrica foram primeiro investigados, por meio da exposição do poliacetileno a agentes dopantes tornando-o um condutor elétrico. Entretanto, foi apenas no ano 2000, que os cientistas Heeger, MacDiarmid e Shirakawa receberam o prêmio Nobel pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores.<sup>76-78</sup> A possibilidade de combinar as propriedades orgânicas de materiais poliméricos com a propriedade condutiva de semicondutores vem atraindo interesse desde a sua descoberta.

FIGURA 13 - REPRESENTAÇÃO ESTRUTURAL DE ALGUNS POLÍMEROS CONJUGADOS. O POLIACETILENO REPRESENTA A ESTRUTURA MAIS SIMPLES, ENQUANTO QUE O PPY E PTH SÃO REPRESENTAÇÕES DE POLÍMEROS HETEROCONJUGADOS.

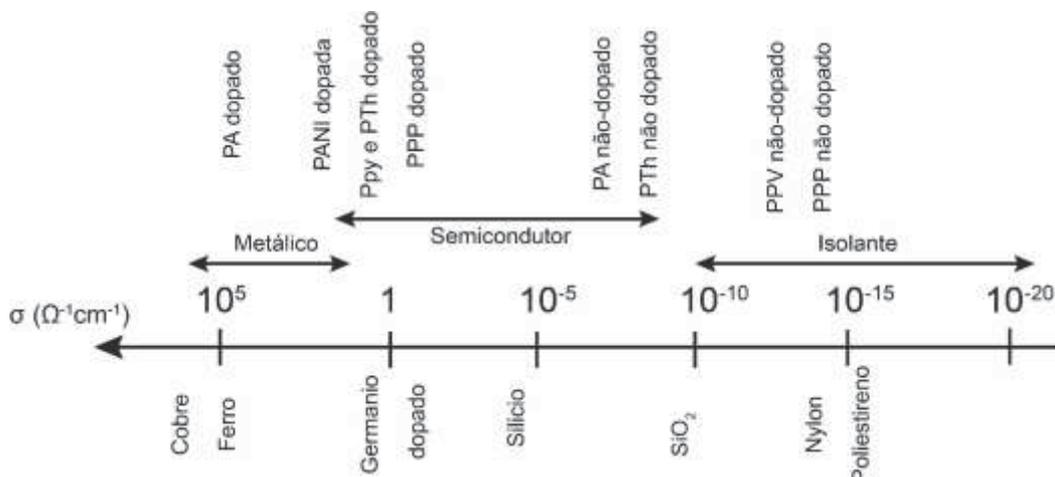


Em polímeros conjugados ocorre a sobreposição dos orbitais ao longo da cadeia do polímero, em que a ligação covalente é formada entre os orbitais  $sp^2$  dando origem à ligação  $\sigma$  e  $\sigma^*$ . Já a sobreposição dos orbitais atômicos  $p_z$  dão origem à ligação  $\pi$  e  $\pi^*$ . Nos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  as interações são mais fracas do que a sobreposição dos orbitais  $\sigma$  e  $\sigma^*$ , dessa forma a força de ligação  $\sigma$  é maior do que a de ligação  $\pi$ , conferindo excelentes propriedades mecânicas aos polímeros.<sup>79</sup>

Os orbitais moleculares  $\pi$  e  $\pi^*$  para moléculas altamente conjugadas correspondem ao *highest occupied molecular orbitals* (HOMO) e *lowest unoccupied molecular orbitals* (LUMO), análogos aos termos BV e BC que são tradicionalmente apresentados na teoria dos sólidos. O *band gap* para todos os polímeros conjugados é maior do que 1,5 eV, indicando que estes materiais são isolantes. Entretanto, ao realizar a dopagem, podem adquirir características de semicondutores e até mesmo metais. Estas propriedades eletrônicas são exibidas sem que haja a perda das propriedades mecânicas que são características das macromoléculas orgânicas.

Para que o polímero apresente caráter condutor, ele precisa estar na forma dopada. A FIGURA 14 apresenta os valores de condutividade para alguns polímeros, na sua forma dopada e não-dopada e a comparação com outros materiais. Para os polímeros, a dopagem tem um caráter de reação redox. Dessa forma, o método mais utilizado para a dopagem do polímero é a dopagem por transferência de carga por um doador de elétrons (tipo-*n*), causando a redução parcial do polímero. Ou então por um aceitador de elétrons (tipo-*p*), em que ocorre a oxidação parcial do polímero. O polímero é então convertido a um composto iônico contendo cargas positivas ou negativas. A carga criada no polímero é neutralizada por um contra-íon, que na síntese química é a forma reduzida do agente oxidante ou então a forma oxidada do agente redutor.

FIGURA 14 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DE DIVERSOS POLÍMEROS CONJUGADOS E COMPARAÇÃO COM DIVERSOS MATERIAIS, DE METÁLICOS ÀS ISOLANTES. O PPV É A SIGLA PARA POLI-(P-FENILVINILENO).



FONTE: Adaptado de referência.<sup>16</sup>

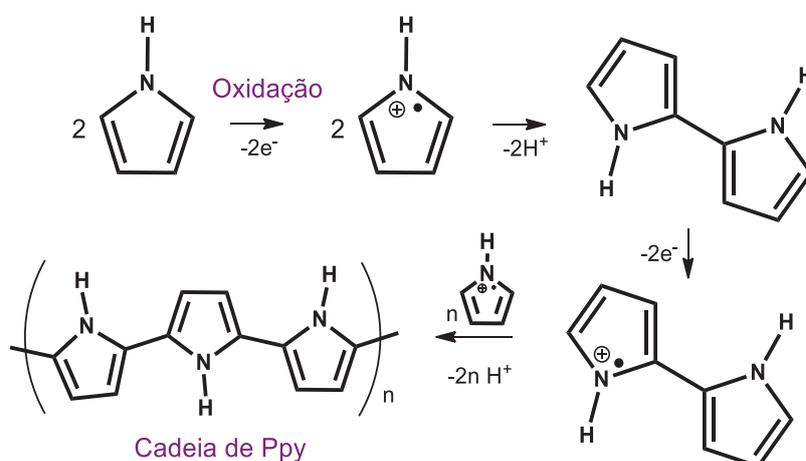
Entre os polímeros condutores, o Polipirrol (**Ppy**) é um dos polímeros mais estudados. Um dos motivos, é porque o monômero pirrol é facilmente oxidado, possui solubilidade parcial em água e é comercialmente disponível. O **Ppy** é um dos polímeros condutores mais promissores devido à sua estabilidade química, comportamento redox, elevada condutividade elétrica, alta capacitância específica e facilidade de síntese em laboratório.<sup>80</sup> As propriedades do **Ppy** variam conforme as condições de síntese, mas em geral este apresenta valores de condutividade elétrica entre  $10$  e  $10^{-5}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , resistência à tração entre  $8$  e  $100$   $\text{Mpa}$  e módulo de Young entre  $0,4$  e  $4$   $\text{GPa}$ . Como resultado dessas propriedades intrínsecas, o **Ppy** pode ser utilizado em diversas áreas, desde aplicações em baterias, supercapacitores, materiais têxteis condutores, coberturas antiestática, entre outras.<sup>81,82</sup>

O polipirrol pode ser obtido via síntese química ou eletroquímica. A síntese química fornece um **Ppy** com estrutura mais regular e mais cristalina que a síntese eletroquímica. Entretanto, uma das limitações da síntese química é a dificuldade em depositar o material formado no substrato de interesse ou na formação de filmes de **Ppy**. Essa situação pode ser resolvida por meio da síntese eletroquímica, em que o material é eletropolimerizado diretamente no eletrodo de interesse. Sendo possível dessa forma o controle da massa e espessura do filme.<sup>83</sup>

Na síntese química do **Ppy**, a polimerização ocorre pela oxidação de um monômero de pirrol ao utilizar um agente oxidante como cloreto férrico, cloreto de

cobalto, perclorato de ferro, persulfato de amônio, halogênios e outros oxidantes orgânicos. Em relação à síntese química do **Ppy**, o mecanismo de polimerização mais aceito até o momento, acontece por meio da reação oxidativa. Neste mecanismo, ilustrado na FIGURA 15, o monômero de pirrol é convertido a um radical cátion por meio da reação de oxidação. Após, dois radicais são acoplados e em seguida são desprotonados, formando um bipirrol. O dímero é então oxidado formando um dímero de pirrol catiônico, que por sua vez reage com outra unidade de radical catiônico. Este processo ocorre até formar os oligômeros e em seguida extensas cadeias de **Ppy**.<sup>84,85</sup>

FIGURA 15 - MECANISMO DE SÍNTESE QUÍMICA DO PPy.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>85</sup>

A síntese química do **Ppy** é interessante uma vez que a polimerização e a dopagem do polímero podem ser realizadas de forma simultânea. Os monômeros reagem formando polímero na presença de um agente oxidante e em seguida, no mesmo sistema o polímero é dopado.

Em moléculas orgânicas, já é conhecido que o estado ionizado da molécula possui geometria molecular diferente do estado neutro. Como por exemplo, a molécula de bifenila que apresenta a geometria benzenoide no estado neutro, e a geometria quinoide no estado ionizado. No processo de dopagem de polímeros conjugados, que é responsável pela geração de cargas na superfície do polímero, também são geradas distorções na geometria da cadeia polimérica. Além disso, são geradas distorções eletrônicas e reticulares. Essas distorções que são associadas a *quasi*-partículas na física do estado sólido, são conhecidas por termos como pôlaron, bipôlaron e sólton.<sup>86</sup>

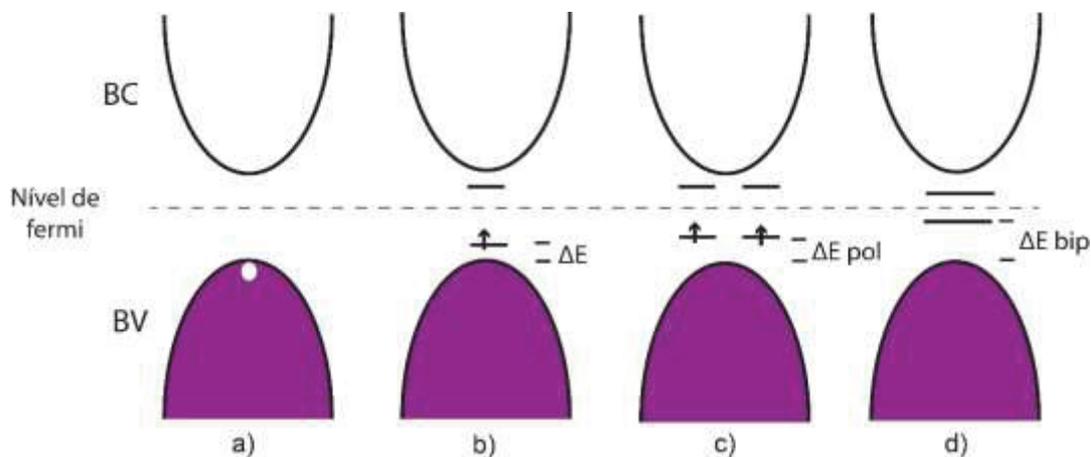
A dopagem do polímero conjugado interfere diretamente na sua estrutura de bandas. Na FIGURA 16 está ilustrada uma representação da estrutura de bandas do polímero conjugado. Durante o processo de dopagem do tipo-*p*, em que ocorre a remoção de um elétron da camada de valência do polímero no seu estado neutro, são geradas cargas positivas na superfície do polímero. Para isso, alguns processos podem ser considerados importantes. O primeiro deles é o (i) processo de ionização, remoção do elétron da camada de valência, que resulta na formação de um buraco ou lacuna no topo da banda de valência. A remoção do elétron, resulta na formação de um cátion-radical com spin  $\frac{1}{2}$ , FIGURA 16 a. Em seguida, para polímeros conjugados, ocorre a (ii) estabilização do cátion-radical pela distorção (relaxação) da cadeia polimérica, que no caso do **PPy** é representada por unidades de anéis quinônicos ao redor do da estrutura cátion-radicalar, Figura 17. A relaxação vem a diminuir a energia do sistema, o tornando mais energeticamente favorável. Dessa forma, a energia ganha com a relaxação ( $E_{rel}$ ) compensa a energia perdida no processo de ionização ( $E_{IP-V}$ ). O cátion-radical associado à relaxação local da cadeia recebe o nome de pôlaron.

Com a formação do pôlaron, ocorre a (iii) formação de novos estados eletrônicos pôlarônicos localizados dentro do *band gap* causando uma diminuição de energia na transição eletrônica do sistema, FIGURA 16 b. É importante enfatizar que no caso de polímeros condutores a BV permanece completa e a BC permanece vazia, não apresentando caráter metálico. Os níveis ocupados estão no *band-gap*, pela formação dos novos estados eletrônicos.<sup>79,86</sup>

Aumentando o nível de dopagem nos polímeros, a quantidade de pôlarons na estrutura da cadeia carbônica pode ser aumentada. Se um segundo elétron de um pôlaron já existente for retirado na cadeia polimérica, forma-se localmente um dicátion, conhecido como bipôlaron. Por definição, bipôlarons são pares de cargas não radicalares, parcialmente localizados na estrutura carbônica e associados com uma grande distorção da cadeia polimérica. Neste caso, o bipôlaron é mais termodinamicamente estável que dois pôlarons, apesar da repulsão Coulombica entre duas cargas confinadas no mesmo espaço, FIGURA 16 c e d.<sup>86</sup> Para um bipôlaron os estados eletrônicos estão mais longes das bordas da BV e BC do que para dois pôlarons, conforme ilustrado na FIGURA 16. Se mais pôlarons/bipôlarons são formados, em elevados níveis de dopagem, os estados eletrônicos formados

pelos pôlarons/bipôlarons podem se comportar como bandas, permitindo uma elevada condutividade, próxima a de metais, nestes materiais.

FIGURA 16 - ILUSTRAÇÃO DA ESTRUTURA DE BANDAS DE UMA ESTRUTURA POLIMÉRICA CONJUGADA.

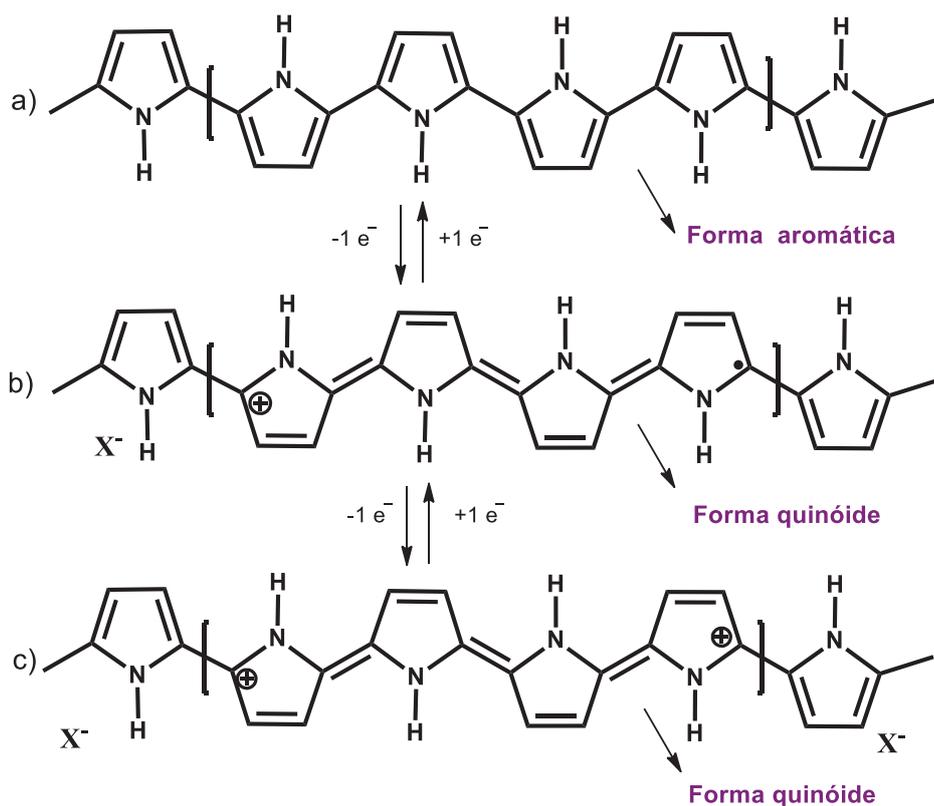


FONTE: Adaptado de referência.<sup>86</sup>

LEGENDA: a) Processo de ionização  
 b) Formação de um pôlaron.  
 c) Representação de formação de dois pôlarons  
 d) Formação de um bipolaron.  $\Delta E$  é a diferença de energia entre a BV e os novos estados pôlarônicos e bipolarônicos formados.

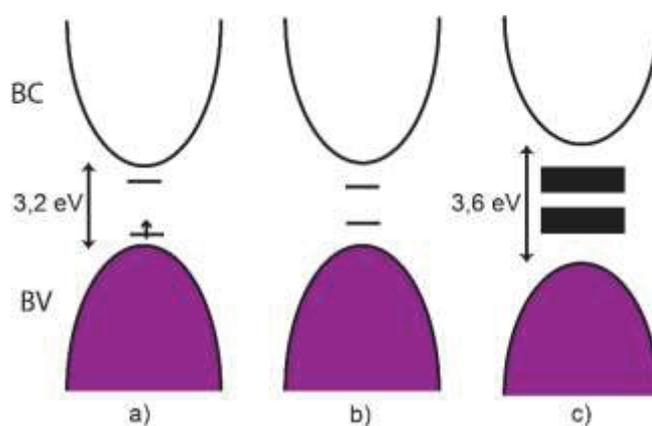
A FIGURA 17 mostra a estrutura do polipirrol na sua forma neutra e na sua forma ionizada. Em seu estado neutro (estado não dopado), FIGURA 17 a, o **Ppy** é um material dielétrico com um *band gap* de 4 eV. No estado polarônico FIGURA 17 b, os estados eletrônicos polarônicos estão cerca de 0,5 eV longe das bordas da BC e BV. Quando ocorre a formação de um bipolaron, FIGURA 17 c os estados eletrônicos bipolarônicos, estão cerca de 0,75 eV longe das bordas da BC e BV. Quando o nível de dopagem é elevado (33 mol%) a sobreposição entre os estados eletrônicos forma duas bandas bipolarônicas no *band-gap* com energia de ~0,4 eV e uma abertura do *band-gap* de 3,2 eV para 3,6 eV, representado na FIGURA 18. A condutividade elétrica do **Ppy** ocorre pelo mecanismo de transferência de carga em que os carregadores de carga são os pôlarons e bipôlarons formados após a dopagem.<sup>86</sup>

FIGURA 17 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO PPY.



LEGENDA: a) Ppy sua forma neutra  
 b) Ppy na sua forma oxidada com a formação de um pólaron  
 c) Ppy na sua forma oxidada com a formação de um bipolaron.

FIGURA 18 - ESTRUTURA DE BANDAS DO PPY EM RELAÇÃO AO NÍVEL DE DOPAGEM.



FONTE: Adaptado de referência. <sup>86</sup>

LEGENDA: a) Baixo nível de dopagem, formação de pôlarons.  
 b) Nível de dopagem moderado, formação de bipôlarons.  
 c) Elevado nível de dopagem, formação de bandas bipôlarônicas

O **Ppy** possui elevada condutividade elétrica, mas baixas propriedades mecânicas (baixa rigidez) e estabilidade eletroquímica.<sup>87-89</sup> Ainda, apresenta baixa solubilidade na maioria dos solventes. Uma forma de superar as baixas propriedades mecânicas e estabilidade eletroquímica é por meio da inserção de **Ppy** em outras matrizes, tais como grafeno e **NTCs**, formando um nanocompósito.<sup>89,90</sup> As aplicações do **Ppy** com materiais de carbono vêm sendo exploradas na área de supercapacitores, células solares, músculos artificiais, semicondutores, músculos artificiais e sensores de gás<sup>91-94</sup>

## 2.4 NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS E NANOMATERIAIS DE CARBONO

Nanocompósitos de materiais de carbono com os polímeros condutores tais como **Ppy**, polianilina e PPV têm grande potencial de aplicação em supercapacitores e sensores.<sup>95-97</sup> Os supercapacitores são dispositivos utilizados no armazenamento de energia e têm recebido elevado destaque por apresentarem grandes vantagens sobre baterias secundárias, tais como maior densidade de potência que as baterias comuns e maior densidade de energia que capacitores dielétricos. Ainda apresentam mais rapidez, maior potência e tempo de vida útil, ampla faixa de temperatura de operação e baixo custo de manutenção. Nos supercapacitores de pseudocapacitância, a energia é armazenada através de reações redox na superfície do eletrodo. Alguns óxidos metálicos e polímeros condutores como a polianilina, politiofeno e **Ppy** podem ser usados em supercapacitores de pseudocapacitância devido à rápida e reversível reação redox faradaica que estes apresentam. Apesar da alta capacitância e facilidade de processamento exibida por polímeros condutores, eles são limitados em suas aplicações devido às baixas propriedades mecânicas e estabilidade de performance durante o processo de carga/descarga. Para atingir a combinação sinérgica de capacitância, condutividade, e propriedades mecânicas, compósitos baseados em materiais carbonáceos e polímeros condutores têm sido explorados para a utilização em supercapacitores.<sup>95,97</sup>

O primeiro nanocompósito polimérico de grafeno foi produzido por Stankovich *et al*<sup>23</sup> em que **GO** tratado com fenil isocianato em dispersão de DMF foi reduzido com dimetilhidrazina na presença de poliestireno, formando um pó que após prensado leva a filmes finos. Com adições de 1 a 2,5% de grafeno, a condutividade do material aumenta de  $\sim 0,1 \text{ S.m}^{-1}$  para  $\sim 1 \text{ S.m}^{-1}$ .<sup>23,98</sup> Já para o **NTC**,

o primeiro nanocompósito polimérico é descrito por Ajayan e colaboradores,<sup>99</sup> com a utilização de uma resina epoxy para o alinhamento de **NTCs**. Atualmente, uma variedade de nanocompósitos poliméricos e de nanomateriais de carbono tem sido estudada, principalmente com nanocompósitos contendo polímeros condutores. A quantidade de **GO/NTC** adicionada no nanocompósito determina a flexibilidade, a afinidade química, estabilidade e a funcionalidade do compósito para as suas variadas aplicações, enquanto as interações entre a matriz polimérica e o modificador, determinam as propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e térmicas.<sup>4,23</sup>

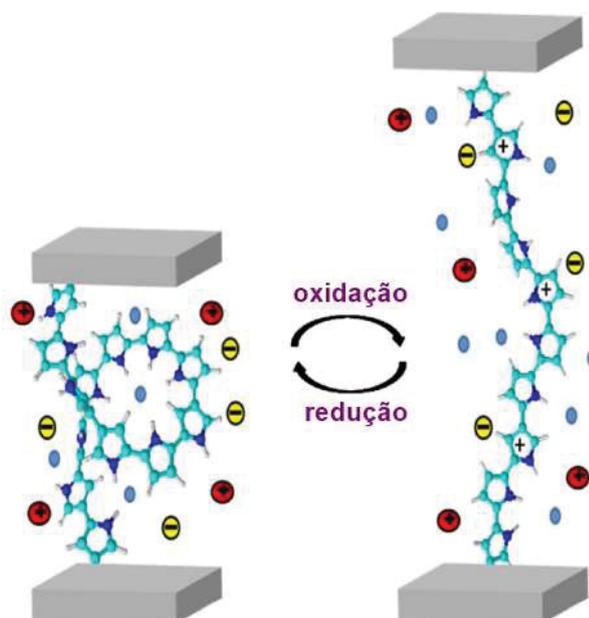
A diferença nas propriedades finais do nanocompósito, devido à funcionalização covalente e à funcionalização não-covalente, pode ser ilustrada pelo trabalho desenvolvido por Krukiewicz e colaboradores.<sup>100</sup> A funcionalização do **MWNTC** foi realizada por meio de reação de cicloadição 1,3 dipolar com o 1H-pirrol-3-carbaldeído oxima, formando o MWNTC-Py. Em seguida foi polimerizado eletroquimicamente por meio da voltametria cíclica com um eletrodo de platina em uma solução eletrolítica contendo o monômero pirrol e MWNTC-Py. O sinergismo entre os componentes foi demonstrado pela mudança dos valores dos pares redox durante a voltametria cíclica e pelas mudanças na morfologia dos nanocompósitos. Para o primeiro foi verificada morfologia de polímero regular, com aumento da rugosidade, quando comparado ao **Ppy**. E para o segundo, foi observado esferas poliméricas. Os materiais sintetizados possuem promissoras aplicações como eletrodos supercapacitores quando comparados ao **Ppy**.

Em um estudo realizado por Liu e colaboradores,<sup>101</sup> foi obtido um nanocompósito de **rGO** funcionalizado covalentemente com p-fenilenodiamina, por meio de ligações amida com o reagente  $\text{SOCl}_2$ , e polimerizado. O material final, RGO-PPD, apresentou capacitância específica de  $347 \text{ F.g}^{-1}$ , muito maior do que os precursores isolados p-fenilenodiamina e **rGO** ( $68$  e  $152 \text{ F.g}^{-1}$ , respectivamente)<sup>101</sup> Os **NTCs** também são utilizados para a formação nanocompósitos com polímeros condutores. Foi reportado a obtenção de um nanocompósito de **Ppy** e **NTC** ligados covalentemente por meio de reação com plasma.<sup>102</sup> No tratamento do **NTC** com plasma, ocorre a dopagem do **NTC** com nitrogênio, que podem servir como sítios de nucleação para a ligação covalente com o polímero. Excelentes resultados de capacitância específica foram obtidos para o nanocompósito ligado covalentemente ( $188 \text{ F.g}^{-1}$ ) quando comparado ao

nanocompósito ligado não covalentemente ( $148 \text{ F.g}^{-1}$ ).<sup>102</sup> A maior capacitância é atribuída aos grupos de N presentes no **NTCs**, melhorando a interação com o **Ppy**. No trabalho desenvolvido por Lim e colaboradores,<sup>103</sup> foi sintetizado um nanocompósito na forma de nanofibras entre **NTCs** e um monômero de porfirina por interações não-covalentes. A mistura entre os dois componentes foi realizada durante 1 hr em ultrassom. O nanocompósito final apresentou fibras menos aglomeradas e mais alinhadas, devido às interações  $\pi$ - $\pi$  entre os **NTCs** e a porfirina. Além disso, o nanocompósito apresentou uma capacitância de  $150 \text{ A.cm}^{-2}$ .<sup>103</sup>

Outro grande potencial de aplicação dos nanocompósitos derivados de polímeros condutores são os músculos artificiais. Esses são dispositivos físicos que tentam imitar o movimento dos músculos naturais por intermédio da resposta a campos elétricos. Elastômeros dielétricos é o nome dado a esses materiais que convertem energia elétrica em mecânica. O desenvolvimento de músculos artificiais depende das variações dimensionais ou de volume de filmes. Polímeros condutores tais como o **Ppy**, podem alterar o volume da estrutura molecular nos processos de oxidação e redução do polímero. O movimento de contração ocorre durante a redução e o aumento/relaxamento do polímero ocorre durante a oxidação devido à incorporação de contra-ions na estrutura.<sup>104,105</sup> A possibilidade de utilização de um filme de Ppy-dodecilbenzenosulfato-perclorato em músculos artificiais é demonstrada por Levero e colaboradores que mostra o movimento angular macroscópico por meio da oxidação/redução reversível de uma dupla camada de **Ppy** em um filme fino.<sup>93</sup> Os processos de oxidação e redução do polímero e a sua modificação conformacionais são representados na FIGURA 19.

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO DAS MUDANÇAS CONFORMACIONAIS CAUSADAS NO PPY QUANDO ESTIMULADAS POR REAÇÕES DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO EM UM ELETRÓLITO. AS TERMINAÇÕES CINZAS SÃO A REPRESENTAÇÃO DE MICROELETRODOS.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>93</sup>

Em trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores,<sup>106</sup> nanocompósitos não-covalentes entre poliuretano (PU), **NTCs** e grafeno foram sintetizados. A síntese ocorreu em DMF por 2 horas em ultrassom. Foram estudados os efeitos da presença dos **NTCs** e grafeno nas propriedades dielétricas, mecânicas, tensão elétrica induzida dos nanocompósitos de PU. Foi observado um aumento a todas estas propriedades, com valores de 54,2 % de tensão elétrica induzida para o GNR@PU e 43,3% para o CNT@PU. Sendo que para apenas o PU, o valor obtido foi de 28%, mostrando o seu potencial em aplicações para músculos artificiais.

Nanocompósitos com propriedades de elastômeras dielétricas também foram observados em outro trabalho desenvolvido por Chen e colaboradores.<sup>107</sup> Nanocompósitos foram sintetizados com **rGO**, PU e Polimetilmetacrilato (PMMA). A síntese ocorreu com a polimerização do PMMA na presença do **GO**, seguida da redução do nanocompósito. Por fim foi sintetizado o nanocompósito com PU. O filme apresentou uma tensão elétrica induzida de 32,8%, valor maior do que o obtido para o PU puro (17,6%).

Até a presente data, diversos pesquisadores tem relatado a utilização do grafeno e **NTCs** com polímero para a produção de nanocompósitos para as mais diversas aplicações, além das já citadas em supercapacitores, músculos artificiais e sensores de gás, ainda podemos citar células solares como eletrodos,

biosensores para identificação de DNA, proteínas,  $H_2O_2$ , compostos contendo tiol e rotavírus, em eletrônicos, fotodetectores, condutores transparentes, placas de circuitos, dissipadores de calor e luz, baterias de íon lítio, revestimentos antiestática e blindagem de interferência magnética.<sup>2,4,101,108</sup> A TABELA 2, apresenta as rotas de funcionalização covalente e não-covalente de alguns dos nanocompósitos (não apenas poliméricos) discutidos ao longo do texto juntamente com algumas de suas aplicações.

TABELA 2 - DADOS DE FUNCIONALIZAÇÃO COVALENTE E NÃO COVALENTE DE DIVERSOS COMPÓSITOS, PROPRIEDADES DE APLICAÇÕES.

NCs	Ligação	Condições de reação	Propriedades	Aplicações
GO/PU <sup>109</sup>	<b>Covalente</b> Esterificação e amidação	DMF, 80°C, 24+36 h, atm: inerte, NC polimérico: DMF, <i>grafting to</i> .	Aumento na resistência a tração (34,2%) ruptura (27,6%), e dureza (64,5%)	
rGO/ PPD <sup>101</sup>	<b>Covalente</b> Amidação	SOCl <sub>2</sub> , 80°C, 24 h, atm: inerte, NC polimérico: <i>grafting from</i> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Redução: NaBH <sub>4</sub>	Capacitância específica de 347 F.g <sup>-1</sup>	Supercapacitores
NTC/ PpV <sup>102</sup>	<b>Covalente</b> Nitrogenação	Plasma, NC polimérico: <i>grafting from</i> , H <sub>2</sub> O, 0-4°C, 2 h, atm: ar.	Capacitância específica de 188 F.g <sup>-1</sup>	Supercapacitores
MWCNT/ PpV <sup>100</sup>	<b>Covalente</b> Cicloadição 1,3 dipolar	DMSO, 80°C, 5 h, atm: inerte, NC polimérico: <i>grafting from</i> : VC em THF	Morfologia de polímero regular/Aumento na rugosidade	
μG/fenil-nitrogênio <sup>48</sup>	<b>Covalente</b> Adição de nitrenos	ODCB, 165°C, 96 h, refluxo	Solubilidade em DMF, tolueno e CHCl <sub>3</sub>	

SWCNT/alquil halidas <sup>58</sup>	<b>Covalente</b> Adição eletrofilica	Alquilhalidas, AlCl <sub>3</sub> , em microondas, 20 min, atm: argônio.	Resultados mostram que Iodo-alcanos são mais reativos que Bromo e Cloro-alcanos	
GO/oligitiófen <sup>50</sup>	<b>Covalente</b> Amidação	ODCB, DIC, 80°C, 48 h	Solubilidade em ODCB	Dispositivos optoeletrônicos: células solares e outros
rGO/cisteamina/Ag <sup>49</sup>	<b>Covalente</b> Amidação	H <sub>2</sub> O, EDC/NHS, 21-24°C, 24 h, redução: NaBH <sub>4</sub> .	Crescimento de Nps de Ag de tamanho homogêneo	Catalise, sensores, substrato SERS e atividade bactericida
MWCNT/Ppy <sup>100</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting from</i> : VC em THF	Morfologia de esferas poliméricas	Supercapacitores
GO e poliestireno <sup>98</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting to</i> : DMF, 80°C, 24 h, atm: ar, redução dimetilhidrazina.	Aumento na condutividade elétrica com o aumento de GO. ~0,1 S.m <sup>-1</sup> com 1% e ~1S.m <sup>-1</sup> com 2,5% ~ de GO	
rGO/PVA/PPSS <sup>47</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting to</i> : H <sub>2</sub> O, 80°C, 2 h, Redução: hidrazina	Aumento nas propriedades mecânicas: módulo Young (55%) e força de tração (15%) com a adição de apenas 0,1% de GO	
NTC/porfirina <sup>103</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC <i>grafting to</i> : DMF, 1 h, atm: ar,	Capacitância de 150 A.cm <sup>-2</sup>	Supercapacitores

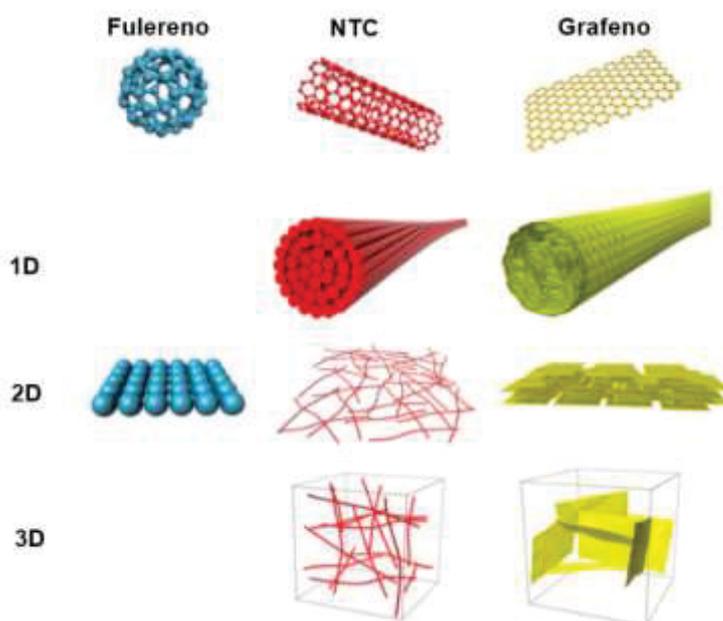
NTC/ PU <sup>106</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting to</i> : DMF, 75°C, 2 h, atm: ar.	Tensão elétrica induzida de 54,2 %	Músculos artificiais
GNR/PU <sup>106</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting to</i> : DMF, 75°C, 2 h, atm: ar.	Tensão elétrica induzida de 43,3 %	Músculos artificiais
NTC/PANI <sup>110</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting from</i> : H <sub>2</sub> O/tolueno, 21- 24°C, 22 h, atm:ar	Condutividade 9,5 S.cm <sup>-1</sup>	Dispositivos eletrônicos
NTC/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co eoPt <sup>51</sup>	<b>Não-covalente</b>	CHCl <sub>3</sub> /etanol, 48 h, pireno	Melhora na dispersibilidade em CHCl <sub>3</sub> e acerona, com propriedades magnéticas	Dispositivos eletrônicos
rGO/ SPANJ <sup>53</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC <i>grafting to</i> : H <sub>2</sub> O, 90°C, 24 h, redutor hidrazina,	Solubilidade em água (>1 mg.mL <sup>-1</sup> ). Menor resistência em água, melhora nas propriedades eletroquímicas	Eletrocatalise e sensores eletroquímicos.
rGO,Au, DNA <sup>54</sup>	<b>Não-covalente</b>	H <sub>2</sub> O, 55°, 6 h, redução hidrazina	Solubilidade em água	Catalise, plataformas de biodeteccção, baterias e outros
NTC/ Pbv <sup>102</sup>	<b>Não-covalente</b>	NC polimérico: <i>grafting from</i> , H <sub>2</sub> O, 0-4°C, 2 h, atm: ar.	Capacitância especifica de 148 F.g <sup>-1</sup>	Supercapacitores

## 2.5 FILMES FINOS

As propriedades citadas anteriormente podem ser utilizadas para o desenvolvimento de diversos dispositivos e são de fundamental importância para suprir as necessidades de mercado para aplicações práticas. Além da formação de nanocompositos com polímeros condutores, o modo de processamento destes

materiais para que se tornem facilmente manuseáveis se torna uma estratégia para a demanda real de materiais multifuncionais. Uma das vantagens do grafeno e **NTCs** é que estes podem ser processados abrangendo as 3 dimensões possíveis: na forma de fibras (1D), filmes finos (2D) e estruturas monolíticas (3D), como ilustrado na FIGURA 20.<sup>5</sup>

FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO DE NANOMATERIAIS DE CARBONO PROCESSADOS NAS DIMENSÕES: 1D, 2D E 3D.



FONTE: Adaptado de referencia.<sup>5</sup>

Filmes finos (2D) podem ter a espessura de um átomo ou então de alguns micrometros. Sua utilização é ideal para dispositivos de armazenamento de energia, catalisadores, sensores de gás, dispositivos de sensores de movimentos, entre outros.<sup>95,111,112</sup> Diversos métodos são utilizados para a sua obtenção, em que metodologia utilizada depende da natureza da solubilidade do material no solvente de interesse. Para materiais de fácil solubilização são utilizadas técnicas de *dip coating*, *drop casting* e *spin coating*. Entretanto, a difícil solubilização de materiais como polímeros conjugados, grafeno e **NTCs** faz com que as técnicas mencionadas não sejam ideais.

A interface entre dois líquidos imiscíveis pode estabilizar filmes finos de materiais que são insolúveis em ambas as fases, que ocorre utilizando-se do mesmo princípio das emulsões de Pickering em que dois líquidos imiscíveis são estabilizados por partículas sólidas. A migração do sólido para a interface ocorre com o intuito de diminuir a tensão interfacial entre as duas fases líquidas.<sup>113,114</sup>

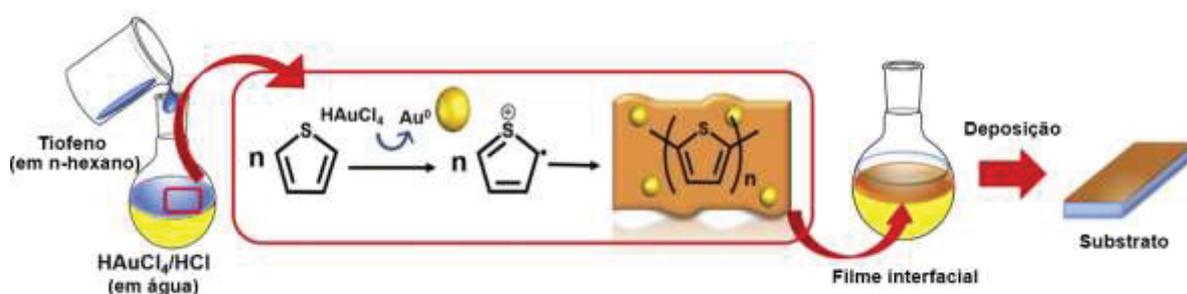
O Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR tem utilizado e demonstrado em diversos trabalhos,<sup>16,68,110,112,115,116</sup> a utilização de filmes finos obtidos pelo método interfacial líquido-líquido. Nesse método, são utilizados dois líquidos imiscíveis para o processamento de nanomateriais na forma de filmes finos. Também é utilizado para a síntese de nanomateriais diretamente na interface líquido-líquido e simultânea obtenção de filmes finos.

O primeiro relato de síntese interfacial de nanocompósitos foi realizado por Salvatierra e colaboradores,<sup>110</sup> em 2010. Neste trabalho, foi realizada a síntese de um nanocompósito (não-covalente) de **NTCs** e PANI, em que o material final foi obtido diretamente como um filme fino e transparente na interface água/tolueno. Para a preparação do nanocompósito, os **NTCs** e a anilina foram dispersos em tolueno e enquanto que o ácido sulfúrico e persulfato de amônio foram dissolvidos em água. A reação ocorreu em agitação durante 22 horas com a formação de nanocompósito na interface água/tolueno. Após a deposição sobre o substrato de interesse, as propriedades do material foram avaliadas. Os nanocompósitos com uma maior quantidade de **NTCs** apresentaram maior condutividade. Além disso, apresentaram um aumento na estabilidade eletroquímica de 100%, frente à PANI.<sup>110</sup> Em outro trabalho,<sup>111</sup> foram obtidos filmes finos de nanocompósitos de polianilina com **NTCs**. Neste caso, os **NTCs** foram suspensos em tolueno, e a polianilina foi polimerizada interfacialmente e dopada com 3 diferentes tipos de dopantes ( $H_2SO_4$ , HCSA e HCSA+m-cresol). Os filmes finos sintetizados foram então aplicados como sensores de gás amônia, em um sistema de detecção com resposta elétrica, apresentando excelente resposta ao sensoriamento para o polímero dopado com ácido camforsulfônico (418% melhor que as outras dopagens realizadas) com um limite de detecção de 4 ppm.

Outra síntese interfacial bastante inovadora, é a síntese *bottom-up* do grafeno na interface líquido-líquido, desenvolvida pelo GQM-UFPR.<sup>16</sup> Nessa síntese, a reação se inicia com benzeno, na interface água/benzeno. É adicionado  $FeCl_3$  no meio reacional e o grafeno formado migra para a interface líquido-líquido. A reação acontece em 3 horas e em temperatura ambiente. São formadas monocamadas de grafeno, cristalinas e que apresentam tamanhos 800 nm ou maiores. Dessa forma, por meio de precursores e rotas de síntese simples é possível obter grafeno. Além disso, diferente do que ocorre quando o material precipita, este método não limita o crescimento das folhas de grafeno.

Em outro trabalho, foi realizada a síntese de filmes finos transparentes de um nanocompósito de politiofeno/NPs de ouro, em um sistema interfacial.<sup>116</sup> Durante esta síntese, a reação redox entre o tiofeno e o ácido tetracloroaurico ocorreu em apenas uma etapa, com a reação ocorrendo na interface entre os dois líquidos imiscíveis. O nanocompósito de politiofeno e NPs de ouro foi obtido na interface como um filme fino e auto montável, que pode ser depositado sobre a superfície do substrato de interesse, FIGURA 21. Neste trabalho, o filme sintetizado apresentou elevada homogeneidade, transparência, estabilidade, flexibilidade e propriedades eletrocromicas reversíveis.

FIGURA 21 - ESQUEMA DE SÍNTESE INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITO DE OURO E POLITIOFENO.



FONTE: Adaptado da referência.<sup>116</sup>

O GQM-UFPR tem reportado diversos trabalhos com a síntese interfacial de nanomateriais. Desde a síntese de nanocompósitos com polímeros condutores, complexos metálicos, funcionalização interfacial e síntese de nanopartículas.<sup>112,115</sup> No entanto, até o momento, não há nenhum trabalho na literatura reportando a polimerização interfacial de grafeno e **NTCs** funcionalizados covalentemente.

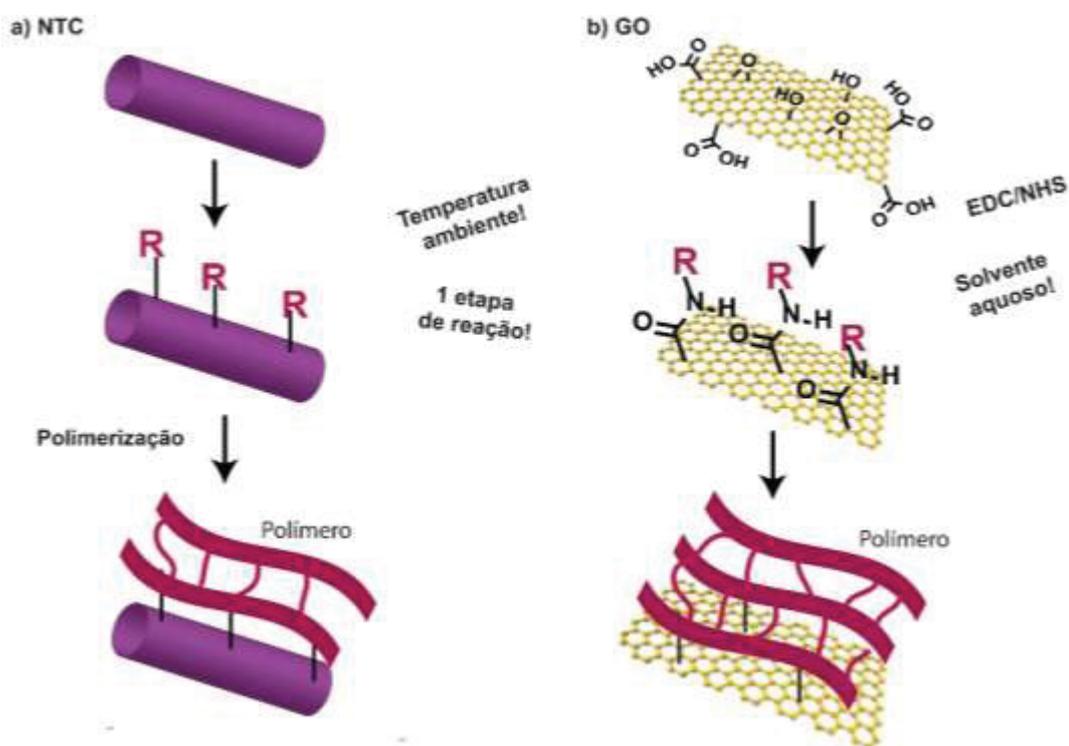
## 2.6 JUSTIFICATIVA

Em consonância com as extraordinárias propriedades do grafeno, **GO** e **NTC**, além do grande interesse de pesquisa sobre estes materiais envolvendo seus compósitos, este trabalho vem a complementar as pesquisas da área com uma proposta inédita de síntese e estudo das características do material sintetizado. Os efeitos sinérgicos dos nanocompósitos possibilitam uma variedade de aplicações devido à melhoria das propriedades dos seus constituintes. Nanocompósitos poliméricos com grafeno e **NTC** geralmente são produzidos por interações não-covalentes ou por adsorção. Como demonstrado por diversos trabalhos, a funcionalização química permite a adição de diversos grupos funcionais tais como

carboxila, amino ou alcanos diretamente na superfície do material de carbono. Entretanto, geralmente são utilizadas diversas etapas de funcionalização para então ser realizada a polimerização.<sup>71 117</sup>

Este trabalho objetiva obter nanocompósitos de grafeno e **NTCs** com polímeros condutores por meio de uma abordagem inovadora. Propõe-se a funcionalização direcionada por ligações covalentes, ancorando monômeros nos sítios de ácidos carboxílicos do **GO** e também ancorando monômeros diretamente na estrutura dos **NTC**, FIGURA 22.

FIGURA 22 - FUNCIONALIZAÇÃO DE NTCs E GO, DIRETAMENTE NA ESTRUTURA DE CARBONO E NOS GRUPOS CARBOXÍLICOS.



FONTE: O autor (2018).

A funcionalização com nanotubos de carbono, que são **NTCs** carregados negativamente, é a melhor forma de realizar a funcionalização, uma vez que estes ânions são muito mais reativos que o **NTC** puro e são sujeitos a reações de adição de radicais livres. Verifica-se que este necessita de menos etapas para a funcionalização, e para a obtenção do nanocompósito polimérico. Além disso, não são utilizadas altas temperaturas para a síntese.

A funcionalização do **GO** será realizada pelo método do EDC/NHS. Este é um método bastante conhecido, que também não necessita de muitas etapas para

a funcionalização e utiliza baixas temperaturas de reação. Além disso, o solvente utilizado para a reação é a água, sendo assim um método não agressivo para o meio ambiente.<sup>49</sup>

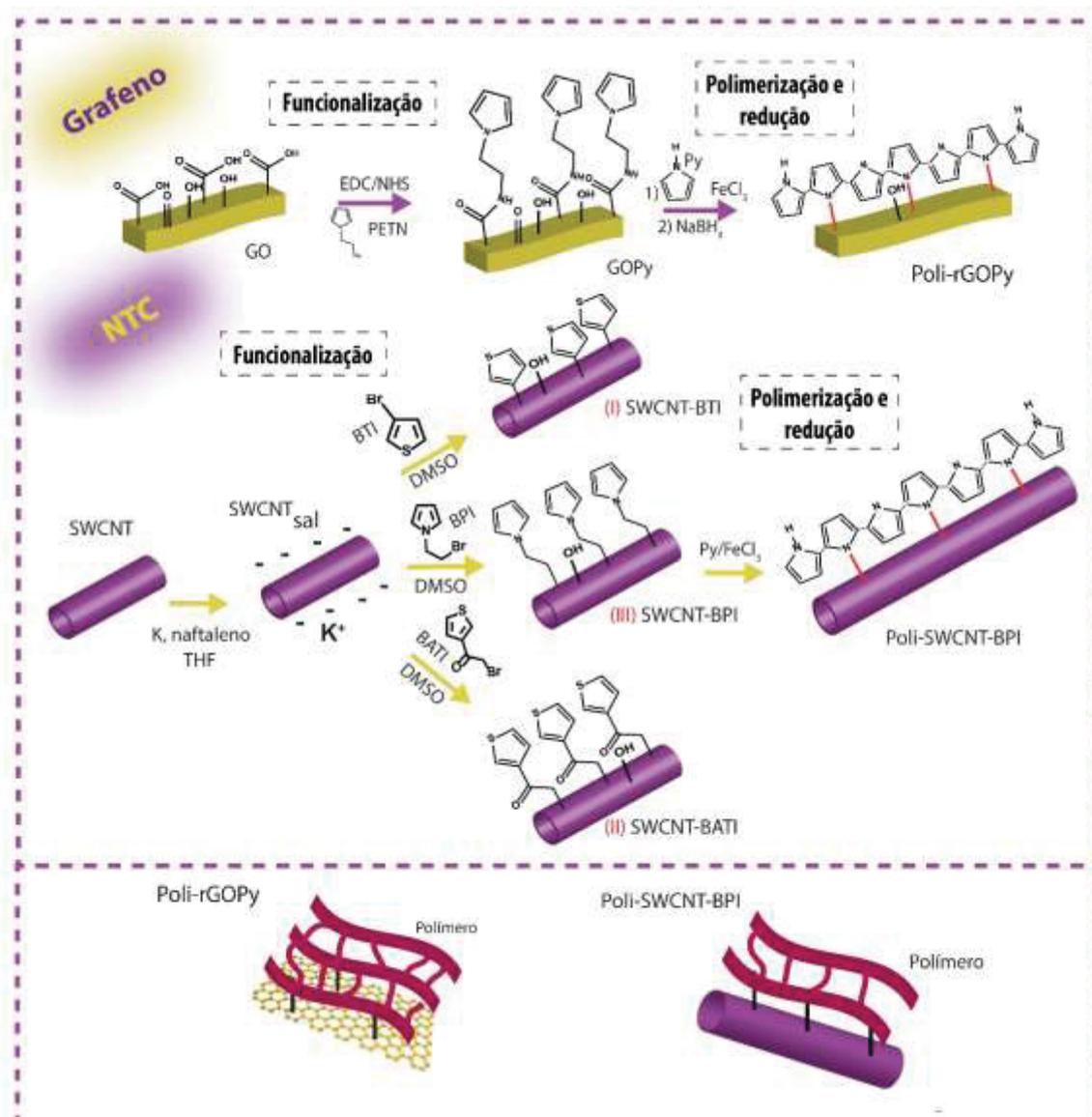
Os monômeros presentes nos **NTCs** e **GO** serão polimerizados separadamente, e assim será obtido um material bastante conjugado, que fornecerá maior interação com a matriz polimérica proporcionando maior estabilidade, melhor dispersão do produto e melhorias na sua condutividade elétrica. As sínteses realizadas neste trabalho utilizando estes reagentes são inéditas, assim como a funcionalização e posterior polimerização destes componentes. A ideia central ao funcionalizar monômeros covalentemente e realizar a polimerização é adquirir as propriedades sinérgicas entre os componentes, através de uma interação mais forte do que as interações não-covalentes apresentadas em alguns trabalhos. Dessa forma esperamos obter propriedades diferenciadas das encontradas na literatura.<sup>118,119</sup>

### 3 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é obter nanocompósitos poliméricos inéditos entre grafeno ou **NTC** e polímeros condutores com propriedades sinérgicas utilizando a funcionalização direcionada com derivados dos monômeros, que serão posteriormente polimerizados sobre a superfície do nanomaterial, FIGURA 23. Por fim, os materiais de **GO** serão obtidos na forma de filmes finos a fim de potencializar suas aplicações.

FIGURA 23 - ROTAS DE SÍNTESE PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE GO E NTCs.



FONTE: O autor (2018).

### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja atingido, teve-se as seguintes estratégias:

- funcionalização direcionada do **GO** com o derivado do monômero pirrol, pelo método da condensação com os sítios de ácidos carboxílicos do **GO**;
- funcionalização de nanotubetos de carbono com derivados de monômeros de tiofeno e pirrol pelo método da adição de radicais livres diretamente na estrutura C=C do **NTC**;
- obtenção de nanocompósitos poliméricos derivados de **grafeno** ou **NTC** e **Ppy** através da polimerização dos monômeros funcionalizados, seguida da redução;

- desenvolvimento de filmes finos do nanocompósito polimérico derivado de grafeno e **Ppy** usando método interfacial líquido-líquido;
- caracterização das amostras por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia visível e ultravioleta, espectroscopia Raman, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, XPS e análises termogravimétricas. Adicionalmente os derivados de monômeros sintetizados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias propostas e realizadas neste trabalho foram baseadas em trabalhos correlatos<sup>12,49,120,121</sup> e envolvem basicamente a preparação de **GO** a partir do método de Hummers modificado. Em seguida, a funcionalização da superfície (**NTC** e **GO**) com um derivado do monômero de interesse (pirrol e tiofeno), a polimerização química dos monômeros ancorados na superfície do nanomaterial a fim de obter os nanocompósitos poliméricos. E, por fim a obtenção de filmes finos do nanocompósito polimérico pelo método interfacial líquido-líquido.

### 4.1 REAGENTES

O grafite para a obtenção do **GO** foi adquirido da empresa Nacional de Grafite (graflake 99580) com pureza de 99,84% e oxidado utilizando os reagentes  $\text{NaNO}_3$  (Vetec),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Biotec, 95-98%),  $\text{KMnO}_4$  (Synth) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Neon). Para o processo de funcionalização foram utilizados os reagentes N-hidroxisuccinamida (NHS), 1-Etil-3-(3-Dimetilaminopropil)-N-Etilcarbodiimida (EDC) e 2-(1H-Pirrol-1-il) etanamina (PETN) (pureza não identificada pelo fabricante) obtidos comercialmente (Sigma-Aldrich) com pureza superior a 99% e com exceção ao NHS que a pureza é 97%. Enquanto que para a polimerização e redução foram utilizados os reagentes  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) com pureza superior a 98%, pirrol (Acros Organics) com 99% de pureza e  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich) com pureza de 98%.

Os filmes finos foram obtidos em interface água/tolueno. O tolueno utilizado é da marca panreac, com 99,5% de pureza e teor de água <0,03%.

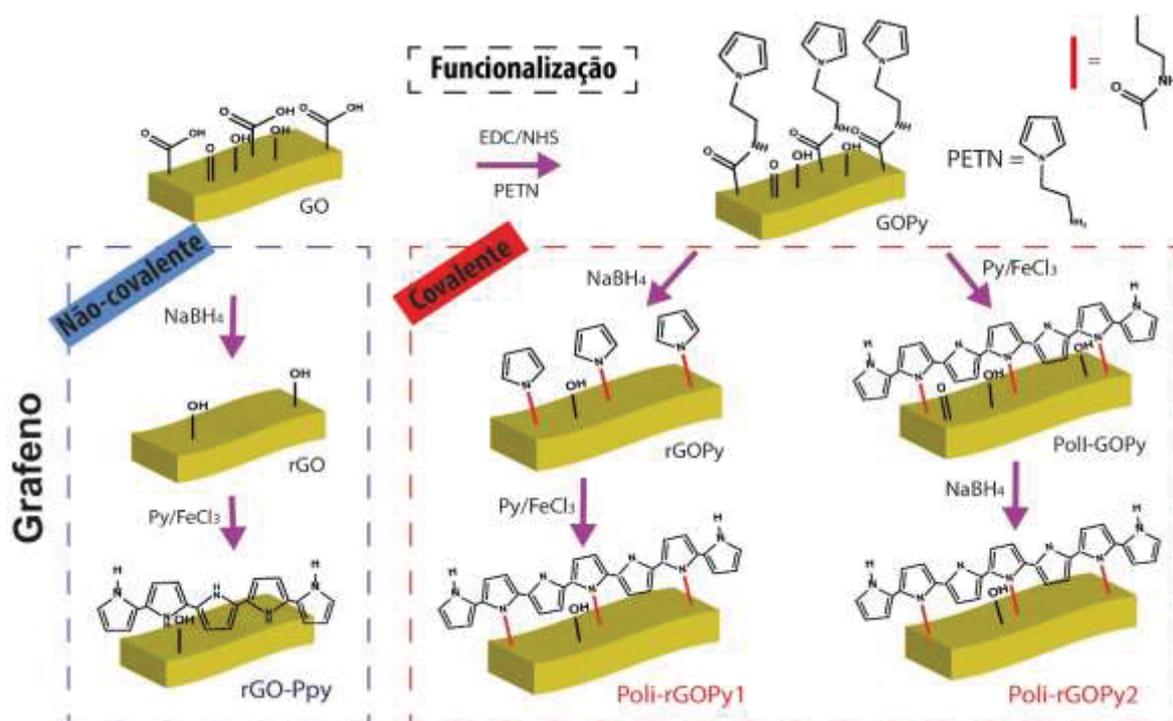
Os sais de nanotubo de carbono (nanotubetos) foram sintetizados no Centro de pesquisa Paul-Pascal, Universidade de Bordeaux, França com a colaboração

do Prof. Alain Pénicaud.<sup>122</sup> O dimetilsulfóxido (DMSO), 3-Bromotiofeno (BTI), 1-(2-Bromoetil)-1H pirrol (BPI) e 3-(Bromoacetil) tiofeno (BATI) utilizados são provenientes da empresa Sigma-Aldrich, todos com 97% de pureza.

#### 4.2 NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO

Foram obtidas no total 10 compostos derivados do grafeno ligadas covalente, não-covalentemente e os brancos (amostras controle) para comparação. Os precursores sintetizados foram o **GO**, **rGO**, e **Ppy**. O **GO** obtido foi funcionalizado (**GOPy**) e depois reduzido formando o **rGOPy**. Após a funcionalização as amostras foram polimerizadas gerando a amostra **Poli-GOPy**. A redução foi realizada por dois métodos, antes e após a polimerização (**Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2**). Por fim, para a comparação com as amostras ligadas covalentemente, amostras ligadas não-covalentemente (**GO-Ppy**) e reduzidas (**rGO-Ppy**) foram obtidas. A síntese de cada uma das amostras citadas é descrita nos tópicos a seguir e ilustrada na FIGURA 24.

FIGURA 24 – SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE GO FUNCIONALIZADOS E NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES DE GO/PPY.



FONTE: O autor (2018).

#### 4.2.1 Preparação do óxido de grafeno

Para obtenção de **GO**, primeiramente foi preparado o óxido de grafite (**GrO**). Para tal foram adicionados 2 g de grafite e 1 g de  $\text{NaNO}_3$  à um balão de 500 mL contendo 46 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A mistura foi mantida durante 15 minutos em agitação magnética e banho de gelo a 0 °C. No decorrer da agitação vigorosa foram acrescentados 6 g de  $\text{KMnO}_4$  vagarosamente ao sistema, de modo a evitar que a temperatura aumentasse, e a mistura foi mantida por mais 75 min sob agitação magnética. A seguir 92 mL de água destilada foram adicionados e a agitação mantida durante 10 min, subseqüentemente, foram adicionados mais 280 mL de água destilada em ebulição. Para finalizar, 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% foram acrescentados à solução resultante e o sistema foi mantido em agitação magnética durante 30 min para reduzir o permanganato residual ao solúvel e incolor sulfato de manganês. A seguir foi realizada a lavagem com uma solução  $\text{HCl}$  1 mol.L<sup>-1</sup> e com água destilada até a obtenção do pH 7, o sólido foi filtrado e seco a 60 °C em estufa por 24 h. Para a obtenção da dispersão de **GO**, uma solução de 1mg<sub>(GO)</sub>/mL<sub>(água)</sub> foi dispersa em um banho de ultrassom durante 2 horas, colocada em repouso para a decantação durante à noite (aproximadamente 15 horas) e para finalizar centrifugada durante 1,5 h a 3000 rpm para a retirada do sobrenadante. A oxidação do grafite para **GO** está representada na FIGURA 2.<sup>7,123</sup>

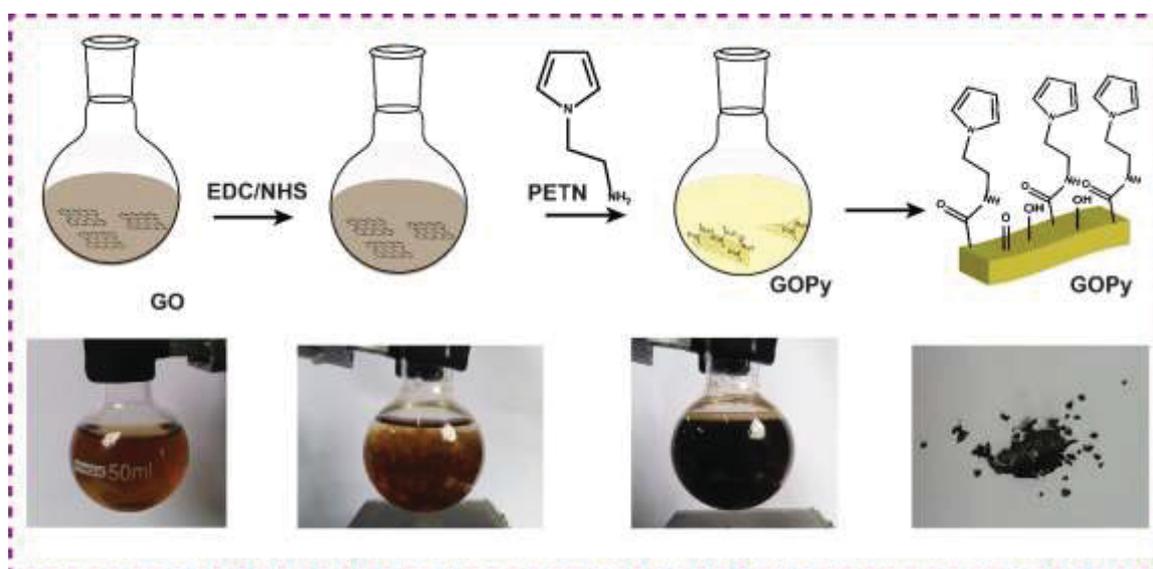
#### 4.2.2. Funcionalização direcionada com derivado de pirrol

A funcionalização do **GO** seguindo o método da condensação pode ser realizado formando uma ligação amida ou éster com moléculas que tenham o grupo orgânico amina ou hidroxila em sua extremidade. Para esse fim, foi tentado sintetizar no laboratório o derivado de pirrol 2-(1H-Pirrol-1-il) etanol. Diversas modificações na síntese (mais de 13 sínteses) foram testadas conforme Tabela apresentada no apêndice. Entretanto não foi obtido sucesso na síntese, e a funcionalização foi realizada com o derivado de pirrol comercial 2-(1H-Pirrol-1-il) etanamina (PETN).

A funcionalização do **GO** com o PETN foi realizada adaptando de trabalho anterior,<sup>49</sup> conforme segue. Em um balão de fundo redondo contendo uma dispersão de 50 mL de solução aquosa de **GO**, foram adicionados 2,85 g (15 mmol) de EDC e 1,7 g (15 mmol) de NHS, denominados agentes de acoplamento. Então,

o balão foi deixado em agitação sob um banho de gelo durante 2 horas. Após, 0,1 g (1,04 mmol) de PETN foi adicionado e o sistema deixado em agitação à temperatura ambiente durante 24 horas. O sólido resultante, **GOPY**, foi separado por filtração, lavado com água destilada e seco em estufa a 50 °C, FIGURA 25.

FIGURA 25 - FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM PETN.



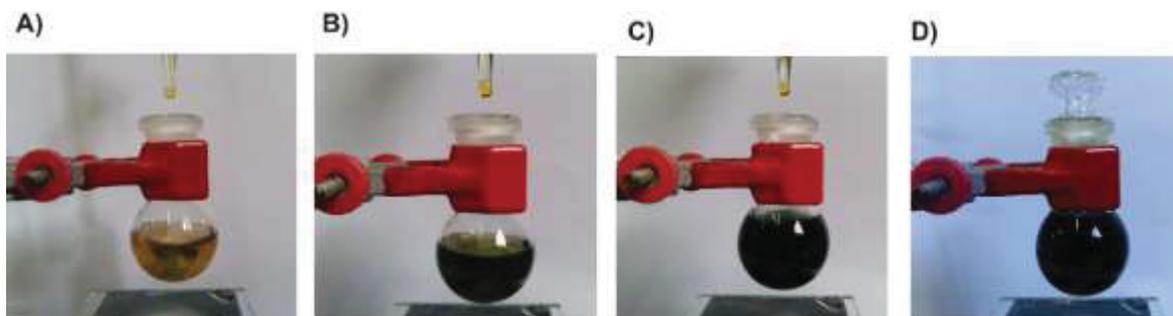
FONTE: O autor (2018).

#### 4.2.3 Polimerização e redução do GO funcionalizado

Para a obtenção dos nanocompósitos poliméricos, duas rotas foram utilizadas, resultando nos nanocompósitos i) **Poli-rGOPy1** e ii) **Poli-rGOPy2**. Para a primeira rota (i), a redução química ocorreu antes do processo de polimerização, em que o sólido GOPy (~2 mg) foi adicionado a um balão de fundo redondo com 25 mL de água destilada. Em seguida, 960,0 mg de NaBH<sub>4</sub> foi adicionado à mistura e mantido em agitação magnética durante 24 horas. O produto reduzido, nomeado **rGOPy**, foi lavado e filtrado para retirada do resíduo. A polimerização química ocorreu em um balão de fundo redondo com a adição de 3,5 µL (0,05 mmol) de pirrol (previamente destilado) em 25 mL de água destilada contendo o **rGOPy**. O sistema foi mantido em agitação magnética enquanto 5 mL do agente oxidante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 1,25 mmol), em solução aquosa, foi adicionado lentamente com o auxílio de uma bureta. Após a adição do agente oxidante, o sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente durante 6 horas, FIGURA

26. O sólido obtido, **Poli-rGOPy1**, foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 50°C.

FIGURA 26 - ETAPAS DE POLIMERIZAÇÃO, A, B E C CORRESPONDEM À ADIÇÃO DE FeCl<sub>3</sub>. D CORRESPONDE À 6 HORAS DE REAÇÃO.



FONTE: O autor (2018).

Na segunda rota utilizada (ii), para a obtenção do nanocompósito **Poli-rGOPy2**, a redução química ocorreu após o processo de polimerização. Em um balão de fundo redondo contendo a dispersão do sólido **GOPy** (aproximadamente 2 mg) em 5 mL de água destilada, monômero de pirrol e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O foram adicionados e a reação ocorreu como descrita anteriormente. O sólido final (**Poli-GOPy**) foi separado por filtração e lavado com água destilada. Em seguida, o nanocompósito **Poli-GOPy** em solução aquosa (25 mL) foi reduzido com 960,0 mg de NaBH<sub>4</sub> e o sistema mantido sob agitação magnética durante 24 horas. O sólido final, nomeado **Poli-rGOPy2**, foi filtrado, lavado e seco em estufa a 50°C.

Para fins de comparação foram obtidos nanocompósitos ligados não covalentemente entre **rGO/Ppy** e **GO/Ppy** e apenas o **rGO** e **Ppy**. Para obter o nanocompósito com interações não covalentes, **GO-Ppy**, 4 µL (0,057 mmol) do monômero de pirrol foi adicionado a uma dispersão de 40 mL de **GO** em um balão de fundo redondo, seguido pela oxidação com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 1,25 mmol). Em relação ao nanocompósito reduzido, **rGO-Ppy**, 2 mg de **rGO** foram adicionados com 4 µL (0,057 mmol) do monômero de pirrol e polimerizado com FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 1,25 mmol), conforme descrito anteriormente. Para obter o **rGO**, um balão de fundo redondo contendo 40 mL de dispersão de **GO** e 476,0 mg of NaBH<sub>4</sub> foi mantido em agitação magnética por 2 horas e o polipirrol puro foi obtido após a oxidação de 35 µL de pirrol sob as mesmas condições de polimerização descritas anteriormente. Todos os produtos foram filtrados, lavados diversas vezes com água destilada e secos em estufa a 50°C.

#### 4.2.4 Filmes finos de nanocompósito polimérico

Os filmes finos de **GO** funcionalizado e **GO/Ppy** foram obtidos pelo método interfacial líquido-líquido desenvolvido pelo GQM-UFPR.<sup>112,124</sup> As metodologias testadas são análogas às de obtenção do material na forma de pó. A obtenção dos filmes finos de **GO<sub>filme</sub>**, **rGO<sub>filme</sub>**, **GOPY<sub>filme</sub>**, **rGOPY<sub>filme</sub>**, **Poli-GOPY<sub>filme</sub>** e **Poli-rGOPY<sub>filme</sub>** serão descritos a seguir

##### 4.2.4.1 Obtenção de GO<sub>filme</sub>

A síntese do **GO<sub>filme</sub>** foi realizada em um balão de fundo redondo (50 mL) contendo 20 mL de dispersão de **GO**, em que foram adicionados 10 mL de tolueno e deixado em agitação magnética (1000 rpm) durante 24 horas, conforme ilustrado na FIGURA 27. Após esse período, foi observado a formação de um filme fino (**GO<sub>filme</sub>**) na interface dos dois líquidos imiscíveis. Para a obtenção do **rGO<sub>filme</sub>** foram adicionados 480 mg de NaBH<sub>4</sub> à dispersão de **GO** e deixado em agitação durante 24 **rGO<sub>filme</sub>** horas. Após esse período, o **GO** foi reduzido a **rGO** e foi observado a formação de um filme na interface líquido-líquido.

##### 4.2.4.2 Funcionalização interfacial do GO

Para a obtenção do **GOPY<sub>filme</sub>** foi adicionado em um balão de fundo redondo (50 mL) contendo 20 mL de dispersão de **GO**, em que foram adicionados 10 mL de tolueno, conforme ilustrado na FIGURA 27 O sistema foi mantido em agitação magnética e banho de gelo durante 1 hora e em seguida foram adicionados os agentes de acoplamento EDC e NHS (1,14 e 0,68 g). Então, o banho de gelo foi removido e o sistema mantido em agitação durante mais 1 hora a temperatura ambiente (23°C). Após foi adicionado o PETN (50 µL) e a dispersão foi mantida em agitação por 24 horas. Uma emulsão de **GOPY<sub>filme</sub>** foi formada na interface líquido-líquido, a fase aquosa foi lavada, com o auxílio de uma micropipeta, repetidamente (10 vezes) com água Milli-Q e a substituição da água ocorreu a cada lavagem. O nanocompósito reduzido e funcionalizado (**rGOPY<sub>filme</sub>**) foi obtido com a adição de

NaBH<sub>4</sub> (480 mg) ao filme de **GOPY<sub>filme</sub>** e a dispersão foi mantida em agitação durante 24 horas e então lavada de forma análoga ao **GOPY<sub>filme</sub>**.

#### 4.2.4.3 Polimerização interfacial

Com o objetivo de obter o filme fino do nanocompósito ligado covalentemente (**Poli-GOPY<sub>filme</sub>**), após a lavagem do **GOPY<sub>filme</sub>**, foi adicionado 0,4 mL de solução aquosa de pirrol (0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,04 mmol) ao sistema interfacial líquido-líquido de **GOPY<sub>filme</sub>** em agitação magnética (1000 rpm). Em seguida, foi adicionado 4 mL do agente oxidante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5 mmol) lentamente por gotejamento com o auxílio de uma bureta e o sistema foi deixado em agitação durante 6 horas, FIGURA 27. Uma emulsão de **Poli-GOPY<sub>filme</sub>** foi formada na interface líquido-líquido e a reação foi interrompida por meio da lavagem repetitiva (10 vezes) da fase aquosa com água Milli-Q.

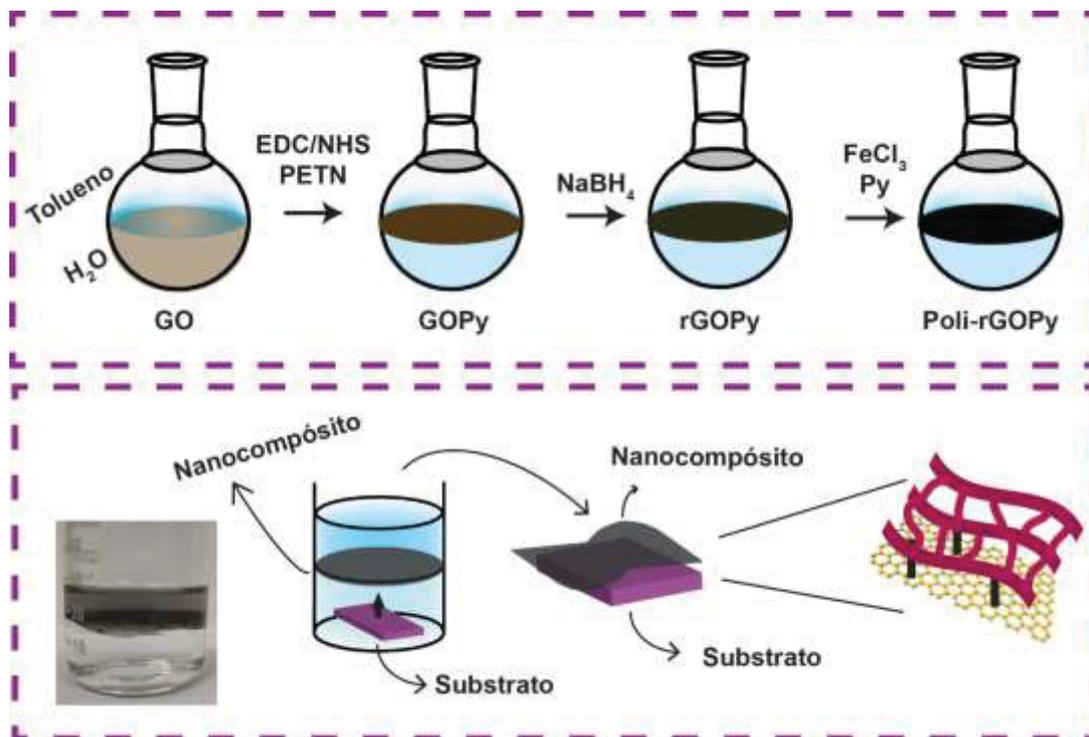
Para a obtenção do nanocompósito reduzido (**Poli-rGOPY<sub>filme</sub>**) foi utilizado a síntese análoga à de obtenção do **Poli-GOPY<sub>filme</sub>**. Entretanto, foi utilizado o material reduzido (**rGOPY<sub>filme</sub>**) ao invés do material oxidado (**GOPY<sub>filme</sub>**) para a obtenção do nanocompósito final na interface líquido-líquido.

#### 4.2.4.4 Nanocompósitos não covalentes e precursores

Para fins de comparação, foi realizada a síntese do filme de **Ppy** (**Ppy<sub>filme</sub>**) e do nanocompósito ligação não-covalentemente, **GO-Ppy<sub>filme</sub>** e **rGO-Ppy<sub>filme</sub>**. Na síntese do **Ppy<sub>filme</sub>**, em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 20 mL de água Milli-Q, 10 mL de tolueno e mantido em agitação magnética (1000 rpm). Em seguida, 0,4 mL de uma solução aquosa de pirrol (0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,04 mmol) foi adicionado ao sistema interfacial líquido-líquido em agitação. O agente oxidante FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 0,5 mmol) foi adicionado lentamente por gotejamento com o auxílio de uma bureta e o sistema foi deixado em agitação durante 6 horas. Uma emulsão de **Ppy<sub>filme</sub>** foi formada na interface líquido-líquido e a reação foi interrompida por meio da lavagem repetitiva (10 vezes) da fase aquosa com água Milli-Q. Para a obtenção do **GO-Ppy<sub>filme</sub>** e **rGO-Ppy<sub>filme</sub>** o sistema interfacial do **GO<sub>filme</sub>** ou **rGO<sub>filme</sub>** foi utilizado como ponto de partida, em que foi adicionado uma solução aquosa de pirrol (0,1 mol.L<sup>-1</sup>, 0,04 mmol) ao sistema interfacial líquido-

liquido em agitação, polimerizado com  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,25 \text{ mmol}$ ) e lavado conforme descrito anteriormente.

FIGURA 27 – FUNCIONALIZAÇÃO/REDUÇÃO/POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL DE NANOCOMPÓSITOS DE GO E PPy E DEPOSIÇÃO SOBRE O SUBSTRATO DE INTERESSE.



FONTE: O autor (2018).

#### 4.2.4.4 Deposição dos nanocompósitos no substrato

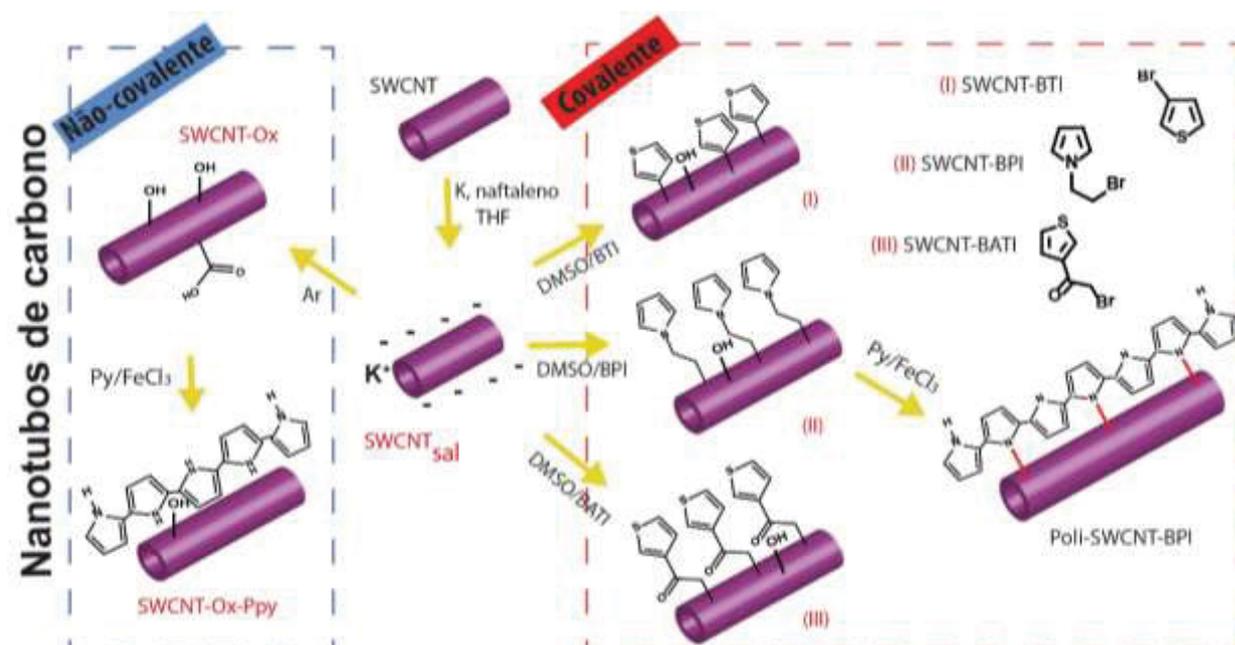
Para a obtenção dos filmes finos dos nanocompósitos (**GO<sub>filme</sub>**, **GOPy<sub>filme</sub>**, **rGOPy<sub>filme</sub>**, **Poli-GOPy<sub>filme</sub>** e **Poli-rGOPy<sub>filme</sub>**), na superfície de um substrato de silício, após cada etapa descrita foi realizado o seguinte procedimento que está ilustrado na FIGURA 27. A emulsão de interesse (**GO<sub>filme</sub>**, **GOPy<sub>filme</sub>**, **rGOPy<sub>filme</sub>**, **Poli-GOPy<sub>filme</sub>** e **Poli-rGOPy<sub>filme</sub>**) foi transferida do balão de fundo redondo com a ajuda de uma micropipeta para um Becker de 50 mL contendo o substrato imerso em água Milli-Q. O filme fino automaticamente se organizou na interface dos líquidos e o filme fino foi depositado no substrato de silício com o auxílio de uma haste que foi puxada para fora da solução, conforme ilustrado na FIGURA 27. Os filmes foram secos em estufa a  $70^\circ\text{C}$  por 1 hora.

### 4.3 NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE NANOTUBOS DE CARBONO

#### 4.3.1 Funcionalização de nanotubos de carbono

Essa etapa do trabalho foi realizada em parceria com o Prof. Alain Pénicaud do Centro de Pesquisa Paul Pascal, da Universidade de Bordeaux, França. No total foram sintetizadas 7 amostras, onde a síntese de cada uma das amostras citadas é descrita nos tópicos a seguir e são ilustradas na FIGURA 28.

FIGURA 28 – SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS DE NTC FUNCIONALIZADOS E NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES DE NTC/PPY.



FONTE: O autor (2018)

Para a obtenção de uma solução de nanotubeto de carbono em DMSO, primeiramente, foi obtido o sal de nanotubos de carbono de paredes simples (**SWCNT<sub>sal</sub>**) em um forno, conforme a literatura,<sup>122</sup> síntese que durou uma noite e que está bem consolidada no grupo de pesquisa do Prof. Alain Pénicaud da Universidade de Bordeaux.

Após, em um balão foram adicionados 100 mg do **SWCNT<sub>sal</sub>** com 50 mL de DMSO ultra seco e deixado em agitação *overnight*. A seguir, a solução foi centrifugada 2 vezes à 4000 rpm durante 30 min e a solução resultante foi então separada do precipitado. Todo o procedimento de funcionalização foi realizado em uma *glovebox* em atmosfera inerte para evitar a oxidação do **SWCNT<sub>sal</sub>**.<sup>125</sup> A reação de funcionalização foi realizada com os monômeros: BATI, 0,73 g (3,55 mmol), BTI,

400  $\mu\text{L}$  (4,3 mmol) e BPI, 500  $\mu\text{L}$  (4,1 mmol) solubilizados em 2 mL de DMSO ultra seco. Os monômeros foram separadamente adicionados a 30 mL de solução de **SWCNT<sub>sal</sub>** em DMSO e deixados em agitação por 21,5 h, em que foi obtido um precipitado. As amostras foram expostas ao ar, fora de *glovebox* e lavados com HCl (2 mol.L<sup>-1</sup>), água deionizada e após com etanol. O sólido final foi seco numa estufa sob vácuo, 50°C por 19 h e nomeados partindo de seus precursores **SWCNT-BATI**, **SWCNT-BTI** e **SWCNT-BPI**, a fotografia contendo os **NTCs** funcionalizados é apresentada na FIGURA 29.

FIGURA 29 – FOTOGRAFIA DAS AMOSTRAS DE NTC FUNCIONALIZADOS NA FORMA DE PÓ.



FONTE: Do autor (2018).

Para fins de comparação com os **SWCNT** funcionalizados, o **SWCNT<sub>sal</sub>** foi exposto ao ar fora da *glovebox* para que a oxidação ocorresse. A amostra foi nomeada de **SWCNT-Ox**.

#### 4.3.2. Polimerização química

Inicialmente, realizou-se a polimerização da amostra derivada de BPI que teve maiores rendimentos na síntese e cuja polimerização já está mais estabelecida. A polimerização química do **SWCNT-BPI** foi realizada de forma semelhante à polimerização química do **GOPY** (Item 3.2.3). Em um balão de 10 mL foram adicionados 2 mg do sólido **SWCNT-BPI** em 5 mL de água destilada juntamente com 3,5  $\mu\text{L}$  (0,5 mmol) de monômero de pirrol. O balão foi mantido em agitação magnética enquanto 5 mL do agente oxidante  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 mol.L<sup>-1</sup>,

1,25 mmol) em solução aquosa foi adicionado lentamente com o auxílio de uma bureta. Após a adição do agente oxidante, o sistema foi deixado em agitação à temperatura ambiente durante 6 horas. O sólido obtido, **Poli-SWCNT-BPI**, foi separado por filtração à vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 50°C.

Para fins de comparação, foi sintetizado um nanocompósito entre o **SWCNT-Ox** e **Ppy** não-covalentemente, de forma análoga ao **Poli-SWCNT-BPI**. Em um balão de 10 mL contendo 3.5  $\mu\text{L}$  (0,5 mmol), foram adicionados 2 mg de **SWCNT-Ox**, seguido da oxidação química com pirrol e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 mol.L<sup>-1</sup>, 1,25 mmol) conforme descrita acima. O sólido obtido, **SWCNT-Ox-Ppy**, foi separado por filtração à vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 50°C.

#### 4.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho estão resumidas abaixo:

- (i) Espectroscopia UV-Visível: Análises de espectroscopia no UV-Vis foram realizadas no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV2450. As medidas foram efetuadas em solução aquosa nos comprimentos de onda de 190 a 700 nm.
- (ii) TGA: Análises de TGA foram realizadas em um aparelho TA instruments modelo SDT Q600. As análises foram realizadas em atmosfera de ar sintético e com taxa de aquecimento de 5°C.min<sup>-1</sup>, variando a temperatura de: ambiente a 1000°C.
- (iii) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): As amostras em pó foram analisadas em pastilhas, que foram preparadas com KBr seco em mufla durante a noite a 600°C. Para os filmes finos, estes foram depositados em seleneto de zinco e secos em estufa por 1 hora. Foi utilizado o espectrofotômetro FTIR Bomem e os espectros foram obtidos com 64 acumulações.
- (iv) Difração de raios X (DRX): O instrumento utilizado para obtenção dos difratogramas foi o Difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000, radiação  $\text{Cu K}\alpha$   $\lambda=0,15418$  nm. As condições para a obtenção do espectro foram 40 kV e 30 mA com um *step* 5 em substrato de vidro, alumínio e acessório para filme fino.
- (v) Espectroscopia Raman: Os espectros Raman foram obtidos com um espectrofotômetro Renishaw, utilizando os lasers de excitação de He-Ne (632,8 nm) e  $\text{Ar}^+$  (514,5 nm) com 20 acumulações e 25% de intensidade do laser (480  $\mu\text{W}$ ) para as amostras de nanotubetos, **GO** e **GOPY** e 5% (228  $\mu\text{W}$ ) para todas as

amostras contendo **Ppy**. O cálculo da relação  $I_D/I_G$ , foi realizado utilizando a média das áreas integradas sob as curvas de pelo menos 8 espectros Raman, que foram obtidos pela deconvolução Lorentziana das bandas correspondentes. As amostras foram analisadas na forma de pó e filmes finos (depositadas sobre silício).

(vi) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): Para a obtenção das micrografias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo MIRA3 FEG-SEM. As imagens das amostras em pó foram depositadas sobre uma superfície contendo uma fita de Cu ou depositadas sobre um substrato de silício depois de dispersas em isopropanol. As imagens do **GO** foram obtidas depois da deposição de gotas da dispersão de **GO** na superfície de um substrato de silício e a total evaporação da água presente.

(vii) XPS: Os espectros XPS foram obtidos com um espectrômetro Thermo Scientific ESCALAB 250Xi equipado com um analisador hemisférico de elétrons. Para as medidas de XPS foi utilizada a energia de excitação monocromática de Al  $K\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) utilizando um feixe de raios-X com *spot-size* = 650  $\mu\text{m}$ . Os espectros em alta resolução foram obtidos com uma energia de 100 eV e os de baixa resolução com 25 eV. Os espectros foram adquiridos e processados com o software Thermo Scientific Advantage XPS (versão 5.87), em que os espectros foram ajustados com uma combinação linear de funções Gaussianas e Lorentzianas e a correção da linha de fundo foi realizada com a função Shirley. Para todos os espectros a calibração foi realizada utilizando a linha do Au (4f5/2) a 84,0 eV. As análises de XPS e ajustes de espectros foram realizadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro pela Professora Maria Luiza Rocco.

(viii) Estabilidade eletroquímica: A estabilidade eletroquímica dos nanocompósitos de **GO** e **Ppy** foi analisada por voltametria cíclica, os voltamogramas foram obtidos com o potenciostato  $\mu\text{AUTOLAB}$ –Tipo III (Eco-Chimie) com software GPES 4.9. O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (3 mol.L<sup>-1</sup>), como contra-eletrodo um fio de platina e o eletrodo de trabalho foi um eletrodo de carbono vítreo. Para a preparação do eletrodo de trabalho, foi utilizado como agente aglutinante o Nafion 5% em solução alcoólica. Uma pasta foi preparada pela maceração do nanocompósito de interesse com o Nafion em um almofariz e pistilo de ágata. Após, a pasta resultante da maceração foi depositada sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo, e deixado secar a temperatura ambiente. Para os testes de estabilidade foram utilizados 300 ciclos em uma janela de potencial de -0,7 à 0,8 V.

A solução eletrolítica utilizada em todos os experimentos foi o KCl na concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e as velocidades de varredura utilizadas foram 100 e 25  $\text{mV.s}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, são apresentados os resultados e discussões relacionados à funcionalização do **GO** e **SWCNT** e obtenção de seus nanocompósitos poliméricos com **Ppy**. Existe uma diferença entre a funcionalização dos **SWCNT** e a funcionalização do **GO**. Para os **SWCNT**, a funcionalização ocorre diretamente na sua estrutura carbônica com a perda de uma molécula de HBr. Já com **GO**, a funcionalização é direcionada nos grupos funcionais de ácidos carboxílicos formando uma ligação amida. Ambas as abordagens são inéditas e ainda não reportadas na literatura. A discussão dos resultados será dividida em dois tópicos, primeiramente discutiremos os resultados obtidos com o **GO** e depois os resultados obtidos para os **SWCNT**.

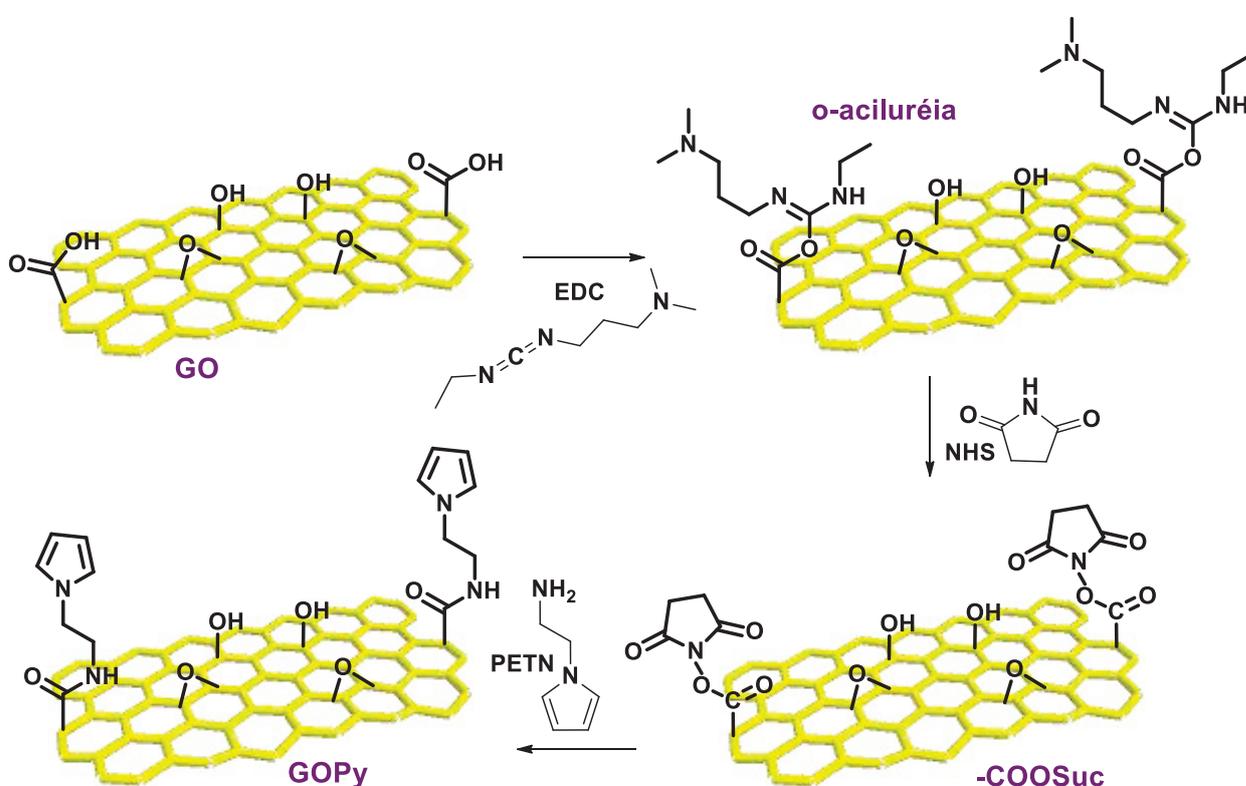
Em relação aos resultados obtidos com **GO**, ainda teremos outra divisão, devido à obtenção do material na forma de pó e filmes finos. A discussão será dividida em duas seções: a 5.1 relacionada aos nanocompósitos obtidos na forma de pó e a seção 5.2, relacionada os nanocompósitos obtidos na forma de filmes finos.

### 5.1 NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO E POLIPIRROL

A funcionalização direcionada do **GO** com um derivado de pirrol através de uma ligação amídica ou éster teve como objetivo principal a sua subsequente polimerização com os monômeros ancorados na superfície do **GO**, a fim obter um nanocompósito com um polímero condutor em sua superfície.<sup>126</sup> Assim, espera-se adquirir propriedades sinérgicas, por meio de uma interação mais forte (covalente) do que a interação  $\pi$ - $\pi$ , eletrostática e ligação de hidrogênio representada em alguns trabalhos (não-covalentes).<sup>118,119</sup> O monômero utilizado neste trabalho foi o **PETN**, que contém um grupo amina na sua extremidade. A funcionalização do **GO** seguiu rotas já adotadas no nosso grupo de pesquisa,<sup>49,68,112</sup> onde é importante destacar que a formação de ligação amida pela unificação de grupos amina e carboxílicos não ocorre espontaneamente em temperatura ambiente. Uma forma de facilitar a funcionalização é utilizando agentes de acoplamento, como o EDC e NHS, que convertem o grupo  $-\text{OH}$  em um bom grupo de saída. O mecanismo de

funcionalização do **GO** utilizado neste trabalho está ilustrado na FIGURA 30. Durante as etapas de reação, o EDC converte os grupos carboxílicos do GO a o-aciluréia, que é rapidamente atacada pelo NHS formando o éster  $-COOSuc$ . Esta é uma ligação estável e que evita a formação de reações paralelas do o-aciluréia, como por exemplo o rearranjo. Além disso, o succinimidil é um bom grupo de saída, que pode reagir com a amina do **PETN**, formando uma ligação amida. O GO é então funcionalizado com **PETN** por meio de uma ligação estável, obtidas em condições de reações brandas como temperatura ambiente e solvente aquoso.<sup>68</sup>

FIGURA 30 - MECANISMO DE FUNCIONALIZAÇÃO DO GO COM PETN.



FONTE: Adaptado de referência.<sup>68</sup>

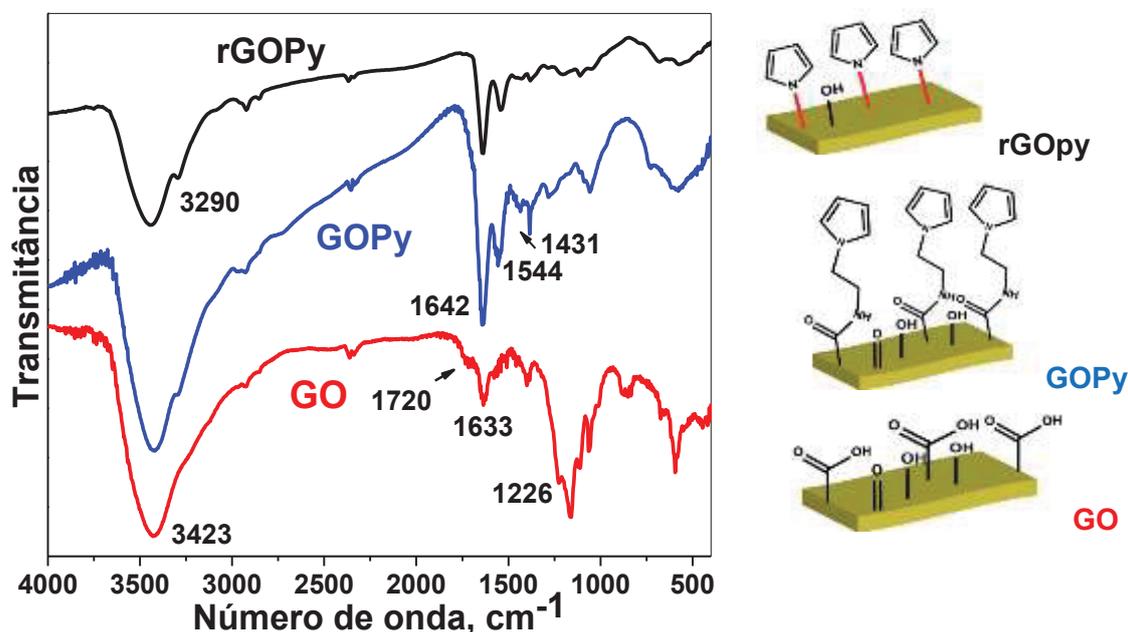
O primeiro indicativo que a funcionalização proposta com **PETN** foi bem sucedida é a precipitação do material, pois o **GO** não funcionalizado se mantém estável, como dispersão, por muitos meses.<sup>49</sup> A seguir serão apresentadas todas as caracterizações dos materiais obtidos, que confirmam não só a funcionalização, mas a obtenção dos nanocompósitos poliméricos. Por fim, será mostrado o estudo de estabilidade eletroquímica, que evidencia que a funcionalização covalente pode aprimorar a estabilidade do material, comparado com compósitos não-covalente ou **Ppy**.

### 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho

A funcionalização e posterior polimerização e redução dos nanocompósitos foi confirmada pela análise de FTIR. Os espectros dos precursores e dos materiais funcionalizados são apresentados na FIGURA 31. Para o **GO**, a banda em  $3423\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento da ligação O-H da água ou de ácidos carboxílicos. Já em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , temos uma banda devida às vibrações C=O de ácidos carboxílicos ou cetonas. Essa banda usualmente apresenta-se em  $1730\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  e devido às conjugações C=C pode ser deslocada para frequências mais baixas. A banda localizada em  $1633\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às vibrações de estiramento do esqueleto carbônico no anel (domínios grafiticos não oxidados), enquanto que a banda em  $1226\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações C-O-C de grupos epóxi e as bandas de  $900\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$  às vibrações C-H.<sup>49,127-129</sup>

Ao analisar o espectro do material funcionalizado **GOPy**, a banda observada em  $3431\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações do estiramento O-H de água devido à água residual na amostra. As bandas em  $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1544\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  se devem ao estiramento de C=O de amida, estiramento N-H de amida secundária, deformação N-H de amida secundária e ao estiramento C-N, respectivamente.<sup>49,130,131</sup> O deslocamento da banda de C=O para  $1642\text{ cm}^{-1}$ , ocorre devido ao efeito de ressonância entre o N-C-O que aumenta o comprimento da ligação C=O e reduz a frequência da absorção, deslocando a banda para menores números de onda. Desta forma, o aparecimento de bandas de ligação amida no espectro do **GOPy** e sua ausência no espectro do **GO** evidenciam o sucesso da funcionalização covalente que foi proposta neste trabalho. Ao reduzir **GOPy**, verifica-se no espectro do **rGOPy** a diminuição das bandas referentes aos grupos oxigenados que está consistente com a redução, evidenciado pela comparação do espectro do **GOPy** e do **rGOPy**.

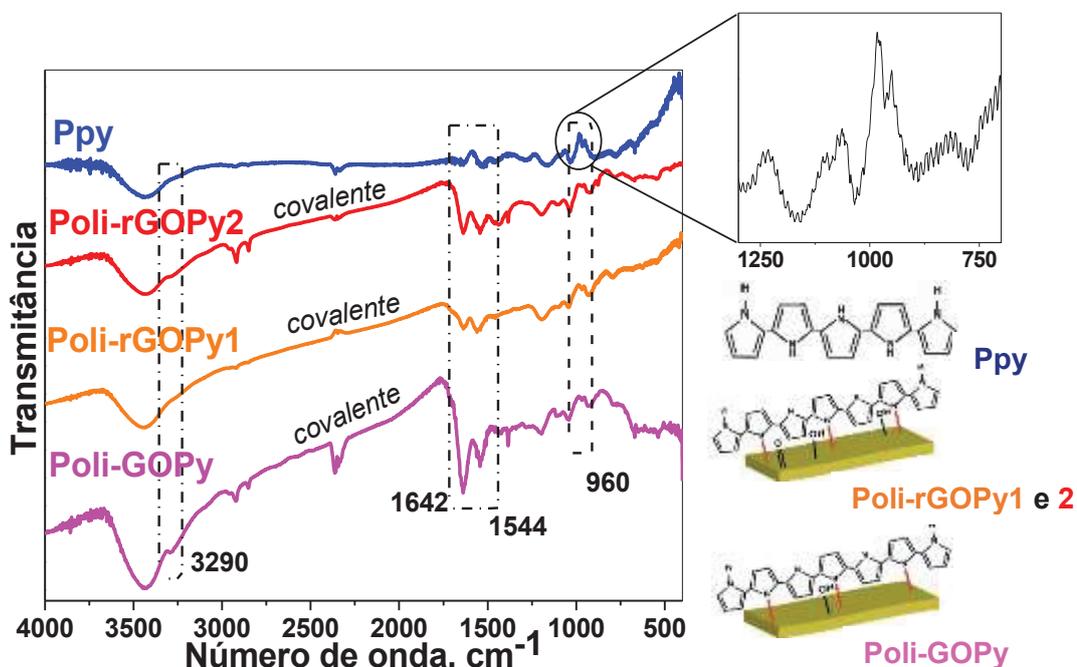
FIGURA 31 – ESPECTRO NO FTIR DO GO E DOS MATERIAIS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS



Na FIGURA 32 estão apresentados os espectros para os nanocompósitos poliméricos obtidos covalentemente, juntamente com o **Ppy** para efeitos comparativos. O **Ppy** apresenta as bandas características que já foram reportados na literatura, sendo elas (i)  $1534\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações de estiramento C-C do anel pirrólico; (ii)  $1459\text{ cm}^{-1}$  da vibração de estiramento C-N do anel; (iii)  $1160\text{ cm}^{-1}$  da vibração do modo de respiração do anel de pirrol; (iv)  $1093\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao modo de vibração de deformação (no plano) de  $^+\text{NH}_2$  que são formados pela protonação das cadeias de **Ppy**; (v)  $1033\text{ cm}^{-1}$  referente a vibração de deformação no plano C-N e N-H e (vi)  $960\text{ cm}^{-1}$  devido à vibração da ligação C-C fora do plano, (área do espectro em evidencia pelo zoom presente na FIGURA 32).<sup>80,121</sup> Analisando o espectro dos nanocompósitos polimerizados (**Poli-GOPy**, **Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2**) verifica-se que as bandas características de ligação amida ( $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1544\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  para as vibrações C=O, N-H e C-N já apresentadas) são mantidas e que mesmo nos nanocompósitos reduzidos (**Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2**) a redução não afetou a ligação covalente formada, pois as bandas referentes à ligação amida estão presentes.<sup>49,39,56</sup> A confirmação da polimerização do **Ppy** é evidenciada pela presença da banda observada em  $960\text{ cm}^{-1}$ , presente em todos os espectros das amostras polimerizadas.<sup>80,121</sup> Para os nanocompósitos reduzidos antes (**Poli-rGOPy1**) e após a polimerização (**Poli-**

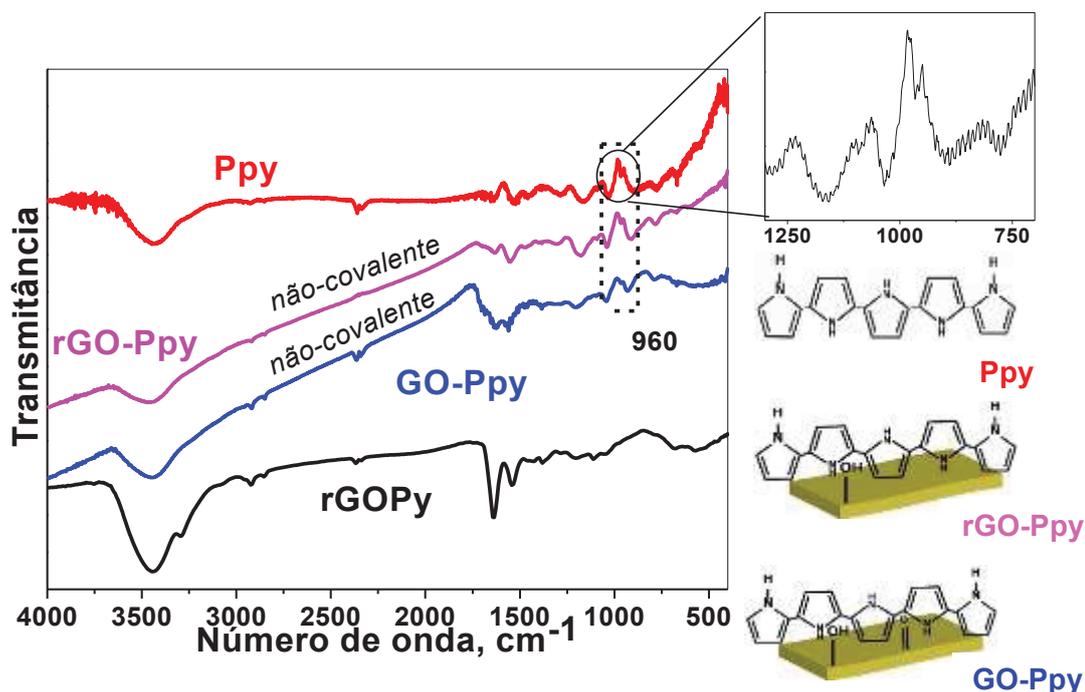
**rGOPy2**), por FTIR não foram observadas diferenças significativas nos espectros em relação à funcionalização e polimerização.

FIGURA 32 - ESPECTRO NO FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E PPY, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.



Os nanocompósitos ligados não-covalentemente (**GO-Ppy** e **rGO-Ppy**) também foram avaliados pelo espectro FTIR e são apresentados na FIGURA 33. Ênfase é dada para a ausência das bandas características da funcionalização como a banda da ligação amida observada nos nanocompósitos covalentes (**GOPy** e **rGOPy**). Para o espectro do **rGO-Ppy** há uma diminuição nas bandas referentes aos grupos oxigenados, comparando com o espectro do **GO-Ppy**, que indica a redução. Além disso, os espectros evidenciam a presença da banda em 960 cm<sup>-1</sup> atribuído à vibração da ligação C-C fora do plano, característico do polímero **Ppy**.<sup>80,121</sup>

FIGURA 33 - ESPECTRO NO FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE E PPy, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.



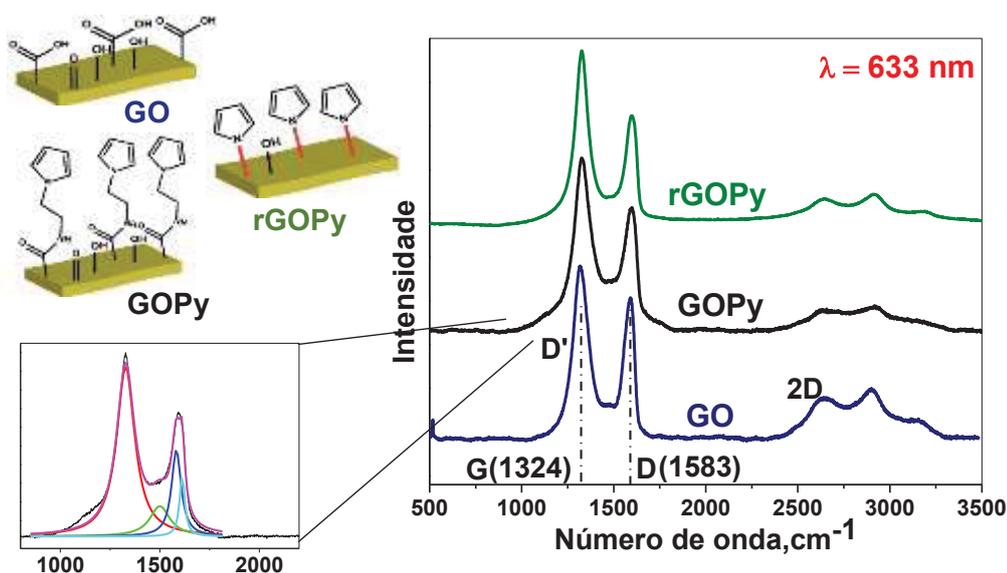
Em resumo, as análises de FTIR confirmaram a funcionalização direcionada projetada, bem como a formação do composto polimérico. A ligação amida entre o derivado de pirrol e o **GO** pode se evidenciada por FTIR. Ainda, a presença das bandas típicas do **PPy**, confirma que o polímero foi formado. De fato, confirmar a funcionalização em nanomateriais de carbono pode se desafiador pois muitas vezes não é facilmente detectada por diferentes técnicas. Isso pode ser devido ao baixo grau de funcionalização e/ou complexidade estrutural do material que pode gerar sinais que sobrepõem os sinais esperados referente à funcionalização.

### 5.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de materiais derivados do grafite são bastante conhecidos na literatura e estes apresentam três bandas principais, sendo elas a banda G, a banda D e a banda G' (ou banda 2D).<sup>132</sup> A FIGURA 34 apresenta os espectros Raman dos nanocompósitos e seus precursores, que apresentam essas bandas características. A banda G, próxima à  $1580\text{ cm}^{-1}$ , é associada ao modo vibracional  $E_{2G}$  que é o modo vibracional ativo para a rede de carbono  $sp^2$  em Raman. A banda D, próximo à  $1350\text{ cm}^{-1}$  é associada a falhas na estrutura  $sp^2$  do grafeno, quebra de simetria e presença de uma alta densidade de defeitos na

superfície do grafeno.<sup>45,133,134</sup> Quanto à banda 2D próxima à  $2700\text{ cm}^{-1}$ , esta pode apresentar diferenças significativas em um grafeno com uma única camada ou diversas camadas de grafeno. Em materiais de que contém acima de 5-6 camadas de grafeno, a banda 2D é alargada e dividida em dois componentes ( $2D_1$  e  $2D_2$ ), enquanto que no grafeno simples temos uma banda 2D intensa e única.<sup>132,135</sup> Para os nanocompósitos funcionalizados, não foi observado a presença das bandas referentes ao **PETN** ancorado na superfície do **GO**. Isso pode estar associado aos bandas do grafeno que fornecem um sinal Raman de alta intensidade sobrepondo as bandas de **PETN**.

FIGURA 34 - ESPECTROS RAMAN DO GO E GO FUNCIONALIZADO, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO ( $632,8\text{ nm}$ ,  $480\text{ }\mu\text{W}$ ) E 25 ACUMULAÇÕES.



Para determinar o grau de defeitos do material, é comum utilizar a relação da razão da intensidade da banda D e da banda G ( $I_D/I_G$ ), *i.e.*, quanto maior o valor desta relação maior defeito possui o material.<sup>49</sup> Os dados são obtidos pela deconvolução Lorentziana das bandas D e G. Diversos espectros são deconvoluídos e a razão entre as áreas correspondentes às bandas G e D é analisado, um exemplo de deconvolução é apresentado na FIGURA 34. A relação  $I_D/I_G$  calculada para o **GO** foi de  $2,88 \pm 0,26$ . Para o **GOPy** o valor de  $I_D/I_G$  encontrado foi  $3,88 \pm 0,20$  valor maior quando comparado ao **GO**, e que pode estar relacionado à diminuição da simetria da rede de carbono. Desta forma, aumentando a banda D e consequentemente indicando que a funcionalização do material ocorreu.

Em relação aos nanocompósitos polimerizados, novas bandas aparecem nos espectros representativos que indicam o sucesso da polimerização, FIGURA 35. As bandas presentes no espectro representativo do **Ppy**, também estão apresentadas na TABELA 3, em que a banda presente em  $1581\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C=C do esqueleto carbônico enquanto que a banda em  $1385\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento antissimétrico C-N. A banda em  $1324\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C-C das espécies neutras, em  $1235\text{ cm}^{-1}$  ao dobramento C-H e em  $1080$  e  $1045\text{ cm}^{-1}$  temos o dobramento C-H da espécie oxidada e das espécies neutras respectivamente.<sup>136</sup> As bandas em  $970$  e  $928\text{ cm}^{-1}$  correspondem a deformação do anel devido aos cátions e aos dicátions presentes, respectivamente. As bandas presentes em  $866$ ,  $687$  e  $618\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação do anel, vibração C-H, torção do anel.<sup>136-139</sup>

FIGURA 35 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM O LASER VERMELHO ( $632,8\text{ nm}$ ,  $480\text{ }\mu\text{W}$ ) E 25 ACUMULAÇÕES.

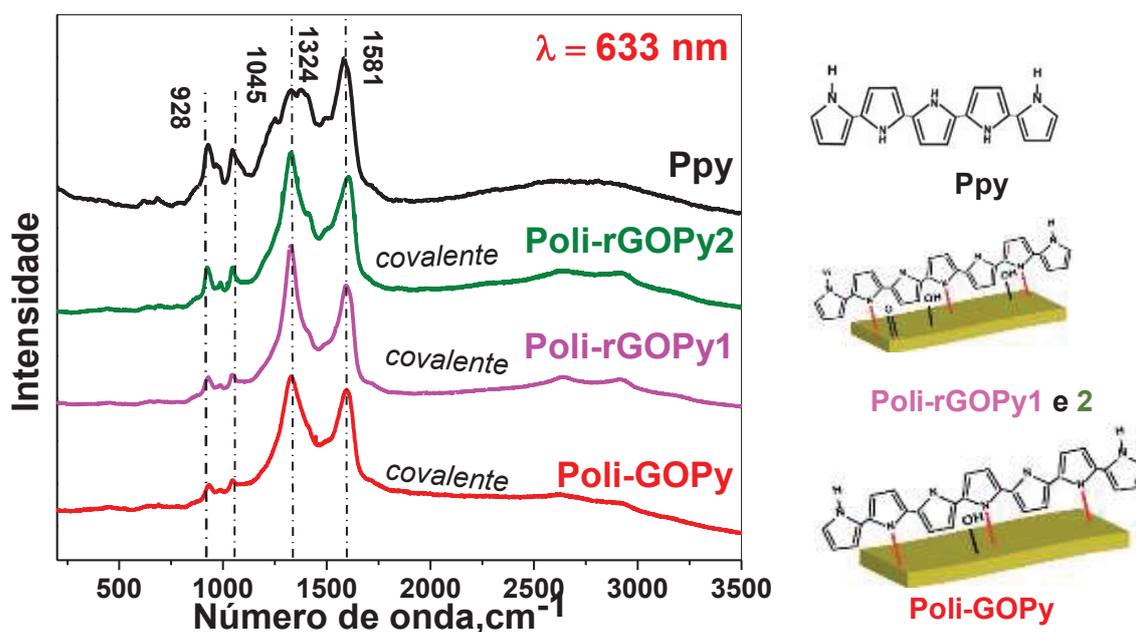


TABELA 3 - CARACTERIZAÇÃO RAMAN DO PPy.

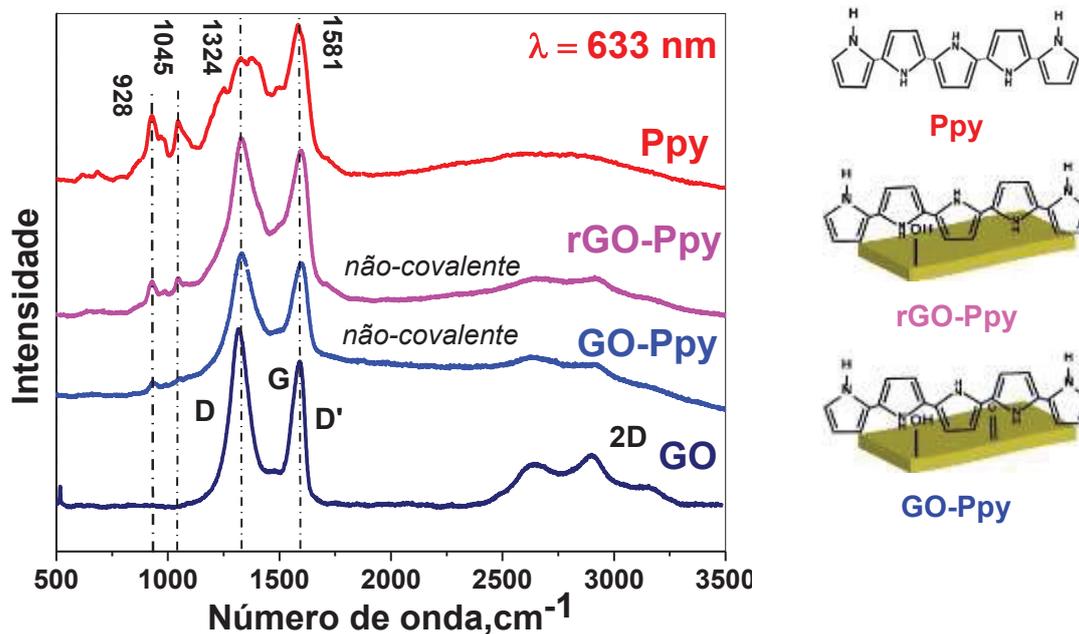
Posição da banda (cm <sup>-1</sup> )	
1581	Estiramento C=C (esqueleto carbônico)
1385	Estiramento C-N antissimétrico
1324	Estiramento C-C das espécies neutra
1235	Dobramento C-H antissimétrico (no plano)
1080	Dobramento C-H (no plano) das espécies oxidadas
1045	Dobramento C-H (no plano) das espécies neutras
970	Deformação catiônica do anel de Ppy
928	Deformação do anel associado com o dicátion
866	Deformação do anel de pirrol
687	Vibração C-H
618	Torção do anel

FONTE: Adaptado de referencias.<sup>136-139</sup>

Algumas destas bandas do **Ppy** também estão presentes nos espectros das amostras **Poli-GOPy**, **Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2** confirmando a polimerização do pirrol e indicando que o polímero está em sua forma oxidada. O estado oxidado é bastante desejável, uma vez que a forma condutora do polímero pode causar uma melhora nas propriedades do nanocompósito. Também é observada a sobreposição das bandas presentes em 1581 e 1603 cm<sup>-1</sup> nos nanocompósitos que é atribuída à presença de grafeno e **Ppy**. Essa sobreposição de bandas impede a análise mais criteriosa da razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>, e dificulta o estudo da razão entre bandas referentes às espécies oxidadas e espécies neutras do **Ppy**.

Ao analisar o espectro dos nanocompósitos ligados não covalentemente (**GO-PPy** e **rGO-PPy** na FIGURA 36 também é observado a presença das bandas correspondentes ao **PPy** na forma oxidada e a sobreposição das bandas do **Ppy** pelas bandas D e G, indicando a presença dos dois componentes.

FIGURA 36 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.



Pelas análises Raman foi possível corroborar a funcionalização confirmada por FTIR bem como corroborar a polimerização do nanocompósito polimérico. A presença dos monômeros ancorados na superfície do **GO** é evidenciada pelo aumento da razão  $I_D/I_G$ . A presença das bandas Raman típicas de **Ppy**, indicam a sua forma oxidada, entretanto a sobreposição das bandas de **GO** e **Ppy** dificultam a análise do  $I_D/I_G$ . Dessa forma apesar dos desafios encontrados na caracterização do material devido à sobreposição de bandas e ausência de bandas Raman referentes ao **PETN**, a combinação das técnicas de FTIR e Raman, dão indícios convincentes de que a funcionalização e subsequente polimerização do nanocompósito ocorreu.

### 5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

Imagens de MEV do **GO**, **GOPY** e **rGOPY** são apresentadas na FIGURA 37. Nas imagens, é possível observar a morfologia enrugada típica do **GO**. Após a funcionalização com **PETN** e redução do nanocompósito, ainda é observado a morfologia enrugada característica de **GO**.

FIGURA 37 - IMAGENS DE MEV DO GO E GO FUNCIONALIZADO. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.

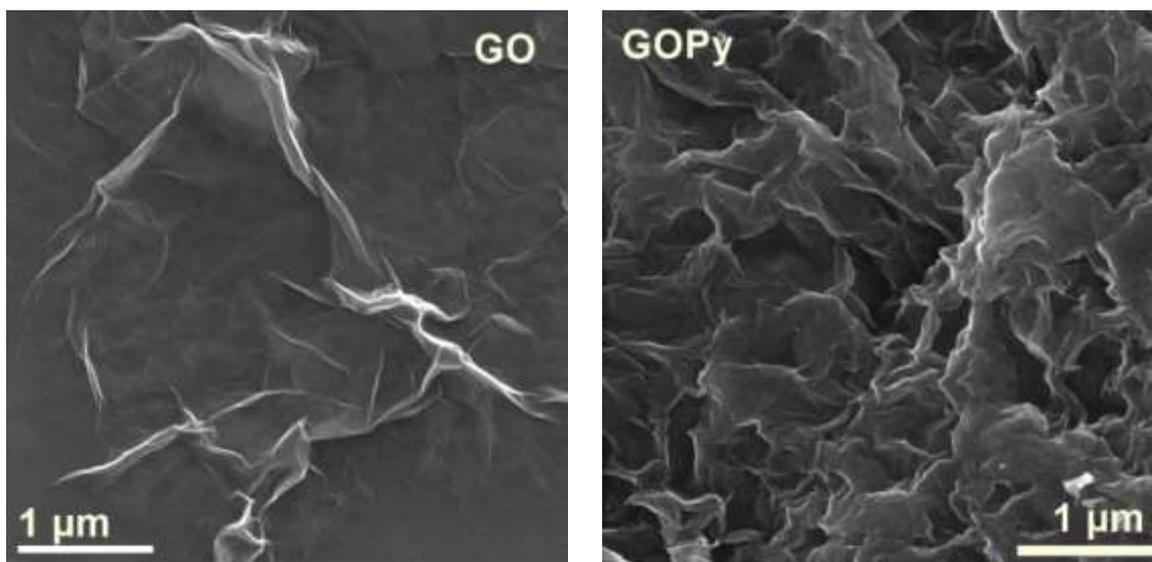
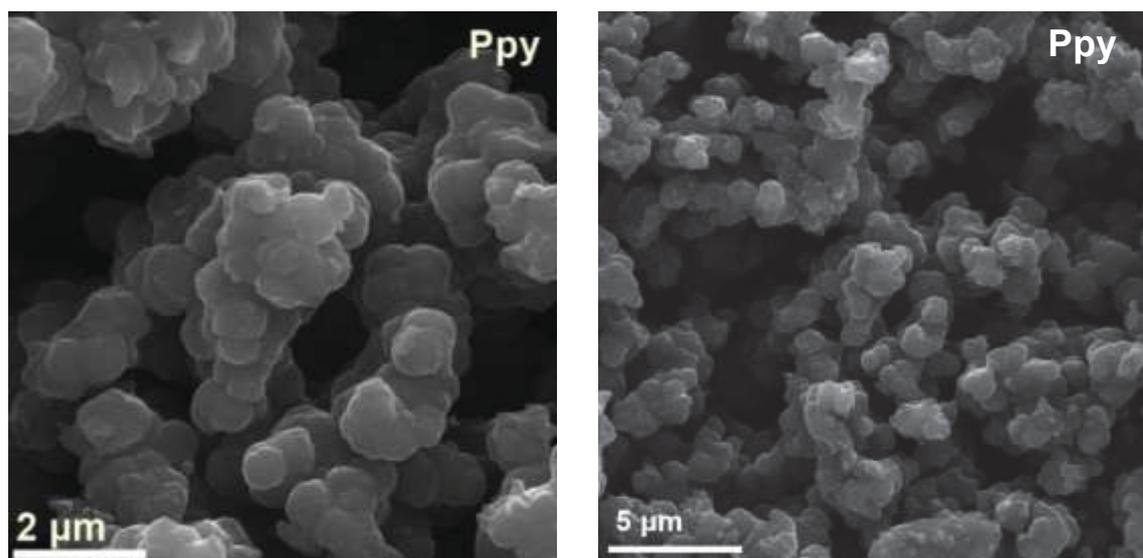


FIGURA 38 - IMAGENS DE MEV DO Ppy. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO

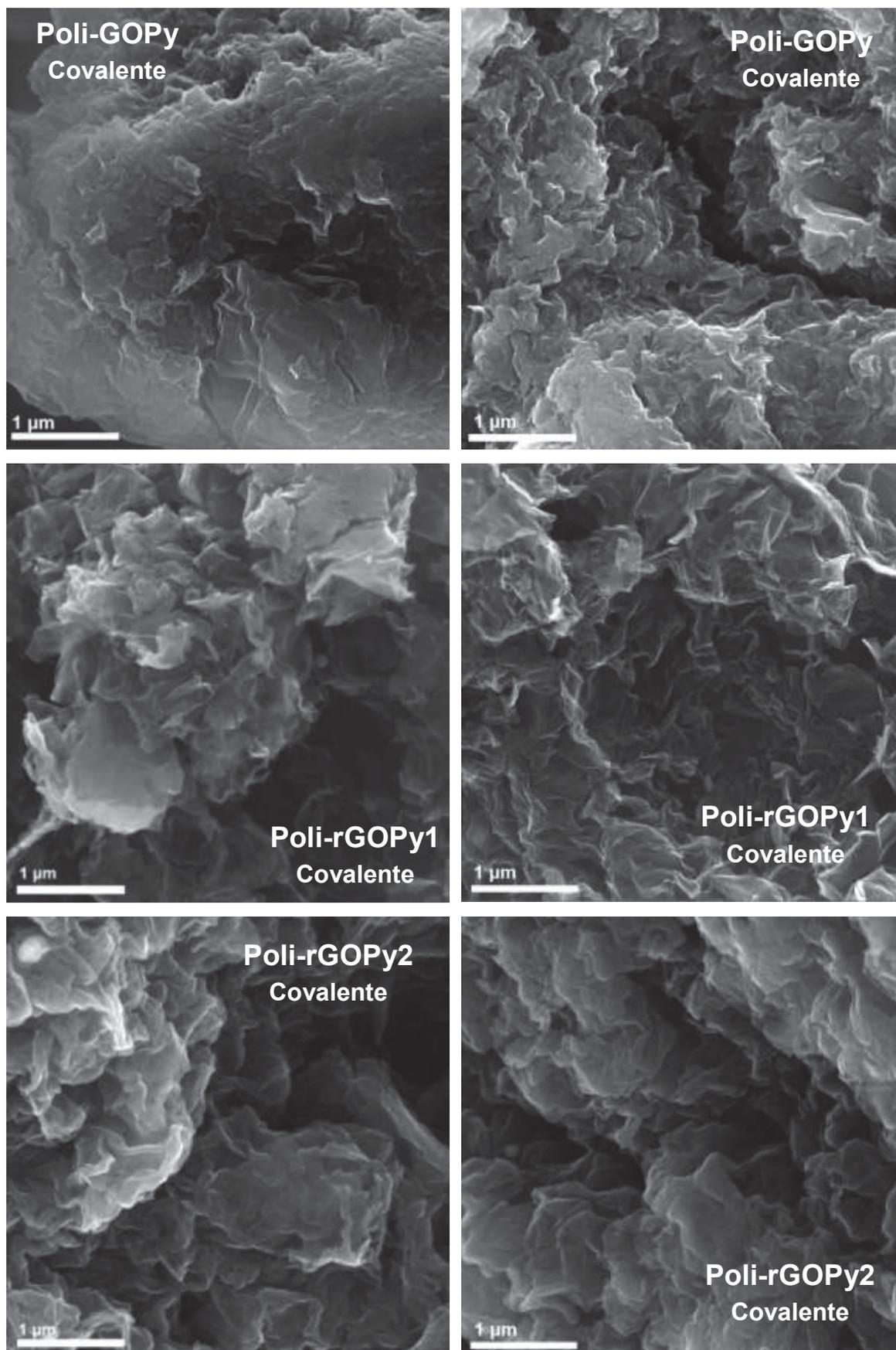


O precursor **Ppy** também foi analisado por MEV, sua morfologia globular e rugosa característica é apresentada na FIGURA 38.<sup>121,140,141</sup> Já na FIGURA 39 são apresentadas a morfologia dos nanocompósitos polimerizados ligados covalentemente. Para o **Poli-GOPy**, podemos verificar a presença de uma morfologia homogênea, em que o **Ppy** está envolvendo estas folhas de **GOPy**. Isso indica uma clara combinação do **GOPy** com o **Ppy** ligado covalentemente resultando em uma nova estrutura morfológica. A distribuição homogênea do

polímero no nanocompósito é consequência da funcionalização covalente em que as imagens evidenciam uma melhor interação entre os componentes.

Quando os nanocompósitos são reduzidos (**Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2**), a nova morfologia apresentada para o **Poli-GOPy** é mantida após a redução. Em que o **Ppy** está envolvendo as folhas de **GOPy** em uma morfologia homogênea, indicando uma ótima interação entre os componentes ligados covalentemente.

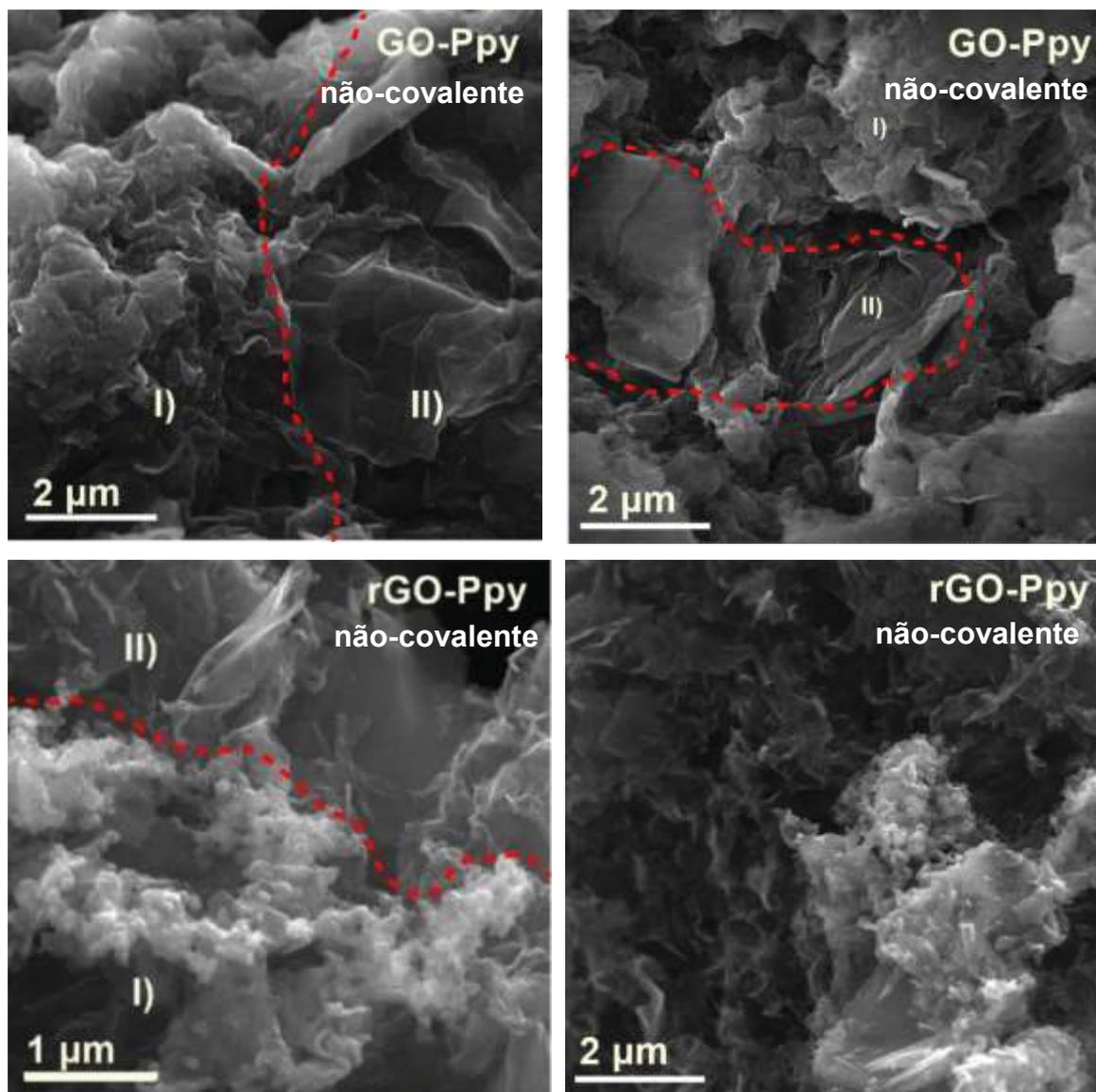
FIGURA 39 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO



Em contraste, para os nanocompósitos não covalentes (**GO-Ppy** e **rGO-Ppy**) que são apresentados na FIGURA 40 são observadas regiões distintas e separadas relativas às folhas de **GO** e estruturas de **Ppy**. A região contendo o **Ppy** é identificada como área I) e a região contendo **GO** é identificada como área II) conforme mostrado abaixo e são resultado da fraca interação (não-covalente) entre os componentes.

A morfologia para os nanocompósitos ligados covalentemente e não-covalentemente apresenta diferenças significativas, sendo o primeiro apresentando morfologia homogênea e o segundo morfologia heterogênea. Estas diferenças observadas são consequências da ligação covalente que direciona o crescimento do polímero ao redor do **GO**. Enquanto que para o nanocompósito não-covalente as interações  $\pi$ - $\pi$  são interações fracas que não exercem muita influência sobre o crescimento do polímero. As análises de MEV complementam a caracterização dos nanocompósitos, em que pela morfologia dos nanocompósitos covalentes e não-covalentes foi possível verificar a influência da ligação covalente entre os componentes.

FIGURA 40 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS NÃO-COVALENTES. PÓ DEPOSITADO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO

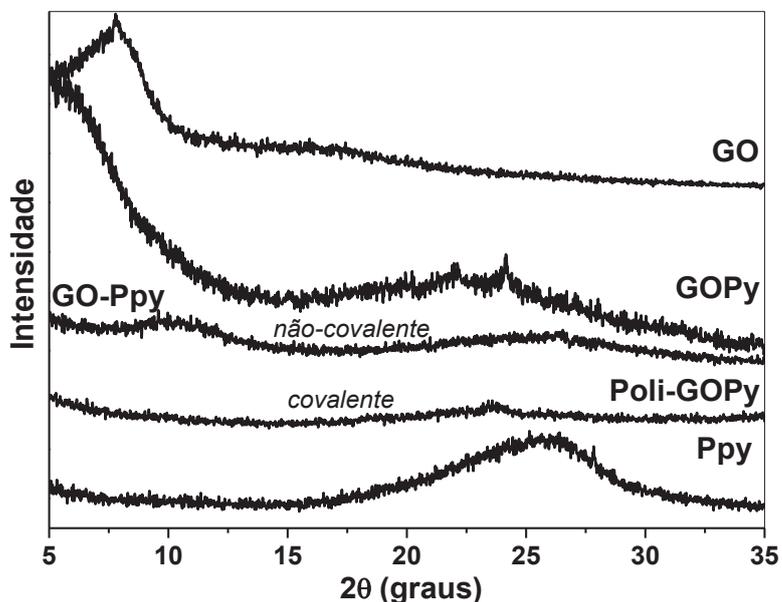


#### 5.1.4 Difração de raios X

Os difratogramas dos nanocompósitos são apresentados na FIGURA 41. Ao analisar o **GO**, o pico referente ao plano (002), com espaço interlamelar de 11,3 Å, é alargado indicando um empilhamento irregular das folhas de **GO**. Quando analisamos o difratograma do **GOPY** além do pico do plano (002) que agora apresenta-se mais alargado revelando o seu empilhamento irregular, é verificado a formação de um novo pico próximo a 5°, que de acordo com a Lei de Bragg, indica maiores espaçamentos interplanares, além de dois picos bem definidos entre 20-25°, indicando uma nova organização do material funcionalizado. Esse maior espaçamento interplanar está de acordo com o esperado na inserção de um anel

de pirrol, que apresenta estrutura maior que os grupos oxigenados presentes, nas folhas de **GO**.

FIGURA 41 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X OBTIDOS EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO.



Em relação ao **Ppy**, este possui o halo característico de material amorfo.<sup>141</sup> Quando verificamos o difratograma dos compósitos, nenhuma informação estrutural fácil e direta pode ser obtida por DRX. Os difratogramas apenas indicam que os nanocompósitos ligados covalentemente e não-covalentemente sintetizados não possuem estrutura cristalina, indicando estrutura de material amorfo.<sup>142</sup>

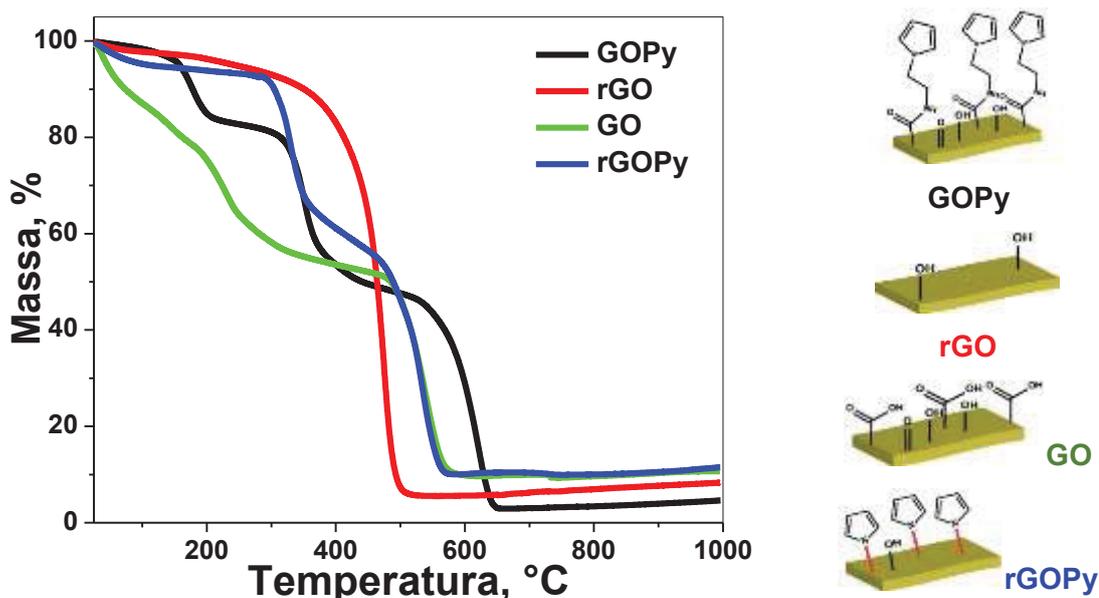
#### 5.1.5 Análises termogravimétricas

Para confirmar os dados obtidos, foram realizados estudos térmicos da decomposição dos nanocompósitos que são apresentados na FIGURA 42 e TABELA 4. Na curva termogravimétrica do **GO**, verifica-se três eventos de perdas de massa (i) inicialmente abaixo de 100°C temos a perda de massa referente à água residual no **GO**; (ii) em torno de 200°C o evento de perda de massa de 33,48% corresponde à decomposição dos grupos oxigenados na sua superfície gerando os gases CO<sub>2</sub> e CO, e (iii) o último e maior evento de perda de massa entre 500 e 600°C com um decaimento de 43,81%, pertence à decomposição do esqueleto carbônico do **GO**.<sup>143</sup> Pela curva de TGA é notório a presença de grupos oxigenados no **GO**, correspondendo a 33% em massa do **GO**.<sup>49,143</sup> Em relação ao **rGO**, este

possui uma perda de grupos oxigenados residuais na amostra (4,88%), confirmando a redução do **GO**. E em torno de 450°C o maior evento de perda de massa com um decaimento de 87,2% em massa, pertencente à decomposição do esqueleto carbônico do **rGO**.

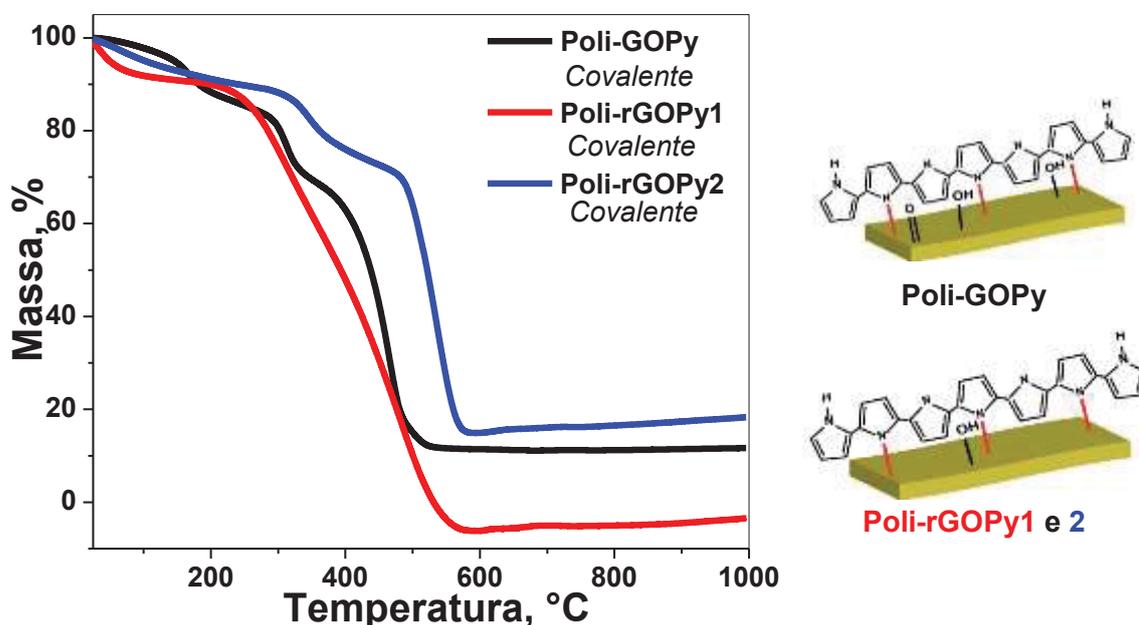
O sucesso da funcionalização foi confirmada pelo termograma do **GOPy** em que há um decaimento na porcentagem dos grupos oxigenados (de 33 para 16%) e temos um novo evento de perda de massa em 350°C (33%) que corresponde à decomposição do **PETN**.<sup>49</sup> Para o termograma do **rGOPy**, a perda de massa para os grupos oxigenados corresponde a apenas 2%, confirmando a redução do **GOPy**. A redução do **GOPy** não compromete a funcionalização, fato observado pela presença do evento de perda de massa de 36,0% correspondente ao PETN linkado na estrutura em ~350°C.

FIGURA 42 - CURVAS DE TGA OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN<sup>-1</sup>.



Em relação aos nanocompósitos polymerizados e reduzidos (FIGURA 43 e TABELA 4), a perda de massa (~350°C) relacionada aos grupos funcionalizados são mantidas nas amostras **Poli-GOPy**, **Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2** após a polymerização e redução. A perda de massa próximo a 200°C (12,4%) devido aos grupos oxigenados está presente na amostra **Poli-GOPy** e desaparece nas amostras **Poli-rGOPy1** e **Poli-rGOPy2**, como esperado devido à redução. É importante verificar que o último evento de perda de massa (400-500°C) é devido à decomposição das cadeias de **Ppy** e do esqueleto carbônico do **GO**.<sup>141,143</sup>

FIGURA 43 - CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN<sup>-1</sup>.



Para os nanocompósitos não-covalentes as curvas termogravimétricas, apresentadas na FIGURA 44 e as porcentagens de perda de massa na TABELA 4, evidenciam a ausência de perda de massa em 350°C presente nas amostras funcionalizadas. Para o compósito não-covalente **GO-Ppy**, os eventos de perda de massa correspondem à perda de água (~100°C), em ~200°C o evento de perda de massa de 22,96% devido à decomposição dos grupos oxigenados e por fim do esqueleto carbônico juntamente com as cadeias de **Ppy** (500-600°C, 69,9%).<sup>141,143</sup> Ao comparar com a curva do **rGO-Ppy**, verifica-se a diminuição da perda de massa referente aos grupos oxigenados para 5,1%, indicando a redução do nanocompósito. Os gráficos contendo o DTA apresentando todas as perdas de massas dos nanocompósitos são apresentados no apêndice.

O TGA corrobora os resultados obtidos por FTIR, Raman e MEV, confirmando a redução dos nanocompósitos e indicando a presença de funcionalização dos nanocompósitos ligados covalentemente.

FIGURA 44 - CURVAS DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN<sup>-1</sup>.

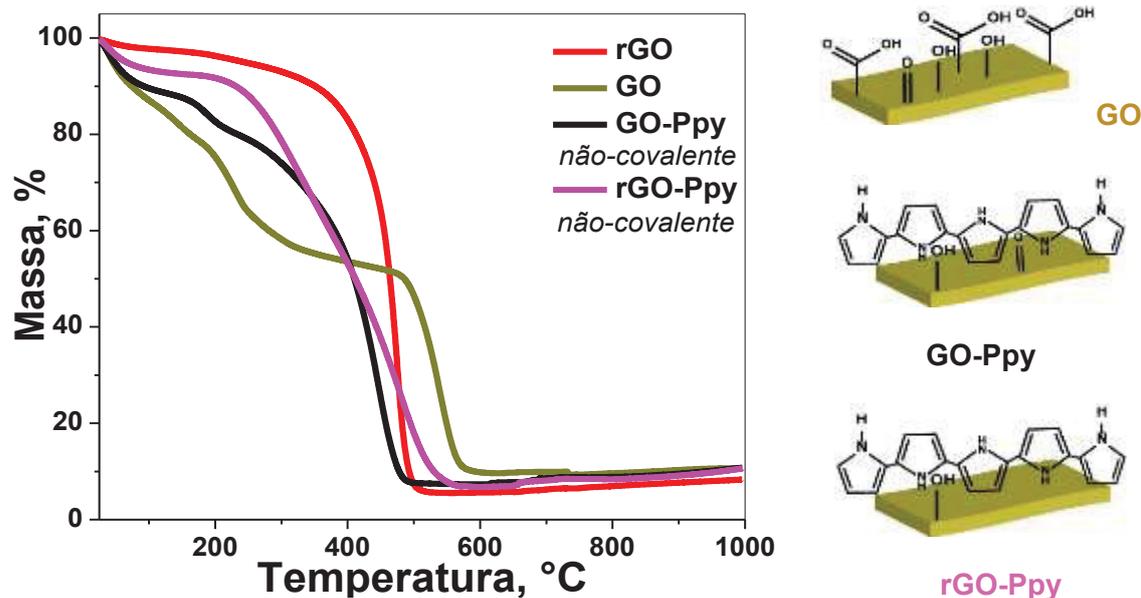


TABELA 4 - FAIXA DE TEMPERATURA E PORCENTAGENS DE PERDA DE MASSA PARA A ANÁLISE DE TGA DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.

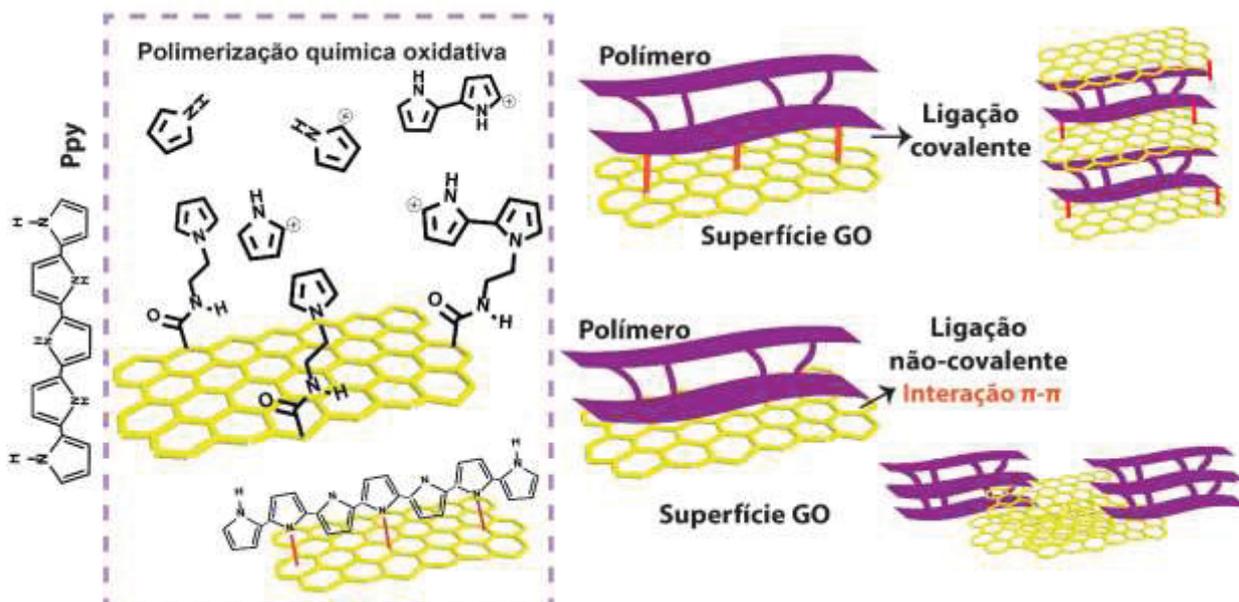
		Eventos de perda de massa			
Amostra		0-100°C (Água)	100-250 °C (Grupos oxigenados)	250-450°C (PETN)	450-650°C (Esqueleto carbônico)
Covalentes	GO	12,77%	33,48%	-	43,81%
	rGO	2,16%	4,88%	-	87,2%
	GOPy	1,6%	15,7%	33,2%	46,6%
	rGOPy	4,8%	2,7%	36,0%	46,3%
	Poli-GOPy	2,2%	12,4%	17,2%	56,6%
	Poli-rGOPy1	8,2%	5,1%	40,0%	52,9%
	Poli-rGOPy2	4,9%	5,3%	15,9%	58,9%
Não-covalentes	GO-Ppy	10,87	22,96	-	69,9%
	rGO-Ppy	6,6%	5,1%	-	81,56%

### 5.1.6 Considerações sobre as interações nos nanocompósitos covalentes e não-covalentes de GO

De forma geral, 10 nanocompósitos covalentes e não-covalentes foram sintetizados e caracterizados, derivados de **PPy** e **GO**. As caracterizações por FTIR, MEV, TGA e Raman evidenciaram a presença da funcionalização nos nanocompósitos. Além disso, os resultados indicam a formação de polímero na superfície do **GO** funcionalizado e confirmam diferenças significativas entre os nanocompósitos covalentes e não-covalentes. Em relação à natureza e a estrutura dos materiais, o método da polimerização química por oxidação ocorre pela formação de radicais catiônicos, formando o polímero e levando a uma ligação química entre o **Ppy** e a superfície do **GO**, mostrada na FIGURA 45.<sup>144,145</sup> Acreditamos que os monômeros ancorados na superfície do **GOPY** participam do processo de polimerização, juntamente com os monômeros de pirrol em solução. Desta forma, alguns polímeros formados pelos monômeros livres se ligam aos monômeros ancorados na superfície do **GOPY**, assim garantindo uma ligação mais forte para o nanocompósito final. O polímero é formado homogeneamente na superfície e bordas do **GO**, mas não deve estar distribuído linearmente no nanocompósito, e sim na forma de diversas ramificações, formando um polímero reticulado com diversas ligações cruzadas entre as ramificações.

Em relação aos nanocompósitos não-covalentes, o polímero formado interage e está ao redor da superfície do **GO** devido ao empilhamento  $\pi-\pi$  e por ligações hidrogênio conforme já reportado na literatura pelo trabalho desenvolvido por Liu e colaboradores, no desenvolvimento de um nanocompósito intercalado com grafeno e **Ppy** para aplicações em supercapacitores.<sup>83,146</sup> Como consequência, no nanocompósito não-covalente desenvolvido em nosso trabalho o crescimento do polímero não é controlado e homogeneamente distribuído sobre a superfície do **GO** como foi observado para os nanocompósitos covalentes.<sup>147-149</sup> Após a redução do polímero com  $\text{NaBH}_4$ , não foram observadas diferenças significativas no espectro Raman (presente no apêndice), indicando que o polímero continua na sua forma oxidada. Para verificar as propriedades otimizadas do nanocompósito e estudar suas aplicações, um estudo de estabilidade eletroquímica comparando os nanocompósitos ligados covalentemente (3 amostras reduzidas) e não-covalentemente (1 amostra reduzida) com os precursores foi realizado.<sup>150,151</sup>

FIGURA 45 - ILUSTRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE GO LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.

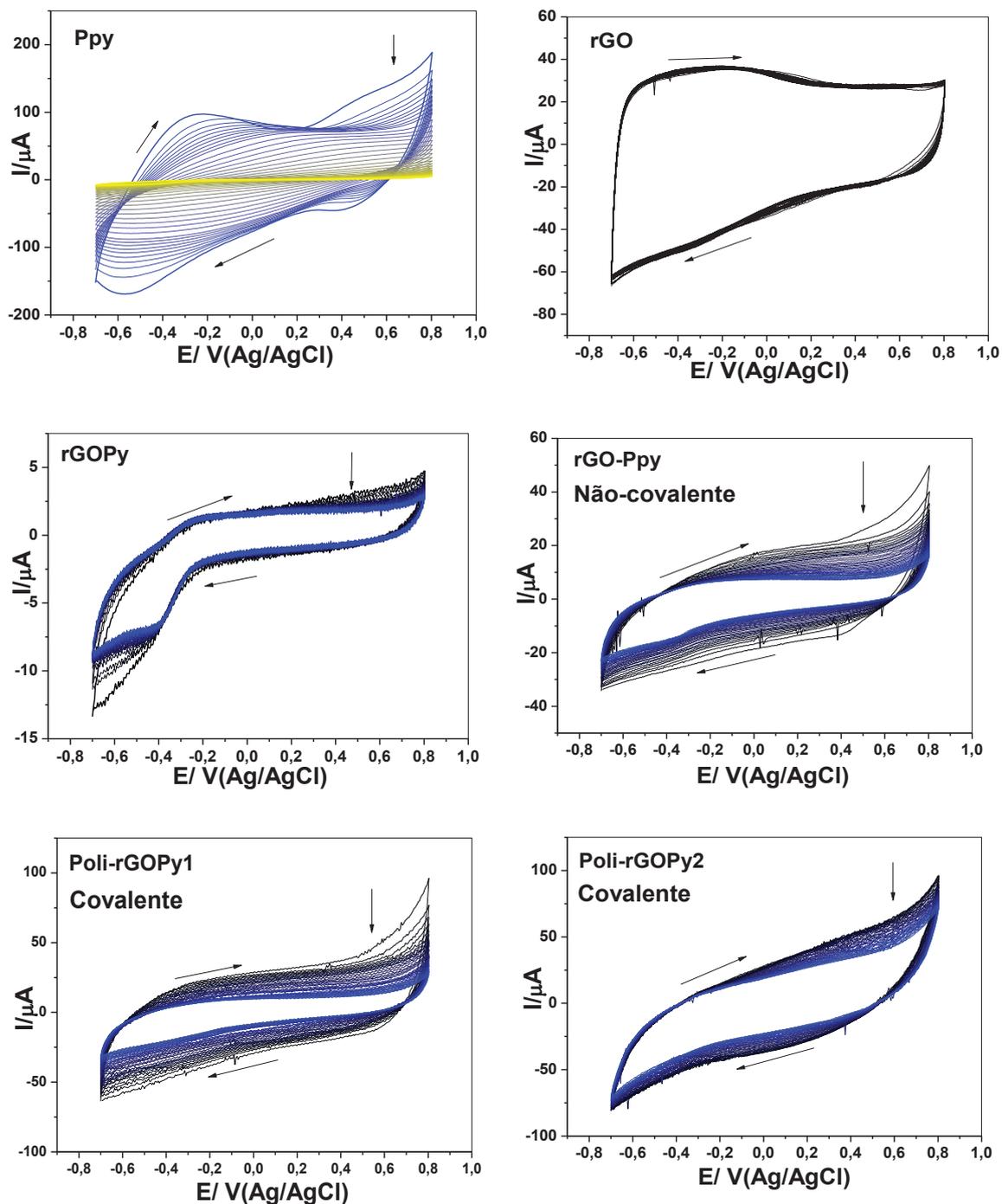


FONTE: O autor (2018)

### 5.1.7 Estabilidade eletroquímica

A voltametria cíclica é uma forma de estudar a estabilidade e a resposta eletroquímica de um nanocompósito e desta forma verificar a viabilidade do nanocompósito em aplicações tais como supercapacitores. A estabilidade eletroquímica dos nanocompósitos foi estudada pela voltametria cíclica (sistema de 3 eletrodos). Os voltamogramas dos nanocompósitos covalentes **Poli-rGOPY1** e **Poli-rGOPY2** e do nanocompósitos não-covalentes **rGO-Ppy** são apresentados na FIGURA 46. Somente os nanocompósitos reduzidos apresentaram valores de corrente significativos frente ao potencial aplicado, uma vez que os grupos oxigenados presentes nos nanocompósitos não reduzidos atrapalham o processo de transporte de carga elétrica. A FIGURA 46 apresenta também o voltamograma característico do **Ppy** em eletrodo de carbono vítreo, com os picos de oxidação (-0,25 V e 0,5 V) e redução (0,5 V e -0,6) do polímero condutor.<sup>152</sup> Em relação ao **rGO**, este apresenta voltamograma com formato retangular indicando que o material possui características capacitivas.<sup>153</sup>

FIGURA 46 - VOLTAMOGRAMA DOS MATERIAIS PPy, RGO, RGOPY, RGO-PPY, POLI-RGOPY1 E POLI-RGOPY2. SOLUÇÃO ELETROLÍTICA KCL 0,1 MOL.L<sup>-1</sup>, 25 MV.S<sup>-1</sup>.

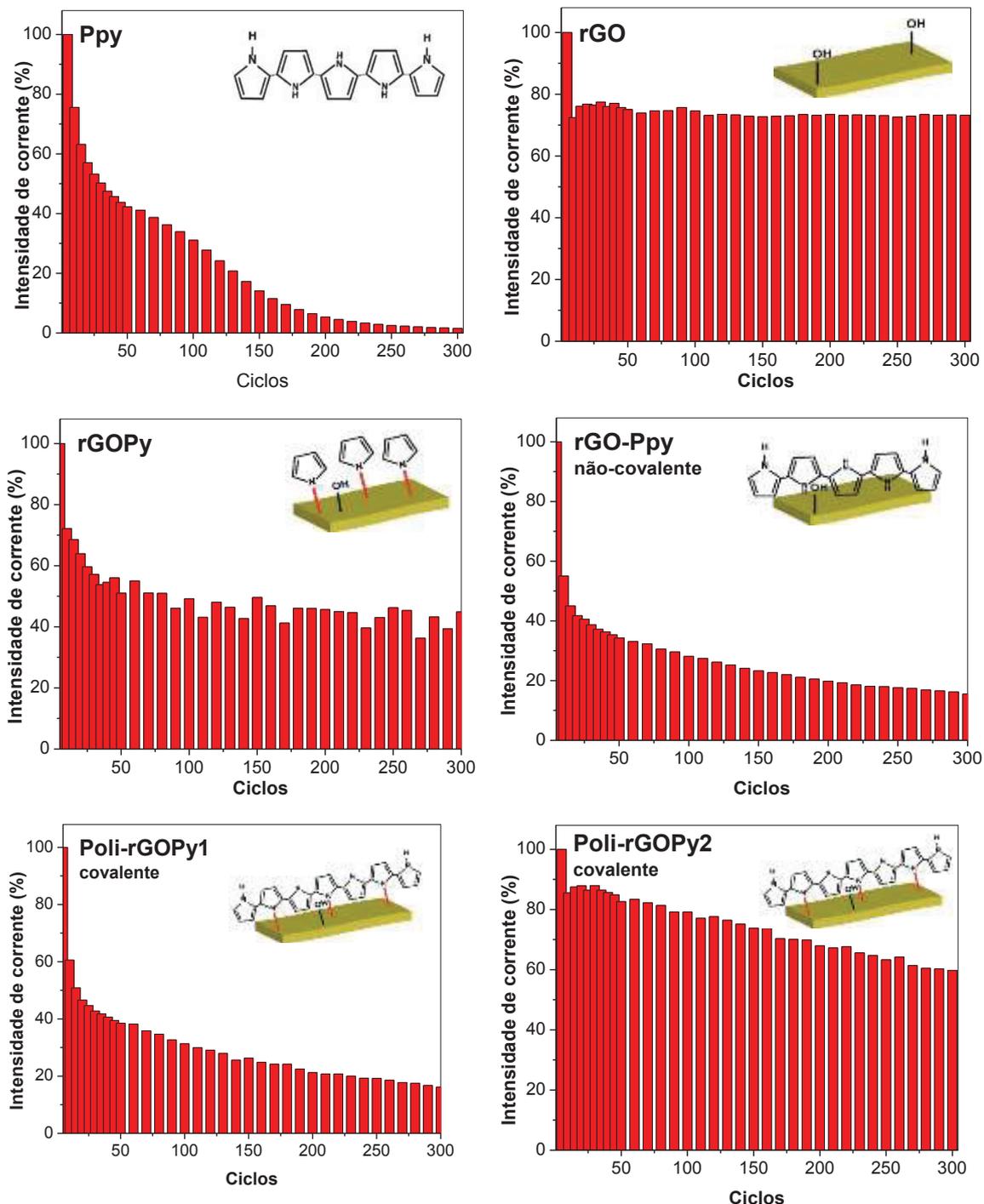


Os testes de estabilidade foram realizados com 300 ciclos, a FIGURA 47 ilustra a perda de corrente em relação ao número de ciclos realizado. Claramente, o **PPy** apresenta baixa estabilidade, pois após 30 ciclos a sua corrente cai para a metade do valor inicial. Após 200 ciclos, o **PPy** não apresenta mais corrente significativa. Isso deve provavelmente ao inchaço e encolhimento da estrutura do

**Ppy** e aos processos de carga/descarga que resultam na mudança de fase irreversível.<sup>151,154</sup> Da mesma forma, o nanocompósito ligado não covalentemente, **rGO-Ppy** com a sua corrente caindo para metade do valor inicial em 15 ciclos, também mostrou baixa estabilidade. Entretanto quando comparado ao **Ppy**, o nanocompósito **rGO-Ppy** após 200 ciclos ainda mantém eletroativo. Quanto ao **rGO**, este apresenta estabilidade eletroquímica ao longo dos ciclos, mantendo 74% da corrente inicial após 300 ciclos.

Em relação ao nanocompósito ligado covalentemente, o **Poli-rGOPy1** mostra uma resposta similar ao **rGO-Ppy**, com o decaimento da corrente inicial para 50% após 15 ciclos. Por outro lado, para o nanocompósito **Poli-rGOPy2** ocorre um notável aumento na estabilidade eletroquímica ao longo dos ciclos. Nesse caso, após os 300 ciclos o nanocompósito **Poli-rGOPy2** apresenta corrente de 60% do valor inicial. A estabilidade do voltamograma do nanocompósito ligado covalentemente indicando a interação efetiva da ligação covalente entre o **Ppy** e o **GO**. Esperava-se que todos os nanocompósitos ligados covalentemente apresentassem excelentes propriedades eletroquímicas, entretanto os resultados aqui apresentados indicam que a estratégia de síntese afeta o comportamento condutor. Isso indica que a redução dos nanocompósitos após a polimerização (**Poli-rGOPy2**) fornece uma ligação mais estável que é refletida na estabilidade química, em contraste com a redução antes da polimerização (**Poli-rGOPy1**). Por fim, a permanência da corrente capacitiva nos nanocompósitos ligados covalentemente e a sua alta estabilidade indica promissoras aplicações dos nanocompósitos para supercapacitores, para tal os nanocompósitos foram sintetizados na forma de filmes finos para facilitar a aplicação do material<sup>155,156</sup>

FIGURA 47 - GRAFICOS MOSTRANDO AS PERDAS DE CORRENTE X CICLOS REALIZADOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES. DADOS OBTIDOS EM 0,5 EV.



## 5.2 FILMES FINOS DE NANOCOMPÓSITOS DERIVADOS DE GRAFENO E POLIPIRROL

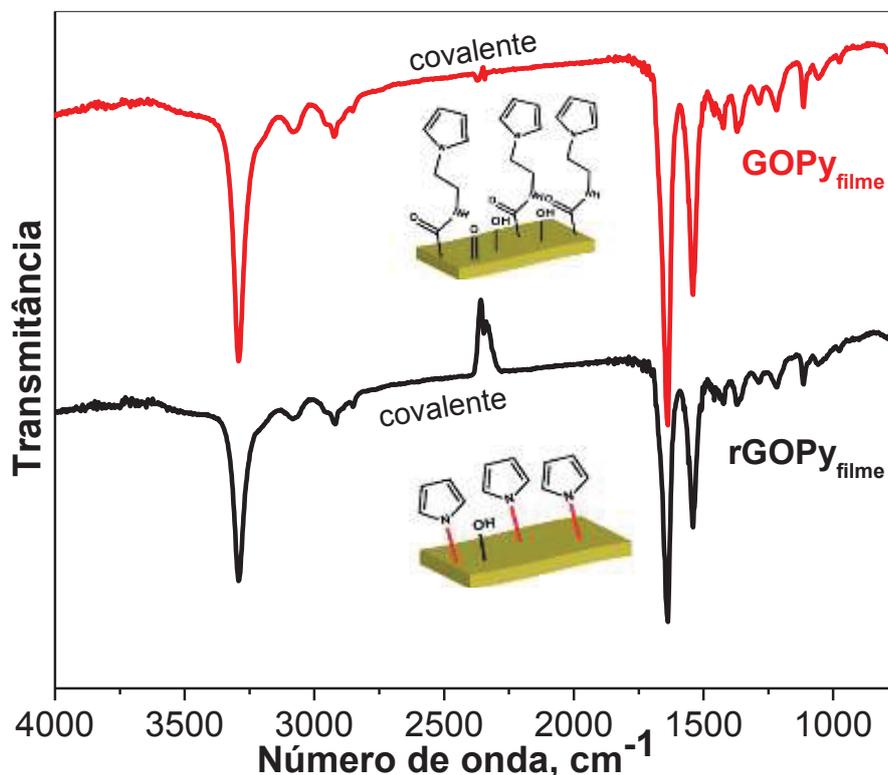
Ao tentar realizar testes de estabilidade eletroquímica, foram encontradas diversas dificuldades ao tentar imobilizar o material, na forma de pó, na superfície

do eletrodo de trabalho. Não conseguimos dispersar eles em nenhum solvente, independente do pH, portanto acreditamos que sua aplicação é limitada pela dificuldade em homogeneizar esses materiais em diferentes superfícies (e.g. filmes). Assim, buscamos adaptar a rota sintética para obter filmes finos dos materiais diretamente funcionalizados. Filmes finos auxiliam na processabilidade do material dessa forma, ampliando as aplicações dos nanocompósitos. Os filmes finos dos nanocompósitos de **Ppy** e **GO** ligados covalentemente foram obtidos com a metodologia desenvolvida pelo Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR,<sup>68,157</sup> que consiste na formação de filmes finos na interface de dois líquidos imiscíveis. Para a funcionalização e polimerização foi utilizado metodologia análoga à formação de nanocompósito na forma de pó. Dessa forma o **GO** foi primeiro funcionalizado com o **PETN** no sistema interfacial por meio de uma ligação amida. E em seguida o **GO** funcionalizado foi polimerizado no sistema interfacial com pirrol, formando o nanocompósito polimerizado ligado covalentemente. A seguir serão apresentadas as caracterizações dos materiais obtidos após a deposição sobre o substrato de interesse, confirmando a funcionalização e obtenção dos nanocompósitos poliméricos.

### 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho

A funcionalização dos nanocompósitos na forma de filmes, realizados por síntese interfacial, foi confirmada pela análise de FTIR. Os espectros no infravermelho do filme de **GO** e **rGO** funcionalizado (**GOPY<sub>filme</sub>** e **rGOPY<sub>filme</sub>**), são apresentados na FIGURA 48, em que é possível verificar a presença das bandas referentes à formação de ligação amida que são as bandas em  $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1544\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  equivalentes ao estiramento de C=O de amida, vibração de flexão N-H, estiramento N-H e estiramento C-N, respectivamente, já discutidos anteriormente.<sup>49</sup> Dessa forma a presença das bandas referentes à ligação amida confirma a funcionalização interfacial dos filmes finos. Além disso, mesmo após a redução do **GOPY<sub>filme</sub>** para **rGOPY<sub>filme</sub>**, a funcionalização direcionada permanece.

FIGURA 48 - FTIR DOS FILMES FUNCIONALIZADOS, ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.

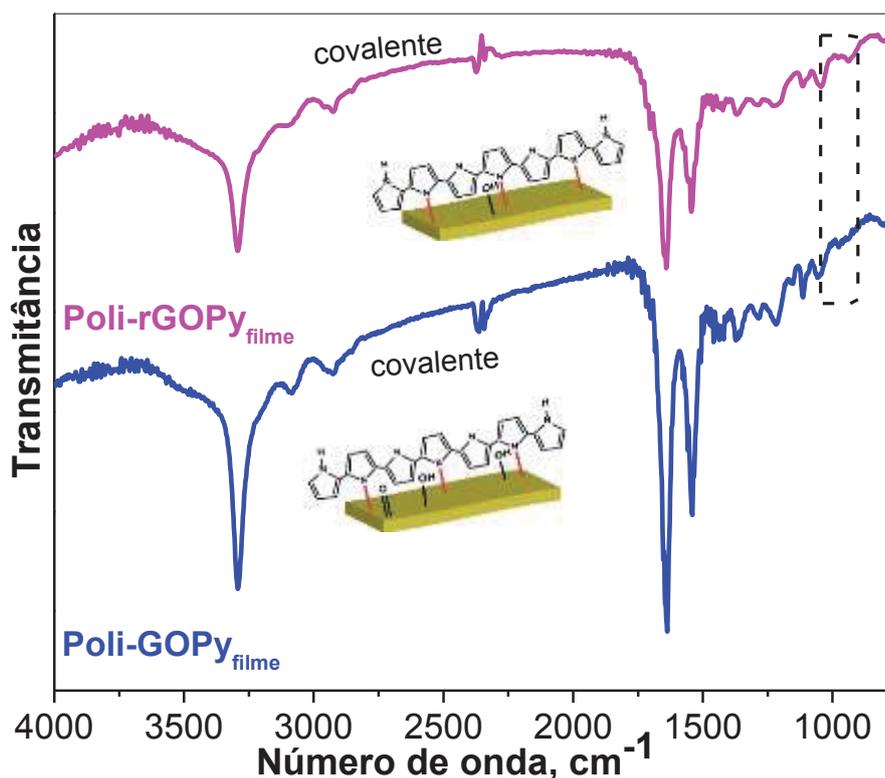


Na FIGURA 49 são apresentados os espectros para os nanocompósitos covalentes obtidos pela síntese interfacial. Na figura são apresentados o nanocompósito reduzido (**Poli-rGOPy<sub>filme</sub>**) e o não reduzido (**Poli-GOPy<sub>filme</sub>**). Analisando os espectros fica evidente que as bandas de ligação amida ( $1642\text{ cm}^{-1}$ ,  $3290\text{ cm}^{-1}$ ,  $1544\text{ cm}^{-1}$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$ ) ainda estão presentes após a polimerização e formação do nanocompósito. Similar ao que foi observado com o material sintetizado na forma de pó, as bandas de funcionalização permanecem no nanocompósito após a sua redução, indicando que a redução com  $\text{NaBH}_4$  não afetou a ligação amida formada. Um sinal de baixa intensidade, referente à banda em  $960\text{ cm}^{-1}$  (C-C fora do plano) referente ao **Ppy** é observado nos espectros FTIR, indicando a presença de polímero.

Diferente à síntese dos nanocompósitos na forma de pó, em que foram utilizados duas metodologias para a redução dos nanocompósitos (redução antes e redução após a polimerização), para os nanocompósitos obtidos na forma de filmes finos foi utilizado apenas um método: redução antes da polimerização. Isso porque não foi possível otimizar os parâmetros para a redução após a

polimerização até o presente desenvolvimento da tese, visto que neste caso o sistema interfacial tem um comportamento diferente ao de pó, levando a alterações na estrutura polimérica.

FIGURA 49 - FTIR DOS FILMES DE NANOCOMPOSITOS COVALENTES. ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.

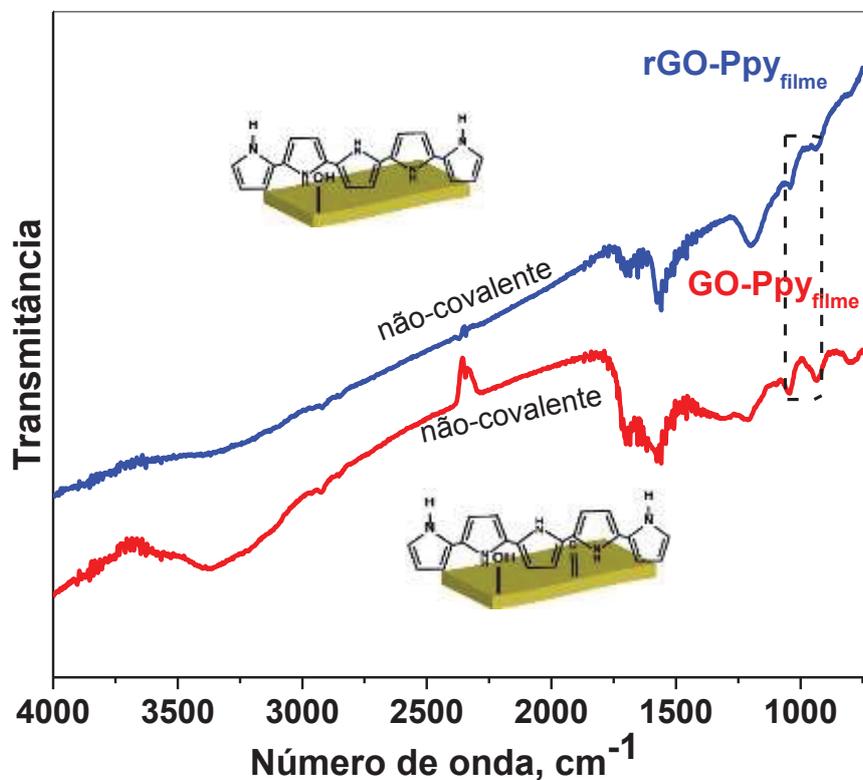


Os nanocompósitos ligados não-covalentemente (**GO-Ppy**<sub>filme</sub> e **rGO-Ppy**<sub>filme</sub>) também foram analisados por FTIR, seus espectros são apresentados na FIGURA 50. Para os nanocompósitos não-covalentes na forma de filmes é dado ênfase na ausência das bandas características de funcionalização. Além disso, comparando o espectro do **GO-Ppy**<sub>filme</sub> com o espectro do **rGO-Ppy**<sub>filme</sub> é verificado a diminuição nas bandas referentes aos grupos oxigenados, indicando o nanocompósito não-covalente reduzido. Para ambos os espectros é observado um sinal pouco intenso em 960 cm<sup>-1</sup> que pode estar associado às vibrações C-C fora do plano característico do polímero **Ppy**.

As análises de FTIR confirmaram a funcionalização interfacial do **GO** com **PETN** por meio da formação de uma ligação amida. Existem indícios de formação do nanocompósito polimérico, sendo assim necessário a utilização de outras

técnicas de caracterização para confirmar a formação de polímero no nanocompósito na forma de filmes finos.

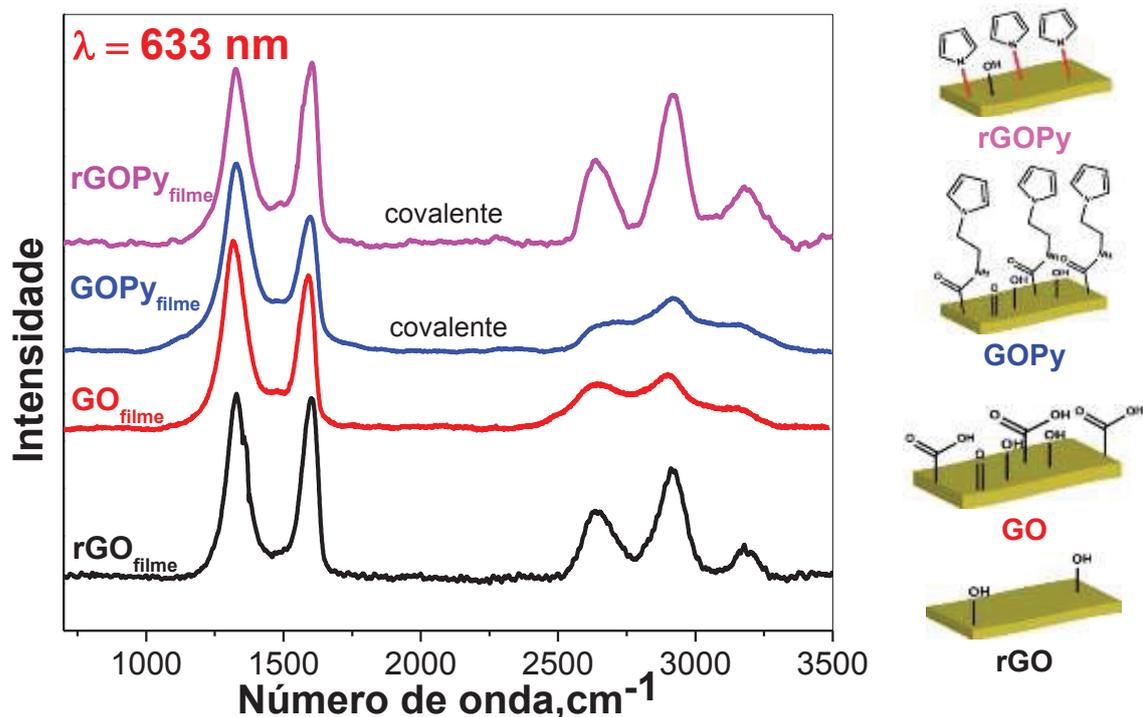
FIGURA 50 - FTIR DOS FILMES DE NANOCOMPOSITOS NÃO-COVALENTE. ESPECTRO OBTIDO EM JANELA DE SELENETO DE ZINCO.



### 5.2.2 Espectroscopia Raman

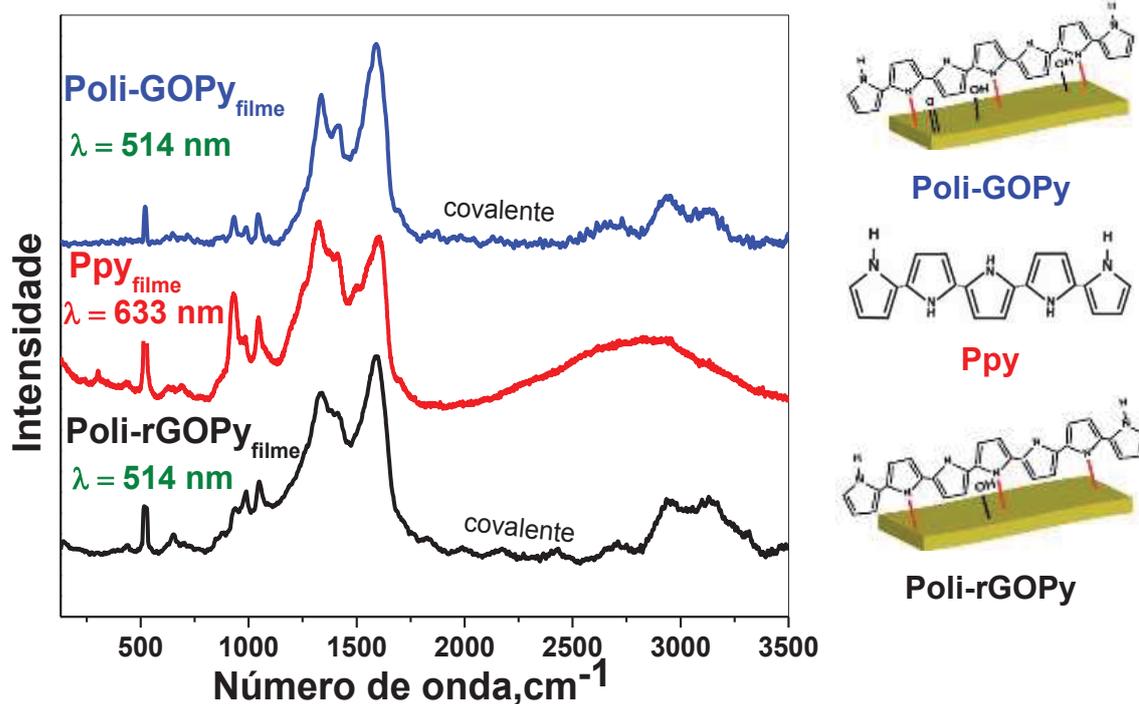
Os espectros Raman representativos das amostras de **GO<sub>filme</sub>**, **rGO<sub>filme</sub>**, **GOPY<sub>filme</sub>** e **rGOPY<sub>filme</sub>** são apresentados na FIGURA 51. As duas bandas principais D e G que são características do **GO** estão presentes nos espectros dos materiais reduzidos e funcionalizados. As bandas apresentadas estão de acordo com a espectroscopia Raman do **GO** obtido na forma de pó, com um valor de  $I_D/I_G$  obtido de  $2,88 \pm 0,26$ . Após a funcionalização interfacial, é verificado um aumento da razão  $I_D/I_G$  do **GOPY<sub>filme</sub>** para  $3,26 \pm 0,16$ , que está relacionado à diminuição da simetria da rede de carbono, indicando a funcionalização interfacial do **GO**. Ao funcionalizar o **GO<sub>filme</sub>** com **PETN** não observamos a formação de novas bandas, esta informação obtida pelo espectro Raman está em conformidade ao observado na amostra em pó.

FIGURA 51 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.



Em relação aos nanocompósitos interfacialmente polimerizados, novas bandas aparecem nos espectros representativos que indicam o sucesso da polimerização, conforme ilustrado pela FIGURA 52. No espectro representativo do **Ppy**, é possível verificar as bandas referentes à presença de polímero que são as bandas 1581, 1385, 1324, 1235, 1080, 1045  $\text{cm}^{-1}$  e outras apresentadas e já discutidas no tópico 5.1.2. Algumas destas bandas do **Ppy** também estão presentes nos espectros representativos das amostras **Poli-GOPy<sub>filme</sub>** e do **Poli-rGOPy<sub>filme</sub>** confirmando a polimerização e indicando que o polímero está em sua forma oxidada. Nos nanocompósitos na forma de filmes finos, também é observado a sobreposição das bandas em 1581 e 1603  $\text{cm}^{-1}$ , impossibilitando a análise do valor  $I_D/I_G$ . Estas bandas são atribuídas à presença de grafeno e **Ppy**, indicando a formação interfacial do nanocompósito. A caracterização foi realizada utilizando o laser vermelho (632,8 nm) e o laser verde (514,5 nm), um espectro Raman representativo do **Ppy** realizado em laser verde está presente no apêndice, indicando que as bandas principais do polímero estão presentes tanto no laser vermelho quanto no verde.

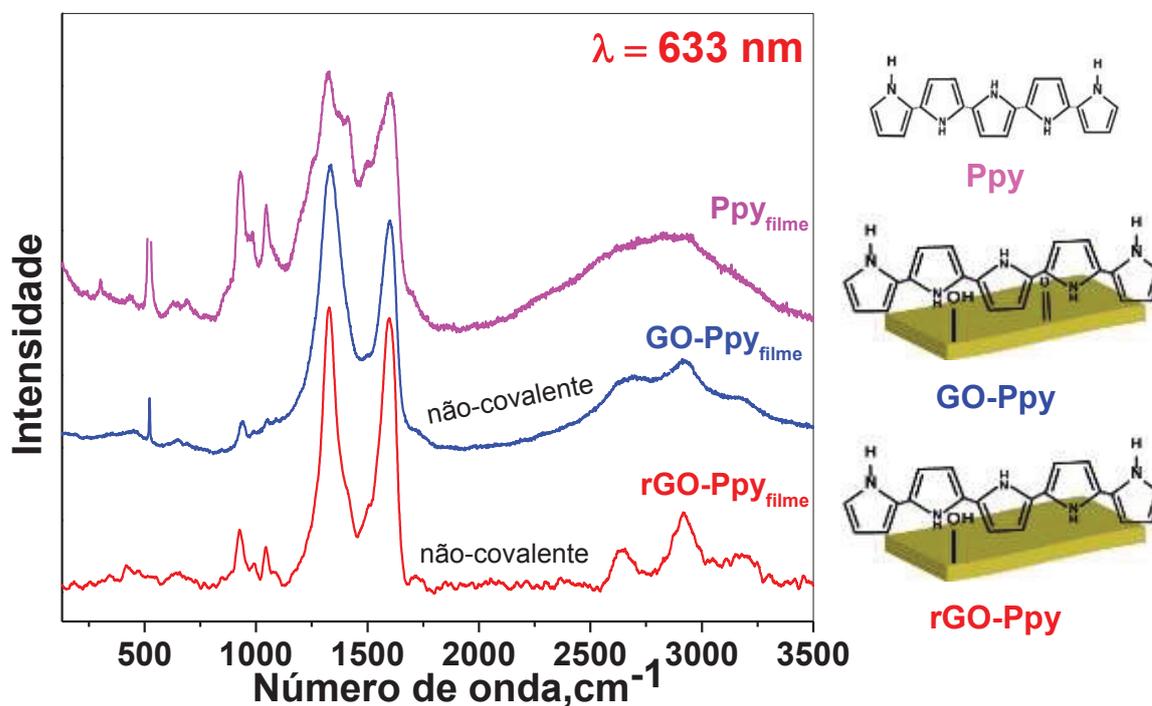
FIGURA 52 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES OBTIDOS COM O LASER VERMELHO E VERDE (632,8 NM, 480  $\mu$ W 514,5 NM) E 25 ACUMULAÇÕES.



Para os nanocompósitos não-covalentes na forma de filmes (**GO-PPy**<sub>filme</sub> e **rGO-PPy**<sub>filme</sub>), apresentados na FIGURA 53, também são observadas as bandas referentes ao **Ppy**. A presença das bandas correspondentes ao **Ppy** na forma oxidada e sobreposição das bandas D e G que indica a presença dos componentes **GO** e **Ppy**.

Pelas análises de espectroscopia Raman foi possível confirmar a formação de polímero nos nanocompósitos covalentes e não-covalentes sintetizados interfacialmente. Além disso foi possível corroborar os dados de FTIR e confirmar a funcionalização com os monômeros de **PETN** devido ao aumento da banda D em relação à banda G. A combinação da técnica de FTIR e Raman, concluem a formação de nanocompósito com o **Ppy** na sua forma oxidada e a presença da ligação covalente após a redução do **GO** e também após a polimerização do nanocompósito. Dessa forma, foi possível caracterizar um nanocompósito polimérico na forma de filmes finos com funcionalização direcionada projetada.

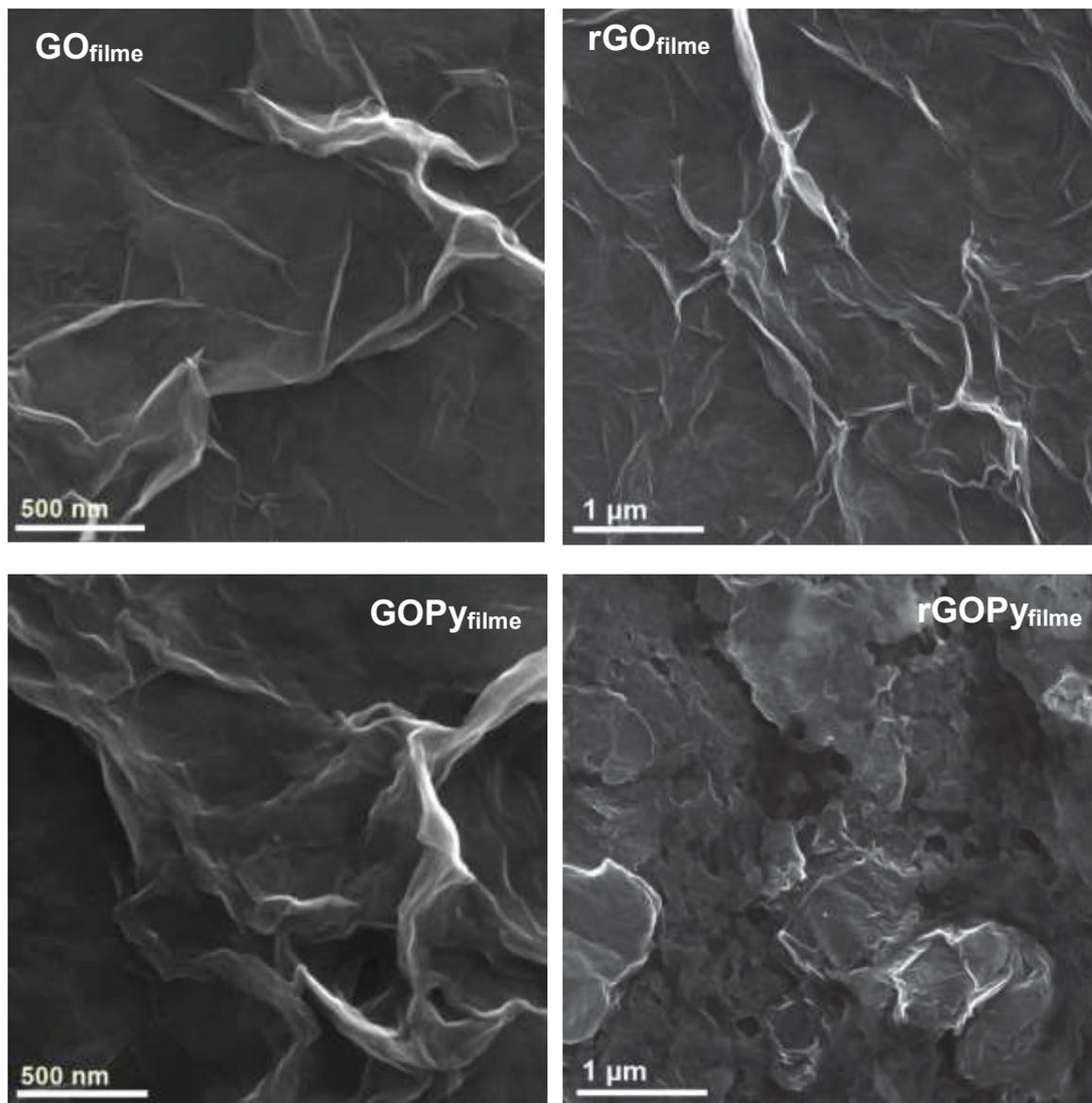
FIGURA 53 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS NÃO-COVALENTEMENTE OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W 514 NM) E 25 ACUMULAÇÕES.



### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

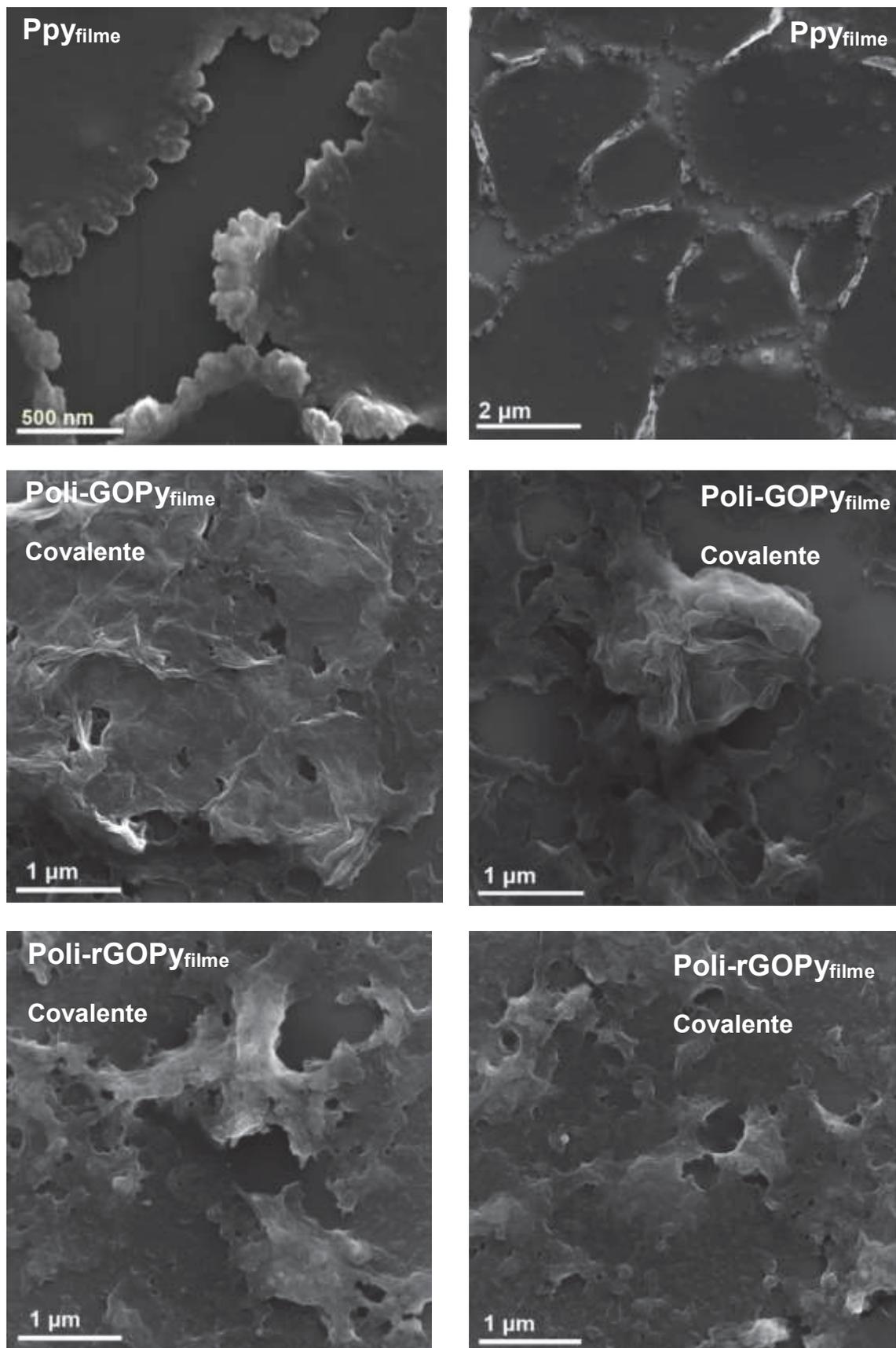
A morfologia dos filmes dos nanocompósitos obtidos foi analisada por MEV, as imagens vêm a complementar os dados obtidos por espectroscopia Raman e FTIR. Na FIGURA 54 está presente as imagens dos filmes de **GO**, **rGO**, **GOPY** e **rGOPY**. Para o **GO<sub>filme</sub>** é verificado a sua morfologia característica de folhas amassadas, o mesmo é observado para o **rGO<sub>filme</sub>**. Em relação ao **GOPY<sub>filme</sub>**, e **rGOPY<sub>filme</sub>** também é verificado a estrutura de folhas amassadas como já demonstrado no **GOPY** na forma de pó.

FIGURA 54 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE GO, RGO E GO FUNCIONALIZADO OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.



Na FIGURA 55 é apresentado as imagens de MEV do precursor **PPy** na forma de filme e dos nanocompósitos covalentes na forma de filmes. Quando analisamos as imagens do **PPy<sub>filme</sub>**, são observadas estruturas em formas de placas e em suas bordas as estruturas globulares características do polímero **PPy**, indicando que as placas são formadas por essas estruturas globulares.<sup>121</sup>

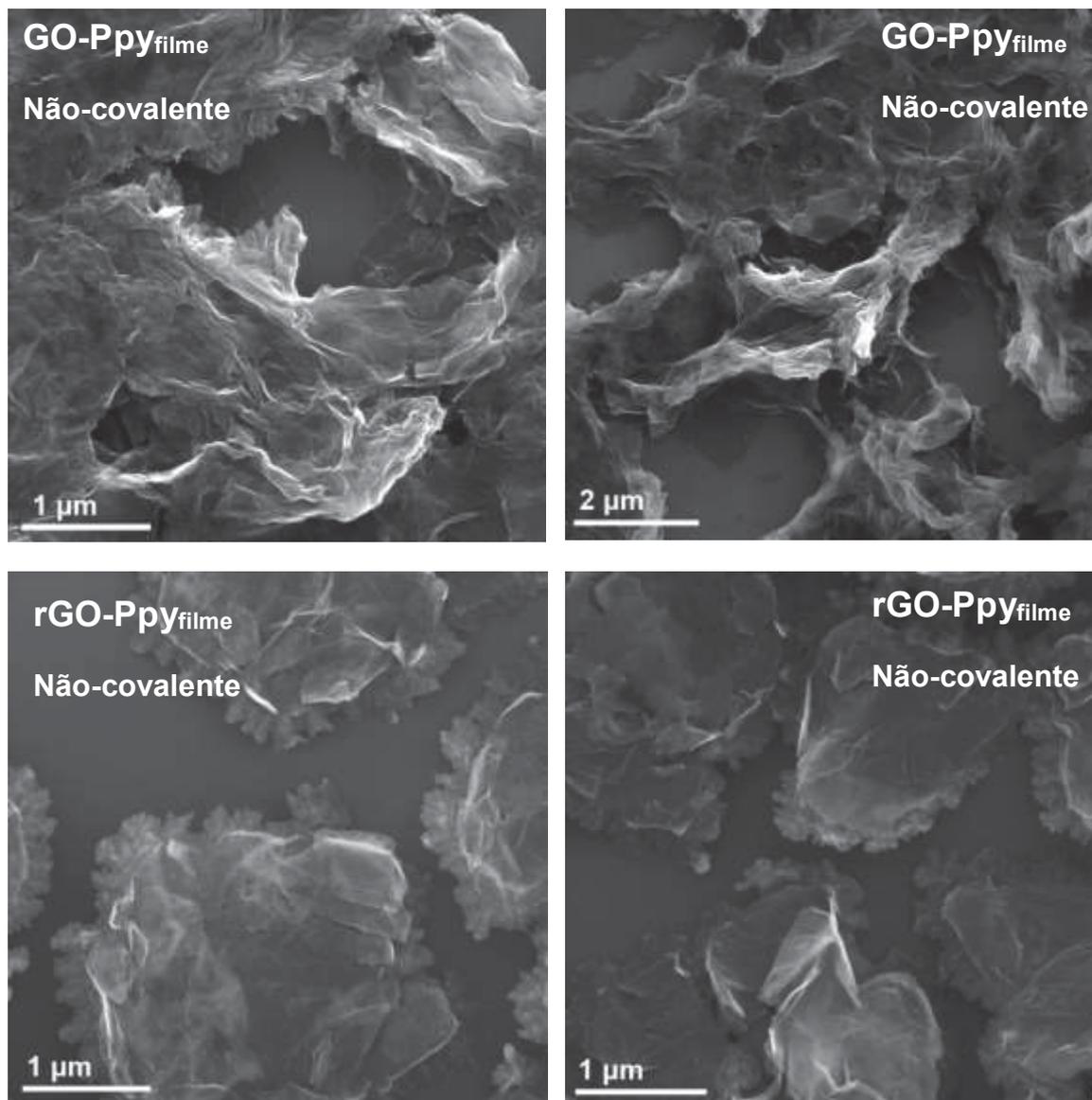
FIGURA 55 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE PPy E NANOCOMPOSITOS COVALENTES OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.



Ao analisar a morfologia do nanocompósito ligado covalentemente (**Poli-GOPy<sub>filme</sub>** e **Poli-rGOPy<sub>filme</sub>**), apresentado na FIGURA 55, podemos verificar a uma nova morfologia, indicando a combinação do **GOPy** ou **rGOPy** com o **Ppy** formando uma nova estrutura morfológica. Similar à morfologia dos nanocompósitos covalentes na forma de pó, a ligação covalente direciona o crescimento do polímero sobre a superfície do **GOPy<sub>filme</sub>**. As folhas de **GOPy** são envolvidas pelo **Ppy**, formando uma estrutura única.

O contraste relacionado à morfologia dos nanocompósitos ligados não-covalentemente frente aos nanocompósitos ligados covalentemente, na forma de filmes, é bem mais evidente do que na forma de pó. Este contraste de morfologia está ilustrado na FIGURA 56. Neste caso, para os nanocompósitos não-covalentes (**GO-PPy<sub>filme</sub>** e **rGO-PPy<sub>filme</sub>**) ocorre a formação de regiões distintas contendo **GO** ou **rGO** e regiões contendo **Ppy**. Principalmente no caso do **rGO-PPy<sub>filme</sub>**, em que a separação entre o **PPy** e o **rGO** é bem clara, com a formação de ilhas contendo **rGO** sobre a superfície de **Ppy**. Os componentes permanecem conectados devido as interações  $\pi$ - $\pi$  e ligações de hidrogênio.

FIGURA 56 - IMAGEM DE MEV DOS FILMES DE NANOCOMPÓSITOS NÃO-COVALENTES OBTIDOS PELO MÉTODO DA INTERFACE LIQUIDO-LIQUIDO. FILMES DEPOSITADOS SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO.

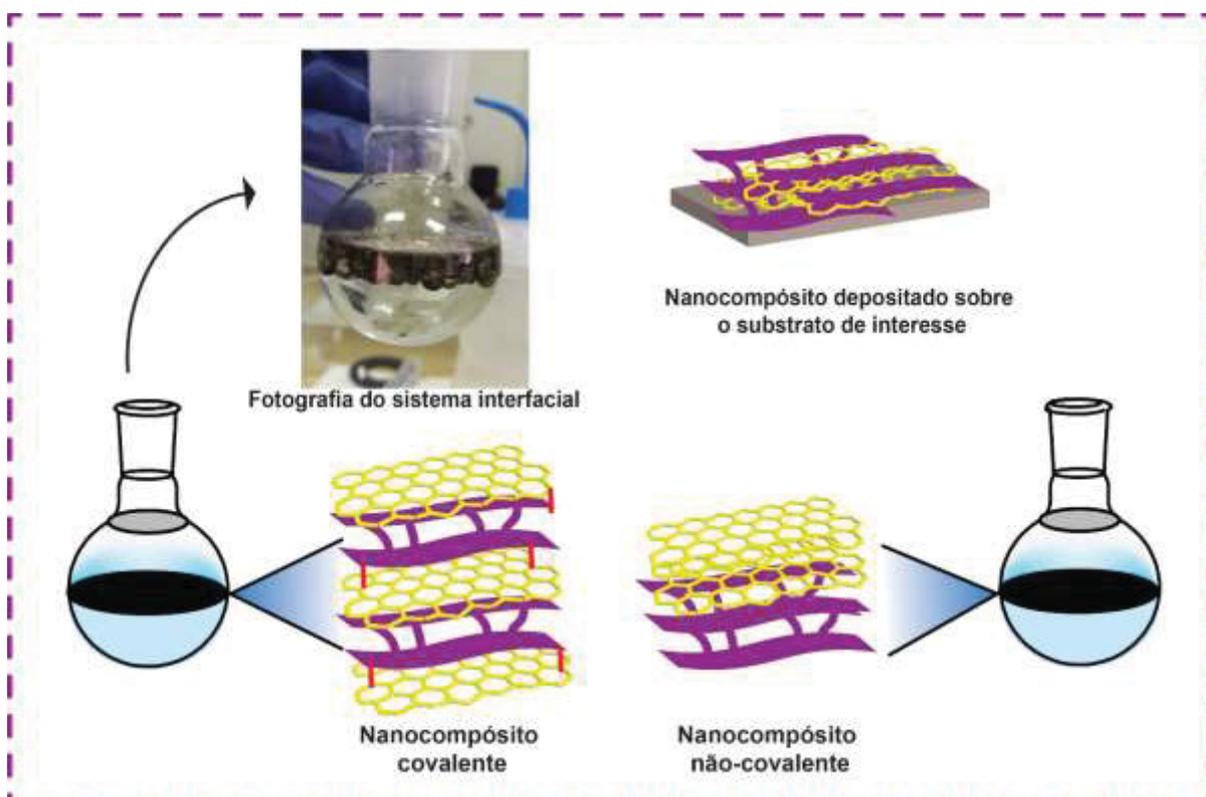


#### 5.2.4 Considerações sobre as interações nos filmes finos de nanocompósitos covalentes e não-covalentes de GO

Foram sintetizadas 9 nanocompósitos covalentes e não-covalentes por meio da síntese interfacial. As caracterizações realizadas confirmaram a possibilidade de obter o material funcionalizado e polimerizado na forma de filmes finos por meio de síntese interfacial desenvolvida pelo GQM-UFPR. A funcionalização e polimerização interfacial realizada é inédita, tanto no grupo GQM quanto na literatura, em que não há nada reportado para nanocompósitos de **GO** e nem de **NTCs** por síntese interfacial. Em relação à natureza e à estrutura dos materiais, a

polimerização ocorre por meio de reação oxidativa com a formação de radicais catiônicos de pirrol com os monômeros ancorados no **GO** fazendo parte do processo de polimerização, de forma similar ao nanocompósito covalente na forma de pó. No caso dos nanocompósitos covalentes na forma de filmes finos, o crescimento do polímero nos nanocompósitos covalentes é homoganeamente distribuído, conforme ilustrado na FIGURA 57, enquanto que o nanocompósito não-covalente na forma de filmes finos ocorre com a formação de regiões distintas contendo **Ppy** e **rGO**. A obtenção do material em forma de filme fino potencializa as aplicações do nanocompósito, uma vez que os filmes podem ser depositados sobre a superfície de diversos substratos. Espera-se que os nanocompósitos covalentes na forma de filmes também apresentem uma melhora na estabilidade eletroquímica, mas até o momento de desenvolvimento da tese não foi possível avaliar este efeito.

FIGURA 57 - REPRESENTAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES FORMADOS PELA SÍNTESE INTERFACIAL.

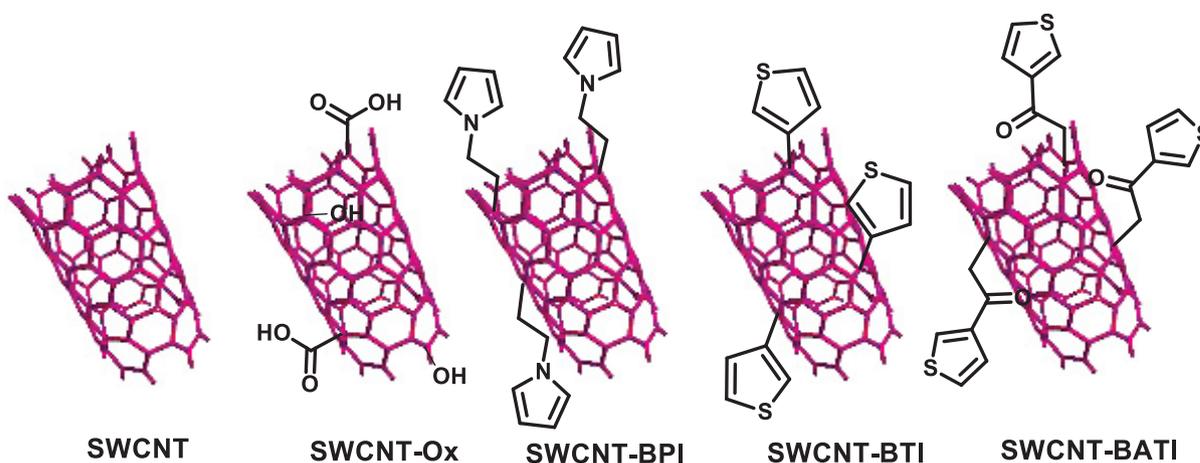


FONTE: O autor (2018).

### 5.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS DERIVADOS DE NANOTUBO DE CARBONO

Neste tópico é apresentado o trabalho em que foram obtidos nanocompósitos de **NTCs** e **Ppy** ligados covalentemente. Os **NTCs** foram funcionalizados por meio de uma abordagem diferente da realizada para o **GO**, neste caso os monômeros foram ancorados diretamente na estrutura de carbono a fim de obter nanocompósitos com polímero condutor em sua superfície. A reação de funcionalização dos **NTCs** ocorreu por meio da reação de adição radicais livres à **SWCNT<sub>sal</sub>** com monômeros contendo brometo em sua extremidade. Os monômeros utilizados nesse trabalho foram o **BPI**, **BTI** e **BATI**, em que a reação ocorre com a liberação de uma molécula de HBr.

A estrutura dos nanotubos funcionalizados são apresentados na FIGURA 58 em que da esquerda para a direita temos a amostra **SWCNT-BPI**, **SWCNT-BTI** e **SWCNT-BATI**. Os **SWCNT<sub>sal</sub>** são altamente reativos e quando expostos ao ar, reagem rapidamente com o oxigênio formando diversos grupos oxigenados em sua superfície. Para fins de comparação, uma amostra de **SWCNT<sub>sal</sub>** foi deixada em contato com o ar (**SWCNT-Ox**), da mesma forma que os nanotubos funcionalizados foram expostos ao ar após a funcionalização. Já é conhecido na literatura<sup>36</sup> que a funcionalização de nanotubos ocorre com baixos rendimentos de funcionalização, portanto se prevê dificuldades na caracterização do material. O primeiro indicativo de que a funcionalização foi bem-sucedida é a precipitação do material após a adição (após ~2h ao menos) dos monômeros solúveis em DMSO, pois os **SWCNT<sub>sal</sub>** também são solúveis em solventes orgânicos polares tais como o DMSO.

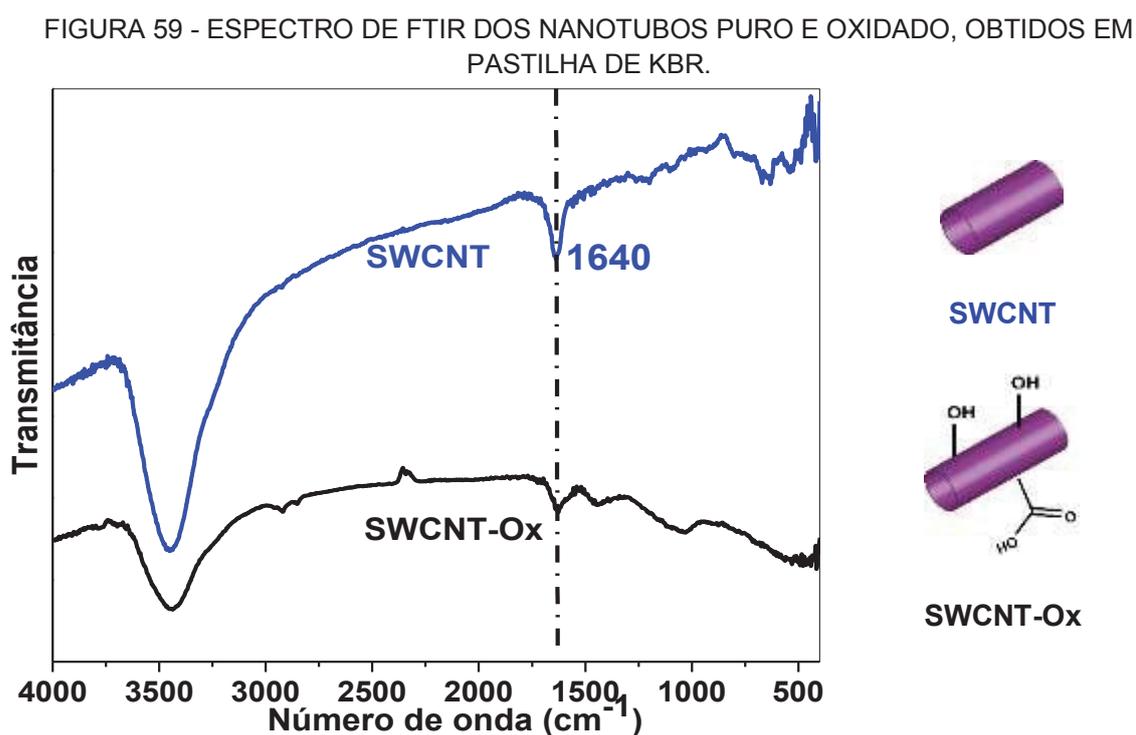


FORTE: O autor (2018).

Após a caracterização dos **SWCNT** funcionalizados, uma das amostras foi selecionada para que monômeros em sua superfície fossem polimerizados. Por essa amostra levar a um maior rendimento, já possuímos o monômero de pirrol, experiência na sua polimerização à polipirrol e nas caracterizações do polímero, a amostra **SWCNT-BPI** foi escolhida para iniciar os estudos de formação do nanocompósito.

### 5.3.1 Espectroscopia no infravermelho

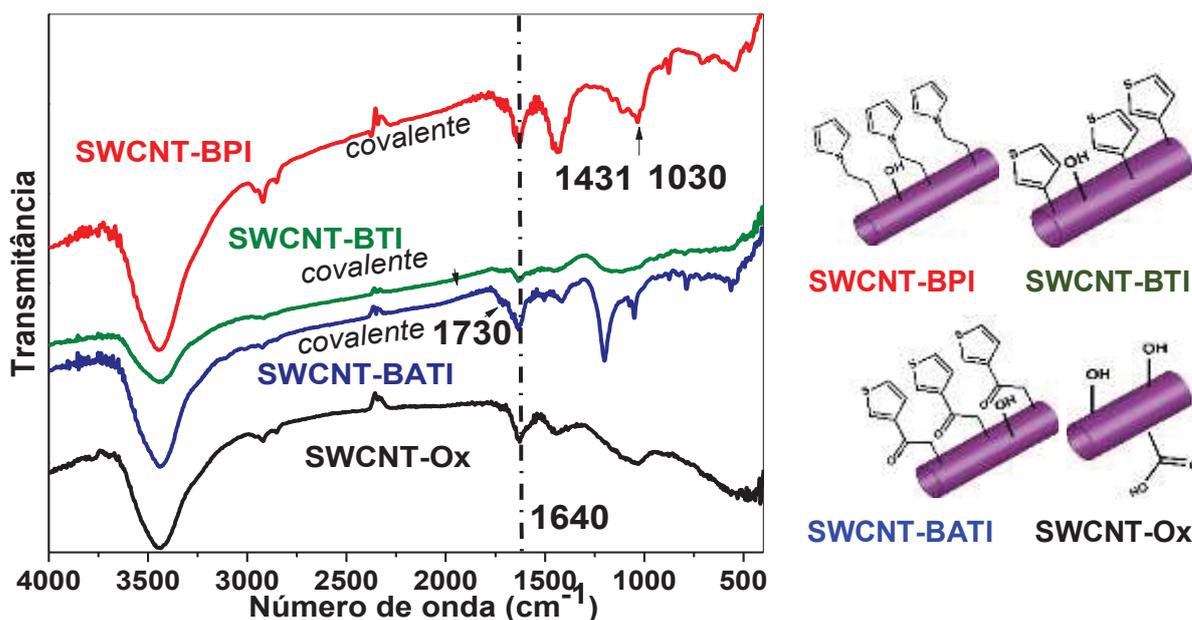
Os espectros no infravermelho dos nanotubos puro e oxidados são apresentados na FIGURA 60. O nanotubo puro (**SWCNT**) e o sal de nanotubo oxidado (**SWCNT-Ox**) não apresentam muitas bandas no espectro. Nota-se em ambas as amostras sinais relativos à água, em 3450 e 1640  $\text{cm}^{-1}$ .



Diferenças significativas são observadas quando comparado os **NTCs** puro e oxidado. A formação de novas bandas no espectro dos nanotubos funcionalizados (FIGURA 60), como a banda em 1200  $\text{cm}^{-1}$ , 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O) no **SWCNT-BATI** e 1431  $\text{cm}^{-1}$  para o **SWCNT-BPI** e 1030  $\text{cm}^{-1}$  para ambos, indica a funcionalização. A banda em 1431  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do **SWCNT-BPI** pode ser atribuída ao estiramento do C-N

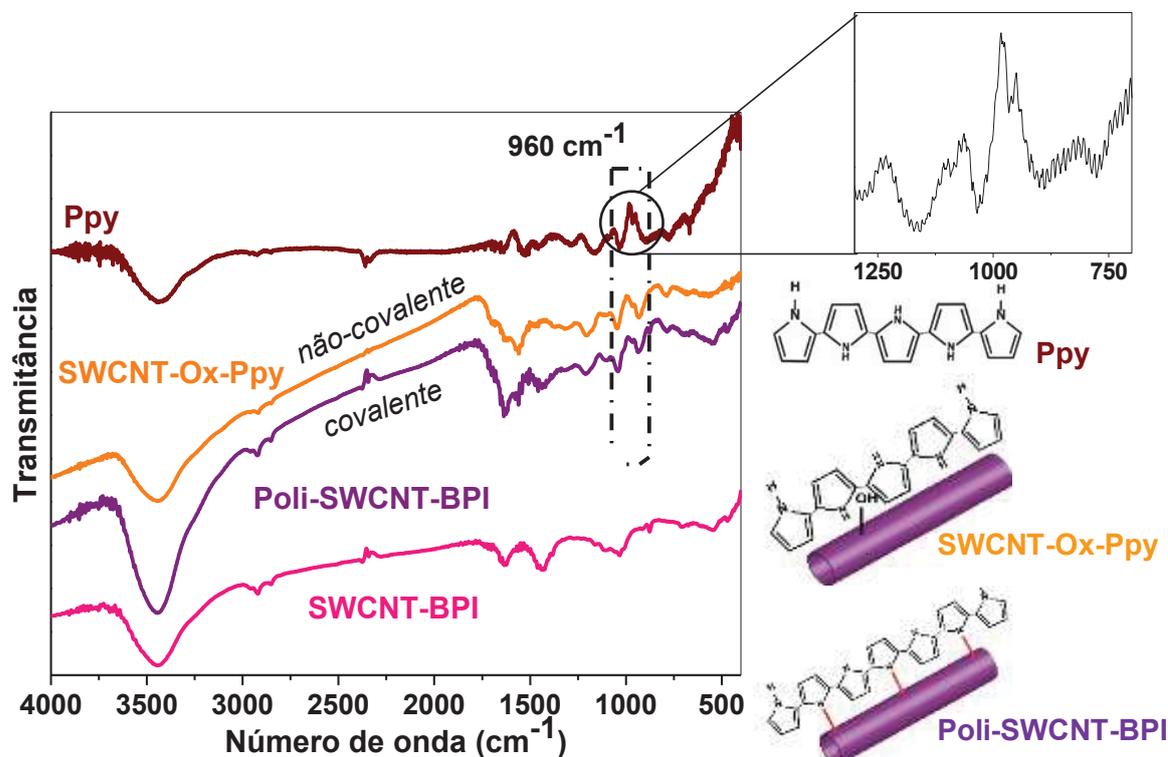
do anel pirrólico e em  $1030\text{ cm}^{-1}$  ao estiramento C-N relacionado aos grupos amina.<sup>158,159</sup> O baixo grau de funcionalização dos **SWCNT** dificulta a análise dos grupos funcionalizados no infravermelho, dessa forma pelo infravermelho conseguimos obter apenas indícios de funcionalização pela alteração nos espectros quando comparados aos brancos (**SWCNT** e **SWCNT-Ox**).

FIGURA 60 - ESPECTRO DE FTIR DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.



Analisando os espectros dos nanocompósitos polimerizados não-covalente e covalente (**SWCNT-Ox-Ppy** e **Poli-SWCNT-BPI**) na FIGURA 61, é observada a presença da banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à vibração C-C fora do plano do **Ppy**.<sup>80,121</sup> Esta banda evidencia a polimerização do **Ppy** e confirma a formação de nanocompósito entre os componentes.

FIGURA 61 - ESPECTRO DE FTIR DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES, OBTIDOS EM PASTILHA DE KBR.



As análises de FTIR nos deram indícios da funcionalização na estrutura de carbono, bem como a formação do compósito polimérico. O baixo grau de funcionalização dificulta a identificação dos grupos ancorados na superfície do **NTC**, necessitando de outras técnicas para a caracterização da funcionalização. Para confirmar a funcionalização do **NTCs** outras técnicas de caracterização serão necessárias, como o XPS que será avaliado a seguir. Ainda, a presença das bandas típicas do **Ppy** no espectro dos nanocompósitos polimerizados, confirma que o polímero foi formado.

### 5.3.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman representativos das amostras de **NTCs** puro e oxidado (**SWCNT** e **SWCNT-Ox**) são apresentados na FIGURA 62, em que é verificado a presença das bandas modo de respiração radial (RBM) (próximo a 250 cm⁻¹), banda D (próximo a 1300 cm⁻¹), e a banda G (próximo a 1500 cm⁻¹) características dos nanotubos de carbono.<sup>42</sup> No caso de SWCNT, a banda G consiste em duas bandas

principais, a banda  $G^-$  e  $G^+$ . A banda  $G^+$  corresponde à vibrações longitudinais e a banda  $G^-$  corresponde a vibrações circunferenciais do **SWCNT**.<sup>160</sup>

O cálculo da razão  $I_D/I_G$  foi realizado a partir de 20 espectros de cada amostra, isso porque as amostras são bastante heterogêneas, devido à baixa funcionalização dos nanotubos. Dessa forma foi necessário analisar diversos espectros para obter um valor de  $I_D/I_G$  confiável. No espectro representativo das amostras, FIGURA 62, está presente o valor de  $I_D/I_G$  calculado obtido pela deconvolução Lorentziana das bandas D e  $G^+$ . Os ajustes realizados para chegar na média foi uma média aritmética em que os histogramas são apresentados na FIGURA 63. O valor para o **SWCNT** foi de  $0,26 \pm 0,07$  e para o **SWCNT-Ox** foi de  $0,34 \pm 0,07$ , o aumento do valor de  $I_D/I_G$  indica a presença dos grupos oxigenados no **NTC**.

FIGURA 62 - ESPECTROS RAMAN DOS NTCs PURO E OXIDADO, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.

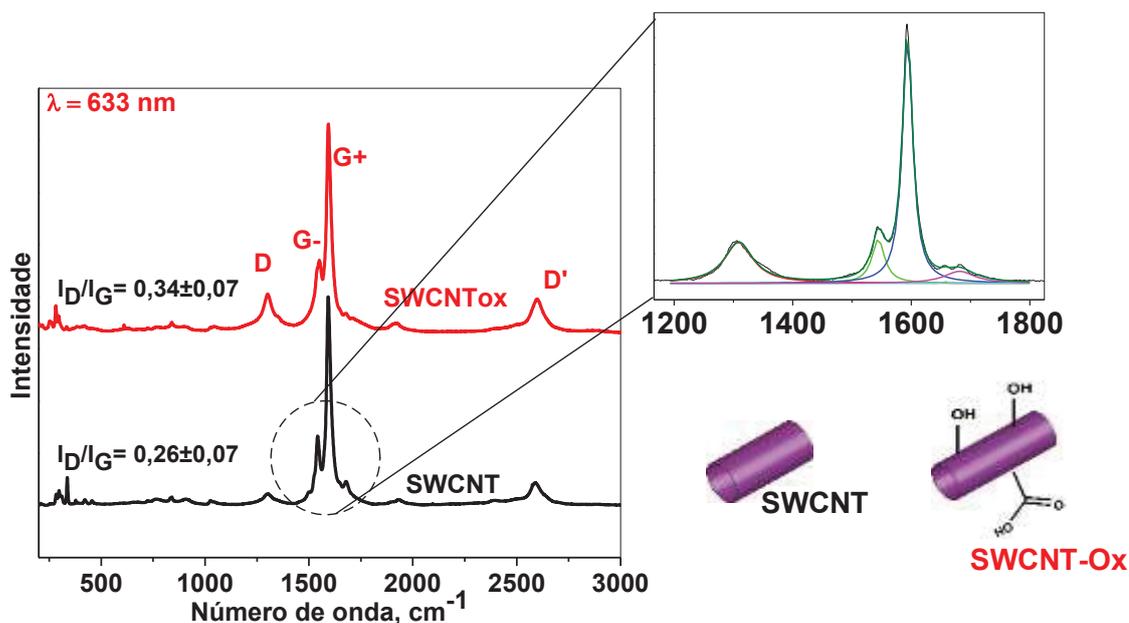
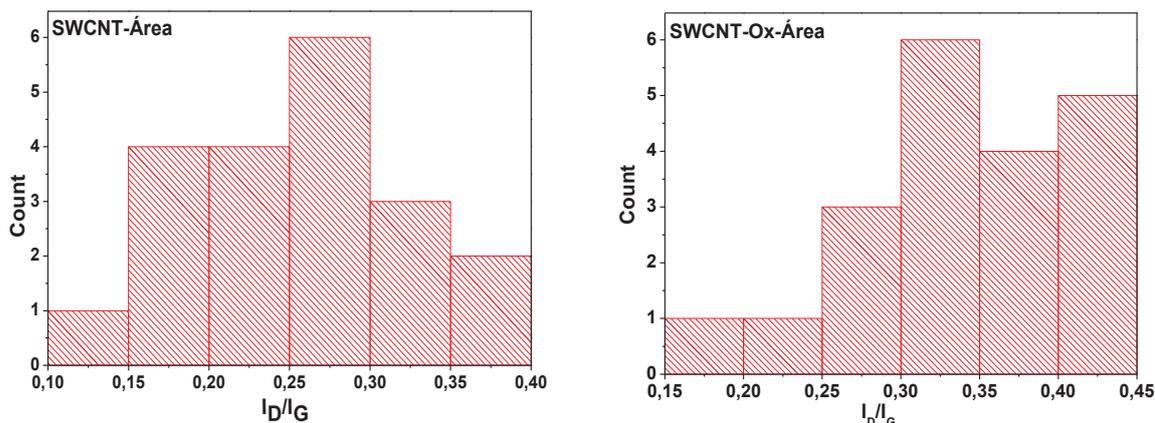


FIGURA 63 – HISTOGRAMAS DO VALOR DE  $I_D/I_G$  DO SWCNT E SWCNT-Ox.

Os espectros Raman representativos dos **NTCs** funcionalizados (**SWCNT-BPI**, **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BTI**) são apresentados na FIGURA 64. Não foram observadas bandas referentes aos grupos funcionalizados para as amostras **SWCNT-BPI**, **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BTI**, que pode estar associado ao baixo grau de funcionalização. Entretanto, uma forma de verificar modificações na superfície dos nanotubos é utilizar o cálculo da razão  $I_D/I_G$ , uma vez que quanto maior a razão  $I_D/I_G$  maior o grau de desordem sendo um indicativo da funcionalização.

É possível observar o aumento na área da banda D, que é associada aos defeitos, quando comparado à banda G+ nas amostras funcionalizadas. O valor aumenta na seguinte ordem: **SWCNT**<**SWCNT-Ox**<**SWCNT-BTI**<**SWCNT-BATI**<**SWCNT-BPI**, indicando o maior grau de defeitos na superfície dos nanotubos devido à inserção das moléculas **BTI**, **BPI** e **BATI** na estrutura do **SWCNT**. Os histogramas da razão  $I_D/I_G$  são apresentados na FIGURA 65.

FIGURA 64 - ESPECTROS RAMAN DOS SWCNTS FUNCIONALIZADOS, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.

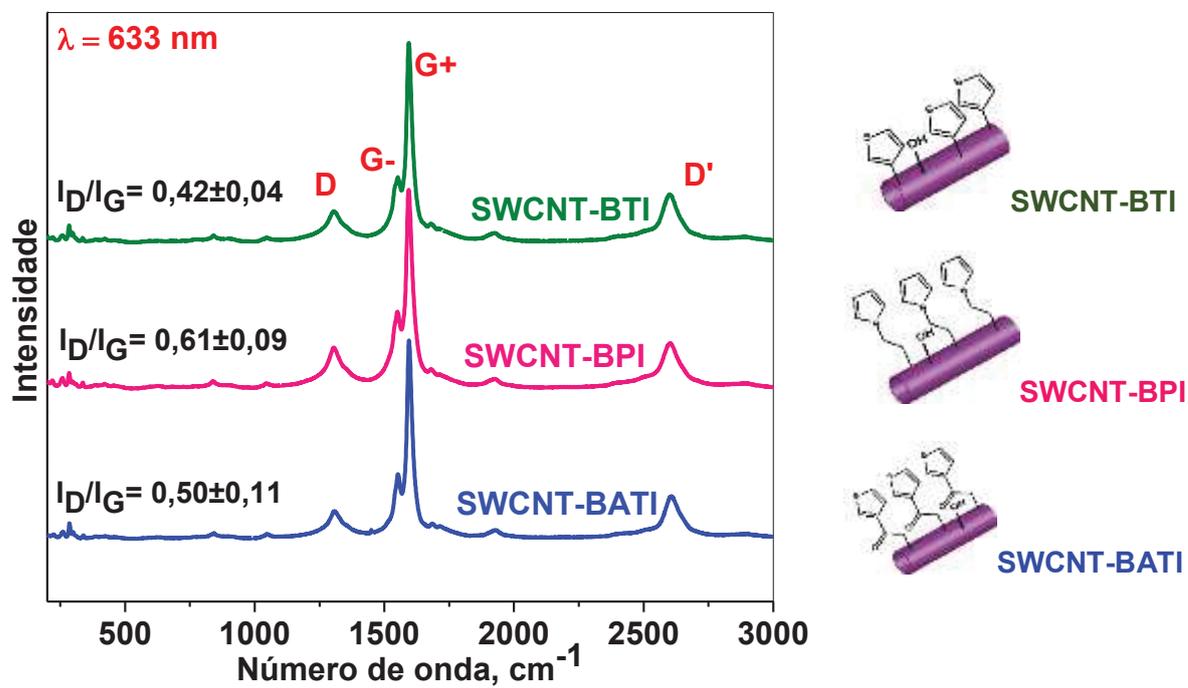
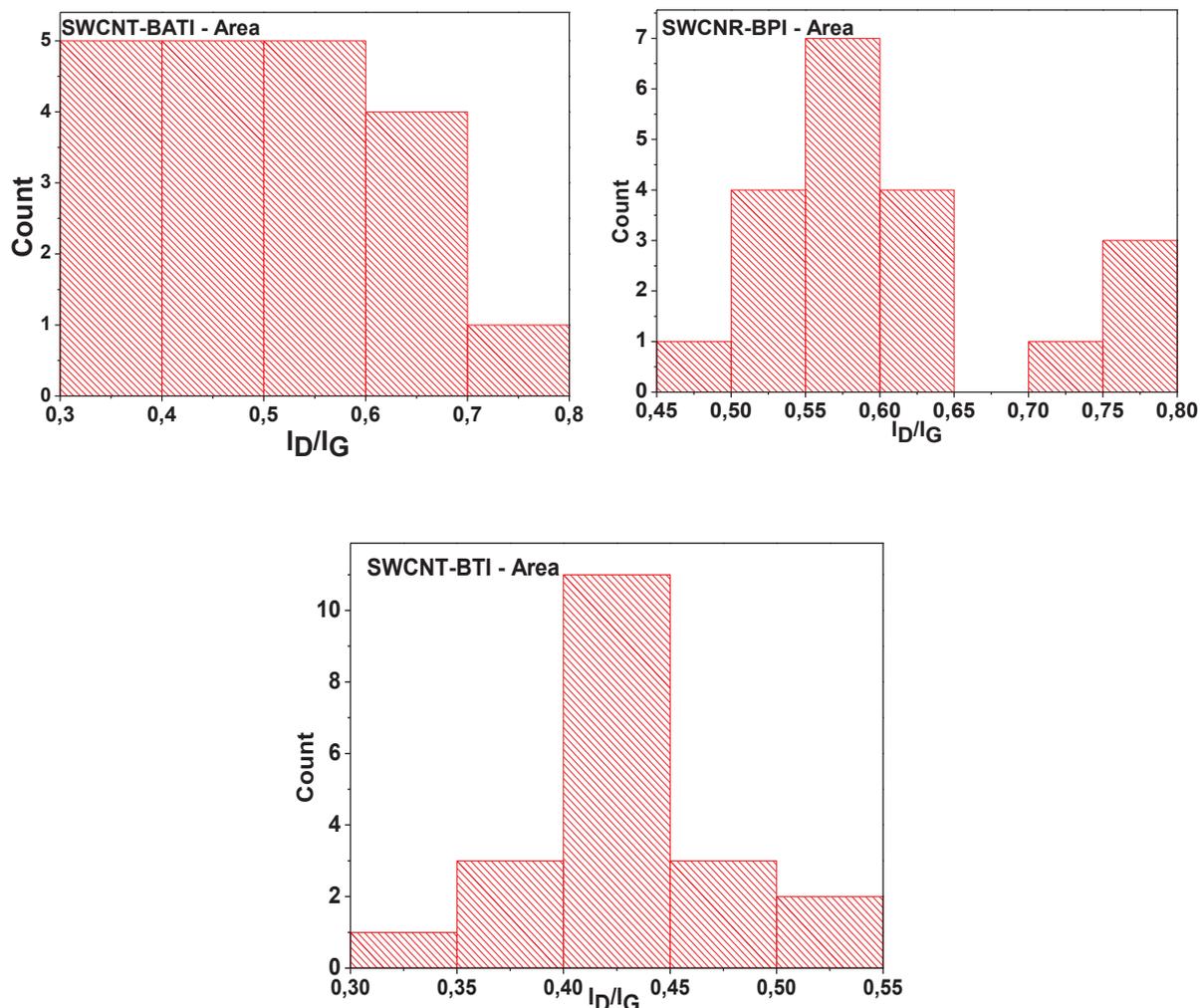


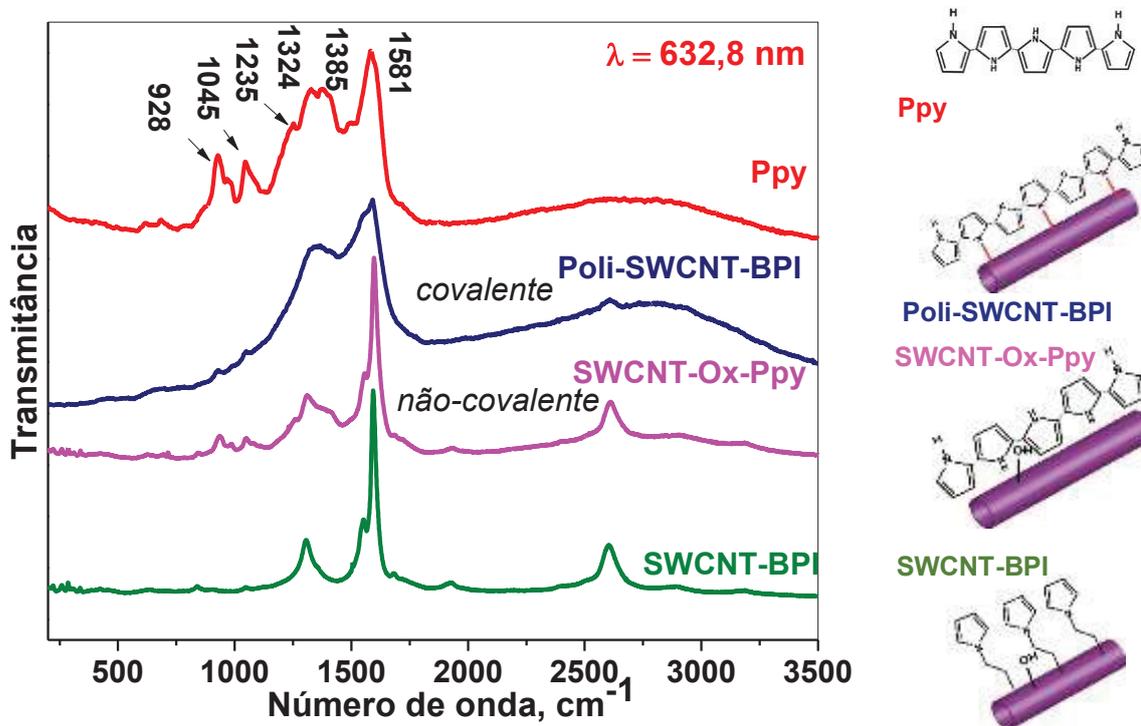
FIGURA 65 - HISTOGRAMAS DO VALOR DE  $I_D/I_G$  DOS NTCS FUNCIONALIZADOS.

Após a polimerização do **SWCNT-BPI** para formar o **Poli-SWCNT-BPI**, ocorre a formação de novas bandas no espectro, que são claramente indicativos da presença de **Ppy** no nanocompósito, conforme apresentado na FIGURA 66. As bandas em  $926$  e  $1044\text{ cm}^{-1}$  correspondem ao C-H fora do plano e ao estiramento CH das espécies neutras do **Ppy**, respectivamente. Enquanto que a banda em aproximadamente  $1340\text{ cm}^{-1}$  é resultado da sobreposição das bandas do **Ppy** no nanocompósito. O mesmo é observado para o nanocompósito ligado não covalentemente. As bandas do espectro do **Ppy** já foram descritas e discutidas anteriormente (item 5.1.1).<sup>136</sup>

Além disso, é observado que as bandas dos nanotubos de carbono ainda estão presentes nesses espectros, entretanto eles são sobrepostos pelas bandas do **Ppy**, e devido a isso foi impossível calcular o  $I_D/I_G$  dos nanocompósitos. Porém, a banda D' permanece visível nos espectros do **Poli-SWCNT-BPI** e **SWCNT-Ox-Ppy** indicando a formação do nanocompósito entre os nanotubos de carbono e o **PPy**.

Diferenças nos espectros Raman dos nanocompósitos ligados covalentemente e não covalentemente são evidenciadas. No compósito não-covalente **SWCNT-Ox-Ppy** é possível observar uma maior contribuição das bandas de nanotubos de carbono no espectro. Já para o compósito covalente **Poli-SWCNT-BPI** há a formação de um novo conjunto de bandas, como resultado da interação entre os componentes ligados covalentemente.

FIGURA 66 - ESPECTROS RAMAN DOS NANOCOMPOSITOS COVALENTE E NÃO-COVALENTE, OBTIDOS COM O LASER VERMELHO (632,8 NM, 480  $\mu$ W) E 25 ACUMULAÇÕES.

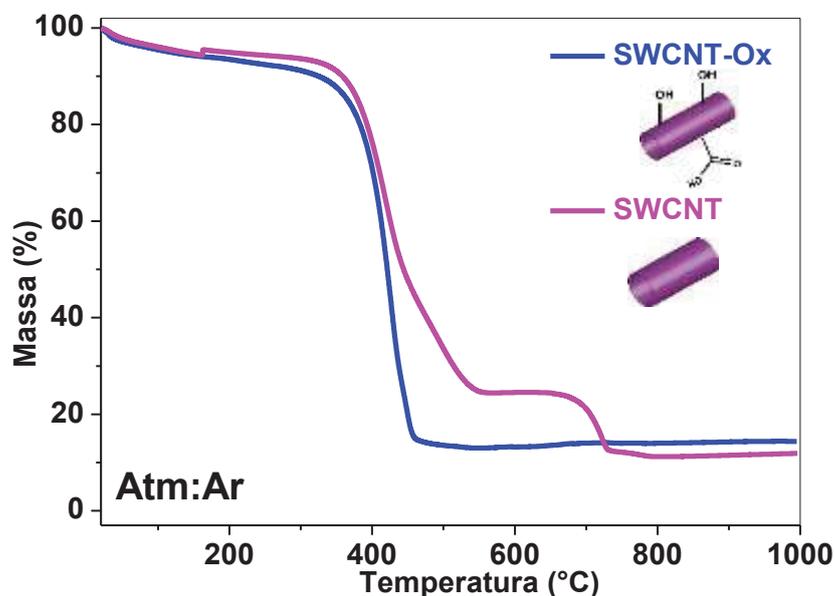


Novas evidências de funcionalização são obtidas com a espectroscopia Raman, em que o aumento da razão  $I_D/I_G$  nos dão indícios da funcionalização dos **NTCs**. A caracterização Raman dos nanocompósitos polimerizados ligados covalente e não-covalente apresentou espectros com características diferentes. Os espectros indicam a presença do polímero com a formação de um novo conjunto de bandas para o nanocompósito covalente. Juntamente com o FTIR o Raman vem a complementar a caracterização dos nanocompósitos de **NTC** e **Ppy** fornecendo novos indícios de polimerização e funcionalização.

### 5.3.3 Análise termogravimétrica

A FIGURA 67 apresenta as curvas de TGA das amostras **SWCNT** e **SWCNT-Ox**. O **SWCNT** apresenta dois eventos de perda de massa, a 418 °C devido à decomposição do esqueleto carbônico e a 721 °C devido ao catalisador (Mo) restante.<sup>161</sup> Em relação ao **SWCNT-Ox** é observado apenas um evento de perda de massa, correspondente ao esqueleto carbônico de **NTCs**. A mudança no perfil de perda de massa (até ~400°C) para o **SWCNT-Ox** está relacionado aos grupos oxigenados presentes na superfície.

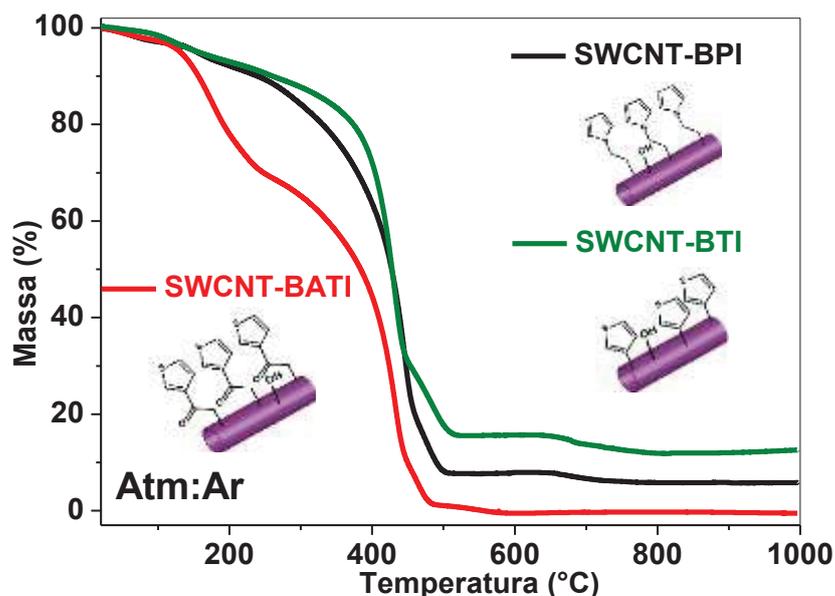
FIGURA 67 - TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO PURO E OXIDADO, CURVAS OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN<sup>-1</sup>.



Em relação aos **NTCs** funcionalizados **SWCNT-BPI**, **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BTI**, diferenças podem ser observadas no perfil das curvas apresentadas na FIGURA 68. A amostra **SWCNT-BATI** também apresenta dois eventos de perda de massa. O primeiro a 176 °C que é associado ao solvente residual (DMSO), e o segundo evento a 432 °C associado aos grupos funcionalizados na superfície do **SWCNT** e à decomposição do esqueleto carbônico. Em relação aos outros nanotubos funcionalizados, estes apresentam somente um evento de perda de massa (430 °C para o **SWCNT-BTI** e 445 °C para o **SWCNT-BPI**) devido aos grupos funcionalizados na superfície dos nanotubos e ao esqueleto carbônico. A principal diferença entre os termogramas está relacionada ao perfil de perda de massa, em que os nanotubos funcionalizados apresentam uma perda de massa contínua a partir de 100 °C,

enquanto que o **SWCNT** apresenta uma perda de massa menos acentuada.<sup>161</sup> A análise termogravimétrica dos nanocompósitos covalente e não-covalentemente polimerizados não foi realizada devido a pouca quantidade de material disponível.

FIGURA 68 - TGA DOS NANOTUBOS DE CARBONO FUNNACIONALIZADOS, CURVAS OBTIDAS EM ATMOSFERA DE AR SINTÉTICO E 5°C.MIN<sup>-1</sup>.



Em relação ao TGA, poucas evidências de funcionalização são obtidas devido ao baixo grau de funcionalização dos **NTCs**. A diferença principal entre as curvas de perda de massa dos **NTCs** funcionalizados e puro está no seu perfil, que sugere a presença de grupos ancorados na superfície dos **NTCs** funcionalizados e oxidado.

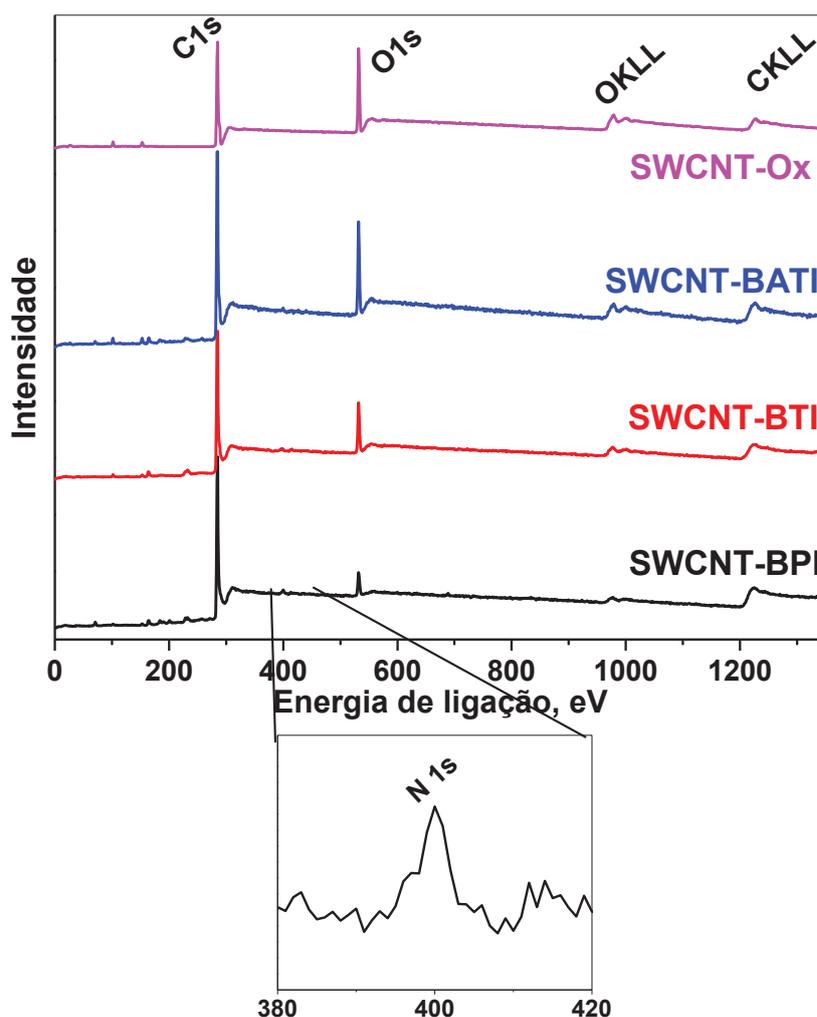
#### 5.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

As análises de FTIR, Raman e TGA nos deram apenas indícios de que a funcionalização nos **NTCs** está ocorrendo, *i.e.* formação de novas bandas no espectro FTIR, aumento no número de defeitos na estrutura de carbono e mudança no perfil das curvas termogravimétricas, respectivamente. Uma das formas de confirmar a funcionalização dos **NTCs** é pela análise de XPS.

Os espectros de baixa resolução de XPS, tipo *survey*, das amostras funcionalizadas **SWCNT-BPI**, **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BTI**, do branco **SWCNT-Ox** e nanocompósitos polimerizados são apresentados na FIGURA 69. Todos os espectros mostram duas intensidades principais, centrado em 283,0 eV sendo a linha de fotoemissão C 1s e centrado em 532,0 eV, a linha de fotoemissão do O 1s.<sup>162</sup> Além

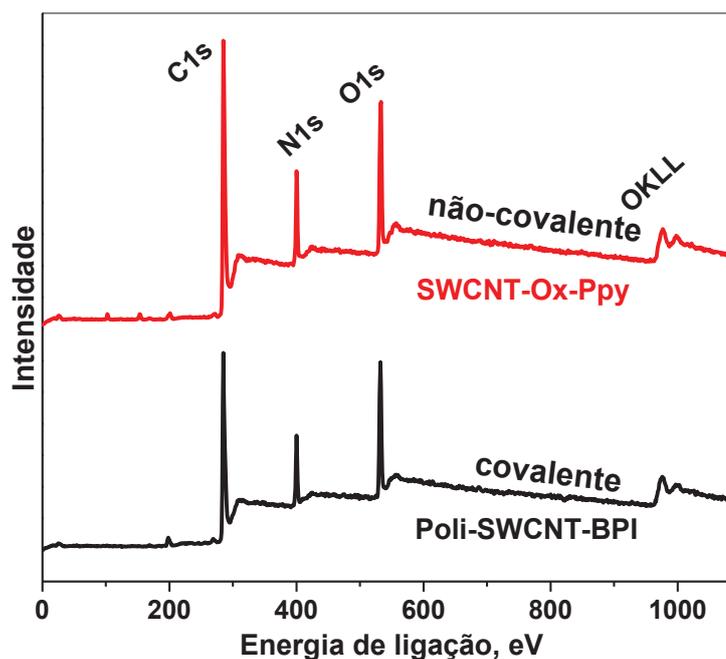
das duas linhas principais, no espectro do **SWCNT-BPI** temos a linha de fotoemissão do N 1s, centrado em 400,00 eV, referente ao nitrogênio presente na amostra e um indicativo de funcionalização com BPI. A funcionalização pode ser também confirmada através da menor quantidade de oxigênio presente nas amostras funcionalizadas, comparada à amostra **SWCNT-Ox**.<sup>42</sup> Todas as amostras são manuseadas em atmosfera inerte (*glove-box*) e quando os nanotubetos são expostos ao ar, sofrem oxidação devido à sua alta reatividade. O mesmo acontece com os nanotubetos funcionalizados, que ao final da síntese são expostos ao ar (fora da *glove-box*). A menor quantidade de oxigênio nessas amostras é um indicativo de funcionalização devido aos obstáculos formados pelos grupos funcionais na superfície devido à formação de ligações  $sp^3$  com os nanotubetos, que evitam a oxidação.<sup>162</sup>

FIGURA 69 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NTCS FUNCIONALIZADOS.



Os espectros de baixa resolução dos nanocompósitos polymerizados, **Poli-SWCNT-BPI** (covalente) e **SWCNT-Ox-Ppy** (não-covalente), são apresentados na FIGURA 70 a alta intensidade da linha N 1s indica a presença de **Ppy** e a formação do nanocompósito.

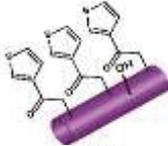
FIGURA 70 - ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO COVALENTES.



A TABELA 5 mostra os resultados de porcentagem atômica dos elementos em que é observado que a quantidade de C, N, O e Cl. As porcentagens de C e O são similares para o **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BPI**, quando comparados o **SWCNT-BPI** verifica-se a presença de 2,43% de N e uma diminuição na quantidade de O (para 5,39%) indicativo da funcionalização com BPI. A porcentagem de S (2,0; 1,7 e 1,95%) presente nas amostras pode estar relacionada ao DMSO residual, e no caso da amostra **SWCNT-BATI** relacionado ao S presente na molécula BATI. O Si se refere ao substrato utilizado durante a análise.

Para os compósitos ligados covalente e não-covalente (**Poli-SWCNT-BPI** e **SWCNT-Ox-Ppy**) os resultados de porcentagem de C, N e O entre os dois são muito similares. O Cl está presente nestas amostras (<2%) por ser o contra-íon do polímero **Ppy**.

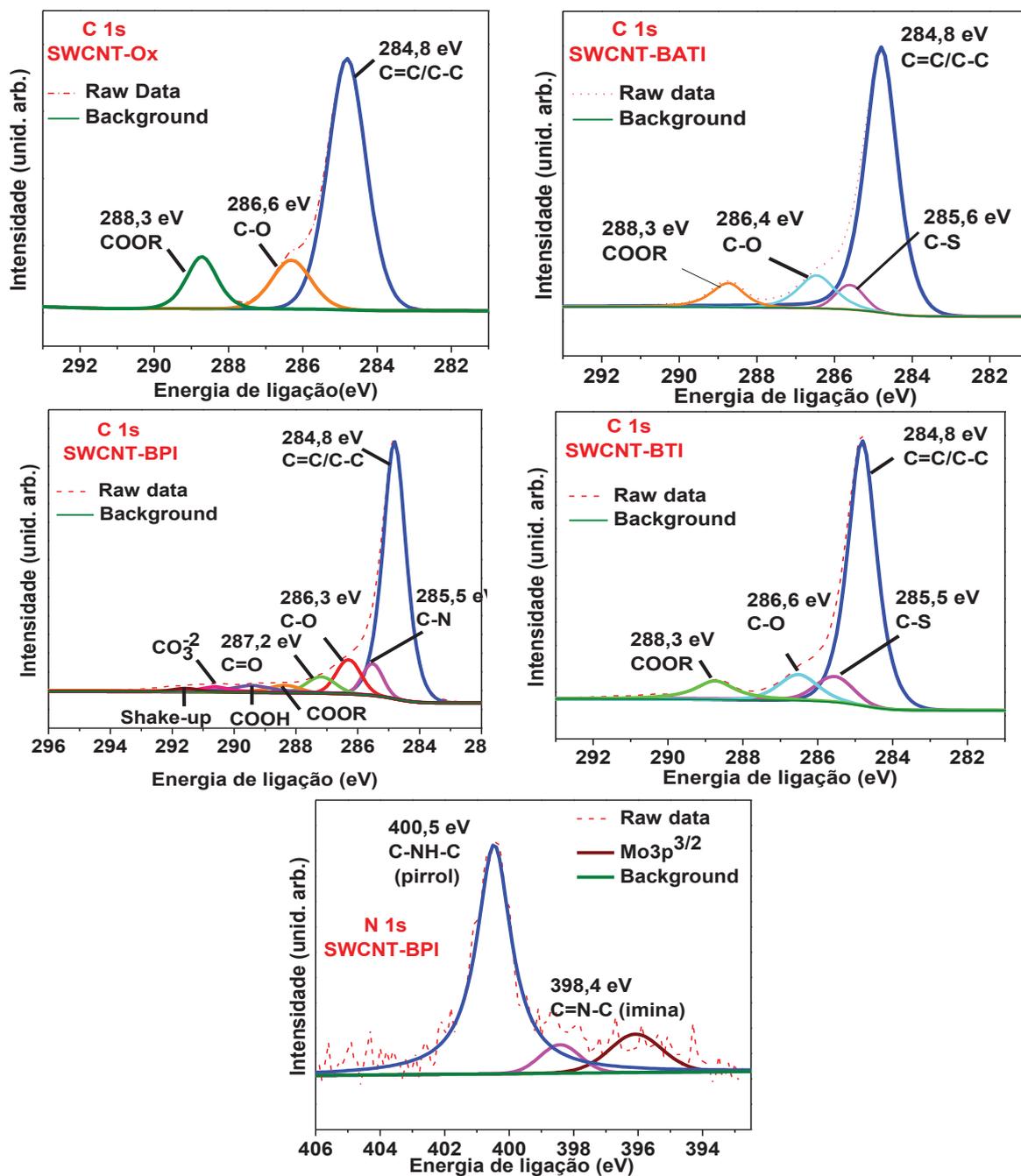
TABELA 5 - QUANTIDADE PERCENTUAL DOS ELEMENTOS CALCULADOS PELO ESPECTRO DE BAIXA RESOLUÇÃO DE XPS.

	Amostra	C 1s	N 1s	O 1s	S 2p	Cl 2p	Si 2p
Covalente	 SWCNT-Ox (%)	75,20	0	21,45			3,35
	 SWCNT-BPI (%)	88,74	2,43	5,39	2,00	0	0,88
	 SWCNT-BATI (%)	80,78	0	15,12	1,70	0	2,40
	 SWCNT-BTI (%)	83,18	0,91	11,64	1,95	0	1,59
	 Poli-SWCNT-BPI (%)	69,27	11,8 0	17,18	0	1,5 9	0
Não-covalente	 SWCNT-Ox-Ppy (%)	70,84	11,1 6	14,80	0	1,7 5	1,60

O espectro de alta resolução dos **NTCs** funcionalizados e do branco (**SWCNT-Ox**), juntamente com as suas respectivas deconvoluções é apresentado na FIGURA 71. Para todas as amostras o pico principal presente em 282,8 eV corresponde à fase  $sp^2$  dos nanotubos de carbono, o pico em 286,6 eV pode ser relacionado ao C-O, o pico em 287,2 eV à C=O, 291,5 eV ao  $\pi-\pi^*$  *shake-up feature*<sup>163</sup> e o pico em 288,3 eV corresponde ao O-C=O.<sup>164,165</sup> Na amostra **SWCNT-BPI** o pico em 285,4 eV pode ser relacionado às contribuições C-N ou C-S.<sup>166,167</sup> A presença do pico em 285 eV para todos os **NTCs** funcionalizados indica a funcionalização das estruturas de carbono com os monômeros utilizados.

Além disso, para a amostra **SWCNT-BPI** também foi obtido um espectro de alta resolução para o N 1s, apresentado na FIGURA 71 o pico de maior intensidade centrado em 400 eV está relacionado a estrutura tipo amina (-NH-), indicando a funcionalização do **SWCNT** com **BPI**. Em relação ao pico centrado em 398 eV, este é atribuído às espécies neutras do nitrogênio na estrutura tipo imina.

FIGURA 71 - ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S E DO N 1S DOS NTCS OXIDADO E FUNCIONALIZADOS.

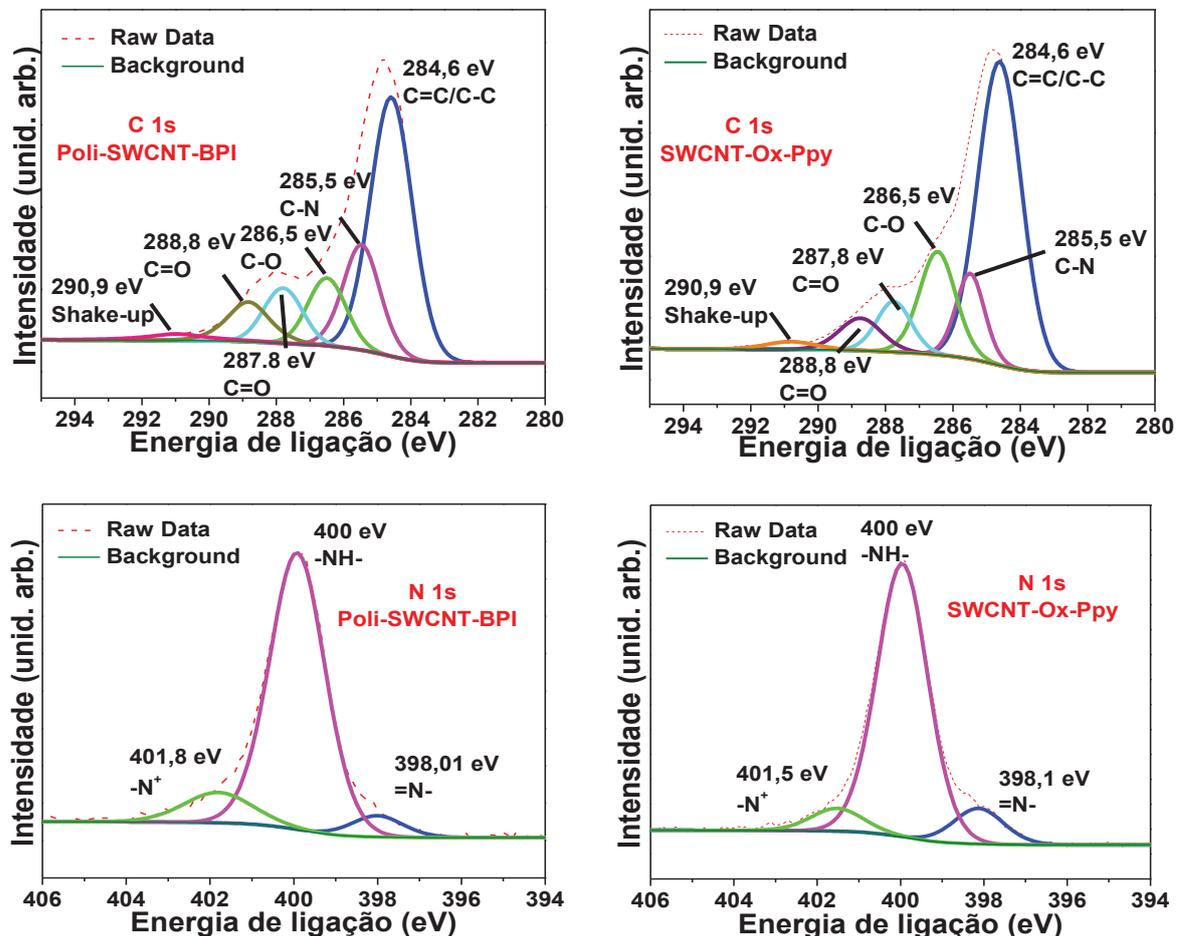


Os espectros de alta resolução dos nanocompósitos **Poli-SWCNT-BPI** (covalente) e **SWCNT-Ox-Ppy** (não-covalente) é apresentado na FIGURA 72. Para os espectros de C 1s são observados os picos corresponde à fase sp<sup>2</sup> dos nanotubos de carbono (284,6 eV), aos grupos oxigenados (286,5; 288,8 e 287,8 eV) e de funcionalização (285,5 eV) discutidos anteriormente. Entretanto, em relação aos picos

atribuídos à funcionalização em 285,5 eV, após a polimerização estes picos também podem ser atribuídos à ligação C-N presente no polímero. Devido a isso, não é verificado diferença por XPS nos nanocompósitos ligados covalentemente e não-covalentemente.

Em relação ao espectro de N 1s de ambos os nanocompósitos, o pico em 401,0 eV é atribuído aos átomos de nitrogênio carregados positivamente ( $-N^+$ ) do **Ppy**, evidenciando sua forma oxidada ( $=N-$ ), que é a forma desejada do polímero para aplicações com materiais condutores. <sup>168-170</sup>

FIGURA 72 - ESPECTRO DE ALTA RESOLUÇÃO DO C 1S E DO N 1S DOS NANOCOMPÓSITOS LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.



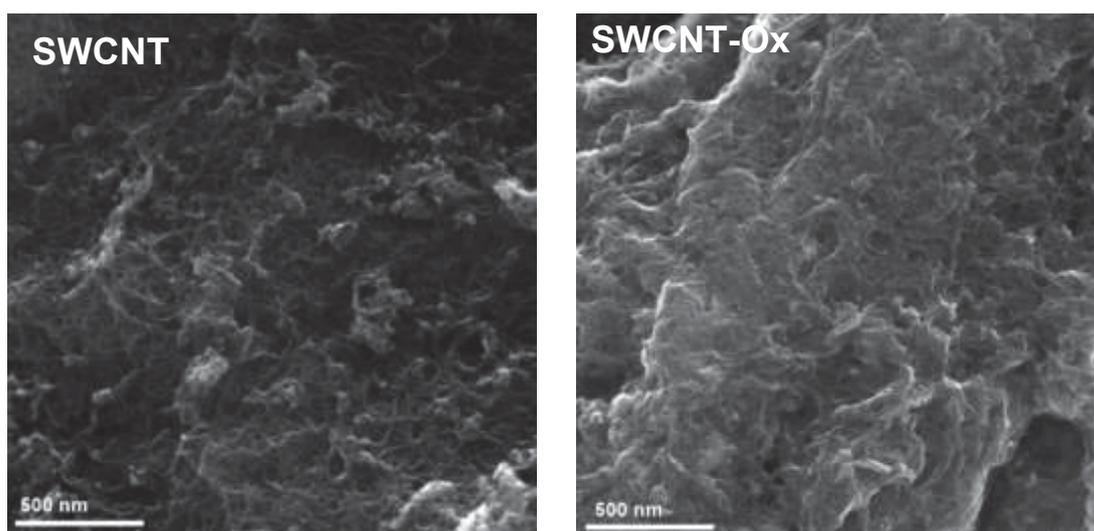
De fato, a presença dos monômeros ancorados diretamente na superfície dos **NTCs** foi realizada de maneira conclusiva pela análise de XPS. Dessa forma apesar dos desafios encontrados na caracterização do material devido ao baixo grau de

funcionalização dos **NTCs**, a combinação das técnicas de FTIR, Raman, TGA e XPS confirmaram a funcionalização e polimerização dos nanocompósitos.

### 5.3.5 Microscopia eletrônica de Varredura

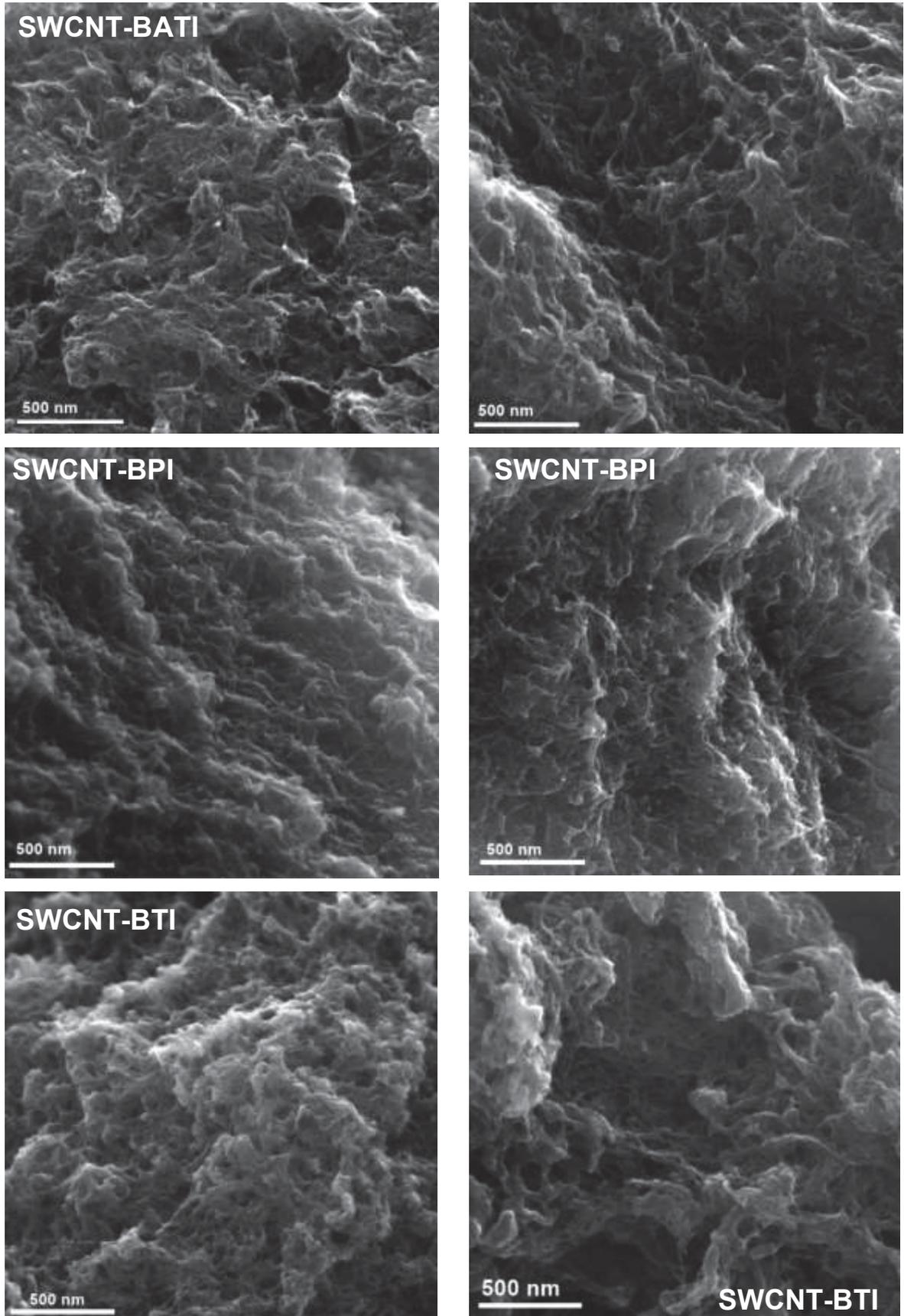
Por fim, a morfologia dos nanocompósitos sintetizados foi analisada e é discutida neste tópico. As imagens de MEV do **SWCNT** e **SWCNT-Ox** é apresentado na FIGURA 73. Nas imagens é possível observar as estruturas tubulares dos nanotubos de carbono. Após a oxidação, o **SWCNT-Ox** apresenta as mesmas estruturas tubulares indicando que a oxidação não altera a estrutura tubular do **SWCNT**

FIGURA 73 - IMAGENS DE MEV DOS NANOTUBOS PUROS E OXIDADOS.



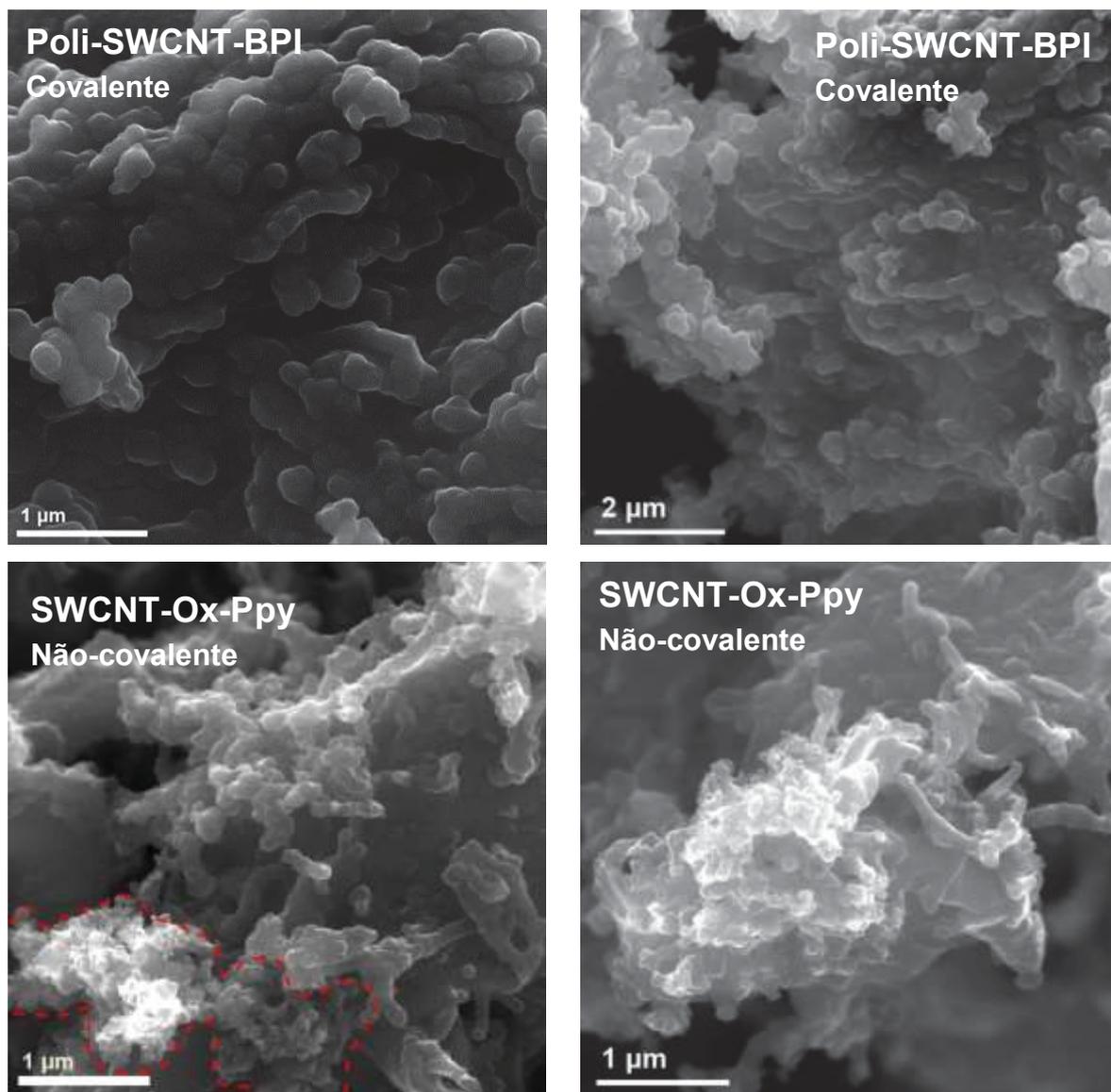
A morfologia dos **NTCs** funcionalizados (**SWCNT-BPI**, **SWCNT-BATI** e **SWCNT-BTI**) são apresentadas na FIGURA 74. Após a funcionalização não é verificado mudanças morfológicas nas estruturas de carbono, indicando que as etapas de funcionalização e polimerização não comprometeram a estrutura do nanotubo.

FIGURA 74 - IMAGENS DE MEV DOS NANOTUBOS FUNCIONALIZADOS.



A morfologia do nanocompósito ligado covalentemente e não-covalentemente é apresentado na FIGURA 75. Para o nanocompósito covalente, **Poli-SWCNT-BPI**, a morfologia é de estruturas agregadas e evidenciam o **Ppy** envolvendo os nanotubos funcionalizados. Quanto ao nanocompósito ligado não covalentemente, **SWCNT-Ox-Ppy**, verifica-se duas regiões principais, uma contendo a estrutura globular do **Ppy** e a outra contendo o **Ppy** envolvendo o **SWCNT-Ox**. As diferenças apresentadas entre os nanocompósitos covalentes e não-covalentes podem ser atribuídas à interação mais forte entre os componentes no compósito covalente em contraste ao não-covalente.<sup>171</sup> O **NTC** ligado covalentemente com o monômero de pirrol diretamente na sua estrutura, direciona o crescimento do polímero na superfície dos **NTCs**. Dessa forma, a morfologia dos nanocompósitos obtidos pelas imagens de MEV complementam a caracterização dos nanocompósitos e evidenciam as diferenças morfológicas entre os nanocompósitos covalentes e não-covalentes que não havia sido possível diferenciar com as análises anteriores.

FIGURA 75 - IMAGENS DE MEV DOS NANOCOMPÓSITOS COVALENTES E NÃO-COVALENTES.

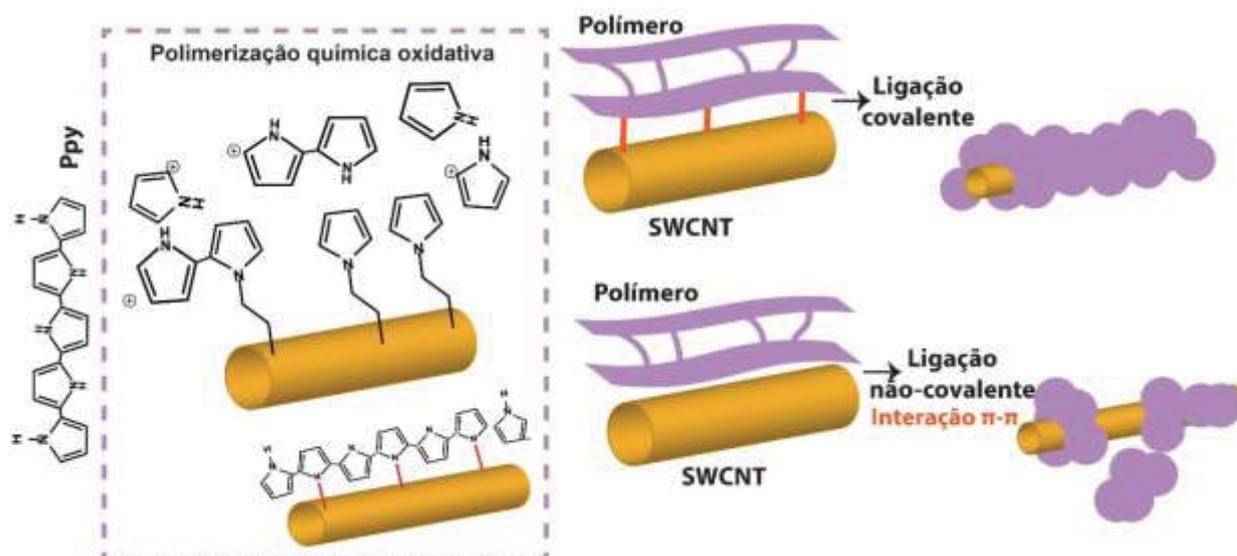


### 5.3.6 Considerações sobre as interações nos nanocompósitos covalentes e não-covalentes de NTC

Foram sintetizados e caracterizados 5 nanocompósitos covalentes e 1 nanocompósito não-covalentes de **NTC**. A funcionalização de **NTCs** se diferenciou da funcionalização de **GO** devido à funcionalização diretamente na estrutura de carbono dos **NTCs**. Esta síntese utilizando os monômeros (BTI, BPI e BATI) contendo uma terminação Br ainda não foi reportada na literatura, e se destaca por ser uma síntese sem muitas etapas de reação e por ser realizada em condições brandas de reação. Apesar da dificuldade de caracterização de **NTCs** de carbono por estarem pouco funcionalizados, nós conseguimos confirmar a funcionalização por espectroscopia no

infravermelho em que algumas bandas de funcionalização ficaram evidentes, espectroscopia Raman pelo aumento de defeitos na estrutura do material. Mas a principal confirmação de funcionalização ocorreu com a técnica de XPS, com a diminuição dos grupos oxigenados no nanocompósito funcionalizado e também pela formação de picos referentes à ligação C-N e C-S. Além disso, os resultados indicam a formação de polímero na superfície do **SWCNT-BPI** e diferenças foram observadas entre os nanocompósitos covalentes e não-covalentes por MEV. Assim, como para os nanocompósitos de **GO**, a polimerização química ocorre pelo método da oxidação levando a uma ligação química entre o **Ppy** e a superfície do **NTC**, com os monômeros ancorados na superfície do **NTC** participando do processo de polimerização, conforme ilustrado na FIGURA 76. Assim, o polímero formado está ao redor dos **NTCS** funcionalizados, e devido a polimerização com os monômeros ancorados na superfície do **NTC** obtém-se uma interação mais forte entre os componentes. Em relação aos nanocompósitos não-covalentes, o polímero é formado interage e está ao redor da superfície do **NTC**, mas o crescimento do polímero não é homogeneamente distribuído e são observadas regiões contendo aglomerados de polímeros. As interações dominantes no nanocompósito ligado não-covalentemente são interações  $\pi$ - $\pi$  e ligações hidrogênio. Devido à baixa quantidade de material obtido, até o momento não foi possível testar as propriedades finais do nanocompósito covalente e não-covalente tal como estabilidade eletroquímica, mas espera-se que as propriedades eletroquímicas sejam similares às obtidas para os nanocompósitos de **GO** e **Ppy**.

FIGURA 76 - ILUSTRAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE NTC LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.



FONTE: O autor (2018).

## 6 CONCLUSÕES

Um dos desafios nos dias atuais é obter nanocompósitos que excelentes propriedades. Deste modo, a funcionalização covalente se torna uma ferramenta estratégica para melhorar as propriedades dos nanocompósitos, tais como aumentar a estabilidade elétrica para então aplicar estes materiais em diversas áreas. Neste trabalho foi realizada a funcionalização covalente do **GO** e de **NTCs** por meio de ligações covalentes. O **GO** foi funcionalizado por uma estável ligação amida e os **NTCs** foram funcionalizados diretamente na estrutura carbônica. Após a funcionalização os materiais foram polimerizados para então obter as propriedades otimizadas do **GO/Ppy** e do **NTC/Ppy**. Em relação ao nanocompósito de **GO**, após a polimerização foi realizada a redução para melhorar as propriedades elétricas do material. Nanocompósitos não-covalentes análogos foram obtidos para comparação. No total foram sintetizadas 15 amostras diferentes derivados de **GO** e **Ppy** para este estudo na forma de pó e filme fino. A funcionalização por meio de uma ligação amida altamente estável do nanocompósito foi confirmada por diversas técnicas, que se manteve após a polimerização e redução. Além disso, a diferença entre as amostras covalentes e não-covalentes foi mostrada por MEV, em que a amostra covalente apresentou-se mais homogênea com o polímero distribuído mais homogeneamente na superfície do **GO**, indicando a forte interação entre os componentes. Nos

nanocompósitos ligados não-covalentemente ocorre a interação via orbitais  $\pi-\pi$  e ligação hidrogênio, e o **Ppy** não interage tão fortemente com o **GO**. O nanocompósito ligado covalentemente apresenta melhores propriedades tais como estabilidade eletroquímica, comprovados pelos estudos eletroquímicos. Também foi observado que a rota de síntese afeta as propriedades dos nanocompósitos obtidos, o nanocompósito reduzido após a polimerização (**Poli-rGOPy2**) apresentou melhores resultados de estabilidade eletroquímica. A fim de melhorar a aplicabilidade dos nanocompósitos para supercapacitores ou sensores a gás, estes foram sintetizados por meio de síntese interfacial para obter filmes finos dos nanocompósitos de **GO** e **Ppy** ligados covalentemente e não-covalentemente. As caracterizações realizadas (FTIR, Raman e MEV) confirmam a funcionalização e a formação do nanocompósito com **Ppy**. Análogo aos nanocompósitos na forma de pó, diferenças entre os nanocompósitos ligados covalentemente e não-covalentemente foram observadas por MEV. Em que para o primeiro, o polímero está distribuído uniformemente entre as folhas de **rGO** e para o segundo temos a separação clara entre folhas de **rGO** e polímero.

Em relação aos **NTCs**, foram sintetizadas 7 amostras diferentes de nanocompósitos entre **NTC** e **Ppy**. Os **SWCNT** foram funcionalizados com três diferentes moléculas derivadas de monômeros de pirrol e tiofeno, com a ligação covalente ocorrendo diretamente na estrutura do **NTC**. A funcionalização foi confirmada por diversas técnicas de caracterização, sendo a principal delas o XPS, que confirmou os grupos ancorados na estrutura do **NTC**. Em relação as outras técnicas de caracterização estas corroboraram a funcionalização, mostrando o baixo grau de funcionalização que é característico da funcionalização de **NTCs**. O **NTC** funcionalizado com um derivado de pirrol foi polimerizado, formando **NTC/Ppy** ligado covalentemente, e um análogo de **NTC/Ppy** não covalente foi sintetizado para fins de comparação. As caracterizações e resultados apresentados mostraram novamente a eficiência da ligação covalente em um nanocompósito. Por MEV, os nanocompósitos ligados covalentemente apresentaram-se mais homogêneos do que os nanocompósitos ligados não-covalentemente, como foi observado para o **GO/Ppy**..

As estratégias adotadas neste trabalho são inéditas e devem melhorar as propriedades dos materiais, dessa forma potencializando muitas aplicações, tais como supercapacitores ou sensores de gás. A viabilização das aplicações dos nanocompósitos, ocorre com a síntese dos filmes finos. Os filmes finos são mais fáceis

de serem processados do que os materiais na forma de pó e tem uma grande área superficial que se torna excelente para aplicações como supercapacitores e sensores de gás. As sínteses apresentadas neste trabalho podem ser estendidas para outros polímeros condutores que tenham sítios (grupos hidroxilas, aminas...) disponíveis para a funcionalização.

## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Para elucidar os mecanismos de formação de polímero sobre a superfície do GO funcionalizado, pode ser proposto um estudo cinético da formação do nanocompósito na forma de filmes finos. Complementando os estudos, imagens de microscopia eletrônica de transmissão podem ser obtidas para complementar os estudos cinéticos de formação de polímero no GO funcionalizado.

Com base no aumento da estabilidade eletroquímica observado para os nanocompósitos, na forma de pó, ligados covalentemente, espera-se ampliar o estudo e obter dispositivos eletrônicos tais como supercapacitores. Além disso, estudos de viabilidade em aplicação em sensores de gás e sensores de movimento também poderão ser realizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v.35, p.1434. 2012.
2. SINGH, V.; JOUNG, D.; ZHAI, L.; DAS, S.; KHONDAKER, S. I.; SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, v.56, n.8, p.1178. 2011.
3. KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v.35, n.11, p.1350. 2010.
4. MITTAL, G.; DHAND, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S.-J.; LEE, W. R. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.21, p.11. 2015.
5. LI, Z.; LIU, Z.; SUN, H.; GAO, C. Superstructured Assembly of Nanocarbons: Fullerenes, Nanotubes, and Graphene. **Chemical Reviews**, v.115, n.15, p.7046. 2015.
6. JIANG, H. Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v.7, p.2413. 2011.
7. DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chem Commun**, v.47, n.9, p.2592. 2011.
8. ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v.110, p.132. 2010.
9. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v.6, p.183. 2007.
10. SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. Band Structure of Graphite. **Physical review**, v.109, p.272. 1958.
11. WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical reviews**, v.21, p.622. 1947.

12. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v.57, p.1061. 2012.
13. WANG, X.-L.; DOU, S. X.; ZHANG, C. Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics. **Npg Asia Materials**, v.2, p.31. 2010.
14. NOVOSELOV, K. S.; FAL'KO, V. I.; COLOMBO, L.; GELLERT, P. R.; SCHWAB, M. G.; KIM, K. A roadmap for graphene. **Nature**, v.490, p.192. 2012.
15. GRAYFER, E. D.; NAZAROV, A. S.; MAKOTCHENKO, V. G.; KIM, S.-J.; FEDOROV, V. E. Chemically modified graphene sheets by functionalization of highly exfoliated graphite. **Journal of Materials Chemistry**, v.21, p.3410. 2011.
16. SALVATIERRA, R. V.; SOUZA, V. H. R.; MATOS, C. F.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces. **Carbon**, v.93, p.924. 2015.
17. NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science (New York, N.Y.)**, v.306, n.5696, p.666. 2004.
18. ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications. **Accounts of Chemical Research**, v.46, n.10, 2013/10/15, p.2329. 2013.
19. YI, M.; SHEN, Z. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v.3, n.22, p.11700. 2015.
20. GAO, W.; ALEMANY, L. B.; CI, L.; AJAYAN, P. M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. **Nature Chemistry**, v.1. 2009.
21. DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v.39, n.1, p.228. 2010.
22. PENG, L.; XU, Z.; LIU, Z.; WEI, Y.; SUN, H.; LI, Z.; ZHAO, X.; GAO, C. An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. **Nature Communications**, v.6, p.5716. 2015.

23. COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v.6, p.711. 2010.
24. WEI, W.; QU, X. Extraordinary physical properties of functionalized graphene. **Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v.8, p.2138. 2012.
25. ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis? **Química Nova**, v.36, p.1533. 2013.
26. BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural Defects in Graphene. **ACS Nano**, v.5, n.1, p.26. 2011.
27. PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir**, v.24, n.19, p.10560. 2008.
28. AYÁN-VARELA, M.; PAREDES, J. I.; VILLAR-RODIL, S.; ROZADA, R.; MARTÍNEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. M. D. A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents. **Carbon**, v.75, p.390. 2014.
29. JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.20, n.5, p.367. 2015.
30. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v.409, n.2, p.47. 2005.
31. DAI, H. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. **Accounts of Chemical Research**, v.35, n.12, p.1035. 2002.
32. ADO JORIO, G. D., MILDREDS. DRESSELHAUS **Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications**. Springer. 2007. p.
33. TESIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v.106, n.3, p.1105. 2006.
34. ZAPOROTSKOVA, I. V.; BOROZNINA, N. P.; PARKHOMENKO, Y. N.; KOZHITOV, L. V. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. **Modern Electronic Materials**, v.2, n.4, p.95. 2016.

35. IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. v.354, p.56. 1991.
36. BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. **Small**, v.1, n.2, p.180. 2005.
37. LINÉ, C.; LARUE, C.; FLAHAUT, E. Carbon nanotubes: Impacts and behaviour in the terrestrial ecosystem - A review. **Carbon**, v.123, p.767. 2017.
38. STAHL, H.; APPENZELLER, J.; MARTEL, R.; AVOURIS, P.; LENGELER, B. Intertube Coupling in Ropes of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Physical Review Letters**, v.85, n.24, p.5186. 2000.
39. ISLAM, M. F.; ROJAS, E.; BERGEY, D. M.; JOHNSON, A. T.; YODH, A. G. High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water. **Nano Letters**, v.3, n.2, p.269. 2003.
40. PÉNICAUD, A.; DRAGIN, F.; PÉCASTAINGS, G.; HE, M.; ANGLARET, E. Concentrated solutions of individualized single walled carbon nanotubes. **Carbon**, v.67, p.360. 2014.
41. PÉNICAUD, A.; POULIN, P.; DERRÉ, A.; ANGLARET, E.; PETIT, P. Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, n.1, p.8. 2005.
42. VOIRY, D.; ROUBEAU, O.; PENICAUD, A. Stoichiometric control of single walled carbon nanotubes functionalization. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, n.21, p.4385. 2010.
43. KAROUSIS, N.; TAGMATARCHIS, N.; TASIS, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v.110, n.9, p.5366. 2010.
44. LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. **Polymer**, v.54, p.5087. 2013.
45. KUILA, T.; BOSE, S.; MISHRA, A. K.; KHANRA, P.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v.57, n.7, 2012/09/01/, p.1061. 2012.
46. IONIȚĂ, M.; VLĂSCEANU, G. M.; WATZLAWEK, A. A.; VOICU, S. I.; BURNS, J. S.; IOVU, H. Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. **Composites Part B: Engineering**, v.121, p.34. 2017.

47. WANG, X.; LIU, X.; YUAN, H.; LIU, H.; LIU, C.; LI, T.; YAN, C.; YAN, X.; SHEN, C.; GUO, Z. Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol). **Materials & Design**, v.139, p.372. 2018.
48. STROM, T. A.; DILLON, E. P.; HAMILTON, C. E.; BARRON, A. R. Nitrene addition to exfoliated graphene: a one-step route to highly functionalized graphene. **Chemical Communications**, v.46, n.23, p.4097. 2010.
49. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; MEHL, H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Targeted thiolation of graphene oxide and its utilization as precursor for graphene/silver nanoparticles composites. **Carbon**, v.61, p.543. 2013.
50. LIU, Y.; ZHOU, J.; ZHANG, X.; LIU, Z.; WAN, X.; TIAN, J.; WANG, T.; CHEN, Y. Synthesis, characterization and optical limiting property of covalently oligothiophene-functionalized graphene material. **Carbon**, v.47, n.13, p.3113. 2009.
51. GEORGAKILAS, V.; TZITZIOS, V.; GOURNIS, D.; PETRIDIS, D. Attachment of Magnetic Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Their Soluble Derivatives. **Chemistry of Materials**, v.17, n.7, p.1613. 2005.
52. GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; ZBORIL, R.; KIM, K. S. Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications. **Chemical Reviews**, v.112, n.11, p.6156. 2012.
53. BAI, H.; XU, Y.; ZHAO, L.; LI, C.; SHI, G. Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline. **Chemical Communications**, n.13, p.1667. 2009.
54. LIU, J.; LI, Y.; LI, Y.; LI, J.; DENG, Z. Noncovalent DNA decorations of graphene oxide and reduced graphene oxide toward water-soluble metal-carbon hybrid nanostructures via self-assembly. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, n.5, p.900. 2010.
55. GEORGAKILAS, V.; BOURLINOS, A. B.; ZBORIL, R.; STEROTIS, T. A.; DALLAS, P.; STUBOS, A. K.; TRAPALIS, C. Organic functionalisation of graphenes. **Chemical Communications**, v.46, n.10, p.1766. 2010.
56. ADAMSKA, M.; NARKIEWICZ, U. Fluorination of Carbon Nanotubes – A Review. **Journal of Fluorine Chemistry**, v.200, p.179. 2017.

57. GRAUPNER, R.; ABRAHAM, J.; WUNDERLICH, D.; VENCELOVÁ, A.; LAUFFER, P.; RÖHRL, J.; HUNDHAUSEN, M.; LEY, L.; HIRSCH, A. Nucleophilic–Alkylation–Reoxidation: A Functionalization Sequence for Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n.20, p.6683. 2006.
58. XU, Y.; WANG, X.; TIAN, R.; LI, S.; WAN, L.; LI, M.; YOU, H.; LI, Q.; WANG, S. Microwave-induced electrophilic addition of single-walled carbon nanotubes with alkylhalides. **Applied Surface Science**, v.254, n.8, p.2431. 2008.
59. SINITSKII, A.; DIMIEV, A.; CORLEY, D. A.; FURSINA, A. A.; KOSYNKIN, D. V.; TOUR, J. M. Kinetics of Diazonium Functionalization of Chemically Converted Graphene Nanoribbons. **ACS Nano**, v.4, n.4, p.1949. 2010.
60. YANG, H.; LI, F.; SHAN, C.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L.; IVASKA, A. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. **Journal of Materials Chemistry**, v.19, n.26, p.4632. 2009.
61. YU, D.; YANG, Y.; DURSTOCK, M.; BAEK, J.-B.; DAI, L. Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer–Heterojunction Photovoltaic Devices. **ACS Nano**, v.4, n.10, p.5633. 2010.
62. YARAGALLA, S.; ANILKUMAR, G.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. Structural and optical properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.41, p.491. 2016.
63. CHUA, C. K.; PUMERA, M. Covalent chemistry on graphene. **Chemical Society Reviews**, v.42, n.8, p.3222. 2013.
64. ECONOMOPOULOS, S. P.; ROTAS, G.; MIYATA, Y.; SHINOHARA, H.; TAGMATARCHIS, N. Exfoliation and Chemical Modification Using Microwave Irradiation Affording Highly Functionalized Graphene. **ACS Nano**, v.4, n.12, p.7499. 2010.
65. BAHR, J. L.; TOUR, J. M. Highly Functionalized Carbon Nanotubes Using in Situ Generated Diazonium Compounds. **Chemistry of Materials**, v.13, n.11, p.3823. 2001.
66. VALEUR, E.; BRADLEY, M. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents. **Chemical Society Reviews**, v.38, n.2, p.606. 2009.
67. LENSTRA, D. C.; NGUYEN, D. T.; MECINOVIĆ, J. Zirconium-catalyzed direct amide bond formation between carboxylic esters and amines. **Tetrahedron**, v.71, n.34, p.5547. 2015.

68. FONSACA, J. E. S.; HOSTERT, L.; ORTH, E. S.; ZARBIN, A. J. G. Tailoring multifunctional graphene-based thin films: from nanocatalysts to SERS substrates. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, n.20, p.9591. 2017.
69. LIU, Z.; ROBINSON, J. T.; SUN, X.; DAI, H. PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. **Journal of the American Chemical Society**, v.130, n.33, p.10876. 2008.
70. RODRIGUES, F. O.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G.; ROCCO, M. L. M. Investigation of carbon nanotube/polyaniline nanocomposite thin films produced by interfacial polymerization through electron desorption. **Journal of Molecular Structure**, v.1037, p.93. 2013.
71. YAO, Z.; BRAIDY, N.; BOTTON, G. A.; ADRONOV, A. Polymerization from the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes – Preparation and Characterization of Nanocomposites. **Journal of the American Chemical Society**, v.125, n.51, p.16015. 2003.
72. OTERO, T. F.; MARTINEZ, J. G.; ARIAS-PARDILLA, J. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. **Electrochim Acta**, v.84, p.112. 2012.
73. SUN, Y.; ZHENG, Y. Y.; RAN, H. T.; ZHOU, Y.; SHEN, H. X.; CHEN, Y.; CHEN, H. R.; KRUPKA, T. M.; LI, A.; LI, P.; WANG, Z. B.; WANG, Z. G. Superparamagnetic PLGA-iron oxide microcapsules for dual-modality US/MR imaging and high intensity focused US breast cancer ablation. **Biomaterials**, v.33, n.24, p.5854. 2012.
74. GARCIA-CRUZ, A.; LEE, M.; ZINE, N.; SIGAUD, M.; BAUSELLS, J.; ERRACHID, A. Poly(pyrrole) microwires fabrication process on flexible thermoplastics polymers: Application as a biosensing material. **Sensor Actuat B-Chem**, v.221, p.940. 2015.
75. JOSEPOVITS, K.; SANAKIS, Y.; PETRIDIS, D.; DE, I. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. p.2740. 2006.
76. KUMAR, D.; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. **European Polymer Journal**, v.34, n.8, p.1053. 1998.
77. BAGHERI, H.; AYAZI, Z.; NADERI, M. Conductive polymer-based microextraction methods: A review. **Analytica Chimica Acta**, v.767, p.1. 2013.

78. GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v.36, n.2, p.139. 1990.
79. ANDRÉ, M.; C, H. R. Review of electronic and optical properties of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymers: applications in optoelectronics. **Polymer International**, v.53, n.10, p.1397. 2004.
80. OMASTOVÁ, M.; TRCHOVÁ, M.; KOVÁŘOVÁ, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, v.138, n.3, p.447. 2003.
81. SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, v.29, n.5, p.283. 2000.
82. VERNITSKAYA, T. Y. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: a conducting polymer: its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v.66, p.443. 1997.
83. LIU, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; BIAN, L.; ZHU, E.; HAI, J.; TANG, J.; TANG, W. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. **Electrochimica Acta**, v.112, p.44. 2013.
84. SHINDE, S. S.; GUND, G. S.; KUMBHAR, V. S.; PATIL, B. H.; LOKHANDE, C. D. Novel chemical synthesis of polypyrrole thin film electrodes for supercapacitor application. **European Polymer Journal**, v.49, n.11, p.3734. 2013.
85. TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic Metals**, v.175, p.183. 2013.
86. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v.18, n.10, p.309. 1985.
87. CHANG, H.-H.; CHANG, C.-K.; TSAI, Y.-C.; LIAO, C.-S. Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. **Carbon**, v.50, n.6, p.2331. 2012.
88. WU, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; WANG, Y.; CHEN, W. Preparation of C@PPy/TiN nanocomposite with excellent cycling stability via a one-step hydrothermal method. **Ceramics International**, v.42, n.13, p.15077. 2016.

89. RAMAPRASAD, A. T.; LATHA, D.; RAO, V. Synthesis and characterization of polypyrrole grafted chitin. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.104, p.169. 2017.
90. CATALANOTTI, G.; KATUNIN, A. Modelling the electro-mechanical properties of PPy/epoxy conductive composites. **Computational Materials Science**, v.113, p.88. 2016.
91. WU, X.; LIAN, M. Highly flexible solid-state supercapacitor based on graphene/polypyrrole hydrogel. **Journal of Power Sources**, v.362, p.184. 2017.
92. SUN, J.; SHU, X.; TIAN, Y.; TONG, Z.; BAI, S.; LUO, R.; LI, D.; LIU, C. C. Facile preparation of polypyrrole-reduced graphene oxide hybrid for enhancing NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.241, p.658. 2017.
93. VALERO, L.; ARIAS-PARDILLA, J.; CAUICH-RODRÍGUEZ, J.; SMIT, M. A.; OTERO, T. F. Characterization of the movement of polypyrrole–dodecylbenzenesulfonate–perchlorate/tape artificial muscles. Faradaic control of reactive artificial molecular motors and muscles. **Electrochimica Acta**, v.56, n.10, p.3721. 2011.
94. KHANICHE, B.; BENAMRANI, H.; ZOUAOU, A.; ZEGADI, A. Preparation and properties of the composite material silicon/polypyrrole–copper for electronic devices applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.27, p.689. 2014.
95. SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Bottom-up synthesis of graphene/polyaniline nanocomposites for flexible and transparent energy storage devices. **Journal of Power Sources**, v.348, p.87. 2017.
96. MARIANO, L. C.; SOUZA, V. H. R.; KOWALSKI, E. L.; ROCCO, M. L. M.; ZARBIN, A. J. G.; KOEHLER, M.; ROMAN, L. S. Electrical and morphological study of carbon nanotubes/polyaniline composite films: A model to explain different tunneling regimes induced by a vertical electric field. **Thin Solid Films**, v.636, p.314. 2017.
97. DE SOUZA, V. H. R.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Thin and flexible all-solid supercapacitor prepared from novel single wall carbon nanotubes/polyaniline thin films obtained in liquid–liquid interfaces. **Journal of Power Sources**, v.260, p.34. 2014.
98. STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; DOMMETT, G. H. B.; KOHLHAAS, K. M.; ZIMNEY, E. J.; STACH, E. A.; PINER, R. D.; NGUYEN, S. T.; RUOFF, R. S. Graphene-based composite materials. **Nature**, v.442, p.282. 2006.

99. P. M. AJAYAN; STEPHAN, O.; COLLIEX, C.; TRAUTH, D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin-Nanotube Composite. **Science (New York, N.Y.)**, v.265, p.1212. 1994.
100. KRUKIEWICZ, K.; HERMAN, A. P.; TURCZYN, R.; SZYMAŃSKA, K.; KOZIOL, K. K. K.; BONCEL, S.; ZAK, J. K. A role of nanotube dangling pyrrole and oxygen functions in the electrochemical synthesis of polypyrrole/MWCNTs hybrid materials. **Applied Surface Science**, v.317, p.794. 2014.
101. LIU, Z.; ZHOU, H.; HUANG, Z.; WANG, W.; ZENG, F.; KUANG, Y. Graphene covalently functionalized with poly(p-phenylenediamine) as high performance electrode material for supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, n.10, p.3454. 2013.
102. YANG, L.; SHI, Z.; YANG, W. Polypyrrole directly bonded to air-plasma activated carbon nanotube as electrode materials for high-performance supercapacitor. **Electrochimica Acta**, v.153, p.76. 2015.
103. LIM, A. C.; KWON, H. J.; JADHAV, H. S.; SEO, J. G. Porphyrin-stabilized CNT in nanofiber via non-covalent interaction for enhanced electrochemical performance. **Electrochimica Acta**, v.274, p.112. 2018.
104. OTERO, T. F.; ANGULO, E.; RODRÍGUEZ, J.; SANTAMARÍA, C. Electrochemomechanical properties from a bilayer: polypyrrole / non-conducting and flexible material — artificial muscle. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.341, p.369. 1992.
105. OTERO, T. F.; MARTINEZ, J. G.; ARIAS-PARDILLA, J. Biomimetic electrochemistry from conducting polymers. A review: Artificial muscles, smart membranes, smart drug delivery and computer/neuron interfaces. **Electrochimica Acta**, v.84, n.Supplement C, 2012/12/01/, p.112. 2012.
106. CHEN, T.; PAN, L.; LIN, M.; WANG, B.; LIU, L.; LI, Y.; QIU, J.; ZHU, K. Dielectric, mechanical and electro-stimulus response properties studies of polyurethane dielectric elastomer modified by carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid fillers. **Polymer Testing**, v.47, p.4. 2015.
107. CHEN, T.; QIU, J.; ZHU, K.; HE, X.; KANG, X.; DONG, E. L. Poly(methyl methacrylate)-functionalized graphene/polyurethane dielectric elastomer composites with superior electric field induced strain. **Materials Letters**, v.128, p.19. 2014.

108. MATTOS, L. L. **Membranas nanoestruturadas de polipirrol para aplicação em baterias**. Pós graduação em Física, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2011. p.
109. JING, Q.; LIU, W.; PAN, Y.; SILBERSCHMIDT, V. V.; LI, L.; DONG, Z. Chemical functionalization of graphene oxide for improving mechanical and thermal properties of polyurethane composites. **Materials & Design**, v.85, p.808. 2015.
110. SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v.22, n.18, p.5222. 2010.
111. EISING, M.; CAVA, C. E.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G.; ROMAN, L. S. Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.245, p.25. 2017.
112. HOSTERT, L.; BLASKIEVICZ, S. F.; FONSACA, J. E. S.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Imidazole-derived graphene nanocatalysts for organophosphate destruction: Powder and thin film heterogeneous reactions. **Journal of Catalysis**, v.356, p.75. 2017.
113. PICKERING, S. U. CXCVI.—Emulsions. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v.91, n.0, p.2001. 1907.
114. LEAL-CASTAÑEDA, E. J.; GARCÍA-TEJEDA, Y.; HERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, H.; ALAMILLA-BELTRÁN, L.; TÉLLEZ-MEDINA, D. I.; CALDERÓN-DOMÍNGUEZ, G.; GARCÍA, H. S.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F. Pickering emulsions stabilized with native and lauroylated amaranth starch. **Food Hydrocolloids**, v.80, p.177. 2018.
115. NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO JR, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, v.6, p.33806. 2016.
116. INAGAKI, C. S.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Direct and one-step synthesis of polythiophene/gold nanoparticles thin films through liquid/liquid interfacial polymerization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.516, p.498. 2018.
117. CUI, J.; WANG, W.; YOU, Y.; LIU, C.; WANG, P. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by reversible addition fragmentation chain-transfer polymerization. **Polymer**, v.45, n.26, p.8717. 2004.

118. ZHANG, L. L.; ZHAO, S.; TIAN, X. N.; ZHAO, X. S. Layered graphene oxide nanostructures with sandwiched conducting polymers as supercapacitor electrodes. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v.26, p.17624. 2010.
119. ZHANG, K.; ZHANG, L. L.; ZHAO, X. S.; WU, J. Graphene/Polyaniline Nanofiber Composites as Supercapacitor Electrodes. **Chemistry of Materials**, v.22, p.1392. 2010.
120. LIU, X.; ZHANG, L.; WEI, S.; CHEN, S.; OU, X.; LU, Q. Overoxidized polyimidazole/ graphene oxide copolymer modified electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid , dopamine , uric acid , guanine and adenine. **Biosensors and Bioelectronics**, v.57, p.232. 2014.
121. ZHANG, F.; XIAO, F.; DONG, Z. H.; SHI, W. Synthesis of polypyrrole wrapped graphene hydrogels composites as supercapacitor electrodes. **Electrochimica Acta**, v.114, p.125. 2013.
122. PE, A.; POULIN, P.; DERRE, A.; ANGLARET, E.; PETIT, P.; SCHWEITZER, A. V. Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt. **Journal of american chemical society**, v.127, p.8. 2005.
123. HUMMERS, W.; OFFEMAN, R. Preparation of Graphitic Oxide. p.1339. 1958.
124. DOMINGUES, S. H.; SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization. **Chemical Communications**, v.47, n.9, p.2592. 2011.
125. VOIRY, D.; ROUBEAU, O.; PÉNICAUD, A. Stoichiometric control of single walled carbon nanotubes functionalization. **Journal of Materials Chemistry**, v.20, p.4385. 2010.
126. NAIANE, N.; G., Z. A. J.; S., O. E. Covalently linked nanocomposites of polypyrrole with graphene: Strategic design toward optimized properties. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.56, n.6, p.579. 2018.
127. ROMERO, A.; LAVIN-LOPEZ, M. P.; SANCHEZ-SILVA, L.; VALVERDE, J. L.; PATON-CARRERO, A. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. **Math Chem Phys**. 2017.
128. DEEMER, E. M.; PAUL, P. K.; MANCIU, F. S.; BOTEZ, C. E.; HODGES, D. R.; LANDIS, Z.; AKTER, T.; CASTRO, E.; CHIANELLI, R. R. Consequence of

oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors. **Mater Sci Eng B-Adv**, v.224, p.150. 2017.

129. LAVIN-LOPEZ, M. P.; PATON-CARRERO, A.; SANCHEZ-SILVA, L.; VALVERDE, J. L.; ROMERO, A. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. **Adv Powder Technol**. 2017.

130. PARK, S.; HE, S.; WANG, J.; STEIN, A.; MACOSKO, C. W. Graphene-polyethylene nanocomposites: Effect of graphene functionalization. **Polymer**, v.104, p.1. 2016.

131. LU, Y.; HAO, J.; XIAO, G.; CHEN, L.; WANG, T.; HU, Z. Preparation and properties of in situ amino-functionalized graphene oxide/polyimide composite films. **Appl Surf Sci**, v.422, p.710. 2017.

132. KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v.2, n.3, p.032183. 2012.

133. FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. **Physical Review Letters**, v.97, n.18, p.187401. 2006.

134. PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANCADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Phys Chem Chem Phys**, v.9, n.11, p.1276. 2007.

135. ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical Reviews**, v.110, n.1, 2010/01/13, p.132. 2010.

136. CROWLEY, K.; CASSIDY, J. In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.547, n.1, p.75. 2003.

137. WANG, J.; XU, Y.; YAN, F.; ZHU, J.; WANG, J. Template-free prepared micro/nanostructured polypyrrole with ultrafast charging/discharging rate and long cycle life. **Journal of Power Sources**, v.196, n.4, p.2373. 2011.

138. ZUO, X.; ZHANG, Y.; SI, L.; ZHOU, B.; ZHAO, B.; ZHU, L.; JIANG, X. One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, v.688, n.Part B, p.140. 2016.

139. ZARBIN, A. J. G.; DE PAOLI, M.-A.; ALVES, O. L. Nanocomposites glass/conductive polymers. **Synthetic Metals**, v.99, n.3, p.227. 1999.
140. KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v.2, p.032183. 2012.
141. KERA, N. H.; BHAUMIK, M.; BALLAV, N.; PILLAY, K.; RAY, S. S.; MAITY, A. Selective removal of Cr(VI) from aqueous solution by polypyrrole/2,5-diaminobenzene sulfonic acid composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.476, p.144. 2016.
142. CAMPOS, R. A. M.; FAEZ, R.; REZENDE, M. C. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas. **Polímeros**, v.24, p.351. 2014.
143. MCALLISTER, M. J.; LI, J.-L.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; ABDALA, A. A.; LIU, J.; HERRERA-ALONSO, O. M.; MILIUS, D. L.; CAR, R.; PRUD, R. K.; AKSAY, I. A. Single Sheet Funcionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chemistry of Materials**, v.19, p.4396. 2007.
144. SHINDE, S. S.; GUND, G. S.; KUMBHAR, V. S.; PATIL, B. H.; LOKHANDE, C. D. Novel chemical synthesis of polypyrrole thin film electrodes for supercapacitor application. **Eur Polym J**, v.49, n.11, 2013/11/01/, p.3734. 2013.
145. KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A.; MAZEIKO, V.; RAMANAVICIENE, A.; RAMANAVICIUS, A. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Colloid Surface A**, v.483, p.224. 2015.
146. SUN, J.; SHU, X.; TIAN, Y.; TONG, Z.; BAI, S.; LUO, R.; LI, D.; LIU, C. C. Facile preparation of polypyrrole-reduced graphene oxide hybrid for enhancing NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.241, n.Supplement C, 2017/03/31/, p.658. 2017.
147. SUN, J.; SHU, X.; TIAN, Y.; TONG, Z.; BAI, S.; LUO, R.; LI, D.; LIU, C. C. Facile preparation of polypyrrole-reduced graphene oxide hybrid for enhancing NH<sub>3</sub> sensing at room temperature. **Sensor Actuat B-Chem**, v.241, 2017/03/31/, p.658. 2017.
148. SUN, W.; MO, Z. PPy/graphene nanosheets/rare earth ions: A new composite electrode material for supercapacitor. **Mat Sci Eng B**, v.178, n.8, p.527. 2013.

149. LIU, Y.; WANG, H.; ZHOU, J.; BIAN, L.; ZHU, E.; HAI, J.; TANG, J.; TANG, W. Graphene/polypyrrole intercalating nanocomposites as supercapacitors electrode. **Electrochim Acta**, v.112, 2013/12/01/, p.44. 2013.
150. GAIKWAD, D. K.; MALI, S. S.; HONG, C. K.; KADAM, A. V. Influence of disordered morphology on electrochromic stability of WO<sub>3</sub>/PPy. **J Alloy Compd**, v.669, p.240. 2016.
151. LIAN, M.; WU, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; WANG, Y. Hydrothermal synthesis of Polypyrrole/MoS<sub>2</sub> intercalation composites for supercapacitor electrodes. **Ceram Int**, v.43, n.13, p.9877. 2017.
152. GAO, F.; DU, X.; HAO, X.; LI, S.; ZHENG, J.; YANG, Y.; HAN, N.; GUAN, G. A potential-controlled ion pump based on a three-dimensional PPy@GO membrane for separating dilute lead ions from wastewater. **Electrochimica Acta**, v.236, p.434. 2017.
153. DEHERYAN, S.; J. COTT, D.; W. MERTENS, P.; HEYNS, M.; M. VEREECKEN, P. Direct correlation between the measured electrochemical capacitance, wettability and surface functional groups of CarbonNanosheets. **Electrochimica Acta**, v.132, p.574. 2014.
154. WU, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; WANG, Y.; CHEN, W. Preparation of C@PPy/TiN nanocomposite with excellent cycling stability via a one-step hydrothermal method. **Ceram Int**, v.42, n.13, 2016/10/01/, p.15077. 2016.
155. WANG, J.-G.; ZHANG, Z.; LIU, X.; WEI, B. Facile synthesis of cobalt hexacyanoferrate/graphene nanocomposites for high-performance supercapacitor. **Electrochim Acta**, v.235, p.114. 2017.
156. SHABANI-NOOSHABADI, M.; ZAHEDI, F. Electrochemical reduced graphene oxide-polyaniline as effective nanocomposite film for high-performance supercapacitor applications. **Electrochim Acta**, v.245, p.575. 2017.
157. SOUZA, V. H. R.; HUSMANN, S.; NEIVA, E. G. C.; LISBOA, F. S.; LOPES, L. C.; SALVATIERRA, R. V.; ZARBIN, A. J. G. Flexible, Transparent and Thin Films of Carbon Nanomaterials as Electrodes for Electrochemical Applications. **Electrochimica Acta**, v.197, p.200. 2016.
158. IDRIS, S.; A. BAKAR, A. A.; THEVY RATNAM, C.; KAMARUDDIN, N. H.; SHAARI, S. Influence of gamma irradiation on polymerization of pyrrole and glucose oxidase immobilization onto poly (pyrrole)/poly (vinyl alcohol) matrix. **Applied Surface Science**, v.400, p.118. 2017.

159. COSTA, M. B. G.; JUÁREZ, J. M.; MARTÍNEZ, M. L.; BELTRAMONE, A. R.; CUSSA, J.; ANUNZIATA, O. A. Synthesis and characterization of conducting polypyrrole/SBA-3 and polypyrrole/Na–AISBA-3 composites. **Materials Research Bulletin**, v.48, n.2, p.661. 2013.
160. DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; HOFMANN, M. The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes. **Vibrational Spectroscopy**, v.45, n.2, p.71. 2007.
161. MORAES, R. A.; MATOS, C. F.; CASTRO, E. G.; SCHREINER, W. H.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. The effect of different chemical treatments on the structure and stability of aqueous dispersion of iron- and iron oxide-filled multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.22, p.2191. 2011.
162. GHOLAMI, M.; NIA, P. M.; ALIAS, Y. Morphology and electrical properties of electrochemically synthesized pyrrole–formyl pyrrole copolymer. **Applied Surface Science**, v.357, p.806. 2015.
163. VARGA, M.; IZAK, T.; VRETENAR, V.; KOZAK, H.; HOLOVSKY, J.; ARTEMENKO, A.; HULMAN, M.; SKAKALOVA, V.; LEE, D. S.; KROMKA, A. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies. **Carbon**, v.111, p.54. 2017.
164. RATSO, S.; KRUSENBERG, I.; SARAPUU, A.; RAUWEL, P.; SAAR, R.; JOOST, U.; ARUVÄLI, J.; KANNINEN, P.; KALLIO, T.; TAMMEVESKI, K. Enhanced oxygen reduction reaction activity of iron-containing nitrogen-doped carbon nanotubes for alkaline direct methanol fuel cell application. **Journal of Power Sources**, v.332, p.129. 2016.
165. JI, T.; CHEN, L.; MU, L.; YUAN, R.; KNOBLAUCH, M.; BAO, F. S.; ZHU, J. In-situ reduction of Ag nanoparticles on oxygenated mesoporous carbon fabric: Exceptional catalyst for nitroaromatics reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.182, p.306. 2016.
166. TAO, Y.-J.; ZHOU, Y.-J.; XU, X.-Q.; ZHANG, Z.-Y.; CHENG, H.-F.; ZHENG, W.-W. A multielectrochromic copolymer based on anthracene and thiophene via electrochemical copolymerization in boron trifluoride diethyl etherate. **Electrochimica Acta**, v.78, p.353. 2012.
167. KETTLE, J.; DING, Z.; HORIE, M.; SMITH, G. C. XPS analysis of the chemical degradation of PTB7 polymers for organic photovoltaics. **Organic Electronics**, v.39, p.222. 2016.

168. RUANGCHUAY, L.; SCHWANK, J.; SIRIVAT, A. Surface degradation of  $\alpha$ -naphthalene sulfonate-doped polypyrrole during XPS characterization. **Applied Surface Science**, v.199, n.1, p.128. 2002.
169. TABAČIAROVÁ, J.; MIČUŠÍK, M.; FEDORKO, P.; OMASTOVÁ, M. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v.120, p.392. 2015.
170. LIM, V. W. L.; LI, S.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. In situ XPS study of thermally deposited aluminium on chemically synthesized polypyrrole films. **Synthetic Metals**, v.106, n.1, p.1. 1999.
171. SONG, H.; CAI, K.; WANG, J.; SHEN, S. Influence of polymerization method on the thermoelectric properties of multi-walled carbon nanotubes/polypyrrole composites. **Synthetic Metals**, v.211, p.58. 2016.

## APÊNDICE - I

FIGURA A 1 - ANÁLISE DA AMOSTRA GO NA FORMA DE PÓ A) DRX, B) UV-VIS, C) TGA E D) FTIR. AS SIGLAS CORRESPONDEM A ÓXIDO GRAFITE (GR) E GRAFITE (GR).

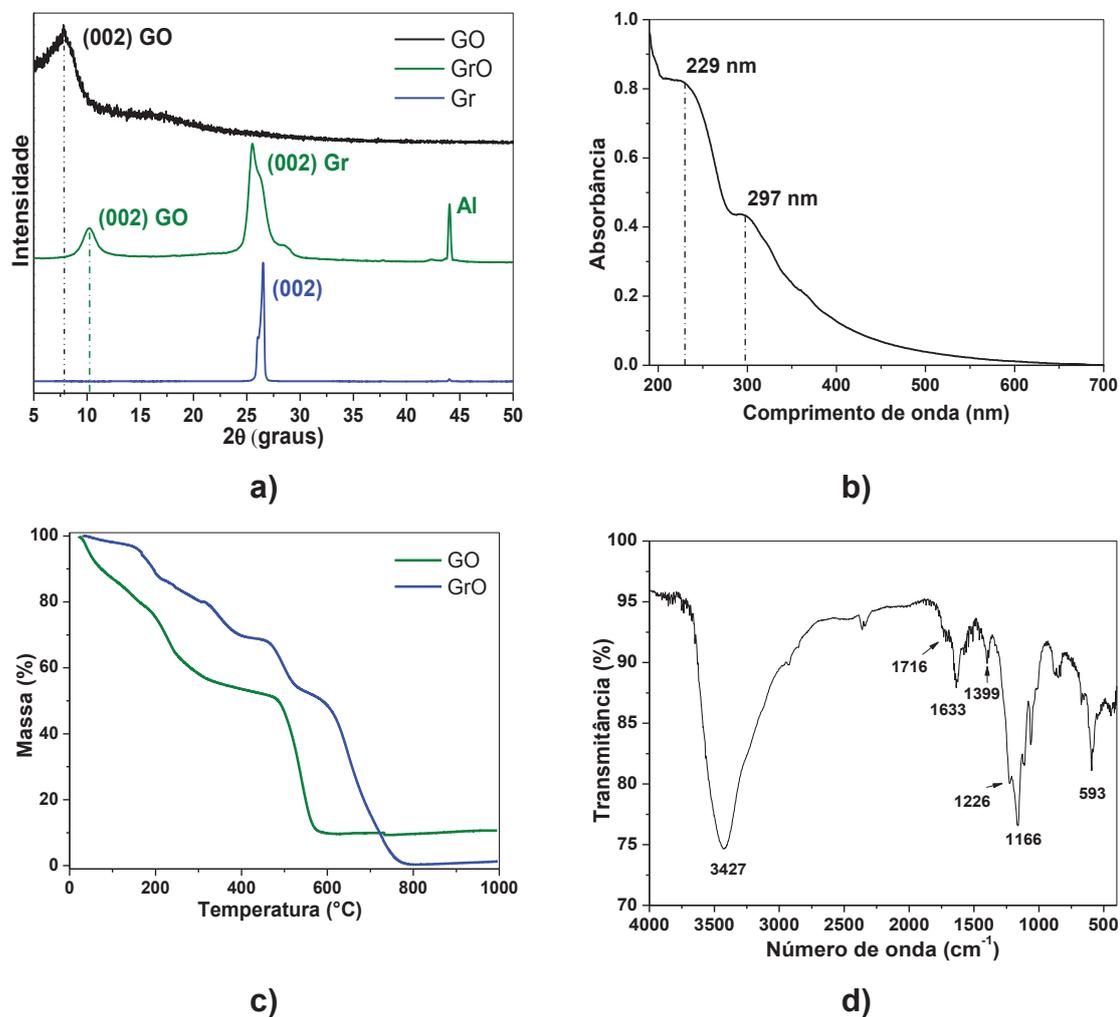


Figura A 2 – ESPECTRO UV-VIS DA AMOSTRA PPy.

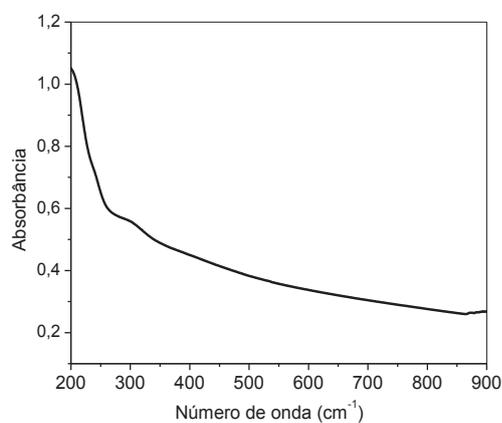
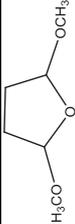
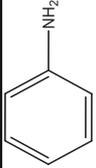


TABELA A6. TESTES REALIZADOS PARA A OBTENÇÃO DO 2-(1H-PIRROL-1-IL) ETANOL.

156

Teste	Precursor 1	Precursor 2	Catalisador	Ácido	Sonicação	Repouso	Coloração do produto obtido
1			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Incolor
2			Sem catalisador	Sem ácido	10 min	+ de 8 dias	Incolor
3c			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	HCl	10 min	Sem repouso	Incolor
4			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	HAc	10 min	Sem repouso	Incolor
5			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	4 horas	8 dias	Incolor
6			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0,5%	Sem ácido	4 horas	8 dias	Incolor
7			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Incolor
8			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Amarelo

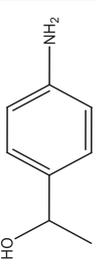
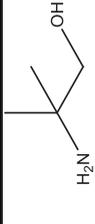
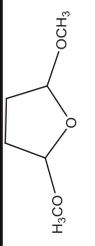
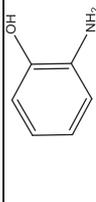
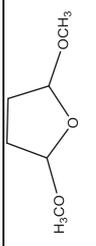
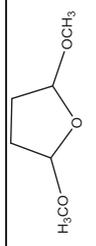
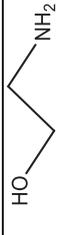
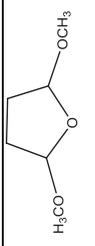
<b>9</b>			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Amarelo
<b>10</b>			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Incolor
<b>11</b>			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min	Sem repouso	Sólido vermelho/marrom
<b>12</b>			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	10 min (probe)	Sem repouso	Incolor
<b>13</b>			Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 5%	Sem ácido	20 min (probe)	Sem repouso	Incolor

FIGURA A 3 - VOLTAMOGRAMA DO A) NAFION 5%, B) PPY, C) GOPY, D) GO-PPY E E) POLI-GOPY CICLADO EM KCL 0,1 MOL.L-1, 25 MV.S-1

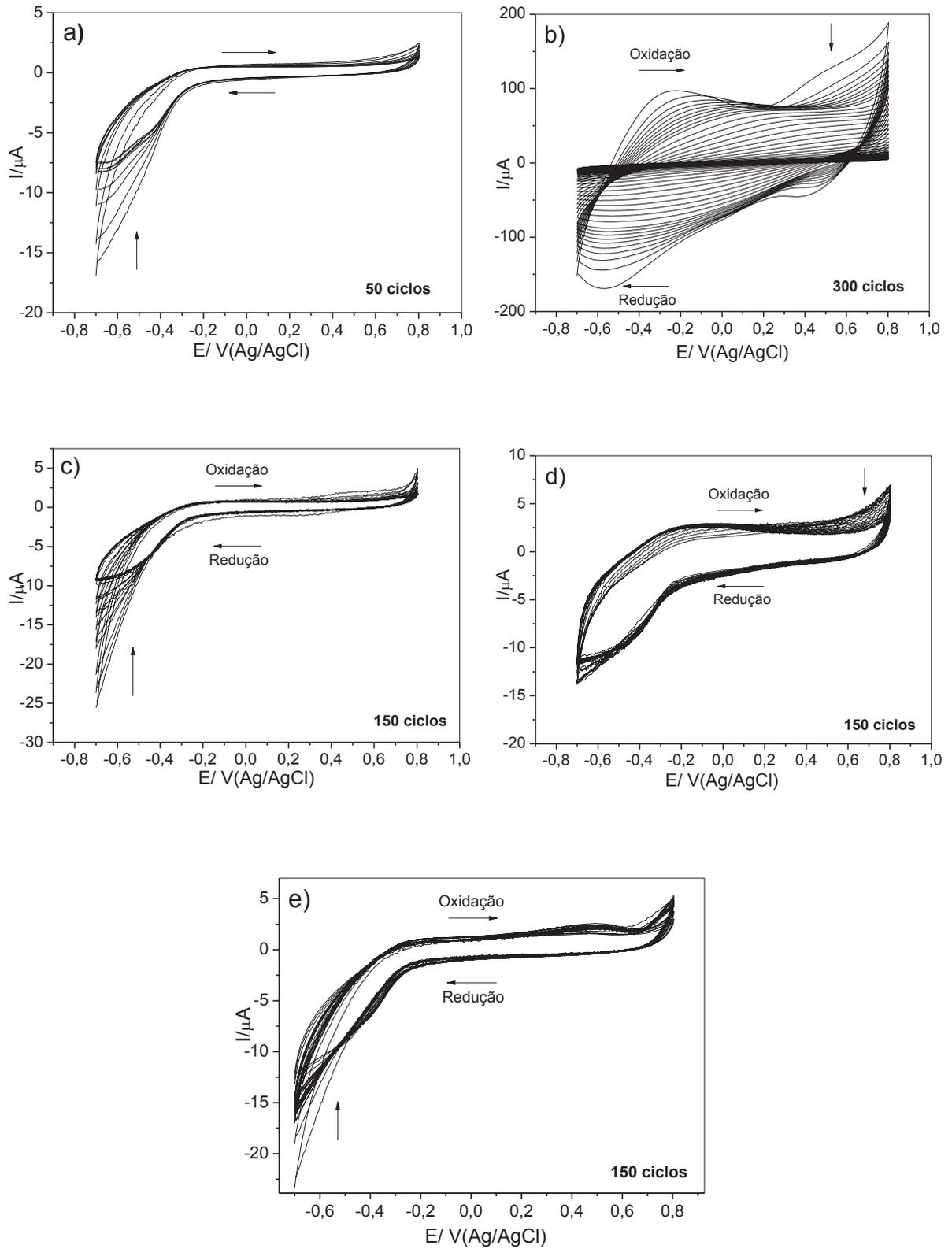


FIGURA A 4 - ESPECTRO RAMAN REPRESENTATIVO DAS AMOSTRAS DO PPY E DO PPY REDUZIDO COM  $\text{NaBH}_4$ . OBTIDO COM O LASER VERDE (514,5 NM)

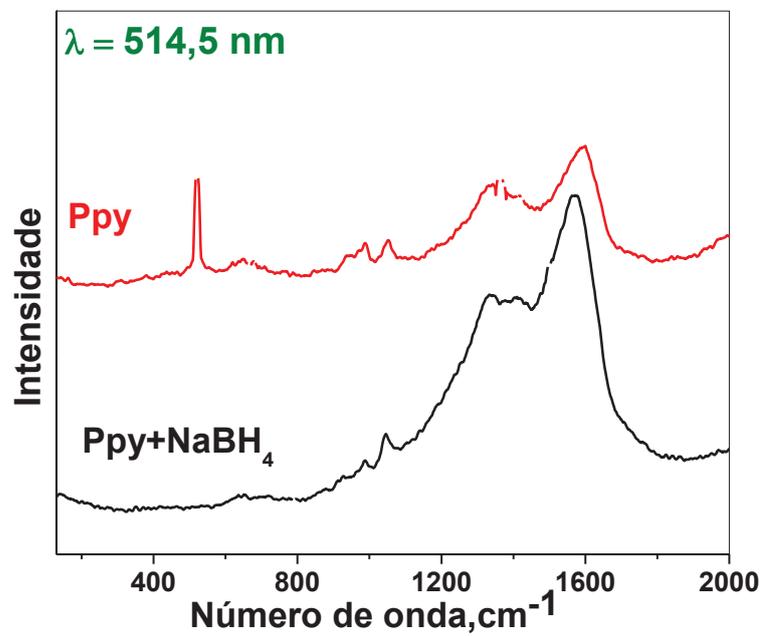


FIGURA A 5 - ANALISES DE TGA E DTA PARA OS NANOCOMPÓSITOS DE GO/PPY LIGADOS COVALENTEMENTE E NÃO-COVALENTEMENTE.

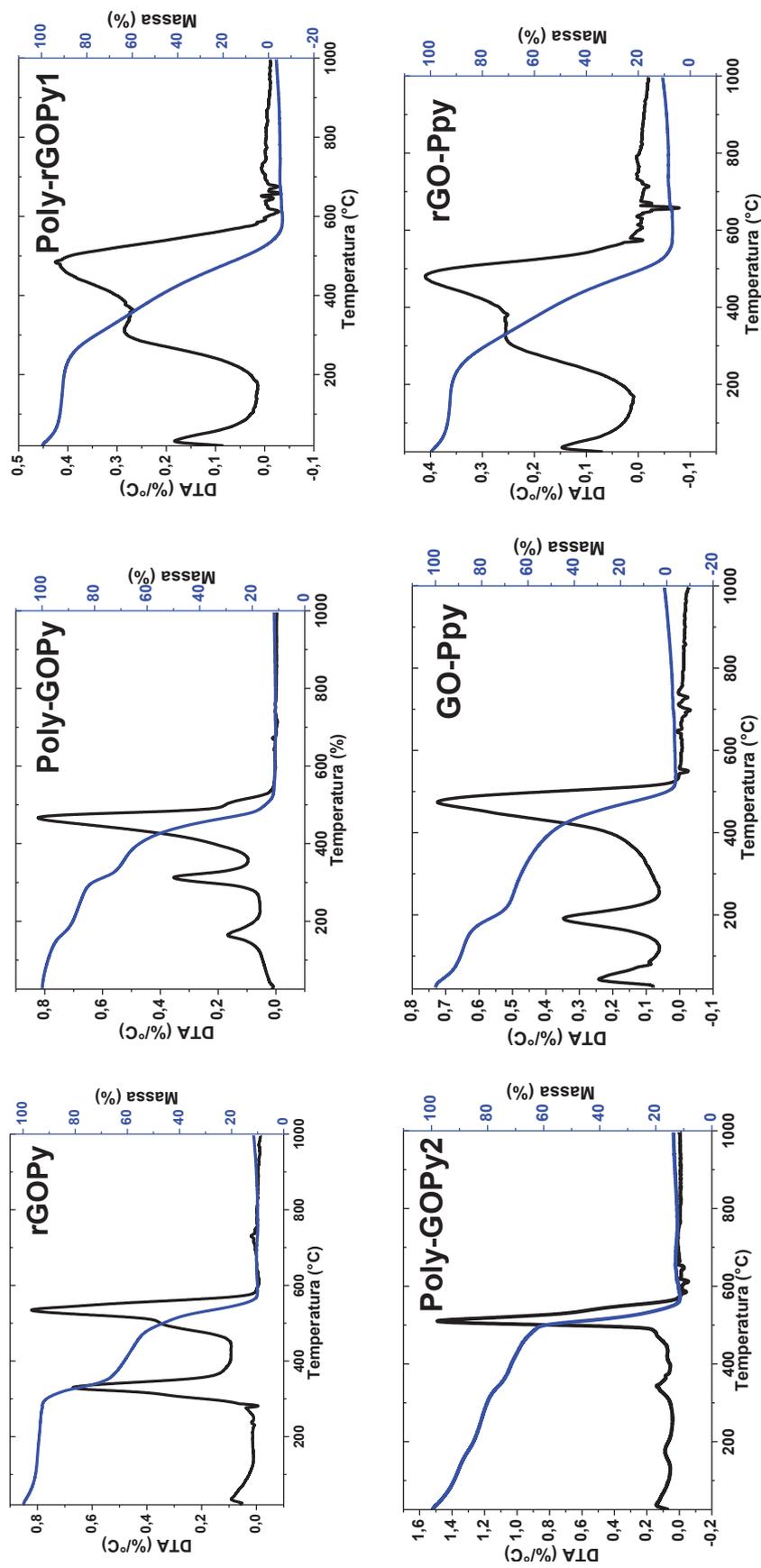


FIGURA A 6- ANALISES DE TGA E DTA PARA OS PRECURSORES E NANOCOMPÓSITOS DE NTC/PPY LIGADOS COVALENTEMENTE.

