

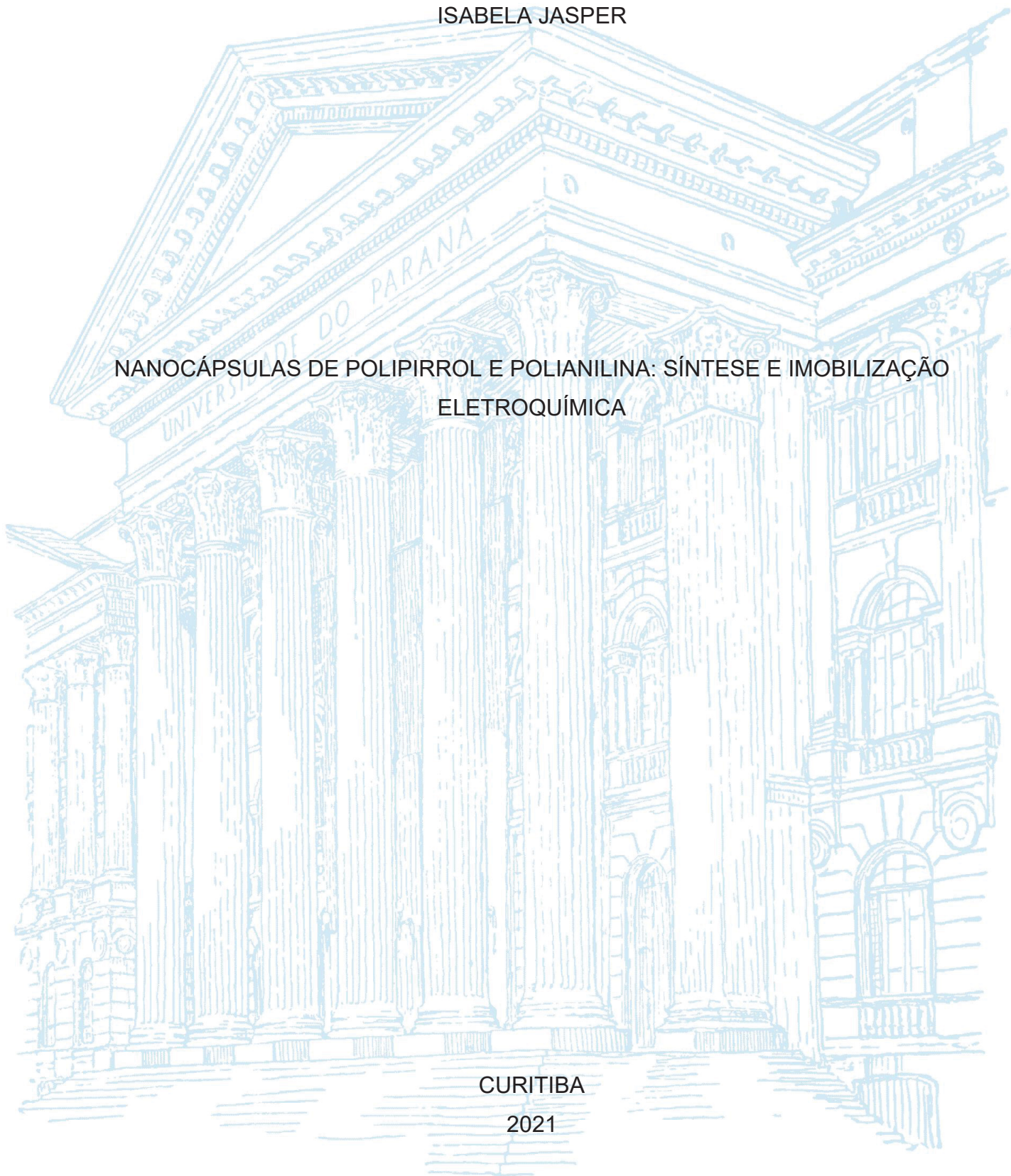
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ISABELA JASPER

NANOCÁPSULAS DE POLIPIRROL E POLIANILINA: SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA

CURITIBA

2021



ISABELA JASPER

NANOCÁPSULAS DE POLIPIRROL E POLIANILINA: SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO
ELETROQUÍMICA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientadora: Prof(a). Dr(a) Izabel Riegel Vidotti

CURITIBA

2021

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

J39n

Jasper, Isabela

Nanocápsulas de polipirrol e polianilina: síntese e imobilização eletroquímica [recurso eletrônico] / Isabela Jasper. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.

Orientador: Marcio Vidotti – Coorientador: Izabel Riegel Vidotti

1. Polimerização. 2. Eletroquímica. 3. Cronoamperometria. 4. Polipirrol. 5. Polianilina. 6. Linhaça. I. Universidade Federal do Paraná. II. Vidotti, Marcio. III. Vidotti, Izabel Riegel. IV. Título.

CDD: 547.84

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ISABELA JASPER** intitulada: **Nanocápsulas de polipirrol e polianilina: síntese e imobilização eletroquímica**, sob orientação do Prof. Dr. MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 30 de Julho de 2021.

MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA
Presidente da Banca Examinadora

LUIZ HENRIQUE DALL' ANTONIA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

FREDERICO LUIS FELIPE SOARES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Dedico este trabalho aos meus pais. Os dois maiores incentivadores das realizações dos meus sonhos. Com muita gratidão.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, que permitiu que meus objetivos fossem alcançados, permitiu que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar e me ajudou a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização desde trabalho.

Agradeço ao Prof. Marcio Vidotti que aceitou me orientar sem nunca ter me conhecido anteriormente, que em todo esse tempo contribuiu grandemente para minha formação acadêmica e despertou em mim a paixão por eletroquímica. Sou grata por acreditar no meu potencial acadêmico, por ter sido compreensivo em diversos momentos e sempre orientar sua jovem aluna.

A Prof.^a Izabel C. Riegel Vidotti por todos os ensinamentos e contribuições no desenvolvimento do projeto, por ter se mostrado sempre disponível para discutir os problemas enfrentados e demonstrado ser uma pessoa de grande conhecimento teórico e experimental na área de Química.

A Gabriela de Alvarenga, por todos os conselhos, ajuda e paciência, os quais guiaram o meu aprendizado. Você é um grande exemplo para mim e é a melhor irmã científica que eu poderia ter encontrado. Ao Vicente, que auxiliou nos experimentos finais e aceitou fazer parte do Time Cápsulas.

Aos colegas de laboratório dos grupos de pesquisa GPMin e GCC que compartilharam as alegrias e tristezas acontecidas durante essa etapa da pós-graduação, agradeço pelo companheirismo e pela troca de experiências que me permitiram crescer não só como profissional, mas também como pessoa. Em especial a Ana Carol, Andrei, Alex, Bruna, José, Maira, Mayara, Morgana e Tatiana, vou levar vocês para sempre em meu coração.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Química por poder utilizar suas estruturas e habitar em grande parte dos meus dias. Ao Centro de Microscopia Eletrônica e ao Grupo de Pesquisa em Biopolímeros e Coloides, pelas análises realizadas. Agradeço aos professores, técnicos e demais trabalhadores que mantêm essa universidade funcionando e são fundamentais para a sociedade. Agradeço também à CAPES pela bolsa de estudos e fomento financeiro, a Fundação Araucária, a CNPq e aos demais órgãos.

Agradeço ao Prof. Dênio Souto pelas correções do projeto de mestrado e do relatório anual. Ao Prof. Ismael Bellettini e ao Prof. Frederico Soares pela participação

no exame de qualificação. Agradeço ao Prof. Luiz Henrique Dall'Antonia e ao Prof. Frederico Soares pelo aceite em avaliar esse trabalho, suas contribuições são de grande importância para a lapidação deste projeto.

Ao meu namorado, Paulo Caporali Neto, que entrou em minha vida durante este percurso, muito obrigada por todo amor, por sempre me incentivar e por deixar a vida mais leve e doce.

Por fim, o meu agradecimento mais sincero aos que sempre estiveram presentes na minha vida. Agradeço a minha família, em especial aos meus pais Luiz e Marcia e ao meu irmão Matheus por todo apoio durante toda minha trajetória, por terem me ajudado a construir este caminho e por serem minha maior fonte de inspiração.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

JOSÉ DE ALENCAR

RESUMO

As cápsulas utilizadas para liberação controlada podem ser empregadas na distribuição de fármacos, controle de substâncias, preservação de alimentos e materiais de autocura. Estas estruturas podem combinar as características do material de núcleo com o material de parede. Neste trabalho, o óleo de linhaça, um óleo secante com propriedade de formar um filme em contato com o oxigênio foi encapsulado por polímeros condutores, que apresentam comportamento estímulo responsivo. Para a confecção das cápsulas, foi utilizada a metodologia *soft-template* juntamente com a polimerização interfacial. Primeiramente uma emulsão foi formada contendo o óleo, água, surfactantes e o monômero dos polímeros. Estes monômeros foram oxidados com a adição de um agente oxidante, formando a parede da cápsula. Para melhor entender as propriedades eletroquímicas, eletrodos modificados foram confeccionados através da eletrodeposição cronoamperométrica de um filme de polímero condutor com a imobilização das cápsulas. Para o polímero condutor polipirrol, foi estudada a otimização dos parâmetros de síntese e imobilização, os quais mostraram que a melhor temperatura de síntese das cápsulas é de 25°C, a melhor diluição para posterior imobilização é na proporção 1:5 volume/volume e a melhor carga utilizada na cronoamperometria é de 500 mC. Por sua vez, a síntese de cápsulas de polianilina foi estudada variando os tipos de surfactantes utilizados e a acidez, mostrando que o Tween 80 e o pH 2 são as melhores condições de síntese. Estas cápsulas, então, foram depositadas em eletrodos, também por método cronoamperométrico, passaram por caracterizações por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e foram submetidos a experimentos de liberação controlada do material do núcleo. As cápsulas apresentaram liberação em meio básico (pH 9) e perante aplicação de um potencial negativo (-0,2 V) esta liberação foi intensificada. Desta forma, por apresentar uma alteração frente à aplicação de potencial e à variação de acidez do meio, este nanomaterial foi considerado estímulo responsivo.

Palavras-chave: Polipirrol, polianilina, óleo de linhaça, *soft-template*, polimerização interfacial, imobilização eletroquímica, liberação controlada, cronoamperometria.

ABSTRACT

Capsules used for controlled release can be applied in drug delivery, substance control, food preservation and self-healing materials. These structures can combine the characteristics of the core material with the shell material. In this work, linseed oil, a drying oil with the property of forming a film in contact with oxygen, was encapsulated by conductive polymers, which presents a stimulus-responsive behavior. For making the capsules, the soft-template methodology was used together with the interfacial polymerization. First, an emulsion was formed containing oil, water, surfactants and the monomer. These monomers were oxidized with the addition of an oxidizing agent, forming the capsule shell. To better understand the electrochemical properties, modified electrodes were made through the chronoamperometric electrodeposition of a conductive polymer film with immobilization of the capsules. For the polypyrrole conducting polymer, the optimization of the synthesis and immobilization parameters were studied, which showed that the best synthesis temperature of the capsules is 25°C, the best dilution for subsequent immobilization is in the proportion 1:5 volume/volume and the best charge used in chronoamperometry is 500 mC. On the other hand, the synthesis of polyaniline capsules was studied varying the types of surfactants and the acidity, showing that Tween 80 and pH 2 are the best conditions for synthesis. These capsules, then, were deposited on electrodes, also by chronoamperometric method, were characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and were also submitted in controlled release experiments of the core material. The capsules showed release at a basic medium (pH 9) and with the application of a negative potential (-0,2 V), the release was intensified. So, this nanomaterial was considered a stimulus responsive, as it presents a change in face of a potential application and the acidity variation of the medium.

Keywords: Polypyrrole, polyaniline, linseed oil, soft template, interfacial polymerization, electrochemical immobilization, controlled release, chronoamperometry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MONÔMERO PIRROL.....	25
FIGURA 2 - MECANISMO DE SÍNTESE QUÍMICA DO POLIPIRROL: A) OXIDAÇÃO DO MONÔMERO PIRROL E B) ACOPLAMENTO ENTRE RADICAIS DE CÁTIOS.	25
FIGURA 3 - MONÔMERO ANILINA.	26
FIGURA 4 - DOPAGEM POR PROTONAÇÃO DA POLIANILINA.....	27
FIGURA 5 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA.....	28
FIGURA 6 - ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÁPSULA, COMPOSTA POR PAREDE E NÚCLEO.	31
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO ÓLEO DE LINHAÇA.....	31
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO	32
FIGURA 9 - TIPOS DE EMULSÃO FORMADOS POR ÁGUA (W) E ÓLEO (O): A) ÓLEO/ÁGUA B) ÁGUA/ÓLEO.	35
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES.	36
FIGURA 11 - CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES DE ACORDO COM A CARGA DA PARTE HIDROFÍLICA.....	37
FIGURA 12 - PREPARAÇÃO DE NANOCÁPSULAS A PARTIR DE NANOEMULSÃO DE ÁGUA EM ÓLEO (A/O).	39
FIGURA 13 - COMPARAÇÃO DAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE FÁRMACOS ADMINISTRADOS PELOS MÉTODOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (VERMELHO) E TERAPIA CONVENCIONAL (AZUL).	40
FIGURA 14 - ALTERAÇÕES DE VOLUME EM POLÍMEROS CONDUTORES DESENCADEADAS PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS EM REAÇÕES REDOX. UM POLÍMERO NEUTRO (A) INCORPORA ÂNIOS APÓS A OXIDAÇÃO (B) E PODE EXPELI-LOS APÓS A REDUÇÃO. NO ENTANTO, QUANDO ÂNIOS VOLUMOSOS SÃO INCORPORADOS À MATRIZ POLIMÉRICA (D), ESSES ÂNIOS NÃO PODEM SER EXPULSOS DA MATRIZ E, NESTE CASO, OS CÁTIOS SÃO INCORPORADOS NA REDUÇÃO (C).....	41

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE LIBERAÇÃO DE MBT RESPONSIVO AO PH DAS CÁPSULAS PANI.	42
FIGURA 16 - SISTEMA DE DUAS FASES (UMA AQUOSA E OUTRA OLEOSA) CONTENDO O SURFACTANTE E O MONÔMERO PIRROL PARA FORMAÇÃO DA EMULSÃO.....	44
FIGURA 17 - FENÔMENO DE CAVITAÇÃO ACÚSTICA MOSTRANDO A FORMAÇÃO, CRESCIMENTO E EXPLOSÃO DE UMA BOLHA: C COMPRESSÃO; R: RAREFAÇÃO.....	45
FIGURA 18 - VIDRARIA COM ALÇAS UTILIZADA PARA O PREPARO DA EMULSÃO.....	45
FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL, TRANSFORMANDO A EMULSÃO EM CÁPSULA.....	46
FIGURA 20 - ESQUEMA UTILIZADO NA FILTRAÇÃO DAS CÁPSULAS: HOLDER COM FILTRO (A); MEV DA MALHA DE AÇO QUE É O MEIO FILTRANTE UTILIZADO (B) E SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO (C).....	47
FIGURA 21 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO ANTES E DEPOIS DA IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS NO FILME DE POLIPIRROL.....	48
FIGURA 22 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SURFACTANTES DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO, BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO E POLISORBATO 80.....	51
FIGURA 23 - MUDANÇA DE COR DO MEIO REACIONAL, DE BRANCO LEITOSO A PRETO: A) ANTES DA ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE E B) APÓS O FINAL DA REAÇÃO, INDICANDO A FORMAÇÃO DO POLIPIRROL.....	56
FIGURA 24 - IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL.....	56
FIGURA 25 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DO ELETRODO IMOBILIZADO COM O FILME DE POLIPIRROL E AS CÁPSULAS..	58

FIGURA 26 - CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIPIRROL (VERMELHO) E SOMENTE DO FILME DE POLIPIRROL (PRETO), CARGA DEPOSITADA: 500MC.....	58
FIGURA 27 - AJUSTE DA CRONOAMPEROMETRIA DE DEPOSIÇÃO DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIPIRROL DEMONSTRANDO A DECONVOLUÇÃO DE J_{TOTAL} (GRÁFICO EM VERMELHO) E AS CONTRIBUIÇÕES INDIVIDUAIS DE J_{3D} (GRÁFICO EM AZUL) E J_{OP} (GRÁFICO EM ROSA).....	60
FIGURA 28 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM FILME DE POLIPIRROL (A) E (C); E COM AS CÁPSULAS JUNTAMENTE COM O FILME DE POLIPIRROL (B) E (D).	61
FIGURA 29 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ PARA O ELETRODO COM O FILME DE POLIPIRROL (GRÁFICO EM PRETO) E PARA O FILME DE POLIPIRROL ACOPLADO COM AS CÁPSULAS (GRÁFICO EM VERMELHO).....	62
FIGURA 30 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM ELETRODOS UTILIZANDO CARGA DE 100 MC (PRETO), 250 MC (VERMELHO) E 500 MC (AZUL). B) VOLTAMETRIAS CÍCLICAS NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ DE TRÊS DIFERENTES ELETRODOS PARA AS CARGAS DE DEPOSIÇÃO 100 MC, 250 MC E 500 MC.	64
FIGURA 31 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS NAS CONCENTRAÇÕES 1:2 (CURVA EM PRETO), 1:5 (VERDE), 1:10 (VERMELHO) E 1:25 (AZUL), CARGA DEPOSITADA: 500MC. B) VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ DOS DIFERENTES ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS DILUIÇÕES 1:2, 1:5, 1:10 E 1:25.....	65
FIGURA 32 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MALHAS IMOBILIZADAS COM DILUIÇÃO 1:2, 1:5 E 1:10 E PARA MALHA DE AÇO COM FILME DE POLIPIRROL SEM CÁPSULAS, COM APROXIMAÇÃO DE 5KX.	67

FIGURA 33 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA AS CÁPSULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS NA TEMPERATURA 10°C (A), 25°C (B) E 50°C (C) E (D).	69
FIGURA 34 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS NAS TEMPERATURAS DE 10°C, 25°C E 50°C, CARGA DEPOSITADA: 500 MC. B) VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE 0,02 V S ⁻¹ DE TRÊS DIFERENTES ELETRODOS PARA AS TEMPERATURAS DE SÍNTESE 10°C, 25°C E 50°C.....	70
FIGURA 35 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MALHAS DE AÇO IMOBILIZADAS A PARTIR DA SÍNTESE DAS CÁPSULAS A 10°C, 25°C E 50°C E MALHA DE AÇO SEM CÁPSULAS SOMENTE COM FILME DE POLIPIRROL.....	71
FIGURA 36 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA A SOLUÇÃO DE SÍNTESE DE CÁPSULAS DE PANI UTILIZANDO SDBS PARA O pH 2 (A), pH 4 (B) E pH 7 (C) E IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓTICA PARA O pH 2 (D), pH 4 (E) E pH 7 (F). .	75
FIGURA 37 - IMAGENS DO 1º, 5º E 10º CICLO DE AGITAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO CTAB E EVOLUÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS GLÓBULOS.	77
FIGURA 38 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA UTILIZANDO CTAB EM pH 7, 4 E 2.....	78
FIGURA 39 - IMAGENS DO 1º, 5º E 10º CICLO DE AGITAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO TWEEN 80 E EVOLUÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS GLÓBULOS.	80
FIGURA 40 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA UTILIZANDO TWEEN EM pH 7, 2 E 4.....	81
FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR INTENSIDADE DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO.	82

FIGURA 42 - CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIANILINA (PRETO) E SOMENTE DO FILME DE POLIANILINA (VERMELHO), CARGA DEPOSITADA: 500 MC.	84
FIGURA 43 - VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE 0,005; 0,01; 0,02 E 0,05 V S ⁻¹ PARA OS ELETRODOS IMOBILIZADOS COM AS CÁPSULAS E FILME DE POLIANILINA (CP + FILME PANI) E PARA OS ELETRODOS SOMENTE COM FILME DE POLIANILINA (FILME PANI).	85
FIGURA 44 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM O FILME DE PANI (VERMELHO) E O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI (PRETO). CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.	86
FIGURA 45 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS PARA O ELETRODO MODIFICADO COM O FILME DE PANI E AS CÁPSULAS NOS TAMPÕES DE pH 1, 7 E 9.....	89
FIGURA 46 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÕES: pH 1 (PRETO), pH7 (VERMELHO) E pH 9 (AZUL). CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.....	90
FIGURA 47 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS COM NÚCLEO DE ÓLEO DE LINHAÇA E VERMELHO DE NILO, CARGA DEPOSITADA: 500 MC; B) VOLTAMETRIA CÍCLICA DOS ELETRODOS COM AS CÁPSULAS DEPOSITADAS EM FILME DE POLIANILINA UTILIZANDO COMO ELETROLITO SUPORTE OS TAMPÕES EM pH 1, 7 E 9; C) DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO: pH 1 (PRETO), pH7 (VERMELHO) E pH 9 (AZUL). CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.	93
FIGURA 48 - MECANISMOS DE OXIRREDUÇÃO DO VERMELHO DE NILO	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA E SUAS CARACTERÍSTICAS.	26
TABELA 2 - MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ELETRODOS.	29
TABELA 3 - PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS DE ENCAPSULAÇÃO.....	34
TABELA 4 - QUANTIDADE EM MASSA E CARACTERÍSTICA DOS SURFACTANTES UTILIZADOS PARA PREPARO DA EMULSÃO...51	
TABELA 5 - IMAGENS DAS SOLUÇÕES OBTIDAS PARA AS SÍNTESES DE CÁPSULAS DE POLIANILINA EM DIFERENTES pH E SURFACTANTES.	73
TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO POR INTENSIDADE DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA.	82
TABELA 7 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM O FILME DE POLIANILINA E COM AS CÁPSULAS ACOPLADAS NO FILME DE POLIANILINA. ..	87
TABELA 8 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS CÁPSULAS ACOPLADAS NO FILME DE POLIANILINA EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO.....	90
TABELA 9 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS CÁPSULAS COM NÚCLEO DE ÓLEO DE LINHAÇA E VERMELHO DE NILO EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO.	93
TABELA 10 - COMPARAÇÃO DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL E POLIANILINA ATRAVÉS DE IMAGENS DE MET, CRONOAMPEROMETRIA DE IMOBILIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA.	98

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

A/O	- Emulsão água em óleo
CMC	- Concentração micelar crítica
CME	- Centro de Microscopia Eletrônica
CP	- Cápsulas
CTAB	- Brometo de cetiltrimetilamônio
DLS	- Espalhamento de luz dinâmico (<i>Dynamic Light Scattering</i>)
EIE	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
HLB	- Balanço hidrofílico lipofílico (<i>hydrophilic lipophilic balance</i>)
ITO	- Eletrodo de óxido de índio-estanho (<i>indium tin oxide</i>)
MBT	- Mercaptobenzotriazol
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
m/v	- Massa/Volume
O/A	- Emulsão óleo em água
PANI	- Polianilina
pH	- Potencial hidrogeniônico
PPy	- Polipirrol
Qdl	- Capacitância de dupla camada elétrica
Qlf	- Capacitância de baixa frequência
Rct	- Resistência de transferência de carga
Rs	- Resistência em série
SDBS	- Dodecilbenzenosulfonato de sódio (<i>sodium dodecilbenzene sulfonate</i>)
v/v	- Volume/volume

LISTA DE SÍMBOLOS

® - Marca registrada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo geral	23
1.1.2	Objetivos específicos	23
2	REVISÃO DE LITERATURA	24
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	24
2.1.1	Polipirrol	24
2.1.2	Polianilina	26
2.1.3	Eletrodos modificados com polímeros condutores	29
2.2	CÁPSULAS	30
2.2.1	Síntese das cápsulas	33
2.3	USO DE POLÍMEROS CONDUTORES EM LIBERAÇÃO CONTROLADA	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.2	MÉTODOS	43
3.2.1	Síntese das cápsulas de polipirrol e imobilização em eletrodo	43
3.2.2	Síntese das cápsulas de polianilina e imobilização em eletrodo	50
3.2.2.1	Liberação controlada frente à estímulo externo para as cápsulas de polianilina.....	53
3.2.3	Caracterização morfológica das cápsulas	54
3.2.4	Caracterização eletroquímica.....	54
3.2.5	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta.....	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	CÁPSULAS DE POLIPIRROL.....	55
4.1.1	Síntese e imobilização das cápsulas de polipirrol	55
4.1.2	Otimização dos parâmetros experimentais da síntese e imobilização de cápsulas de polipirrol.....	63
4.1.2.1	Estudo da imobilização das cápsulas de polipirrol em diferentes cargas.....	63
4.1.2.2	Influência da concentração das cápsulas na resposta eletroquímica ..	65

4.1.2.3	Influência da temperatura de síntese das cápsulas na resposta eletroquímica.....	68
4.2	CÁPSULAS DE POLIANILINA	72
4.2.1	Síntese das cápsulas de polianilina	72
4.2.2	Imobilização e estudos eletroquímicos das cápsulas de polianilina	83
4.2.3	Estudo de liberação controlada frente a estímulo externo	88
5	CONCLUSÃO	96
6	CONTINUIDADE PARA TRABALHOS FUTUROS	99
	REFERÊNCIAS.....	100
	APÊNDICE 1 - CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MALHA DE AÇO.....	116
	APÊNDICE 2 - IMAGENS DOS TESTES DE ESTABILIDADE DA EMULSÃO: PH E ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE PARA AS EMULSÕES CONTENDO CTAB E TWEEN	118
	APÊNDICE 3 - POTENCIAL ZETA DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA.....	121
	APÊNDICE 4 - ESPECTROS DE UV-VIS VARIAÇÃO DE POTENCIAL E PH.....	122
	APÊNDICE 5 - ESPECTROS DE UV-VIS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓLEO DE LINHAÇA NAS SOLUÇÕES TAMPÃO	125
	APÊNDICE 6 - ESPECTROS DE UV-VIS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓLEO DE LINHAÇA + VERMELHO DE NILO NAS SOLUÇÕES TAMPÃO	126
	APÊNDICE 7 - ESPECTROS DE UV-VIS DOS COMPONENTES QUE CONSTITUEM AS CÁPSULAS DE POLIANILINA	127

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um material aplicável à liberação controlada de substâncias é um tema de grande interesse [1]–[5]. Entre os materiais aplicáveis nanoestruturados estão as cápsulas que são estruturas constituídas por material de núcleo e por material de parede. Estes materiais devem ser quimicamente compatíveis, porém não devem reagir um com o outro. Para isso, o material de parede deve apresentar algumas características, entre elas: estabilização da substância encapsulada; capacidade de diminuir as interações do material do núcleo com os fatores externos, minimizando a porcentagem de migração; proteção deste material de fatores ambientais como luz e calor, evitando a degradação; promoção da liberação desta substância em determinadas condições; e possuir flexibilidade [6], [7].

Um dos materiais de parede que podem ser utilizados na síntese das cápsulas são os polímeros condutores. Polímeros condutores são materiais que apresentam a atividade elétrica dos metais e semicondutores, conservando as propriedades mecânicas e as vantagens de processamento dos polímeros [8]. Eles são compostos por anéis aromáticos ou cadeias lineares conjugadas, que alternam ligações duplas e simples, desta forma, quando sofrem oxidação ou redução modificam seu estado de isolante para condutor [9].

Neste âmbito, a síntese de cápsulas com estes materiais se destacam [10]–[16]. Estas cápsulas apresentam como parede os polímeros condutores devido a suas características que permitem uma resposta eletroquímica frente a estímulos externos. Desta forma, o polipirrol e a polianilina foram escolhidos para a utilização neste projeto. A utilização do polímero condutor polipirrol se sobressai devido à facilidade de síntese, por via química e eletroquímica, estabilidade, baixa toxicidade e processabilidade [17]. E também, a utilização de polianilina, devido a sua alta condutividade, baixo custo e estabilidade térmica [18].

Já, como material de núcleo foi utilizado o óleo de linhaça que é caracterizado como um óleo secante, e apresenta comportamento auto regenerativo, pois quando em contato com o oxigênio, sofre uma auto oxidação espontânea, formando um filme sólido [19]. Desta forma, este material pode ser utilizado para a formação de emulsões, aplicação em liberação controlada junto com outras substâncias e restauração de danos físicos em uma determinada superfície [20]–[22]. Sendo assim,

através da combinação de suas propriedades com as dos polímeros condutores, espera-se que estas cápsulas possam apresentar diversas aplicabilidades.

Entre estas aplicações, a utilização destas cápsulas para fins de liberação controlada, se evidenciam. A liberação controlada pode se referir tanto ao controle do início da liberação quanto ao controle da taxa de liberação, evitando a utilização inefetiva dos componentes e a perda dos compostos [7]. Estas cápsulas podem liberar seus princípios ativos por algum estímulo, dentre estes: os estímulos químicos (pH, forças iônicas, polaridade), estímulos físicos (temperatura, luz, campos magnéticos) e biológicos (presença de enzima específica, alteração de condição corporal) [23]. A liberação também pode ocorrer por estímulos eletroquímicos, através de uma resposta ocasionada por reações redox por via eletroquímica. Este método de estímulo é particularmente interessante quando emprega-se a utilização de polímeros condutores como material de revestimento [24].

Assim, utilizando os conhecimentos do grupo de pesquisa e dando continuidade aos estudos iniciados por Alvarenga [25] este projeto propôs o estudo dos parâmetros experimentais, das propriedades eletroquímicas e da síntese de cápsulas que utilizam como material de parede um polímero condutor, polipirrol ou polianilina, e como material de núcleo o óleo de linhaça.

Dessa maneira, as cápsulas foram confeccionadas por síntese química baseada no método *soft-template* que utiliza uma emulsão como molde e a polimerização interfacial para a formação do polímero do invólucro. Neste processo, alguns parâmetros de síntese foram estudados, como o efeito da temperatura, tipo de surfactante e acidez do meio.

Realizou-se, ainda, a imobilização das cápsulas em um eletrodo de malha de aço para investigação de suas propriedades eletroquímicas tais como estados de oxidação dos materiais depositados, resposta da corrente frente aplicação de um potencial e resistência do eletrodo, bem como para os estudos de liberação controlada por meio da alteração do pH e do potencial elétrico aplicado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese e imobilização de cápsulas baseadas em polímeros condutores (polipirrol e polianilina) para aplicação em liberação controlada.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos estão separados conforme o material utilizado no revestimento da cápsula, primeiramente para o polipirrol:

- Validação da metodologia de síntese proposta por Alvarenga [25].
- Estudo da influência da temperatura na síntese das cápsulas de polipirrol;
- Investigação da imobilização das cápsulas de polipirrol em malha de aço (eletrodo) em diferentes cargas;
- Estudo da influência da concentração das cápsulas de polipirrol na imobilização no eletrodo;

Já, para as cápsulas de polianilina os objetivos específicos são:

- Adaptação do procedimento de síntese química empregado para o polipirrol para formar cápsulas de polianilina;
- Estudo das melhores condições de pH e uso de diferentes surfactantes para a síntese das cápsulas;
- Imobilização das cápsulas em malha de aço (eletrodo) para estudos eletroquímicos;
- Investigação da liberação controlada do material do núcleo (óleo de linhaça) da cápsula.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros condutores são estruturas orgânicas que podem ter propriedades elétricas, óticas e magnéticas dos semicondutores e metais. Suas cadeias carbônicas são compostas por ligações duplas e simples alternadas, chamadas de ligações duplas conjugadas [26]. Esta característica é a responsável pela condução destes polímeros, visto que promove a possibilidade de processos oxirredutivos por meio dos elétrons em ligação tipo “pi” (π), assumindo a forma de íon polimérico, com cargas deslocalizadas pela cadeia e mantendo a estabilidade estrutural por meio das ligações “sigma” (σ) [27], [28].

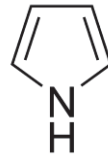
Este processo de oxidação ou redução da cadeia polimérica é conhecido como dopagem e converte o polímero de isolante a condutor [29]. Considerando a oxidação de uma cadeia polimérica (retirada de elétron), esta adquire carga parcial positiva. Assim, a neutralidade pode ocorrer pela presença de contra íons, conhecidos como dopantes [30]. Como exemplos desta situação, pode-se citar a síntese de polipirrol dopado com dodecilbenzeno sulfonato (DBS^-) [31] e a dopagem da polianilina por ácidos sulfônicos [32].

2.1.1 Polipirrol

O polipirrol (PPy) é um polímero condutor, que apresenta facilidade de síntese, por via química e eletroquímica, estabilidade e condutividade de aproximadamente 600 S/cm. Suas principais aplicações são no armazenamento de energia [33]–[35], sensores [36]–[38], confecção de músculos artificiais [39]–[41], em baterias [42]–[44] e membranas [45]–[47]. Além disso, é insolúvel, infusível e apresenta como monômero o pirrol, representado na FIGURA 1 [17].

O polipirrol pode ser obtido através de polimerizações eletroquímica e química [48]. No primeiro processo, o polímero é formado e depositado em uma forma de filme sobre a superfície de um eletrodo de trabalho. Para isto acontecer, uma célula eletroquímica deve ser imersa em uma solução composta pelo monômero e por eletrólitos, e com a aplicação de uma corrente ou uma diferença de potencial, acontece à oxidação do monômero e a deposição do polímero [49].

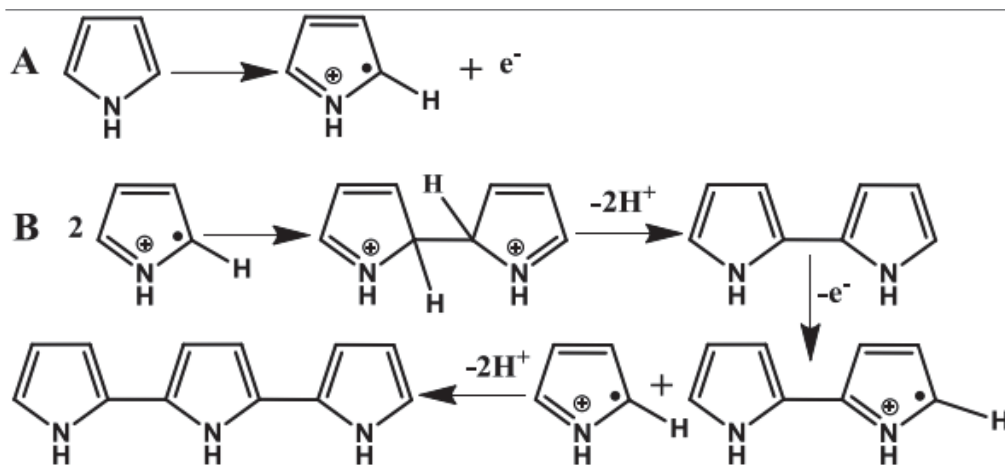
FIGURA 1 - MONÔMERO PIRROL.



FONTE: VERNITSKAYA, T. V., 1997. [17].

Já a síntese química do polipirrol acontece através da oxidação do monômero utilizando um agente oxidante, resultando em cátions radicais. O acoplamento de dois radicais, elimina dois prótons e forma um dímero neutro (bipirrol). O dímero oxida-se mais facilmente que o monômero e é convertido a um novo cátion, passando por um novo acoplamento, promovendo o crescimento da cadeia polimérica até formação do polímero que se torna insolúvel e apresenta coloração escura [50]. A FIGURA 2 demonstra o mecanismo da síntese química do pirrol.

FIGURA 2 - MECANISMO DE SÍNTESE QUÍMICA DO POLIPIRROL: A) OXIDAÇÃO DO MONÔMERO PIRROL E B) ACOPLAMENTO ENTRE RADICAIS DE CÁTIONS.



FONTE: KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A., 2015. [50].

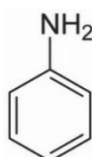
Desta forma, devido à sua facilidade de síntese e às suas características como estabilidade e baixa toxicidade quando comparado com outros polímeros condutores, o polipirrol também pode ser utilizado em liberação controlada [51]–[53]. Neste âmbito a síntese química se destaca por permitir a confecção de nanoestruturas, como exemplo, tem-se o trabalho de Samanta, Meiser e Zare [54] que sintetizaram nanopartículas de polipirrol através de uma microemulsão. Estas nanopartículas liberaram controladamente alguns fármacos através de uma mudança de pH. Os medicamentos com carga negativa tiveram maior liberação em meio básico e

medicamentos com carga positiva, em meio ácido. Além disso, imobilizando essas nanoestruturas em um hidrogel, foi possível entregar localmente o medicamento, tornando este estudo promissor para o tratamento de doenças que requerem liberação controlada, localizada e sustentada de medicamentos, como câncer e dor crônica.

2.1.2 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero condutor que possui estabilidade em condições ambientais, facilidade de polimerização e caracterização. Apresenta como monômero a anilina (FIGURA 3). As principais aplicações deste polímero estão vinculadas ao estudo de sensores [55]–[57], supercapacitores [58]–[60], células solares [61]–[63] e fotocatalise [64]–[66].

FIGURA 3 - MONÔMERO ANILINA.



FONTE: FOREZI, L. S. M., 2011. [67].

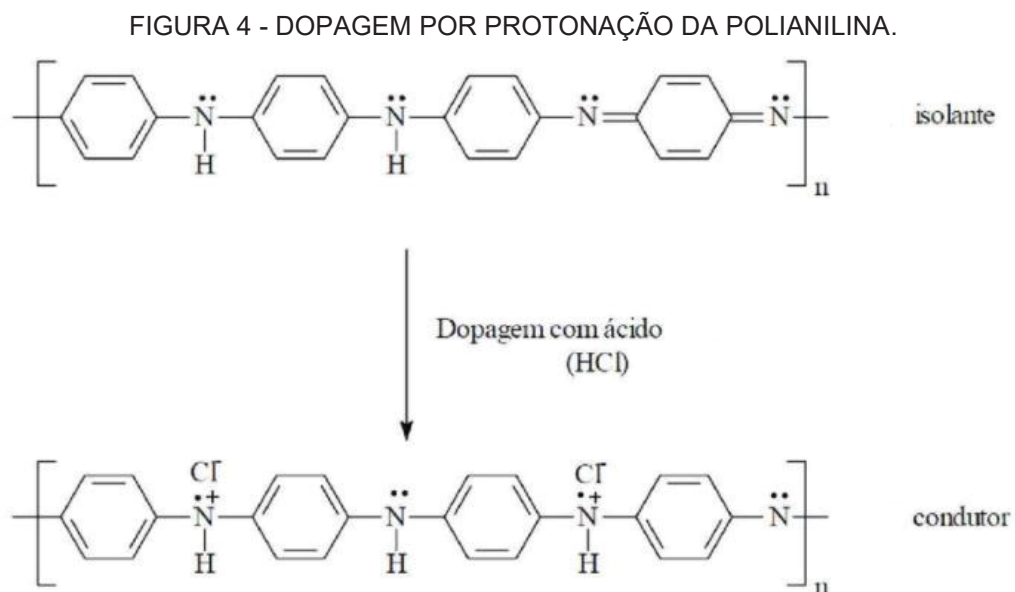
A polianilina apresenta diferentes estados de oxidação entre eles: a leucoesmeraldina, a base esmeraldina, o sal de esmeraldina e a pernigranilina [68]. A TABELA 1 apresenta suas respectivas oxidações e algumas características dos seus estados.

TABELA 1 - ESTADOS DE OXIDAÇÃO DA POLIANILINA E SUAS CARACTERÍSTICAS.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde	Condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		Azul	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura	Isolante completamente oxidada

FONTE: ADAPTADO DE FAEZ, R., 2000. [29].

Uma característica peculiar relacionada a este polímero é a ocorrência de dopagem por protonação, ou seja, sem alteração no número de elétrons pelo processo de oxidação e redução associado à cadeia polimérica [69]. Com a utilização de ácidos (dopantes), a reação de protonação ocorre principalmente nos nitrogênios imínicos da polianilina (-N=), gerando portadores de carga e aumentando sua condutividade (estado de oxidação presente no sal esmeraldina) [29]. Este processo é demonstrado simplificadaamente na FIGURA 4:



FONTE: FAEZ, 2000 [29]

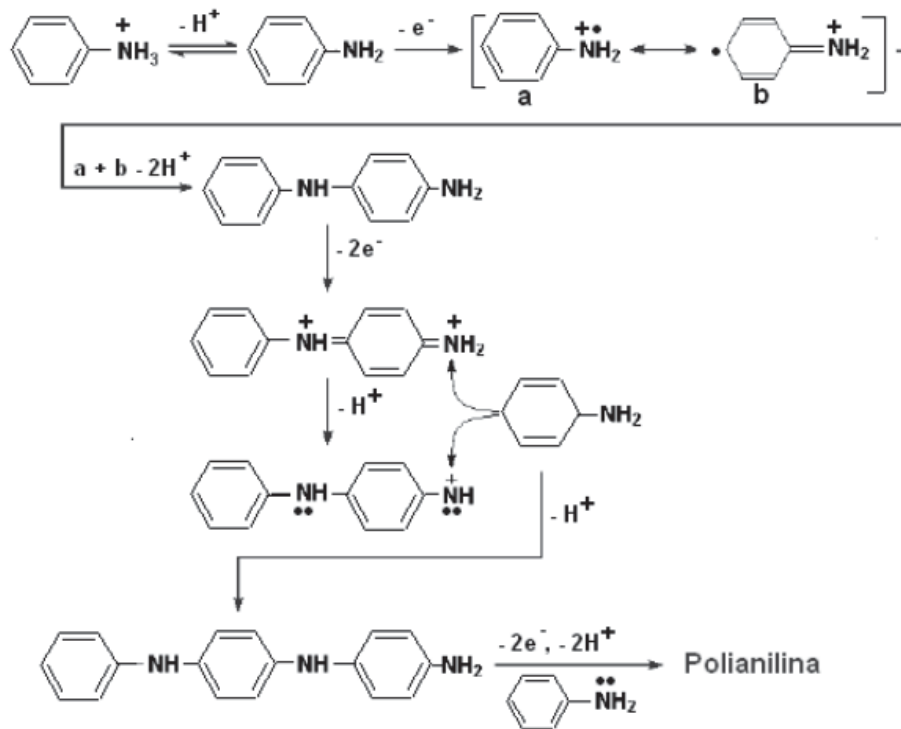
A polianilina foi um dos primeiros polímeros condutores sintetizados, descrito por Huang, Humphrey e MacDiarmid em 1986 [70]. Ela pode ser sintetizada como um filme através da oxidação eletroquímica da anilina (monômero), depositada sobre eletrodos de materiais inertes, e também como pó, através do uso de um agente oxidante [69].

Muitos mecanismos para sua síntese foram propostos devido aos diferentes métodos utilizados. A FIGURA 5 demonstra um destes mecanismos de polimerização oxidativa para a anilina.

A primeira etapa da polimerização consiste na oxidação da anilina neutra a cátion radical, formando um dímero. Este dímero é oxidado rapidamente após sua formação, resultando em íons diimina. Então ocorre um ataque eletrofílico do monômero anilina a esses íons, e começa a etapa de crescimento do polímero. Os

oligômeros formados tem menor potencial de oxidação que a anilina, assim, esta reação continua até o polímero final [71].

FIGURA 5 - MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA.



FONTE: ADAPTADO DE WEI, Y., 1990. [71].

Por todas suas características, a polianilina também permite a formação de micro e nanoestruturas. O estudo de Yamuna e colaboradores [72] relata a formação de uma microcápsula inteligente de poli(anilina-formaldeído) com propriedades anticorrosivas e auto-reparáveis. A confecção deste material foi realizada através de uma polimerização *in situ* em uma emulsão óleo em água, formando cápsulas com núcleo de óleo de linhaça e mercaptobenzotriazol, e invólucro de polianilina-formaldeído. Este material foi caracterizado por microscopia ótica confirmando sua forma esférica e ausência de aglomerados, e por microscopia eletrônica de varredura que indicou a espessura da casca em torno de 10 nm. Também foi investigado a restauração de rachaduras geradas em revestimentos por espectroscopia de impedância eletroquímica mostrando que estas cápsulas têm capacidade de proteger aço contendo áreas com defeitos em meio neutro por até 15 dias de exposição. Este trabalho exemplifica a síntese de cápsulas de polianilina por meio de emulsão,

apresenta técnicas de caracterização e ainda, mostra a liberação controlada frente a estímulo em uma aplicação anticorrosiva.

2.1.3 Eletrodos modificados com polímeros condutores

A modificação de eletrodos consiste na imobilização na superfície de materiais eletródicos comuns (ouro, platina, carbono, ligas metálicas, entre outros) espécies quimicamente ativas e de interesse. A partir deste processo é possível alterar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, mudando assim a reatividade, a seletividade e ainda tornando a aplicação deste eletrodo muito mais variada [73].

Os métodos de modificação mais utilizados são adsorção irreversível, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos e a incorporação de materiais compósitos, conforme demonstrado na TABELA 2.

TABELA 2 - MÉTODOS DE MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE ELETRODOS.

Modificações	Características
Adsorção	Incorporação simples e rápida de compostos em uma ampla gama de eletrodos base.
Ligação covalente	Incorporação de um vasto número de substâncias, de maneira estável, através da manipulação da reatividade dos grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo.
Filmes poliméricos	Imobilização de policamadas da espécie ativa na superfície do eletrodo.
Materiais compósitos	Possibilidade de modificação interna do material eletródico.

FONTE: ADAPTADO DE PEREIRA, 2002. [73].

A modificação de eletrodos por polímeros condutores normalmente é realizada através da imobilização de filmes poliméricos. Desta forma, ocorre o recobrimento da superfície do eletrodo e diferentemente de outras técnicas, é possível a imobilização de muitas camadas poliméricas, ampliando a resposta eletroquímica. Estes eletrodos ainda aumentam a velocidade de transferência de elétrons e possuem um comportamento redox ativo [73].

Para realizar este processo, é utilizada uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos (eletrodo de referência, contra eletrodo e eletrodo de trabalho), imersa em

uma solução composta por eletrólitos e pelo monômero do polímero. Através da aplicação de uma diferença de potencial ou com a aplicação de uma corrente, o monômero é oxidado e ocorre a deposição do polímero em forma de filme sobre a superfície de um eletrodo de trabalho [49].

Após esta modificação é possível caracterizar este eletrodo utilizando técnicas eletroquímicas que envolvem as medidas de parâmetros como corrente, potencial, carga e resistência.

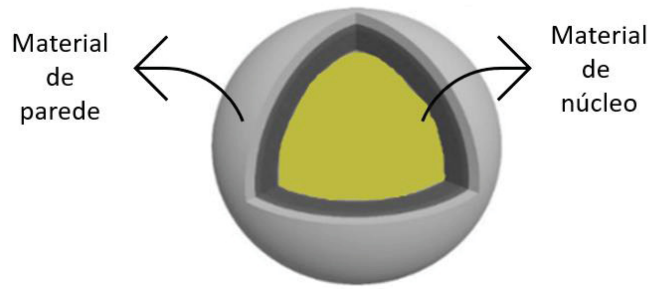
A voltametria cíclica é uma técnica de caracterização que mede a resposta da corrente ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante o processo de oxirredução está relacionada com o analito presente na interface do eletrodo. Sendo assim, a transferência de carga e as reações eletródicas (processos de oxidação e redução) ocorrem, gerando corrente elétrica. Esta corrente total é constituída de duas componentes. A corrente faradáica, relativa à reação de oxirredução da espécie em estudo no eletrodo e a corrente capacitiva, que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução [74].

Outra técnica muito utilizada, é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Esta técnica consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, através de um potenciostato e a medição da resposta, na forma de corrente elétrica a esta excitação. Assim, é possível obter dados referentes a resistência à transferência de elétrons entre a superfície metálica e a solução, a capacitância da dupla camada elétrica e ainda sobre o mecanismo e cinética de processos eletroquímicos [75], [76].

2.2 CÁPSULAS

Cápsulas são constituídas por um material de núcleo e por um material de parede (FIGURA 6). O material de parede da sustentação e contém uma substância de interesse no seu interior, atuando como um recipiente. O material encapsulado, é aquele com maior interesse para a aplicação em questão e é denominado de “ativo”. No núcleo da cápsula ainda podem estar presentes estabilizantes e solventes dos ativos [77]. Tanto o material de parede, como o material do núcleo podem ser formados por uma ou mais substâncias, as quais influenciam nas propriedades da cápsula.

FIGURA 6 - ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÁPSULA, COMPOSTA POR PAREDE E NÚCLEO.



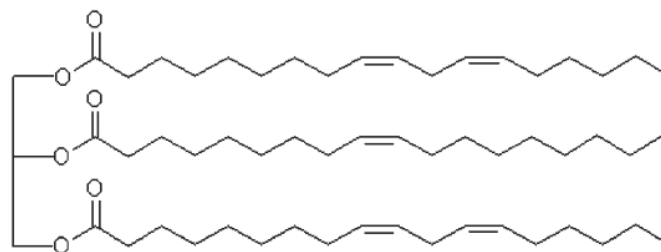
FONTE: A AUTORA, 2021.

Este aprisionamento de um ativo, protege esta substância de fatores ambientais como luz ou calor, evitando a degradação, fotodegradação e oxidação deste material. Através do encapsulamento também é possível obter um controle da liberação de determinado ativo ao longo do tempo [77].

Diversos materiais podem ser encapsulados, entre eles os fármacos, cosméticos, fragrâncias, alimentos e óleos. Neste âmbito, o óleo de linhaça se destaca [19], [78], [79]. Este material é proveniente da linhaça (*Linum usitatissimum L.*) que é um alimento de origem vegetal rico em ácidos graxos, apresentando também fibras, proteínas e compostos fenólicos em sua composição [80]. O óleo deste alimento é produzido por “pressão a frio” da semente de linhaça, com uma temperatura controlada e máxima de 35°C [81]. Este óleo vegetal é uma substância de fácil obtenção, baixo custo, não é tóxico e ainda é biodegradável [82].

O óleo de linhaça é composto principalmente por ácido graxos insaturados, sendo considerado um triglicerídeo, conforme demonstra uma representação da sua estrutura na FIGURA 7. Entre os ácidos graxos presentes em sua composição, se destaca o ácido α -linolênico é responsável por 40% a 60% da sua formulação e o ácido ω -6 presente na quantidade aproximada de 16% [81].

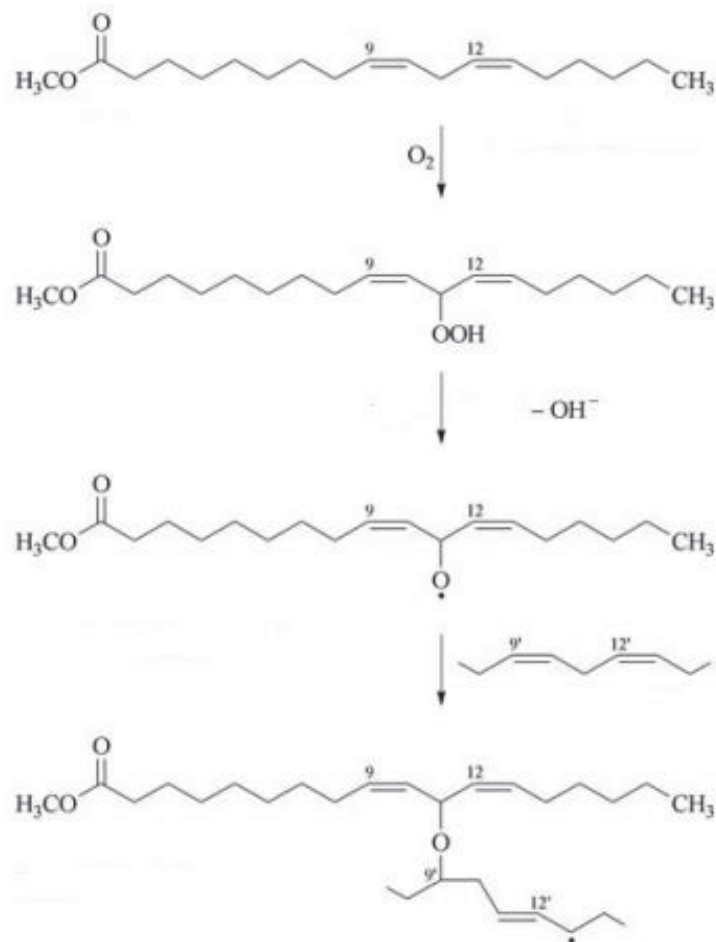
FIGURA 7 - REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA DO ÓLEO DE LINHAÇA.



FONTE: ADAPTADO DE LINCOLN, 2008.

O óleo de linhaça também é um óleo secante, ou seja, é um óleo que endurece formando um filme sólido após um período de exposição ao ar. Esta característica ocorre devido à presença das insaturações nas cadeias carbônicas dos ácidos, que permitem a auto oxidação do grupo metileno entre as duplas ligações, formando uma rede tridimensional promovendo a reticulação. Este processo acontece através da remoção de um hidrogênio no grupo metileno que está presente entre duas ligações duplas na cadeia dos ácidos graxos poli-insaturados. Após isso, ocorre a incorporação do oxigênio, resultando na recombinação de radicais [83]–[85]. Esta reação de reticulação está apresentada de forma simplificada na FIGURA 8.

FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO



Fonte: POTH, U., 2001. [85].

Esta propriedade permite que o óleo de linhaça seja utilizado na confecção de estruturas de auto cura (*self-healing*) [78], [86]–[88], ou seja, estruturas auto regeneráveis ou auto recuperáveis que são capazes de detectar, analisar, responder

e restaurar falhas. Desta forma, quando liberado o óleo entra em contato com o oxigênio, forma um filme, assim, regenera a superfície. Estas estruturas podem ser cápsulas, visto que, através do encapsulamento deste material é possível armazenar, e protegê-lo do ambiente externo até que seja necessária sua utilização [19].

As cápsulas ainda podem ser classificadas conforme seus tamanhos, podendo ser microcápsulas e nanocápsulas. As nanocápsulas são nanomateriais os quais apresentam pelo menos uma de suas dimensões na ordem nanométrica. Suas propriedades estão relacionadas ao seu tamanho, de maneira que as características físicas e químicas são distintas das apresentadas pelo sólido macroscópico [89], [90].

Com a redução de dimensão das partículas e a modificação da estrutura ocorre um aumento da área superficial em relação ao volume, aumentando, conseqüentemente, o número de moléculas/átomos na superfície. Desta forma, na maior parte dos casos, há uma melhora nas propriedades mecânicas, óticas, elétricas e magnéticas [91].

Neste sentido, a área superficial de polímeros condutores pode ser modulada através da síntese de nanoestruturas, como nanocápsulas. Estes materiais servem como *templates*, os quais atuam como moldes e guias durante a polimerização dos monômeros [92]–[95], podendo ser utilizados materiais como emulsões [72], [96], nanofios [97], [98] e nanotubos [99], [100].

2.2.1 Síntese das cápsulas

A síntese das cápsulas ocorre por um processo denominado encapsulação, no qual uma substância sólida, líquida ou gasosa é envolvida por uma parede de revestimento ou incorporada em matrizes de um ou mais materiais de parede para obtenção de partículas. A escolha da técnica depende do material a ser encapsulado, do tamanho desejado das partículas e da aplicação e mecanismo de liberação do material protegido [101]. Na TABELA 3 são apresentadas algumas técnicas com os seus respectivos princípios.

TABELA 3 - PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS DE ENCAPSULAÇÃO

Técnica de encapsulação	Princípio
<i>Spray-drying</i>	O processo consiste em pulverizar o produto líquido dentro de uma câmara submetida a uma corrente controlada de ar quente, ocorre a evaporação da água, obtendo uma separação rápida dos sólidos e solúveis contidos. Esse processo termina com a recuperação do produto já em pó.
Gelificação iônica	Inicialmente ocorre a formação de uma emulsão, na qual o polímero encontra-se dissolvido na fase interna, juntamente com um sal insolúvel. Ocorre a adição de um ácido ao meio, que se propaga ao longo da fase contínua para as gotículas, sucede-se a gelificação aprisionando o composto ativo.
Coacervação complexa	Esta técnica consiste na separação de fases de uma mistura de polieletrólitos a partir de uma solução e a deposição das partículas coloidais sobre um núcleo ativo resultando na formação de um coacervado complexo.
Atomatização	O material a ser encapsulado, geralmente hidrofóbico, é emulsificado em uma solução aquosa ou dispersão do material encapsulante; a emulsão óleo em água resultante é bombeada através de um atomizador para uma câmara a alta temperatura. À medida em que as partículas são lançadas no meio gasoso, elas tomam a forma esférica, com a fase oleosa “empacotada” no interior da fase aquosa.
Extrusão	Envolve a dispersão do material do núcleo em uma massa fundida. A mistura é forçada, através de moldes, em direção a um líquido desidratante que endurece a cobertura. Quando o material entra em contato com o líquido a parede se endurece.
Leito fluidizado	A fluidização ocorre quando um fluxo ascendente de um fluido através de um leito de partículas atinge velocidade suficiente para suspendê-las sem expulsá-las da corrente do fluido. Na encapsulação em leito fluidizado, enquanto as partículas do núcleo são suspensas, o material da parede é atomizado para dentro da câmara, depositando-se sobre as partículas do núcleo. Quando as partículas atingem o topo da coluna ascendente, são lançadas em uma coluna descendente de ar, que as lança novamente no leito fluidizado, onde são novamente revestidas, secas e endurecidas.
Liofilização	A liofilização é um método baseado na desidratação por sublimação de um produto congelado. Consiste em duas etapas: congelamento rápido do produto e sublimação do gelo sob vácuo. Um processo de encapsulação pode ser realizado por meio de liofilização de uma emulsão do material do núcleo com um encapsulante.

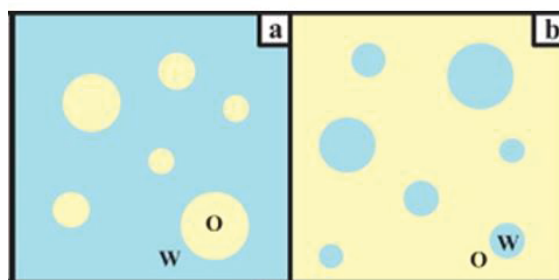
FONTE: [7], [102]–[104]

Entre estas técnicas ainda é possível citar a metodologia *soft template*, a qual é muito utilizada na confecção de nanoestruturas [105]–[107] e na síntese de cápsulas [108]–[110]. Essa rota sintética é caracterizada por não possuir uma estrutura rígida fixa como molde. Primeiramente um molde macio é formado, sendo comumente utilizado surfactantes, emulsões e biopolímeros. Usando esta base, outras espécies são depositadas na superfície ou no interior desse molde por meio de método eletroquímico, precipitação, polimerização, entre outros, formando partículas com certa forma e tamanho. O *soft template* apresenta potencial aplicação na síntese de nanomateriais devido às suas vantagens, como boa repetibilidade e simplicidade do processo. Além disso, este método não requer equipamentos complexos e condições estritas de produção [111].

Associando o processo de polimerização interfacial com a rota *soft template*, é possível formar a parede da cápsula. Esta polimerização acontece na interface de dois líquidos imiscíveis, cada um contendo um dos reagentes. Os monômeros dissolvidos difundem-se até a interface, sofrendo a reação de polimerização [112].

Desta forma a polimerização interfacial pode ocorrer em emulsões (*template*). Emulsão pode ser definida como uma dispersão coloidal de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, apresentando, em sua grande maioria, uma fase oleosa e uma fase aquosa [113]. Esta mistura é composta por um líquido disperso em glóbulos ou gotículas (fase dispersa) no seio de outro líquido (fase contínua) [114]. Quando o meio disperso é água e a fase contínua é óleo a emulsão é nomeada água em óleo (A/O), como é o caso da margarina e da manteiga. Quando a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa, a emulsão é nomeada óleo em água (O/A), como exemplo o leite, o iogurte e a maionese [115]. A FIGURA 9 ilustra e exemplifica a classificação das emulsões.

FIGURA 9 - TIPOS DE EMULSÃO FORMADOS POR ÁGUA (W) E ÓLEO (O): A) ÓLEO/ÁGUA B) ÁGUA/ÓLEO.



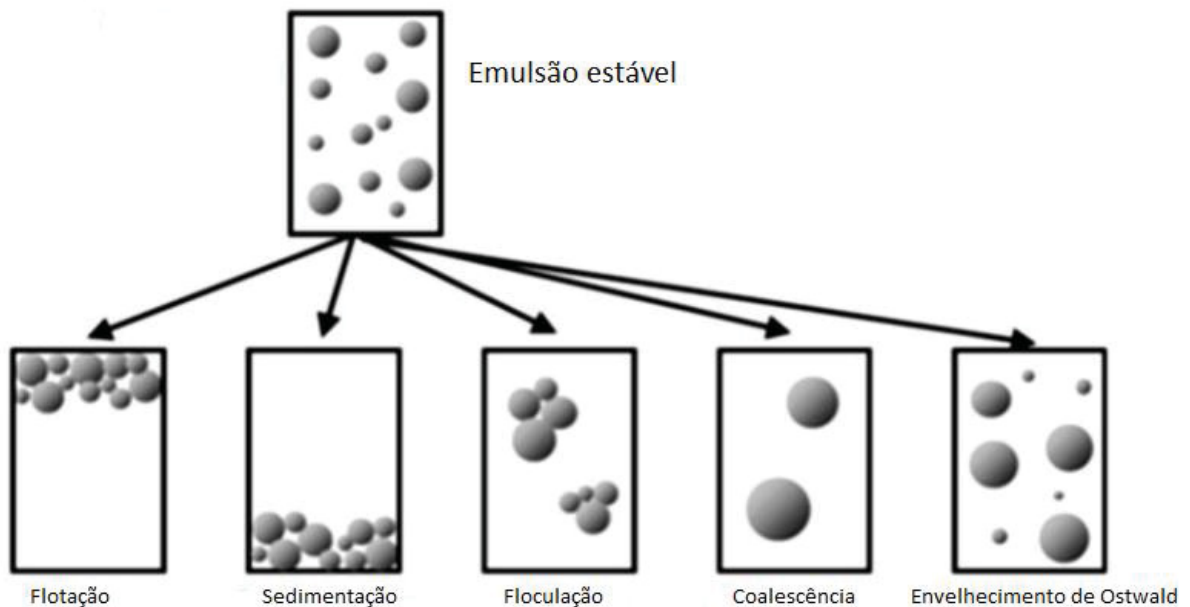
FONTE: ADAPTADO DE BOUYES, E., 2012. [115].

Porém, as emulsões nem sempre se encontram em equilíbrio termodinâmico. Esta situação pode ser melhor entendida quanto relacionada com a energia livre de formação das gotas a partir do líquido (ΔG – energia livre de Gibbs), a qual é descrita através da EQUAÇÃO 1, onde ΔA representa o aumento da área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e $T\Delta S$ a contribuição à entropia resultante do aumento do número de gotas. Em geral $\gamma\Delta A \gg T\Delta S$, e por consequência a emulsificação é um processo não espontâneo.

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad (1)$$

Desta forma, diversos mecanismos de desestabilização acontecem como a sedimentação, floculação, desproporcionalização e coalescência [116]. Sendo assim, uma emulsão não apresenta estabilidade quando não resiste a mudanças nas suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo [117]. Uma representação dos principais processos de desestabilização está apresentada na FIGURA 10.

FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES.

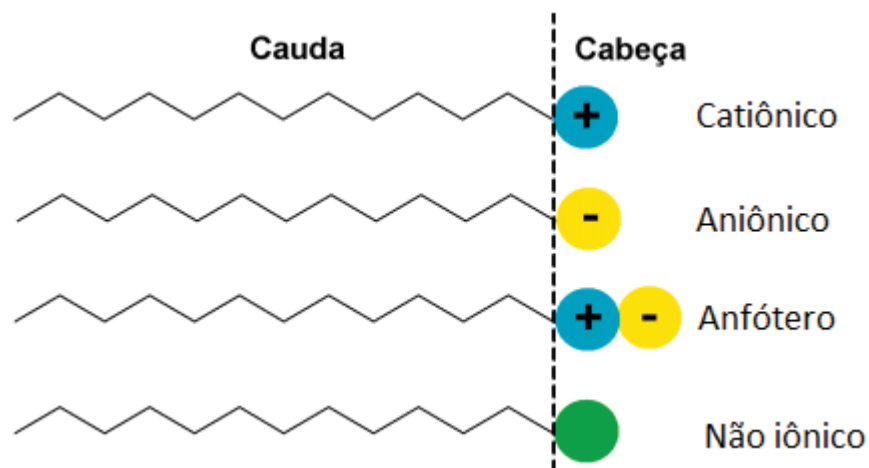


FONTE: ADAPTADO DE MCCLEMENTS, 2007. [117].

Uma estratégia para a formação de uma emulsão é a agitação da mistura, que promove a dispersão de um líquido no outro, fornecendo ao sistema a energia necessária. Porém só a realização desta mistura não é, em geral, suficiente para a estabilização duradoura. Para cumprir este objetivo emprega-se o uso de tensoativos, os quais diminuem a tensão superficial. Enquanto as moléculas de um líquido são atraídas pelas forças de coesão em todas as direções, as da superfície são apenas atraídas pelas moléculas existentes no interior. Devido a este fato a película do líquido mostra a existência de uma tensão à superfície (tensão superficial) comportando-se como se fosse uma membrana tensa. Sendo assim, com a diminuição da tensão superficial, reduz-se a energia, o que provoca um aumento da estabilidade da emulsão formada. Os tensoativos também formam uma espécie de barreira na interface da gota, retardando processos de desestabilização [118].

Os surfactantes são moléculas anfipáticas formadas por uma parte hidrofóbica e uma hidrofílica, geralmente apresentam uma estrutura química semelhante, composta com uma “cabeça” hidrofílica e uma “cauda” hidrofóbica, quando em água. Devido à presença desses dois grupos na mesma molécula, estas substâncias podem se distribuir nas interfaces fluidas, limites entre duas fases imiscíveis [119]. Por causa desta característica os surfactantes também são chamados de tensoativos [120]. Estas moléculas são classificadas conforme sua carga na parte hidrofílica, sendo as classes não iônicas, catiônicas, aniônicas e anfóteras, conforme demonstrado na FIGURA 11.

FIGURA 11 - CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES DE ACORDO COM A CARGA DA PARTE HIDROFÍLICA.



FONTE: ADAPTADO DE OLIVEIRA, 2017. [121].

Nas emulsões, estes surfactantes orientam sua parte hidrofóbica para parte oleosa e sua parte hidrofílica para a parte aquosa e resultando em uma maior estabilidade da emulsão devido a redução da tensão interfacial entre estas duas fases [122].

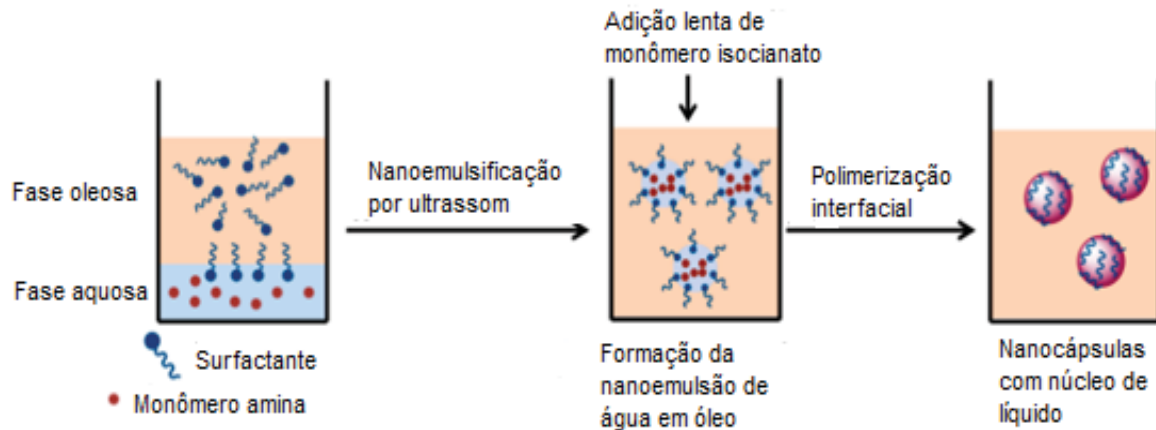
Uma maneira de escolher o surfactante que mais se adequa ao sistema da emulsão é através do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB ou *hydrophilic lipophilic balance*). Esta é uma das propriedades utilizadas na caracterização de surfactantes, indicando através de um número a tendência de solubilização em óleo ou água, desta forma, influenciando na formação das emulsões água-óleo ou óleo-água, através da sua composição molecular [123].

Este método calcula um número que mede o potencial emulsionante, dentro de um intervalo de valores de 0 a 20 em escalada arbitrária. Os valores mais altos estão relacionados a surfactantes mais hidrofílicos, ou seja, que possuem alta solubilidade em água e são bons estabilizadores das emulsões óleo em água. Já, os baixos valores de HLB caracterizam surfactantes que tendem a ser mais solúveis em óleo, ou seja, baixa solubilidade em água, e que são bons estabilizadores de emulsão de água em óleo [123].

Desta forma, na metodologia *soft template*, inicialmente tem-se um sistema formado a partir de duas fases, uma oleosa e outra aquosa. De maneira geral em uma destas fases tem-se o monômero do polímero e em outra alguma outra substância que pode ser um iniciador da reação de polimerização, um segundo monômero ou algum composto que auxilia na estabilização deste sistema, como um surfactante.

Então, uma das fases é emulsionada na outra usando agitação constante. Após este processo, o polímero é formado na interface da gotícula como uma membrana ao redor do composto ativo encapsulado. Dependendo da solubilidade do composto ativo, ele pode ser colocado na fase aquosa ou oleosa da emulsão [124]. Como exemplo da síntese de cápsulas utilizando o método *soft template* aliado à polimerização interfacial, pode-se citar o trabalho de Natour, Levi-Zada e Abu-Reziq [110] (FIGURA 12).

FIGURA 12 - PREPARAÇÃO DE NANOCÁPSULAS A PARTIR DE NANOEMULSÃO DE ÁGUA EM ÓLEO (A/O).



FONTE: ADAPTADO DE NATOUR, S., 2019. [110].

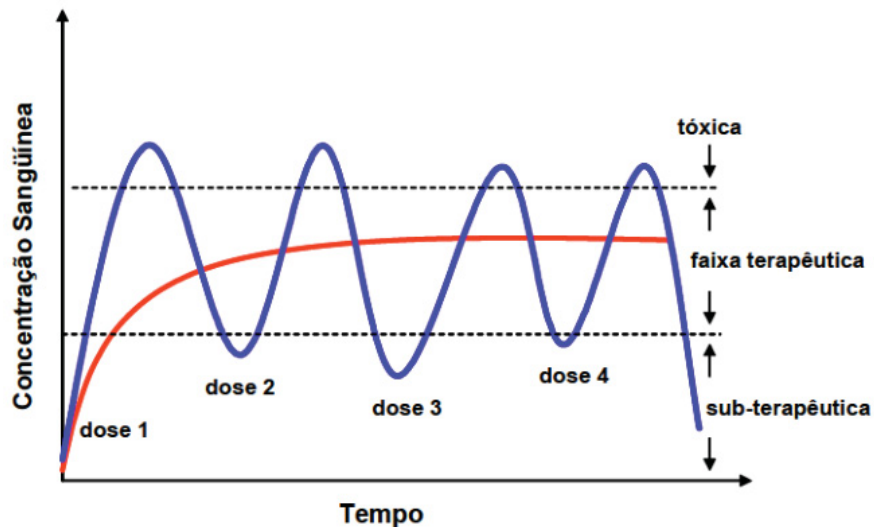
Para formação das cápsulas foi preparado um sistema que continha uma fase oleosa e surfactante; e uma fase aquosa e monômero amina. Após o processo de nanoemulsificação via agitação ultrassônica foi formada uma nanoemulsão água em óleo (*template*), no qual o monômero se encontrou na fase aquosa. O surfactante auxiliou na estabilização das gotículas. A esta emulsão ocorreu uma adição lenta do monômero isocianato promovendo a polimerização interfacial, na interface da gotícula, e formando as nanocápsulas [110].

2.3 USO DE POLÍMEROS CONDUTORES EM LIBERAÇÃO CONTROLADA

Liberação controlada é um mecanismo que permite a liberação de uma ou mais substâncias (agentes ativos) em períodos específicos de tempos a partir de um estímulo específico [125]. Este material a ser liberado pode estar presente no núcleo de uma cápsula, ou em uma matriz encapsulante que proteja este material da luz, umidade, oxigênio e outros agentes externos [126].

Uma das principais aplicações do modelo de liberação controlada é na liberação de fármacos. O uso desta tecnologia surge como um melhoramento da administração convencional, a qual a concentração da droga na corrente sanguínea aumenta até atingir um pico e depois, declina, sendo necessárias novas doses para manter a concentração constante [127], conforme demonstrado na FIGURA 13.

FIGURA 13 - COMPARAÇÃO DAS VARIAÇÕES DE CONCENTRAÇÃO DE FÁRMACOS ADMINISTRADOS PELOS MÉTODOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA (VERMELHO) E TERAPIA CONVENCIONAL (AZUL).



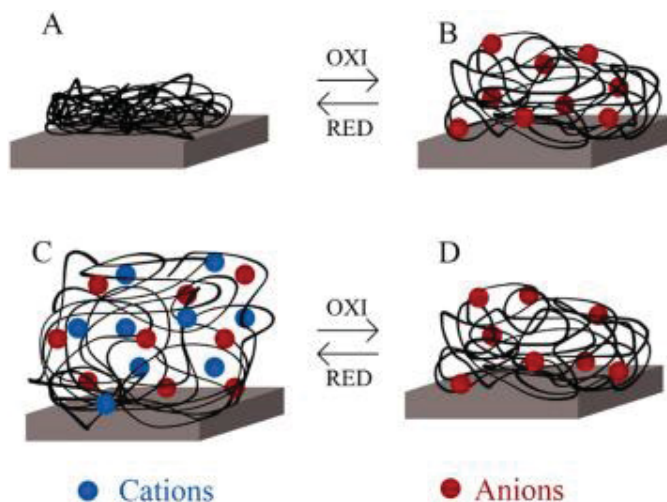
FONTE: LOPES, S., 2016. [128].

A administração convencional pode causar alguns problemas de saúde, como toxicidade por altas concentrações e resistência ao fármaco. Assim, para diminuir estes efeitos, a utilização de liberação controlada poderia ser uma solução, já que utiliza uma única dosagem [127].

Desta forma, para que a liberação controlada ocorra é necessário um estímulo específico. Um modelo muito interessante ocorre através de uma reação redox. Neste método, é aplicada uma variação de potencial, a qual provoca uma mudança do estado de liberação. O material é submetido, alternadamente, a um potencial em que apresenta maior porcentagem de liberação de molécula e em seguida, ao potencial de menor porcentagem [129].

Esse tipo de liberação está diretamente relacionado ao uso de polímeros condutores e sua mudança de estado de oxidação frente a aplicação de diferentes potenciais. Quando estes estão na sua forma oxidada (condutora), os elétrons são removidos, criando cargas positivas deslocalizadas. Os contra-íons (ânions) são necessários para manter sua eletroneutralidade (equilibrando as cargas positivas), por causa disso está oxidação provoca uma expansão da cadeia polimérica. Assim como, com a redução deste polímero, ele torna-se neutro e é transformado em sua forma isolante com a saída dos contra-íons, provocando então uma contração da cadeia [9], [130]. A FIGURA 14 demonstra este comportamento da cadeia polimérica.

FIGURA 14 - ALTERAÇÕES DE VOLUME EM POLÍMEROS CONDUTORES DESENCADEADAS PELA INCORPORAÇÃO DE ÍONS EM REAÇÕES REDOX. UM POLÍMERO NEUTRO (A) INCORPORA ÂNIONS APÓS A OXIDAÇÃO (B) E PODE EXPELI-LOS APÓS A REDUÇÃO. NO ENTANTO, QUANDO ÂNIONS VOLUMOSOS SÃO INCORPORADOS À MATRIZ POLIMÉRICA (D), ESSES ÂNIONS NÃO PODEM SER EXPULSOS DA MATRIZ E, NESTE CASO, OS CÁTIONS SÃO INCORPORADOS NA REDUÇÃO (C).



FONTE: DE ALVARENGA, 2020. [130].

Porém, durante a síntese, alguns ânions volumosos são incorporados a cadeia polimérica, normalmente atuando como dopantes. Por apresentarem um tamanho mais elevado, eles não são expelidos na redução com tanta facilidade, desta forma, para manter a neutralidade de carga, cátions são incorporados, resultando em uma expansão na redução e contração na oxidação [130].

Portanto, a mudança na carga do polímero durante sua oxidação ou redução necessita de uma intercalação de íons para dentro ou para fora da matriz polimérica para manter a neutralidade de carga, alterando o volume do polímero e este processo proporciona a liberação iônica em resposta a sinais elétricos [131].

Como exemplo desta liberação, pode-se citar o trabalho de Lv et al. [132], no qual foram sintetizadas nanocápsulas responsivas utilizando como revestimento polianilina e polipirrol por meio de uma polimerização oxidativa com molde de uma miniemulsão. Os materiais encapsulados foram éter diglicerídico ou ácido dicarboxílico que apresentam características anticorrosivas. A propriedade redox das cápsulas foi investigada por espectroscopia ótica, microscopia e voltametria cíclica. Observou-se uma liberação lenta durante o processo de oxidação e uma liberação rápida sob redução, as quais foram estudadas por meio de espectroscopia de RMN.

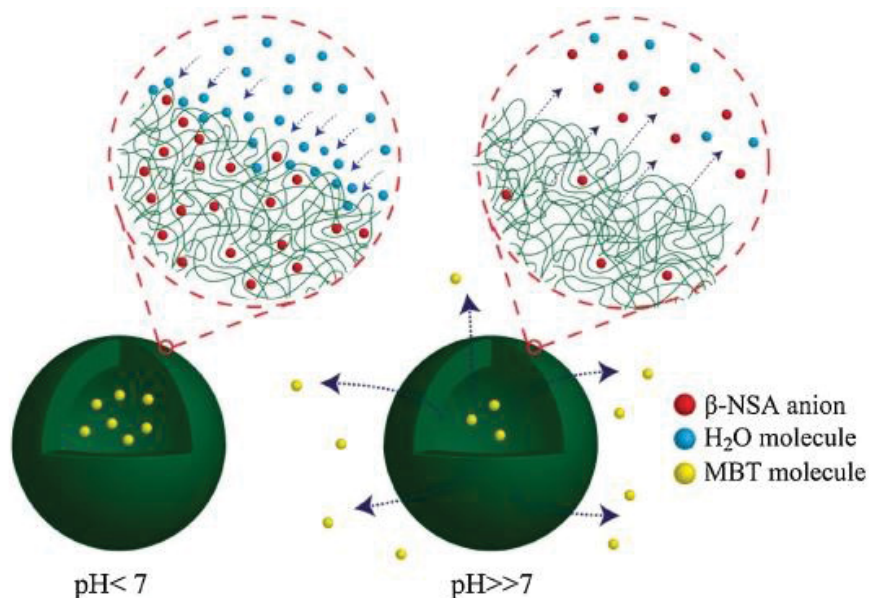
Mudanças de pH também são uma maneira de promover liberação controlada. Os invólucros das cápsulas nesse caso, são compostos por polímeros que respondem

ao pH e encapsulam o material ativo. Como exemplo, pode-se citar a polianilina a qual sofre dopagem por protonação. Com o uso de ácidos (dopantes), geradores de carga encontram-se presentes. Já, quando a polianilina está em pH básico, estes dopantes não estão mais presentes, alterando o estado de oxidação da polianilina, tornando o polímero neutro em sua forma isolante. Esta alteração na cadeia polimérica é responsável pela liberação.

Assim, a taxa de liberação pode ser controlada através da espessura da parede ou mudança de pH lenta, ou, ainda, pela produção de um invólucro híbrido composto por um polímero responsivo ao pH e um outro polímero que não responde [133].

A liberação através da resposta ao pH pode ser observada no trabalho de Tavandashti, et al. [134] (FIGURA 15), os quais sintetizaram cápsulas nanoestruturadas utilizando polianilina (PANI) como revestimento e 2-mercaptobenzotriazol (MBT) como núcleo, molécula que atua na proteção contra a corrosão. O surfactante β naftaleno sulfônico (β -NSA) foi utilizado na síntese e atua como dopante da PANI. A liberação de MBT foi investigada utilizando espectroscopia UV-Vis em soluções com diferentes pHs (1,5, 7 e 11).

FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MECANISMO DE LIBERAÇÃO DE MBT RESPONSIVO AO PH DAS CÁPSULAS PANI.



FONTE: TAVANDASHTI, N. P., 2016. [134].

Quando exposto a um $\text{pH} < 7$, a PANI se encontra na forma de sal de esmeraldina e apresenta contra íons carregados negativamente (β -NSA) nas cadeias

poliméricas para compensar a carga positiva da estrutura polimérica protonada. No entanto, quando as cápsulas de polianilina são expostas à solução com $\text{pH} \gg 7$, as cadeias poliméricas são desprotonadas. Portanto, para manter a neutralidade geral da carga, os ânions dopantes β -NSA são expelidos para a solução, provocando possibilidade de liberação das moléculas de MBT através do revestimento de PANI. Esta saída do β -NSA facilita a expulsão de moléculas de MBT pelas aberturas ou rachaduras na superfície [134].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Óleo de linhaça, Tween 80®, dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), persulfato de amônio, anilina e pirrol foram obtidos da Sigma-Aldrich. Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e ácido sulfúrico foram obtidos da VETEC. Nitrato de sódio da Synth. O pirrol e a anilina antes de serem utilizados passaram por um processo de destilação, garantindo um maior grau de pureza do reagente. Utilizou-se água ultrapura com resistividade controlada em $18,2 \mu\Omega \text{ cm}$, purificada pelo sistema Millipore-Simplicity UV (Bedford, MA, USA). O eletrodo de trabalho utilizado para a deposição foi a malha de aço.

3.2 MÉTODOS

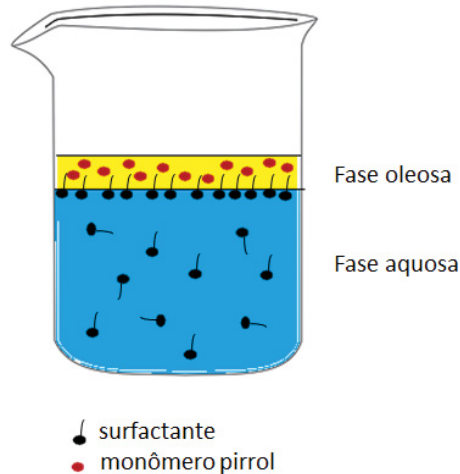
Para facilitar o entendimento, a metodologia será apresentada conforme o material de parede da cápsula: polipirrol ou polianilina.

3.2.1 Síntese das cápsulas de polipirrol e imobilização em eletrodo

A síntese e imobilização das cápsulas foi realizada seguindo a metodologia proposta por Alvarenga [25]. Inicialmente, uma emulsão óleo em água (3% v/v) foi preparada com 630 μL de óleo de linhaça, 20,37 mL de água, 102 μL de pirrol ($0,07 \text{ mol L}^{-1}$) e 0,1464 g de SDBS ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$). O volume total da emulsão resulta em 21 mL. Estas substâncias encontram-se em um sistema com duas fases, uma aquosa e

uma oleosa. Na fase oleosa está presente o monômero pirrol, e o surfactante situa-se na fase aquosa e na interface, conforme demonstrado na FIGURA 16.

FIGURA 16 - SISTEMA DE DUAS FASES (UMA AQUOSA E OUTRA OLEOSA) CONTENDO O SURFACTANTE E O MONÔMERO PIRROL PARA FORMAÇÃO DA EMULSÃO.

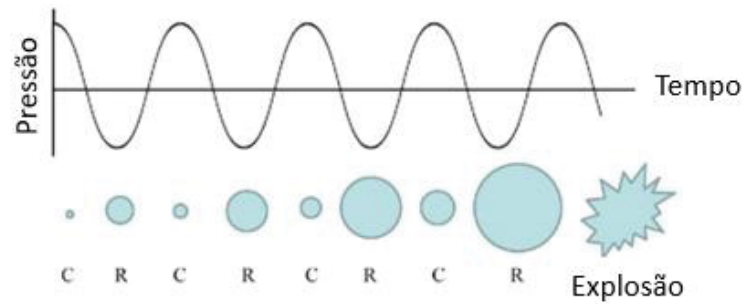


FONTE: A AUTORA, 2020.

A homogeneização destes componentes foi realizada utilizando uma sonda ultrassônica Vibracell®, realizando 10 ciclos de 1 minuto, com amplitude de 60% e frequência 120 kHz, para fornecer energia para o sistema, movimentando mais as moléculas, e assim, favorecendo a formação da emulsão.

Em um líquido com partículas dispersas, os gases são adsorvidos nos poros destas partículas, assim, durante a compressão, estes gases, presentes no interior da cavidade, são comprimidos para o interior da partícula. Por sua vez, durante a expansão (rarefação) esses gases são dirigidos para fora da partícula. Com o decorrer dos ciclos, esta cavidade aumenta de tamanho, até chegar a um tamanho crítico que ela se implode, liberando grande quantidade de calor e pressão [135]. Este calor e esta pressão fornecem a energia necessária para a formação da emulsão. A FIGURA 17 representa um esquema para explicar este fenômeno físico denominado de cavitação acústica.

FIGURA 17 - FENÔMENO DE CAVITAÇÃO ACÚSTICA MOSTRANDO A FORMAÇÃO, CRESCIMENTO E EXPLOÇÃO DE UMA BOLHA: C COMPRESSÃO; R: RAREFAÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE CARCIOCHI, R. A., 2017. [136].

Para o preparo da emulsão foi utilizada uma vidraria com alças (FIGURA 18). Esta vidraria possui uma área de superfície maior do que a área de um béquer de mesmo volume, o que promove uma maior dissipação de calor, evitando assim um aumento de temperatura [137] e conseqüentemente, evitando a desestabilização da emulsão. As alças também são responsáveis por uma maior eficiência de agitação, visto que formam um fluxo, aumentando a turbulência gerada pelo ultrassom, tornando este processo ainda mais eficiente.

FIGURA 18 - VIDRARIA COM ALÇAS UTILIZADA PARA O PREPARO DA EMULSÃO.

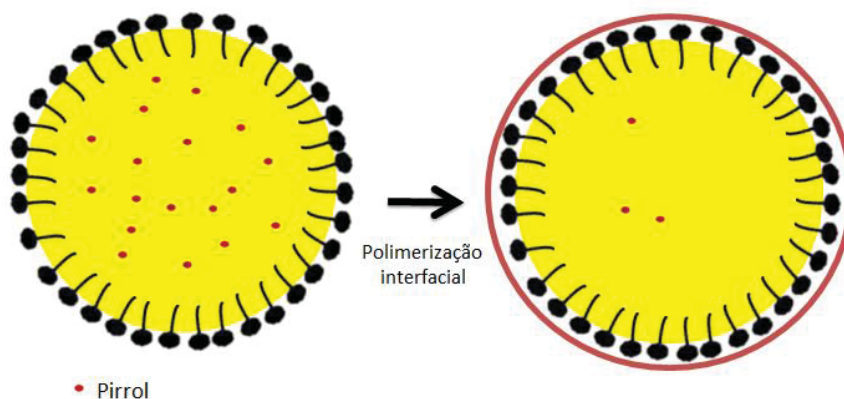


FONTE: A AUTORA, 2020

Após a obtenção de uma emulsão estável, a qual já foi estudada por Alvarenga [25], 2 mL do agente oxidante persulfato de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados em uma adição lenta, em 10 alíquotas de $200 \mu\text{L}$ a cada 10 minutos. Este agente oxidante possui um potencial de redução elevado ($E^{\circ}_{\text{red}} = +2,01 \text{ V}$), o que provoca a oxidação do monômero pirrol. Desta forma, o persulfato entra em contato com o monômero contido na fase óleo na interface água-óleo, promove a polimerização interfacial do

pirrol e a formação da parede das cápsulas pela rota de *soft template*. Portanto, as gotículas desta emulsão atuaram como molde para a formação das cápsulas. A FIGURA 19 representa, ilustrativamente, a mudança de conformação de emulsão a cápsula.

FIGURA 19 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL, TRANSFORMANDO A EMULSÃO EM CÁPSULA.



FONTE: A AUTORA, 2020.

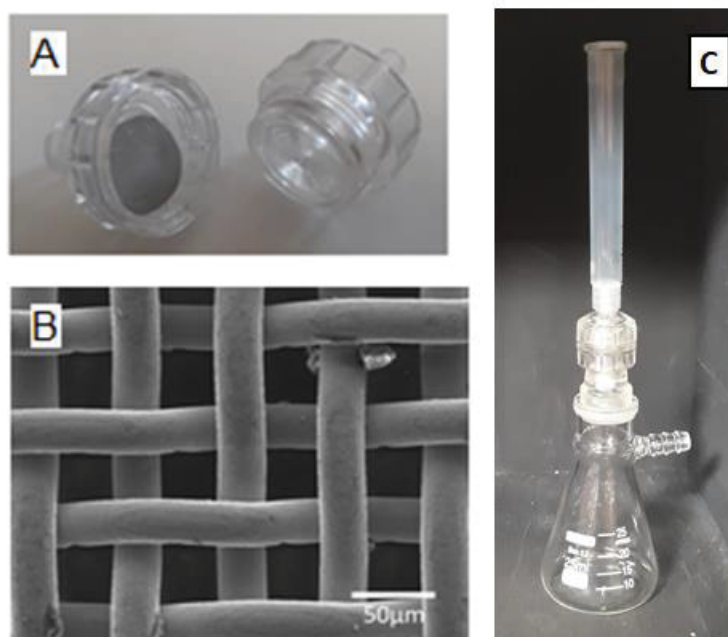
Para esta síntese química, a emulsão foi transferida para um béquer no qual as adições do agente oxidante foram realizadas em um agitador magnético, garantindo a uniformidade desta mistura. Nota-se uma mudança de coloração de branco para preto entre a terceira e quarta alíquota, o que caracteriza a formação do polipirrol.

Com o intuito de estudar a influência de temperatura na síntese das cápsulas, foram realizados ensaios em três diferentes temperaturas 10°C, 25°C e 50°C utilizando um banho ultratermostático.

Após a síntese, foi realizada a diluição e a filtração da solução contendo as cápsulas, removendo os aglomerados e garantindo uma uniformidade de tamanho. As diluições foram realizadas nas proporções 1:2, 1:5, 1:10 e 1:25 volume/volume, para o estudo da influência da concentração na deposição das cápsulas no eletrodo.

Já, para a realização da filtração, o meio filtrante utilizado foi a malha de aço, recortada com um diâmetro de 1,1 cm, e inserida em um filtro de seringa, cuja parte inferior foi conectada a um suporte e acoplada a um Erlenmeyer com saída para o ar. A malha de aço possui orifícios que permitem a passagem de cápsulas com diâmetro menor que 50 µm. Este esquema está representado na FIGURA 20.

FIGURA 20 - ESQUEMA UTILIZADO NA FILTRAÇÃO DAS CÁPSULAS: HOLDER COM FILTRO (A); MEV DA MALHA DE AÇO QUE É O MEIO FILTRANTE UTILIZADO (B) E SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO (C).



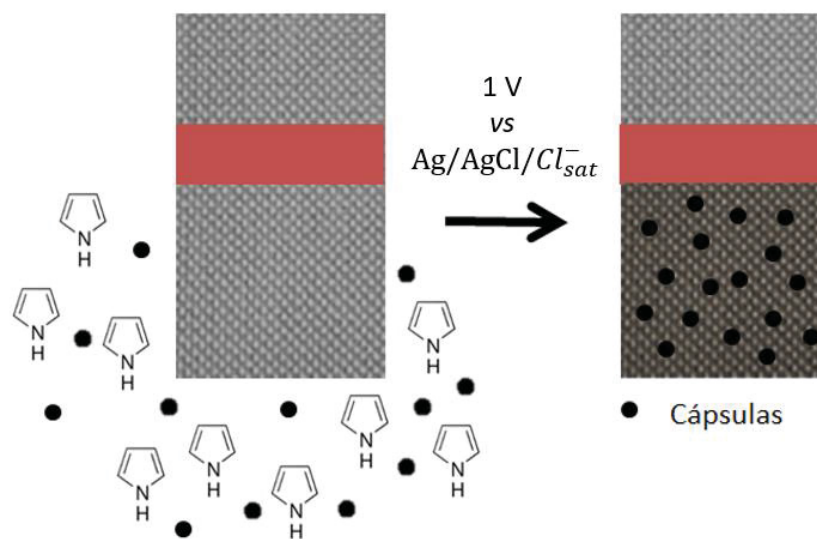
FONTE: A AUTORA, 2020.

Para os estudos eletroquímicos foi necessário a imobilização destas cápsulas em um eletrodo. Assim, foram realizadas deposições de filme de polipirrol na presença das cápsulas, de maneira que estas sejam incorporadas no filme durante sua formação. Para isso, foi utilizada uma solução que continha: 0,174g de SDBS, 12,5 mL de uma solução aquosa de nitrato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (resultando uma concentração de 50 mmol L^{-1} na solução final); $43,4 \mu\text{L}$ de pirrol (25 mmol L^{-1}) e 10 mL da solução que contém as cápsulas já diluídas e filtradas, para um volume total de 25 mL [25].

Essa solução foi adicionada a uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, sendo utilizado um eletrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ como eletrodo de referência, um fio de platina como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho a malha de aço, com área geométrica aproximada de $0,5 \text{ cm}^2$, delimitando esta área com a utilização de uma faixa de esmalte. Em seguida realizou-se a deposição cronoamperométrica de um filme de polipirrol através da aplicação de $1,0 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$). Desta forma, a imobilização das cápsulas na superfície do substrato, permite a caracterização e o estudo das propriedades eletroquímicas.

A FIGURA 21 demonstra o eletrodo de malha de aço antes e depois da imobilização. Esta deposição foi realizada em três diferentes cargas (100 mC, 250 mC e 500 mC). Para fins de comparação, também foram preparados filmes de PPy na ausência de cápsulas. Os experimentos cronoamperométricos foram realizados no potenciostato AutoLab®.

FIGURA 21 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO ANTES E DEPOIS DA IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS NO FILME DE POLIPIRROL.



FONTE: A AUTORA, 2021.

Para melhor entender este processo de modificação do eletrodo e o mecanismo de deposição, foi realizada a análise do gráfico cronoamperométrico obtido utilizando o modelo teórico proposto por Palomar-Pardavé et al. para deposição de metal [138], aplicado para polímeros condutores, conforme já realizado por Licona-Sánchez et. al [139], [140] e Hryniewicz et al. [100]. Este ajuste matemático foi realizado pela deconvolução das correntes utilizando o Origin.

Esta análise pode ser utilizada quando a deposição potencioestática envolve duas reações simultâneas: uma nucleação/crescimentos 3D múltiplo limitado por transferência de massa (j_{3D}) e o crescimento do filme, por oxidação do pirrol, na superfície de polipirrol previamente formada (j_{OP}). Desta forma, a corrente total medida, pode ser indicada pela EQUAÇÃO (2):

$$j_{total}(t) = j_{3D}(t) + j_{OP}(t) \quad (2)$$

Já as correntes j_{3D} e j_{OP} podem ser escritas pelas EQUAÇÕES (3) e (4), respectivamente:

$$j_{3D}(t) = \left(P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3)$$

$$j_{OP}(t) = (P_1) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (4)$$

Combinando as EQUAÇÕES (2), (3) e (4), obtém-se a expressão para a corrente total, representada pela EQUAÇÃO (5):

$$j_{total}(t) = \left(P_1 + P_4 t^{-\frac{1}{2}} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (5)$$

Os parâmetros P_1 , P_2 , P_3 e P_4 , são definidos pelas EQUAÇÕES (6), (7), (9) e (10), nas quais c_0 é a concentração da solução de pirrol, ρ é a densidade da deposição, M é a massa molar, zF é a carga molar transferida durante a oxidação do pirrol, F é a constante de Faraday, z a carga transferida, k_{PO} é a constante da taxa para a reação de oxidação, D é o coeficiente de difusão, A é a taxa de nucleação do polipirrol e N_0 é a densidade numérica de sítios ativos para a formação de polímeros na superfície do eletrodo.

$$P_1 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{\frac{1}{2}} zF k_{PO} \quad (6)$$

$$P_2 = N_0 \pi k' D \quad (7)$$

$$k' = \left(\frac{8\pi c_0}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$P_3 = A \quad (9)$$

$$P_4 = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c_0}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

3.2.2 Síntese das cápsulas de polianilina e imobilização em eletrodo

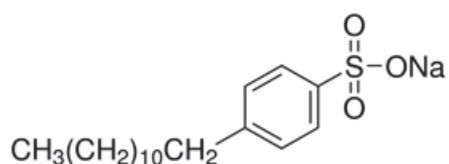
A síntese de cápsulas de polianilina foi baseada na síntese de cápsulas de polipirrol. Desta forma, primeiramente foi preparada uma emulsão, seguida da síntese química. Para realizar o preparo da emulsão de óleo de linhaça em água, primeiramente calculou-se o volume necessário de anilina de modo que a sua concentração fosse igual à de pirrol utilizada na síntese de cápsulas, sendo este valor $0,07 \text{ mol L}^{-1}$. Desta forma foram adicionados $134,2 \text{ }\mu\text{L}$ de anilina, $630 \text{ }\mu\text{L}$ de óleo de linhaça, $20,37 \text{ mL}$ de água e diferentes quantias de surfactantes na vidraria com alças demonstrada na FIGURA 18.

Para a formação das cápsulas, primeiramente é necessário formar uma emulsão estável óleo em água. Os surfactantes atuam na estabilidade desta emulsão. Eles se acumulam na interface entre dois líquidos imiscíveis com a porção hidrofóbica orientada para a fase oleosa e a porção hidrofílica para a fase aquosa, diminuindo a tensão interfacial entre estas fases. Além disso, estes surfactantes podem orientar a polimerização e interagir com este polímero, surfactantes aniônicos dopam os polímeros condutores, enquanto os aniônicos e não iônicos não. Desta forma, o estudo deste parâmetro é de extrema importância.

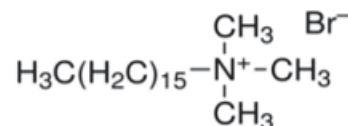
Assim, foram utilizados o surfactante aniônico dodecilbenzenosulfonato de sódio, o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio e o surfactante não iônico polisorbato 80, desta maneira também foi possível estudar a influência da carga destes surfactantes na formação das cápsulas de polianilina. Suas estruturas químicas estão representadas na FIGURA 22.

FIGURA 22 - ESTRUTURAS QUÍMICAS DOS SURFACTANTES DODECILBENZENOSULFONATO DE SÓDIO, BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO E POLISORBATO 80.

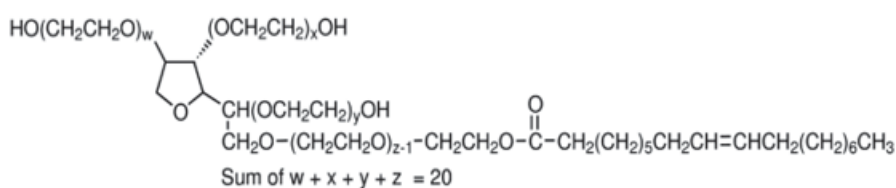
Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)



Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)



Polisorbato 80 (Tween 80)



FONTE: CATÁLOGO DE PRODUTOS ONLINE SIGMA-ALDRICH®. [141]–[143].

Na TABELA 4 é apresentado as respectivas quantidades em massa, as concentrações micelares críticas (CMC), o balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) e a classificação de cada surfactante. A quantidade utilizada de brometo de cetiltrimetilamônio e de polisorbato 80 foi calculada de maneira que sua concentração molar fosse igual à de SDBS utilizada na síntese de cápsulas de polipirrol, esta concentração é $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Foram utilizados surfactantes com um valor de HLB mais elevado, visto que esta característica está relacionada com tensoativos mais hidrofílicos, que auxiliam na estabilização das emulsões óleo em água.

TABELA 4 - QUANTIDADE EM MASSA E CARACTERÍSTICA DOS SURFACTANTES UTILIZADOS PARA PREPARO DA EMULSÃO.

Surfactante	Massa utilizada	Classificação	CMC a 25°C	HLB
Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)	0,1464 g	Aniônico	$3,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	19,9
Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)	0,1530 g	Catiônico	$9,07 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	10
Polisorbato 80 (Tween 80)	0,5502 g	Não iônico	$1,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$	15

FONTE: INFORMAÇÕES RETIRADAS DAS REFERÊNCIAS [144]–[148].

Assim, após a adição destes componentes foi utilizada uma sonda ultrassônica Vibracell®, realizando 10 ciclos de 1 minuto, com amplitude de 60% e frequência 120 kHz para formação de cada emulsão. Foram retiradas alíquotas das emulsões durante o 1º, 5º e 10º ciclo de agitação para caracterização no microscópio Optico Opticam 0500R. As imagens obtidas por microscopia óptica foram analisadas utilizando o software ImageJ®, de modo a obter a distribuição de tamanhos das gotículas de emulsão.

Após a formação das emulsões realizou-se estudos de estabilidade, também com o auxílio do microscópio óptico Opticam 0500R. A primeira análise realizada foi a respeito da estabilidade da emulsão ao longo do tempo. Alíquotas foram retiradas após 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas da formação da emulsão. Além disso, estudou-se a estabilidade da emulsão frente a adição do agente oxidante, retirando alíquotas na 1ª, 5ª e 10ª adição e a estabilidade da emulsão frente a adição de ácido sulfúrico. Estes experimentos verificam se há influência do persulfato de amônio e do ácido na estabilidade da emulsão, visto que caso isto aconteça a formação das cápsulas pode ser prejudicada ou até mesmo impedida.

Já, para a síntese das cápsulas de polianilina com núcleo de óleo de linhaça e vermelho de Nilo, uma etapa anterior foi realizada. Primeiramente misturou-se 0,001 g de corante em 5 mL de óleo, obtendo a proporção de 20% m/V e utilizou-se o ultrassom para homogeneizar está mistura. Após está etapa a confecção da emulsão ocorreu de maneira semelhante, utilizando o surfactante Tween 80. Estas cápsulas foram utilizadas nos experimentos de liberação controlada.

Para realizar a síntese química das cápsulas de polianilina, uma solução de persulfato de amônio, um agente oxidante, foi preparada com concentração 0,1 mol L⁻¹. O persulfato entra em contato com a anilina contida na fase óleo na interface água-óleo, promovendo a polimerização interfacial e a formação da parede das cápsulas pela rota de *soft template*.

Em um béquer foi colocado o volume total da emulsão e com o intuito de estudar a influência do pH na polimerização da anilina foram realizados ensaios em três diferentes valores de pH: 7, 4 e 2. O ajuste de pH foi realizado antes da adição do agente oxidante, através da adição de ácido sulfúrico (0,5 mol L⁻¹). Para verificar o valor foram utilizadas fitas indicadoras.

Após o ajuste da acidez, adicionam-se 10 alíquotas de 200 μL a cada 10 minutos da solução de persulfato de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As adições foram feitas sob agitação magnética, garantindo a uniformidade desta mistura.

Com a síntese das cápsulas já concluída a imobilização destas cápsulas em um eletrodo foi feita. Assim, foram realizadas deposições de filme de polianilina na presença das cápsulas, de maneira que estas sejam incorporadas no filme durante sua formação. Para isso, foi utilizada uma solução que continha: 5 mL da solução que contém as cápsulas; 12,5 mL de uma solução de nitrato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (sendo sua concentração da solução final de $0,044 \text{ mol L}^{-1}$); 57 μL de anilina ($0,023 \text{ mol L}^{-1}$) e 10 mL de uma solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração na solução final $0,18 \text{ mol L}^{-1}$).

Essa solução foi adicionada a uma célula eletroquímica padrão de três eletrodos, sendo utilizado um eletrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ como eletrodo de referência, um fio de platina como contra eletrodo e como eletrodo de trabalho a malha de aço, com área geométrica aproximada de $0,5 \text{ cm}^2$, delimitando esta área com a utilização de uma faixa de esmalte. Em seguida realizou-se a deposição cronoamperométrica de um filme de polianilina através da aplicação de $1,2 \text{ V}$ (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$). Desta forma, a imobilização das cápsulas na superfície do substrato, permitiu a caracterização e o estudo das propriedades eletroquímicas e os estudos de liberação controlada. Para fins de comparação, também foram preparados filmes de PANI na ausência de cápsulas, substituindo a solução que contém as cápsulas por água. Os experimentos cronoamperométricos foram realizados no potenciostato AutoLab® e o DropSens.

3.2.2.1 Liberação controlada frente à estímulo externo para as cápsulas de polianilina

Os estudos de liberação controlada foram realizados a partir da aplicação de potencial. Para isso, uma célula eletroquímica foi introduzida em uma cubeta de plástico, no interior do espectrofotômetro de UV-Vis (modelo Cary60 da Agilent Technologies®). Como eletrodo de trabalho foi utilizado a malha de aço já imobilizada com as cápsulas, como contra eletrodo foi utilizado uma placa de platina e como eletrodo de referência um eletrodo do tipo Ag/AgCl .

Os eletrólitos utilizados foram soluções tampões no pH 1, pH 7 e pH 9 contendo SDBS (10 mmol L^{-1}). Como espera-se a liberação de óleo de linhaça, este surfactante

auxilia na solubilidade e estabilidade no meio aquoso. Os eletrodos foram conectados ao potenciostato AutoLab® e realizou-se o estudo de liberação ao longo do tempo (120 minutos) nas seguintes condições:

- + 0,3 V: a polianilina se encontra na forma oxidada;
- -0,2 V: a polianilina se encontra na forma reduzida;
- Sem aplicação de potencial (ou potencial de circuito aberto).

Para cada uma das condições foi obtido espectros de absorvância ao longo de duas horas. Com o intuito de realizar comparações, estes experimentos também foram feitos para um eletrodo depositado com filme de polianilina e um eletrodo depositado com filme de PANI e cápsulas com núcleo de vermelho de Nilo e óleo de linhaça. Para quantificar o óleo liberado no meio foi realizada curvas de absorvância em diferentes concentrações de óleo de linhaça e óleo de linhaça com vermelho de Nilo nas soluções tampões.

3.2.3 Caracterização morfológica das cápsulas

Esta caracterização foi realizada através de técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio modelo TESCAN VEGA3 LMU, microscopia eletrônica de transmissão (MET) utilizando o microscópio JEOL JEM 1200EX-II, ambas disponíveis no centro de microscopia eletrônica da UFPR (CME). As amostras de MET foram preparadas através da diluição da solução que contém as cápsulas na proporção 1:25. Esta nova solução foi gotejada em cima dos grids. Então estes grids foram refrigerados no congelador de uma geladeira. Já, as amostras de MEV são os próprios eletrodos depositados com uma fina camada de ouro sobre a superfície do material.

3.2.4 Caracterização eletroquímica

Para caracterização eletroquímica foram realizados ensaios de voltametria cíclica utilizando como eletrólito suporte uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaNO₃ para os eletrodos que continham polipirrol e uma solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ para os eletrodos que continham polianilina. Também foram realizados ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) com a solução de ácido sulfúrico. A variação de frequência foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de

10 mV. Após a obtenção destas análises de impedância, utilizou-se o software ZView para a montagem dos circuitos equivalente. Em todos os experimentos, como eletrodo de trabalho utilizou-se as malhas de aço modificadas, o eletrodo Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} como eletrodo de referência, um fio de platina como contra eletrodo. Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados no potenciostato AutoLab® e DropSens.

3.2.5 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Potencial Zeta

As análises de Espalhamento de Luz Dinâmico e Potencial Zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer Nano Zs da Malvern Instruments and PANalytical, operando a 13° e 173° e comprimento de onda de 632,8 nm, fornecido por um laser de He-Ne de estado sólido de 4 mV. O preparo da amostra consistiu na diluição da solução que contém as cápsulas na proporção 1:25 volume/volume e na filtração utilizando uma malha de aço, conforme o esquema proposto da FIGURA 20.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o melhor entendimento, os resultados foram separados conforme o material utilizado no revestimento da cápsula: polipirrol ou polianilina.

4.1 CÁPSULAS DE POLIPIRROL

4.1.1 Síntese e imobilização das cápsulas de polipirrol

Para validar a metodologia de síntese de cápsulas de polipirrol obtida por Alvarenga [25], um ensaio foi realizado. Durante a adição do persulfato de amônio, notou-se a mudança de cor do meio reacional, que foi de branco leitoso caracterizado pela presença da emulsão, para uma coloração escura, que caracteriza a formação do polipirrol [149], conforme indica o esquema representado na FIGURA 23. Outro fator observado foi que com a adição de persulfato de amônio não houve a perda de estabilidade na emulsão, permitindo que houvesse a síntese química do polipirrol e a formação da parede da cápsula.

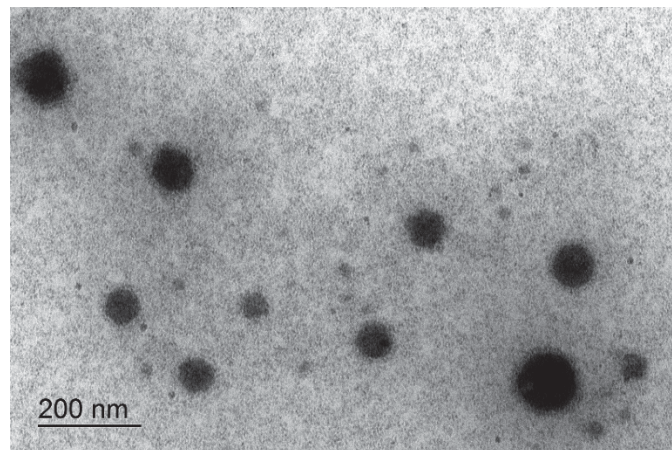
FIGURA 23 - MUDANÇA DE COR DO MEIO REACIONAL, DE BRANCO LEITOSO A PRETO: A) ANTES DA ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE E B) APÓS O FINAL DA REAÇÃO, INDICANDO A FORMAÇÃO DO POLIPIRROL.



FONTE: A AUTORA, 2020.

Para confirmar a formação das cápsulas, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão desta solução. Estas imagens foram reproduzíveis, de modo que a FIGURA 24 é uma representação do que foi observado. Assim, é possível comprovar a formação das cápsulas (a cor escura das estruturas esféricas se refere ao polímero condutor utilizado como invólucro), mostrar que estas são resistentes ao vácuo utilizado na técnica de microscopia, mantendo sua integridade, e confirmar a metodologia proposta. A FIGURA 24 também demonstra a morfologia de várias cápsulas formadas na mesma síntese e é possível observar o tamanho delas comprovando que este material é nanométrico. Desta forma, a partir desta síntese os próximos estudos foram realizados.

FIGURA 24 - IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL.



FONTE: A AUTORA, 2020.

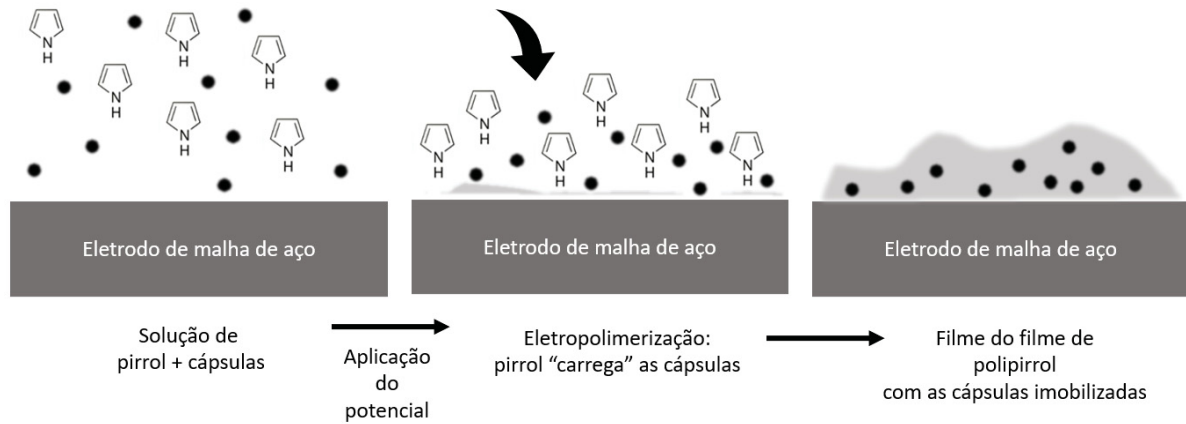
Para melhor entender o processo de formação destas estruturas nanométricas, pode-se citar o trabalho de Zhang, et al. [150], os quais relataram síntese de nanocápsulas de polipirrol através da polimerização interfacial de uma emulsão óleo em água, utilizando SDBS como dopante/surfactante, sendo este sistema muito próximo ao utilizado nos experimentos acima. Os autores relatam que o monômero pirrol apresenta pouca solubilidade em água, logo é encontrado principalmente na fase de óleo. Desta forma, quando adicionado persulfato de amônio, o monômero se difunde das gotículas de óleo em direção a fase aquosa, enquanto o oxidante faz o processo oposto. Assim, o monômero encontra o oxidante na interface óleo/água, iniciando a polimerização. À medida que a síntese prossegue, as gotículas de óleo agem como reservatórios de monômeros, constantemente liberando pirrol para a interface, e desta maneira mantendo constante os processos de difusão e polimerização. Os autores obtiveram nanocápsulas de tamanhos entre 100 e 200 nm, semelhante ao relatado pela FIGURA 24.

A próxima etapa consistiu na filtração e diluição desta amostra, nenhuma substância ficou retida no filtro, indicando que todo polímero foi formado na interface das cápsulas e descartando a presença de grandes aglomerados. Após este processo, foi realizada a deposição destas cápsulas no eletrodo pelo método cronoamperométrico, utilizando uma carga fixa de 500 mC.

Inicialmente a célula eletroquímica é montada utilizando uma solução que contém monômero pirrol e as cápsulas. Com a aplicação do potencial, ocorre a eletropolimerização do pirrol. Estas moléculas de monômero se aproximam do eletrodo, “carregando” as cápsulas. Assim, um filme de polipirrol é formado com as cápsulas imobilizadas, conforme demonstrado na FIGURA 25.

O método proposto por Alvarenga [25] utilizava como eletrodo óxido de índio e estanho (ITO), porém para deixar a aplicação prática destas cápsulas mais viável, optou-se por utilizar como eletrodo a malha de aço, que apresenta uma maior área superficial e um custo menos elevado.

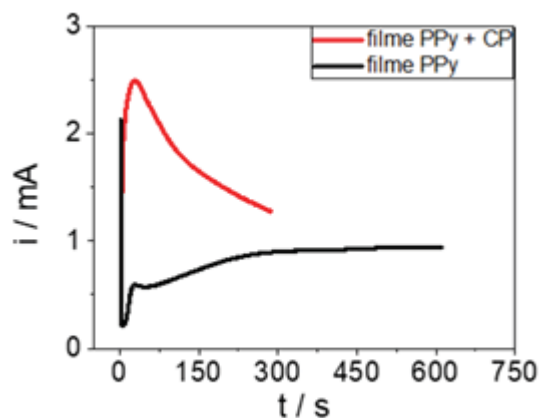
FIGURA 25 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA FORMAÇÃO DO ELETRODO IMOBILIZADO COM O FILME DE POLIPIRROL E AS CÁPSULAS.



FONTE: A AUTORA, 2021.

A fim de comparar a influência das cápsulas na resposta eletroquímica, um eletrodo somente com filme de polipirrol, chamado de filme PPy, foi comparado com um eletrodo depositado com as cápsulas imobilizadas neste filme, chamado de filme de PPy + CP, a carga utilizada foi de 500 mC. As análises eletroquímicas realizadas para estes dois eletrodos estão representadas na FIGURA 26.

FIGURA 26 - CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIPIRROL (VERMELHO) E SOMENTE DO FILME DE POLIPIRROL (PRETO), CARGA DEPOSITADA: 500MC.



FONTE: A AUTORA, 2020.

O gráfico da FIGURA 26 mostra as cronoamperometrias para a formação de um filme de polipirrol (gráfico em preto) e para a formação do filme junto com a imobilização das cápsulas (gráfico em vermelho) no eletrodo de malha de aço. Em

ambos os eletrodos o potencial aplicado gerou a oxidação do pirrol e sua deposição. Entretanto, no eletrodo com as cápsulas nota-se um transiente de corrente mais elevado e um processo mais rápido (aproximadamente 300 s em comparação com o eletrodo com o filme que foi de 600 s). Esta diferença se dá devida a presença das cápsulas, que apresentam elevada área eletroativa, aumentando a transferência de carga e a resposta da corrente.

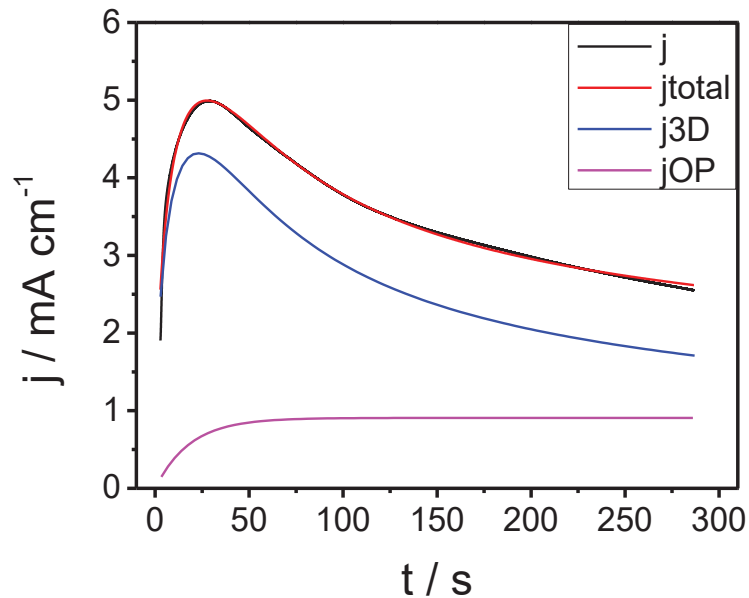
Analisando o perfil obtido pelo gráfico da FIGURA 26 para o eletrodo contendo as cápsulas, observa-se uma curva proveniente do processo de deposição por nucleação sobre superfícies pré-existentes. Este processo considera uma superfície inicialmente composta por locais ativos, nos quais é provável que ocorra a nucleação. O crescimento dos núcleos, se dá por transferência de massa das espécies da solução para o substrato utilizado, ocorrendo acoplamentos destas espécies [151], [152].

Ainda analisando este gráfico, inicialmente, no tempo zero, há uma resposta acentuada da corrente, proveniente da corrente capacitiva que é resultado da formação da dupla camada elétrica. Esta resposta cai rapidamente com o tempo, dando início a uma corrente faradaica, proveniente do rápido crescimento da área eletroativa decorrente da formação e crescimento dos núcleos, a qual eleva novamente a resposta da corrente. Em seguida, ocorre uma diminuição da concentração das espécies em solução próximas ao eletrodo e o recobrimento do eletrodo pelos núcleos formados [151], [152].

Este aumento da corrente normalmente está vinculado com o aumento do potencial da eletropolimerização. Potenciais mais elevados levam a um aumento do número de sítios ativos de polimerização, levando a um aumento na área de reação eletroquímica [153]. Porém, como este experimento foi realizado com um potencial constante (1,0 V), este aumento de corrente pode estar vinculado com a presença das cápsulas, que apresentam este mesmo efeito do aumento do potencial, promovendo um aumento de sítios ativos.

Para melhor entendimento do processo de deposição, estes dados foram ajustados utilizando o modelo teórico proposto por Palomar-Pardavé et al. [138], demonstrando as contribuições individuais de j_{3D} e j_{OP} , conforme mostrado na FIGURA 27. A queda de corrente no estágio inicial de formação do filme foi removida para um melhor ajuste, visto que esta corrente está relacionada aos efeitos da capacitância de dupla camada e não com a nucleação e crescimento do filme polimérico.

FIGURA 27 - AJUSTE DA CRONOAMPEROMETRIA DE DEPOSIÇÃO DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIPIRROL DEMONSTRANDO A DECONVOLUÇÃO DE j_{total} (GRÁFICO EM VERMELHO) E AS CONTRIBUIÇÕES INDIVIDUAIS DE j_{3D} (GRÁFICO EM AZUL) E j_{OP} (GRÁFICO EM ROSA).



FONTE: A AUTORA, 2021.

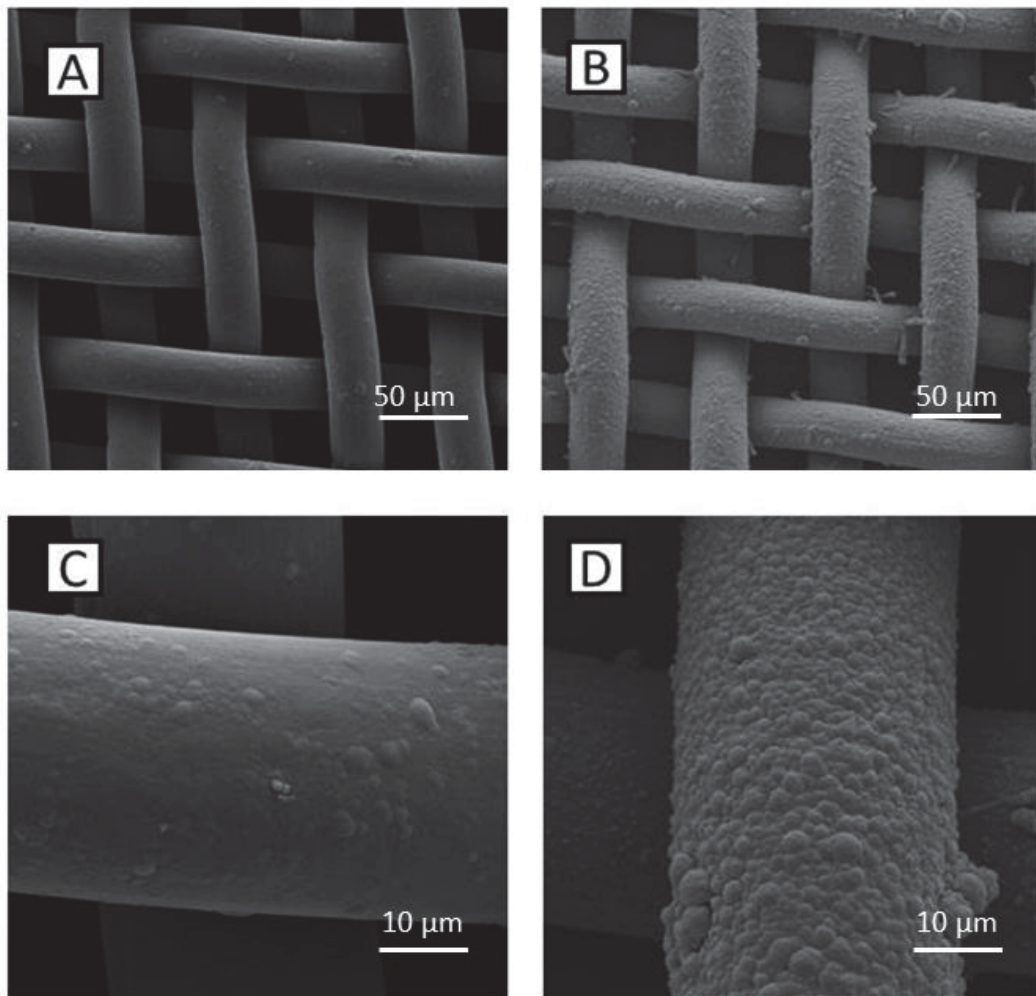
Analisando a imagem é possível notar que o modelo proposto foi bem ajustado para os dados experimentais de deposição. O gráfico em preto representado pela letra j , representa os dados experimentais, enquanto o gráfico em vermelho, chamado de j_{total} , representa os dados ajustados pelo modelo. Em grande parte da formação dos gráficos, estas duas curvas encontram-se sobrepostas, indicando este bom ajuste.

Além disso, os resultados mostraram que a corrente j_{OP} apresenta um valor menor que a corrente j_{3D} , o que significa que existe pouca oxidação de monômero no filme de polipirrol previamente formado e que esta deposição se mantém constante, visto que o gráfico permanece com o mesmo gradiente de corrente com o passar do tempo. Esta análise sugere a formação de um filme fino na superfície do eletrodo já depositado com as cápsulas, o que está de acordo com as imagens de MEV apresentadas na FIGURA 28. Por sua vez, a corrente j_{3D} apresentou uma contribuição mais relevante no processo de deposição total, que é atribuída a nucleação e o crescimento 3D, provando que as cápsulas atuam como centro de nucleação elevando a resposta da corrente.

Desta forma ainda para confirmar que a imobilização das cápsulas aconteceu e para uma caracterização morfológica, foram realizadas imagens de microscopia

eletrônica de varredura dos eletrodos. Para isso, uma malha de aço depositada somente com filme de polipirrol foi comparada com uma malha de aço depositada com as cápsulas juntamente com o filme de polipirrol. A FIGURA 28 mostra as imagens encontradas para as deposições nos eletrodos.

FIGURA 28 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM FILME DE POLIPIRROL (A) E (C); E COM AS CÁPSULAS JUNTAMENTE COM O FILME DE POLIPIRROL (B) E (D).



FONTE: A AUTORA, 2020.

Por meio da análise da FIGURA 28, consegue-se observar uma diferença entre as malhas de aço modificadas somente com o filme de polipirrol e com as malhas de aço depositadas com cápsulas e filme de polipirrol. As imagens 28 A e 28 C referentes ao filme apresentam pouca rugosidade, já nas imagens 28 B e 28 D nota-se que as cápsulas causaram maior rugosidade à morfologia do filme, com presença de estruturas que se assemelham a esferas recobertas, indicando que a deposição

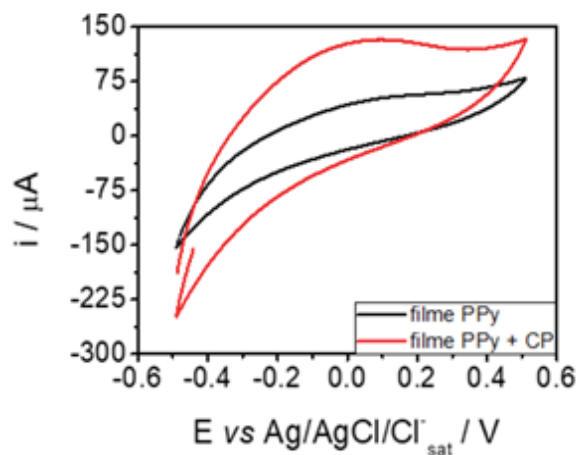
ocorreu e confirmando o aprisionamento bem-sucedido das cápsulas no eletrodo, sendo possível continuar os experimentos utilizando esta metodologia.

Estas imagens também condizem com os resultados encontrados na cronoamperometria (FIGURA 26) e com o ajuste da curva (FIGURA 27) que indicavam que o processo de deposição das cápsulas teria ocorrido pelo meio de uma nucleação.

A partir da FIGURA 28 também pode-se observar que as cápsulas imobilizadas no filme de polipirrol têm tamanhos que condizem com os observados na microscopia eletrônica de transmissão (MET) os quais indicavam que as cápsulas tinham tamanhos inferiores a 200 nm apresentado na FIGURA 24.

Para analisar a influência das cápsulas na corrente elétrica, estudos voltamétricos foram realizados para o eletrodo imobilizado com as cápsulas e com o filme de polipirrol e para o eletrodo imobilizado somente com o filme de polímero condutor (FIGURA 29).

FIGURA 29 – VOLTAMETRIAS CICLICAS NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ PARA O ELETRODO COM O FILME DE POLIPIRROL (GRÁFICO EM PRETO) E PARA O FILME DE POLIPIRROL ACOPLADO COM AS CÁPSULAS (GRÁFICO EM VERMELHO).



FONTE: A AUTORA, 2021.

Por meio da análise da FIGURA 29, foi possível observar que a voltametria do eletrodo com o filme de polipirrol e com as cápsulas apresentou uma resposta de corrente maior do que o eletrodo somente com o filme do polímero condutor. Comparando estas curvas com as obtidas para a malha de aço sem nenhuma modificação (APÊNDICE 1) nota-se que foi realmente a deposição que gerou a resposta voltamétrica. Esta resposta está vinculada com o fato que as cápsulas geram

irregularidades no eletrodo (mudança morfológica na superfície), aumentando a área de contato eletrodo/solução (aumento da área eletroativa superficial), resultando em um maior carregamento da dupla camada elétrica, que conseqüentemente, aumenta a corrente capacitiva. Estas cápsulas ainda podem ter alterado a estrutura do polímero condutor formado com a deposição no eletrodo, criando cadeias poliméricas com geometria que favorece a condução.

4.1.2 Otimização dos parâmetros experimentais da síntese e imobilização de cápsulas de polipirrol

Para realizar a otimização dos parâmetros experimentais da síntese e imobilização de cápsulas de polipirrol, três fatores foram estudados: a carga utilizada na imobilização das cápsulas na malha de aço, a diluição das cápsulas posterior à síntese e antes da imobilização e a temperatura de síntese das cápsulas. Cada fator gerou resultados que foram discutidos em novos tópicos.

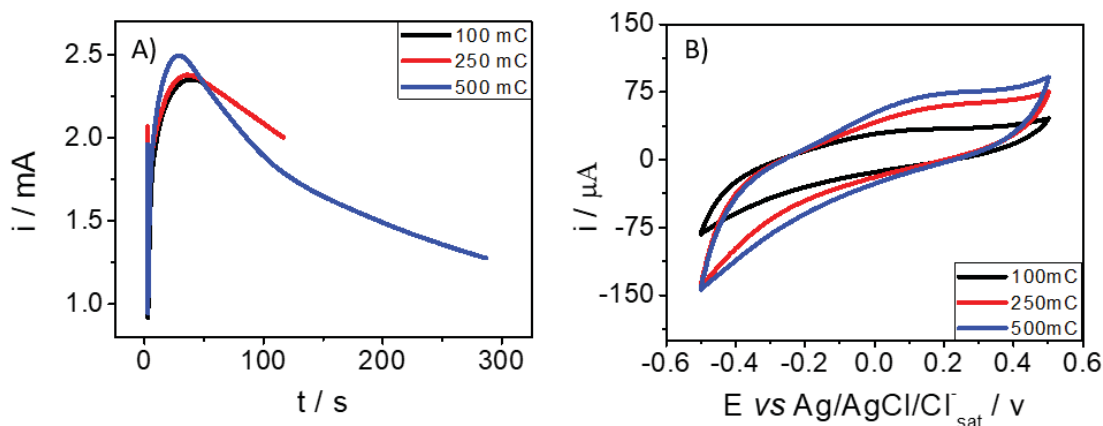
4.1.2.1 Estudo da imobilização das cápsulas de polipirrol em diferentes cargas

A imobilização das cápsulas de polipirrol na malha de aço foi realizada pelo método cronoamperométrico, com potencial fixo em 1,0 V, potencial maior que o de oxidação do monômero pirrol (0,8 V) [154], e foi realizada em três diferentes cargas: 100 mC, 250 mC e 500 mC. A FIGURA 30 mostra os gráficos para estas deposições e as voltametrias cíclicas para estes eletrodos.

Pela análise do gráfico A da FIGURA 30, referente às cronoamperometrias, nota-se que as curvas seguem um padrão de queda de corrente capacitiva, com posterior aumento da corrente faradaica discutido na FIGURA 26, indicando que o processo de nucleação ocorre nos três eletrodos. Porém quando a carga utilizada foi de 500 mC, o pico de corrente máxima se encontrou mais acentuado, indicando uma maior nucleação no início do processo.

Conforme a carga utilizada aumentava, a cronoamperometria demorava mais tempo para ser finalizada. Esta queda de corrente após o processo de nucleação é proveniente da formação de filme de polipirrol. Assim, nas cargas mais elevadas, espera-se um filme mais espesso e com um maior número de cápsulas imobilizadas [155].

FIGURA 30 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM ELETRODOS UTILIZANDO CARGA DE 100 mC (PRETO), 250 mC (VERMELHO) E 500 mC (AZUL). B) VOLTAMETRIAS CÍCLICAS NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V s}^{-1}$ DE TRÊS DIFERENTES ELETRODOS PARA AS CARGAS DE DEPOSIÇÃO 100 mC, 250 mC E 500 mC.



FONTE: A AUTORA, 2020.

Em seguida, estas malhas de aço modificadas foram caracterizadas eletroquimicamente por voltametria cíclica utilizando como eletrólito suporte solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 e com velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Os resultados encontrados para esta caracterização estão apresentados no gráfico B da FIGURA 30.

Através da análise dos resultados apresentados, observa-se que a resposta voltamétrica com uma maior corrente, foi para o eletrodo depositado com carga de 500 mC, seguido do eletrodo depositado com carga de 250 mC e por último o eletrodo depositado com carga de 100 mC.

Desta forma, nota-se que existe uma relação com a carga utilizada na deposição e com a resposta voltamétrica. Este fato pode ser explicado devido à proporção de deposição gerada conforme a carga utilizada, quanto maior a carga utilizada, maior deposição, conforme discutido nos resultados das cronoamperometrias [155]. Esta maior deposição, torna a superfície do eletrodo irregular.

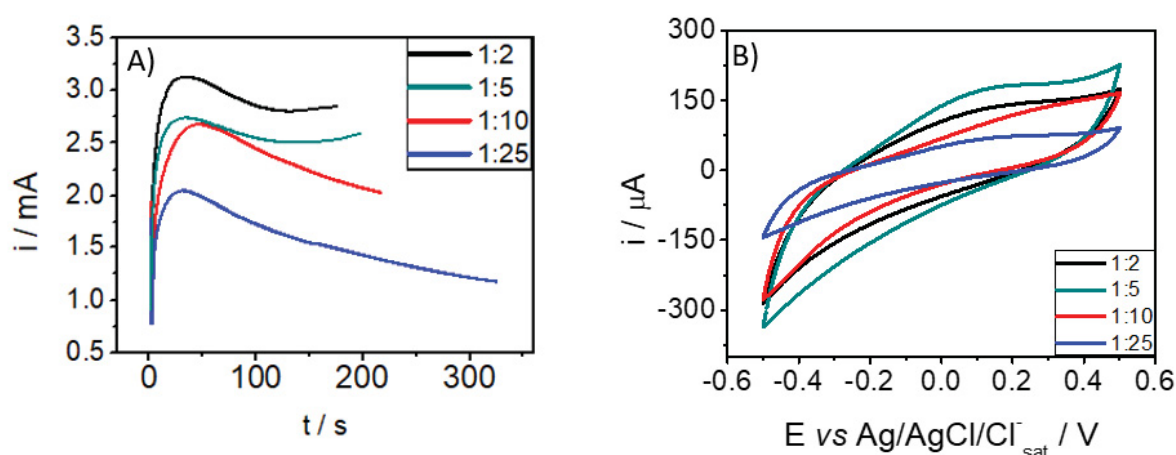
Esta morfologia no eletrodo é a responsável por uma maior área eletroativa e pela formação de uma maior dupla camada elétrica, a qual favorece a corrente capacitiva. Desta maneira, o polipirrol e as cápsulas geram uma resposta voltamétrica: quanto maior esta deposição, maior a resposta da corrente [156]. Este tipo de comportamento também já foi observado por Soares, et al. [157], os quais relatam que

conforme a carga de deposição se tornava maior, houve um incremento na resposta de corrente na voltametria cíclica, sendo uma indicação de uma maior quantidade de polímero condutor depositada na superfície do eletrodo, aumentando assim, o número de sítios eletroativos. Assim, a carga que gera maior imobilização é 500 mC e conseqüentemente, esta carga gerou uma melhor resposta voltamétrica, desta forma, este parâmetro foi utilizado nos experimentos seguintes.

4.1.2.2 Influência da concentração das cápsulas na resposta eletroquímica

Depois da formação das cápsulas, a solução que as contém é diluída para posterior imobilização no eletrodo. Esta diluição foi estudada nas proporções 1:25 (utilizada nos experimentos anteriores e proposta pela metodologia de Alvarenga [25]) 1:10, 1:5 e 1:2 volume/volume com o objetivo de analisar a influência da concentração das cápsulas na resposta eletroquímica. Para cada diluição foi realizada uma cronoamperometria em um eletrodo diferente utilizando carga 500 mC conforme demonstrado na FIGURA 31, assim como, foi realizado análises por voltametria cíclica para cada eletrodo.

FIGURA 31 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS NAS CONCENTRAÇÕES 1:2 (CURVA EM PRETO), 1:5 (VERDE), 1:10 (VERMELHO) E 1:25 (AZUL), CARGA DEPOSITADA: 500MC. B) VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ DOS DIFERENTES ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS DILUIÇÕES 1:2, 1:5, 1:10 E 1:25.



FONTE: A AUTORA, 2020.

Os gráficos cronoamperométricos analisados na FIGURA 31 demonstram perfis de curvas que lembram às obtidas anteriormente (FIGURAS 26 e 30), indicando

que a deposição ocorreu de maneira similar. Conforme a concentração de cápsulas aumenta, o pico de corrente máximo também aumentou, apontando para a ocorrência de um processo de nucleação maior. Para uma mesma carga de deposição, espera-se uma mesma quantidade de material depositado, podendo ser este material as cápsulas ou o filme de polipirrol. Em uma maior concentração de cápsulas, há mais centros de nucleação, o que provoca uma resposta de aumento de corrente mais elevada e uma maior deposição.

Outra característica que também pode ser observada com o aumento da resposta da corrente e com o aumento da concentração das cápsulas é que este fator indica que esta resposta não depende somente do potencial aplicado e da carga escolhida (visto que estes sempre permaneceram constantes), mas também da concentração das espécies presentes na solução. Esta maior resposta pode estar vinculada com o fato que há cada vez mais cápsulas se difundindo em direção ao eletrodo quando em maiores concentrações.

Ainda analisando o comportamento eletroquímico, foram realizadas voltametrias cíclicas utilizando como eletrólito suporte solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 e com velocidade de varredura de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Os resultados encontrados estão apresentados na FIGURA 31 B.

Mediante análise do gráfico apresentado, se verifica que a melhor resposta voltamétrica aconteceu para a diluição 1:5, seguida da diluição 1:2, 1:10 e por último a diluição 1:25. Possivelmente as soluções menos diluídas (1:5 e 1:2) apresentaram uma melhor resposta, pois continham uma maior quantidade de cápsulas imobilizadas no eletrodo. Com um eletrodo contendo mais cápsulas de polipirrol, a resposta voltamétrica se torna maior, visto que estas são responsáveis pela mudança da área superficial e, como consequência, da resposta da dupla camada elétrica [156].

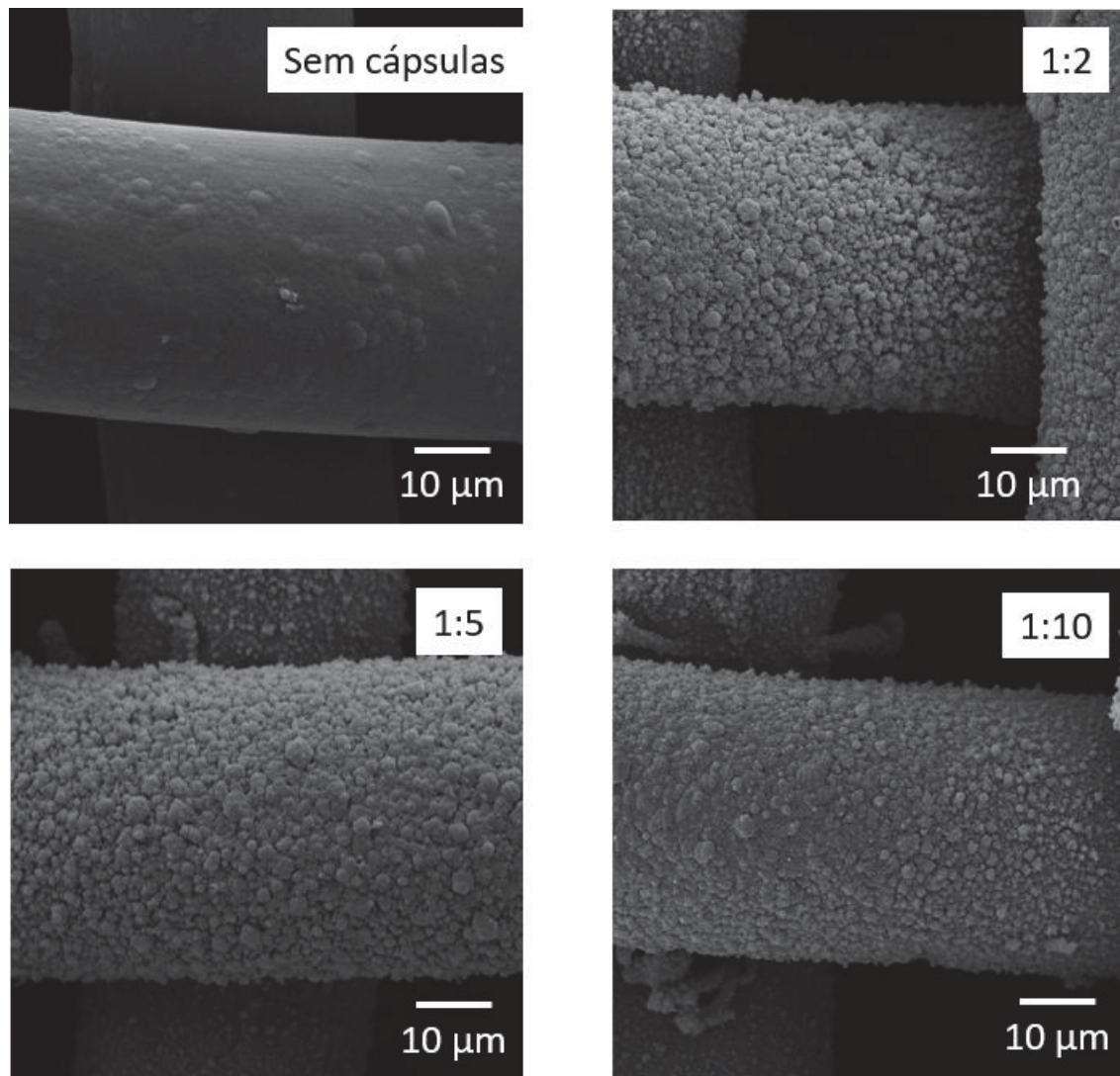
Porém, a resposta do eletrodo contendo a imobilização na diluição da solução 1:5 é maior do que o eletrodo que contém a imobilização da solução 1:2. Isto pode ser justificado devido ao fato de a concentração de cápsulas ser tão alta que a imobilização ocorreu de maneira desorganizada, podendo ter formado um filme de polipirrol sem a morfologia necessária para manter estabilidade no eletrodo.

Comparando os resultados obtidos para as voltametrias da FIGURA 31 com os da FIGURA 30, observa-se que as correntes obtidas referentes à diluição 1:5 estão maiores do que as obtidas nos experimentos referentes à carga de imobilização. Possivelmente isto aconteceu por causa da carga de deposição já estar ajustada

(todas as imobilizações foram realizadas em 500 mC) e pela maior concentração de cápsulas no seio da solução, que proporcionou uma maior deposição no eletrodo e consequentemente, uma maior resposta da corrente voltamétrica, visto que as deposições da FIGURA 30 foram realizadas com diluição 1:25.

Com o intuito de confirmar a imobilização das cápsulas e analisar sua morfologia, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura para os três eletrodos, cada um correspondente a uma diluição e para um eletrodo sem a imobilização das cápsulas (FIGURA 32).

FIGURA 32 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MALHAS IMOBILIZADAS COM DILUIÇÃO 1:2, 1:5 E 1:10 E PARA MALHA DE AÇO COM FILME DE POLIPIRROL SEM CÁPSULAS, COM APROXIMAÇÃO DE 5KX.



FONTE: A AUTORA, 2020.

Através da análise da FIGURA 32 nota-se que a diluição 1:10 apresenta um número menor de cápsulas visualmente. Estas figuras também apresentam uma morfologia semelhante com as deposições com a FIGURA 28. Ambas contêm estruturas globulares (cápsulas) recobertas com filme de polipirrol. Porém uma maior imobilização é observada nas imagens da FIGURA 32 em comparação com as imagens da FIGURA 28, a qual foi realizada utilizando uma diluição 1:25. Por fim, a diluição que apresentou melhores resultados tanto eletroquimicamente, como apresentou uma boa imobilização pelas imagens de MEV foi a diluição 1:5, que será utilizada no próximo experimento.

4.1.2.3 Influência da temperatura de síntese das cápsulas na resposta eletroquímica

Com o intuito de estudar a influência da temperatura, a síntese das cápsulas foi realizada controlando este parâmetro através da utilização de um banho ultratermostático. Sabe-se que este fator altera a condutividade e questões morfológicas, como o tamanho e a compactação [158]. Temperaturas mais elevadas tornam a cinética de polimerização mais rápida, sendo mais provável a estruturação das cadeias de diferentes formas. Já, temperaturas mais baixas promovem uma cinética mais lenta, possibilitando uma formação das cadeias carbônicas do polímero mais organizadas. Desta maneira para estudar estas diferenças, as sínteses foram realizadas nas temperaturas 10°C, 25°C e 50°C.

Durante a síntese a 50°C observou-se que a emulsão perdeu a estabilidade, sendo possível ver óleo na superfície, este comportamento é comumente associado a altas temperaturas que não conservam as propriedades das emulsões [159].

Processos de mudança de temperatura podem variar a solubilidade do surfactante, desestabilizando a emulsão e favorecendo a coalescência. Além disso, esta variação pode alterar a viscosidade de alguma das fases da emulsão, por exemplo, com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição na viscosidade do óleo, causando um aumento na velocidade de sedimentação [160].

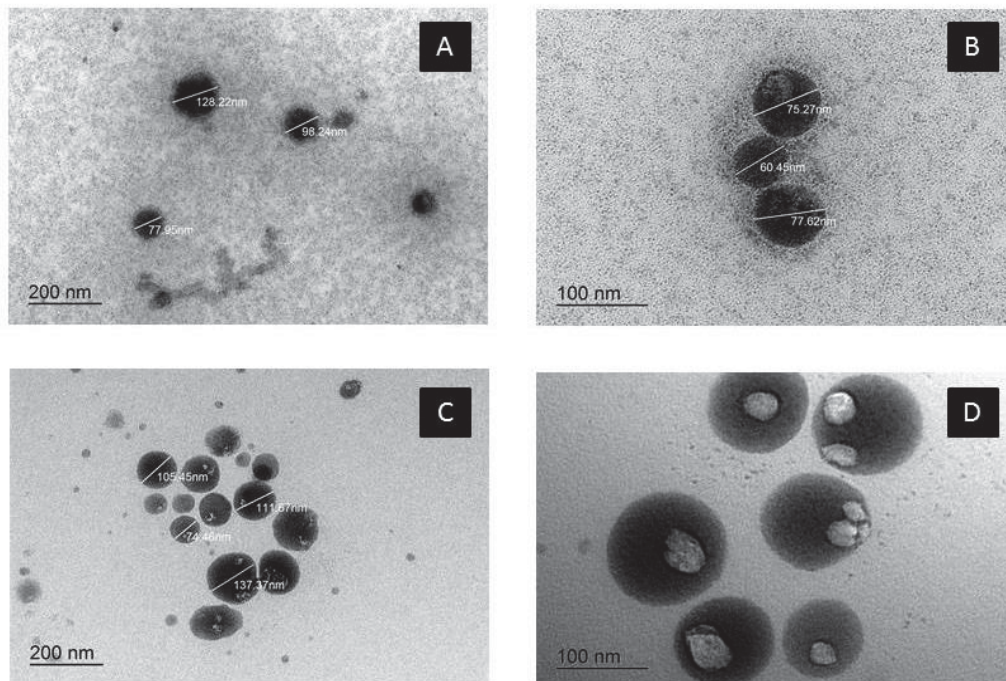
O aumento da temperatura também pode acarretar o fenômeno de inversão de fase do sistema emulsão com surfactante. À medida que a temperatura é elevada, as ligações de hidrogênio se tornam mais fracas e ocorre a inversão de fase da emulsão óleo em água para água em óleo e posteriormente a separação de fases. Na

temperatura de 50°C uma emulsão óleo em água com a utilização de SDBS passa por este processo [161].

Outro fator observado foi que a mudança de coloração da solução. Normalmente este fator acontece entre a terceira e quarta adição de persulfato de amônio. Já, durante a síntese a 10°C notou-se uma maior demora para a mudança de cor da solução (branco a preto) que ocorreu entre a sétima e oitava adição, indicando uma cinética mais lenta, demorando mais para a formação de polipirrol, ou seja, uma maior demora na polimerização [149]. Esta demora pode ser justificada devido à temperatura levemente resfriada, a qual as moléculas tem menor energia cinética, necessitando de mais tempo para estas chegarem aos estados de energia mais próximos do equilíbrio [162].

Para confirmar a formação das cápsulas foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as três amostras (FIGURA 33).

FIGURA 33 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA AS CÁPSULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS NA TEMPERATURA 10°C (A), 25°C (B) E 50°C (C) E (D).



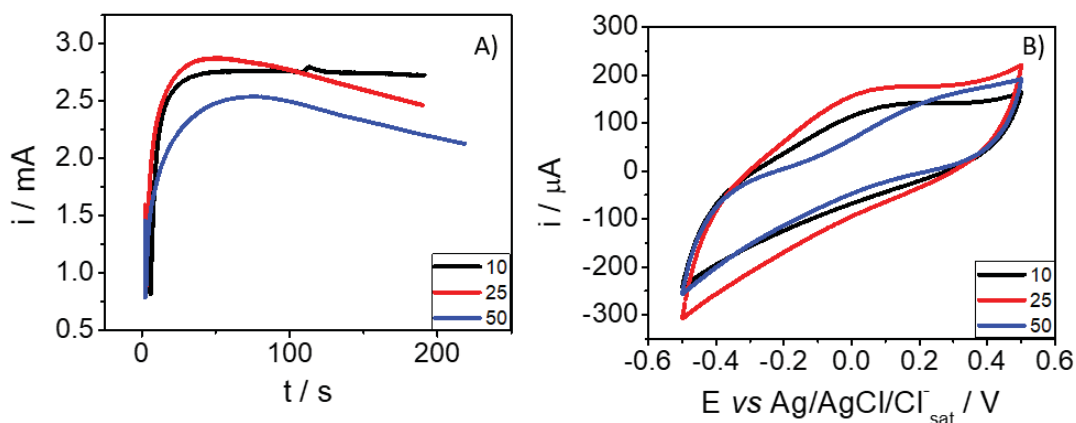
FONTE: A AUTORA, 2020.

Observa-se que nas três temperaturas houve a formação das cápsulas com tamanhos relativamente semelhantes. Porém nas imagens correspondentes a síntese realizada a 50°C, as cápsulas apresentaram manchas brancas, que possivelmente

são óleo, visto que este material está no núcleo da cápsula e pode ser liberado devido a alta radiação provocada pelo feixe de elétrons utilizado nesta técnica de microscopia e também a má polimerização do polipirrol que atua como revestimento da cápsula, deixando o óleo ser liberado.

Estas cápsulas, então, foram imobilizadas no eletrodo de malha de aço para estudo das suas propriedades eletroquímicas. As cronoamperometrias para estas três deposições com as cápsulas em diferentes temperaturas estão representadas na FIGURA 34, assim como, as voltametrias destes três eletrodos.

FIGURA 34 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL SINTETIZADAS NAS TEMPERATURAS DE 10°C, 25°C E 50°C, CARGA DEPOSITADA: 500 MC. B) VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE 0,02 V S⁻¹ DE TRÊS DIFERENTES ELETRODOS PARA AS TEMPERATURAS DE SÍNTESE 10°C, 25°C E 50°C.



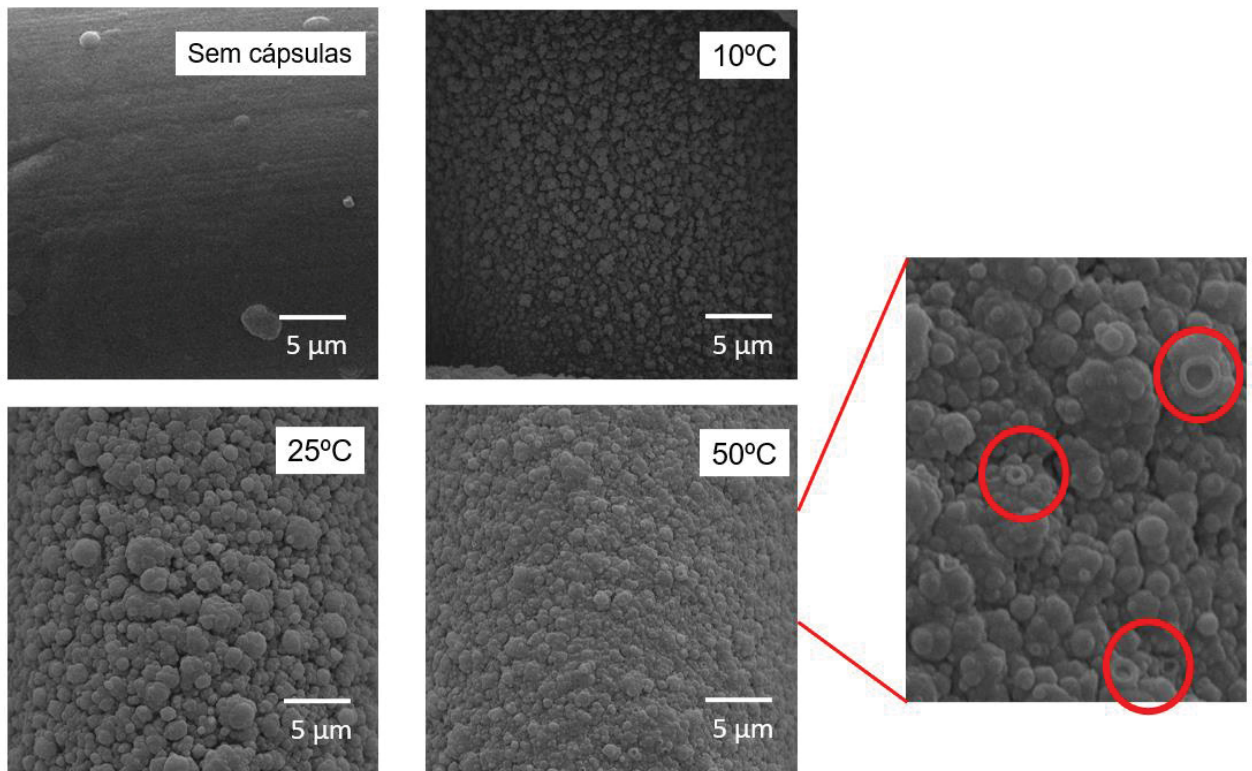
FONTE: A AUTORA, 2020.

A FIGURA 34 A mostra perfis cronoamperometricos para as temperaturas de síntese. A curva correspondente a síntese de 50°C apresentou um valor de corrente menor, isto provavelmente ocorreu devido a má formação das cápsulas como relatado anteriormente pela desestabilização da emulsão e pelas imagens de microscopia (FIGURA 33). Desta forma, com a presença de óleo no meio da solução a resposta de corrente tende a diminuir, visto que esta substância não é eletroativa.

Nestes eletrodos imobilizados foram realizados testes de voltametria cíclica na velocidade de varredura de 0,02 V s⁻¹. Os resultados encontram-se expostos na FIGURA 34 B. Analisando os gráficos, observa-se que a resposta voltamétrica foi maior para o eletrodo imobilizado com as cápsulas sintetizadas na temperatura de 25°C, seguido do eletrodo de 10°C e por fim o eletrodo de 50°C.

Por fim, para confirmar que a imobilização ocorreu foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura, conforme demonstra a FIGURA 35.

FIGURA 35 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AS MALHAS DE AÇO IMOBILIZADAS A PARTIR DA SÍNTESE DAS CÁPSULAS A 10°C, 25°C E 50°C E MALHA DE AÇO SEM CÁPSULAS SOMENTE COM FILME DE POLIPIRROL.



FONTE: A AUTORA, 2020

Observando a FIGURA 35 é possível apontar que houve imobilização das cápsulas em todas as sínteses. Visualmente, o eletrodo referente a síntese que ocorreu a 25°C apresenta mais cápsulas imobilizadas o que pode causar uma melhor resposta eletroquímica e no eletrodo referente a síntese em 10°C uma menor quantidade de cápsulas imobilizadas, que também podem influenciar na resposta eletroquímica. Já, para as imagens do eletrodo o qual a síntese ocorreu a 50°C é possível observar algumas concavidades no filme, indicando que as cápsulas possivelmente não resistiram ao vácuo utilizado pela técnica de microscopia ou se desprenderam do filme formado.

Como a síntese das cápsulas foi mais lenta na temperatura de 10°C e como se notou uma menor quantidade de cápsulas imobilizadas nesta temperatura, evidenciada pela FIGURA 35, estes podem ter sido fatores que contribuíram para a menor resposta voltamétrica. Já no eletrodo referente a síntese de 50°C foi observado algumas concavidades no filme, indicados pela FIGURA 35, a presença de óleo livre (FIGURA 33) e uma menor corrente na cronoamperometria (FIGURA 34 A), que indica

uma menor deposição, todas estas evidências justificam esta resposta voltamétrica menor em comparação com os outros eletrodos.

Já, comparando o gráfico obtido na FIGURA 34 com o obtido na FIGURA 31, nota-se uma escala de corrente semelhante (entre $300\mu\text{A}$ e $-300\mu\text{A}$) indicando que a temperatura de síntese das cápsulas não é um fator de grande impacto na resposta voltamétrica destes eletrodos.

Desta maneira, através das análises eletroquímicas e das análises morfológicas referentes as microscopias, a síntese realizada na temperatura de 25°C mostrou-se com os melhores resultados.


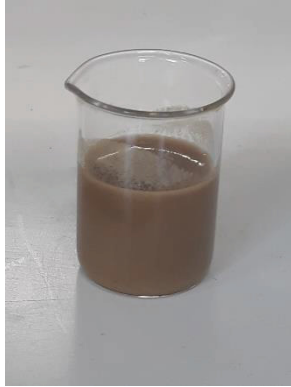





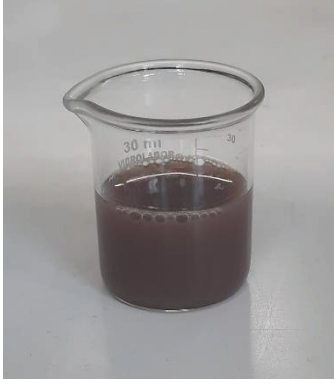

4.2 CÁPSULAS DE POLIANILINA

4.2.1 Síntese das cápsulas de polianilina

Para dar continuidade aos estudos, foram realizados experimentos com o polímero condutor polianilina. A síntese de cápsulas de polianilina foi realizada tomando por base a metodologia de síntese utilizada para formação das cápsulas de polipirrol. Visando aprimorar as condições experimentais, foram realizados ensaios utilizando três diferentes surfactantes: um catiônico (CTAB), um aniônico (SDBS) e um não iônico (Tween 80). Estes surfactantes atuam aumentando a estabilidade da emulsão e o surfactante aniônico também atua como dopante durante a síntese de polímeros condutores, possibilitando maior regularidade das cadeias do polímero e facilitando a mobilidade dos portadores de carga [163], [164]. Outra condição explorada foram os diferentes pHs de síntese: pH 7, pH 4 e pH 2; a adição de ácido também influencia na dopagem da PANI.

Primeiramente uma emulsão foi formada utilizando água, óleo de linhaça, surfactante e anilina. Esta emulsão apresentava cor branca e a ela foi adicionada uma solução de ácido sulfúrico com concentração de $0,5\text{ mol L}^{-1}$ até o pH desejado. Após o ajuste de pH, alíquotas de persulfato de amônio (agente oxidante) foram adicionadas ($200\ \mu\text{L}$ cada). No final das sínteses diferentes cores de solução foram obtidas, conforme demonstra a TABELA 5.

TABELA 5 - IMAGENS DAS SOLUÇÕES OBTIDAS PARA AS SÍNTESES DE CÁPSULAS DE POLIANILINA EM DIFERENTES pH E SURFACTANTES.

Surfactante / pH	pH 7	pH 4	pH 2
SDBS			
CTAB			
Tween 80			

Diferentemente da síntese das cápsulas de polipirrol, a mudança de coloração demorou mais para acontecer, sendo vista em torno de 30 minutos após a adição de todo o agente oxidante. Este fato pode ocorrer devido a melhor solubilidade do pirrol em água do que a anilina, a qual auxilia na oxidação do monômero e formação do polímero e ao fato do potencial de oxidação do pirrol ser menor que o da anilina [150].

Estas diferentes cores presentes em solução podem ser explicadas devido as características da PANI. A polianilina apresenta diferentes estados de oxidação, entre eles a leucoesmeraldina que apresenta coloração amarela, a esmeraldina, cuja base é azul e o sal é verde e a pernigranilina de cor púrpura [68].

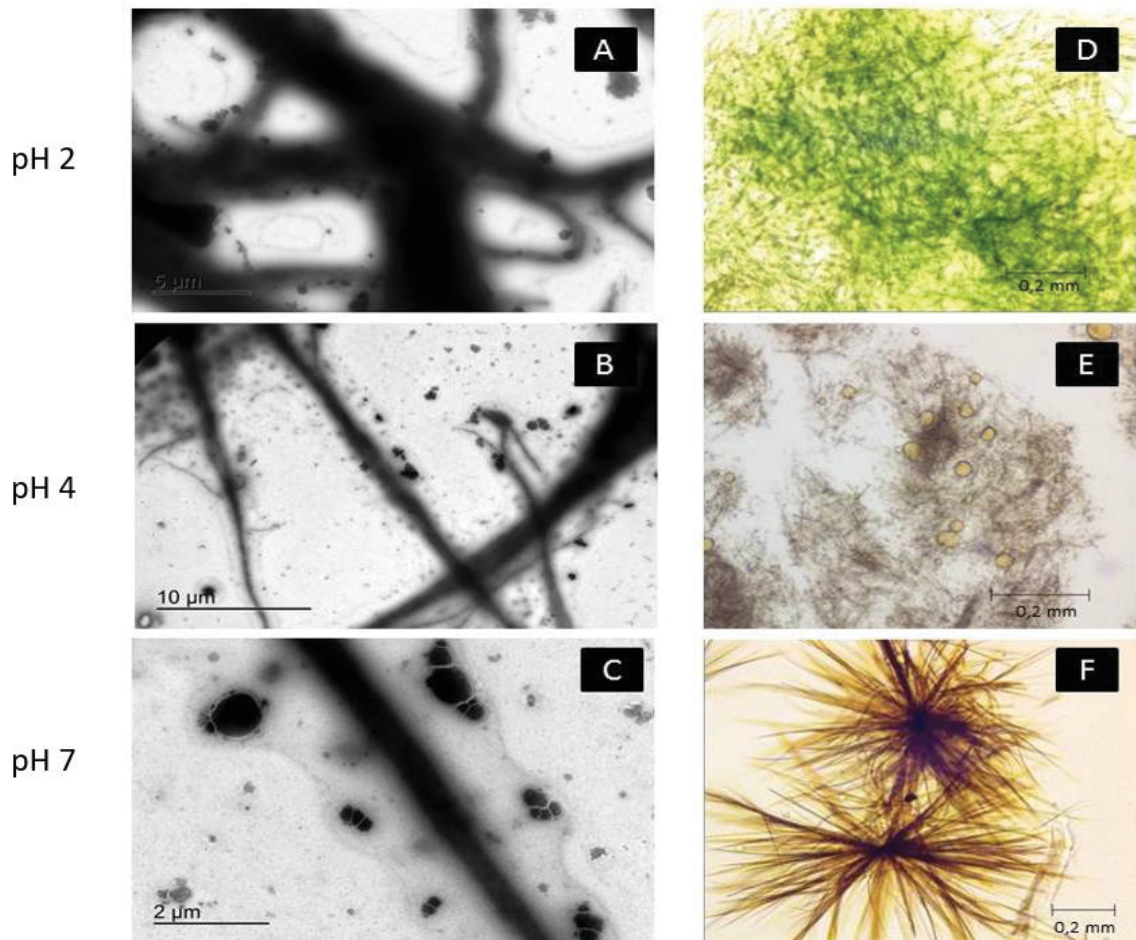
Sabe-se também que durante a oxidação da anilina ocorre a liberação de prótons, fazendo com que o valor de pH da solução diminua. Assim, em um solução ácida, a formação de uma estrutura para-acoplada é favorecida e por meio de processos subsequentes de polimerização, o resultado é um sal esmeralda que apresenta cor verde [165].

Esta formação para-acoplada ocorre devido a este polímero passar por um processo de dopagem por protonação, sem alteração no número de elétrons pelo processo de oxidação e redução associado à cadeia polimérica [69]. Com a utilização de ácidos (dopantes), a reação de protonação ocorre, gerando portadores de carga e aumentando sua condutividade (estado de oxidação presente no sal esmeraldina) [29]. Desta forma, em meios mais ácidos, a formação da polianilina terá uma cor mais esverdeada, devido à formação do sal esmeraldina, enquanto em meios menos ácidos outras formas de polianilina são obtidas através da oxidação, resultando em outras cores.

Para confirmar a formação das cápsulas, foram realizadas análises microscópicas. As primeiras sínteses analisadas foram utilizando o surfactante SDBS nos três diferentes pHs, conforme demonstrado pela FIGURA 36.

Durante a síntese utilizando como surfactante o SDBS, notou-se que com a adição de ácido sulfúrico a emulsão desestabilizou, apresentando óleo livre. O abaixamento do valor de pH é uma das estratégias para a desestabilização de emulsões, este fator altera o revestimento das partículas lipídicas, resultando em uma diminuição das forças repulsivas entre as partículas o que pode levar à agregação, ou seja, à formação de partículas lipídicas, que subirão para a superfície da solução e serão grandes o suficiente para serem visíveis [166].

FIGURA 36 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO PARA A SOLUÇÃO DE SÍNTESE DE CÁPSULAS DE PANI UTILIZANDO SDBS PARA O pH 2 (A), pH 4 (B) E pH 7 (C) E IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓTICA PARA O pH 2 (D), pH 4 (E) E pH 7 (F).



FONTE: A AUTORA, 2020.

No final do acréscimo de persulfato, estes agregados estavam presentes, que foram possíveis de se observar nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão e na microscopia ótica (FIGURA 36). Devido ao tamanho reduzido esperado das cápsulas, a microscopia ótica não fornece informações muito relevantes sobre sua morfologia, que foi mais bem elucidada pelas imagens de MET. Porém como os agregados apresentavam um tamanho elevado, esta análise foi realizada utilizando microscopia ótica.

Esperava-se que o SDBS direcionasse o crescimento do polímero, atuando na interface das gotas da emulsão, e ao mesmo tempo agindo como dopante [167]. Porém isto não aconteceu, uma hipótese para explicar a presença destes agregados seria que este surfactante não se encontrou mais na interface das gotículas e formou conformações que serviram como *template* para a formação de diferentes estruturas

a partir da polimerização da anilina. O SDBS pode ser utilizado como *soft template* para formação de micro/nanoestruturas de PANI que se entrelaçam na superfície [168]–[170].

Desta forma, sem este tensoativo estar presente, a emulsão se desestabiliza mais facilmente e não há mais o direcionamento do crescimento do polímero em torno das gotículas. Assim, não houve a formação de cápsulas e este surfactante foi descartado para o objetivo que seria utilização na síntese.

Já, para a síntese utilizando CTAB, a formação da emulsão entre água e óleo apresentou uma homogeneização favorável. Para comprovar este fato foi realizada uma investigação microscópica deste sistema, coletando imagens de alíquotas desta emulsão durante a agitação e realizando uma análise da mudança de tamanho (diâmetro) dos glóbulos da emulsão durante os ciclos de agitação, conforme demonstrado na FIGURA 37.

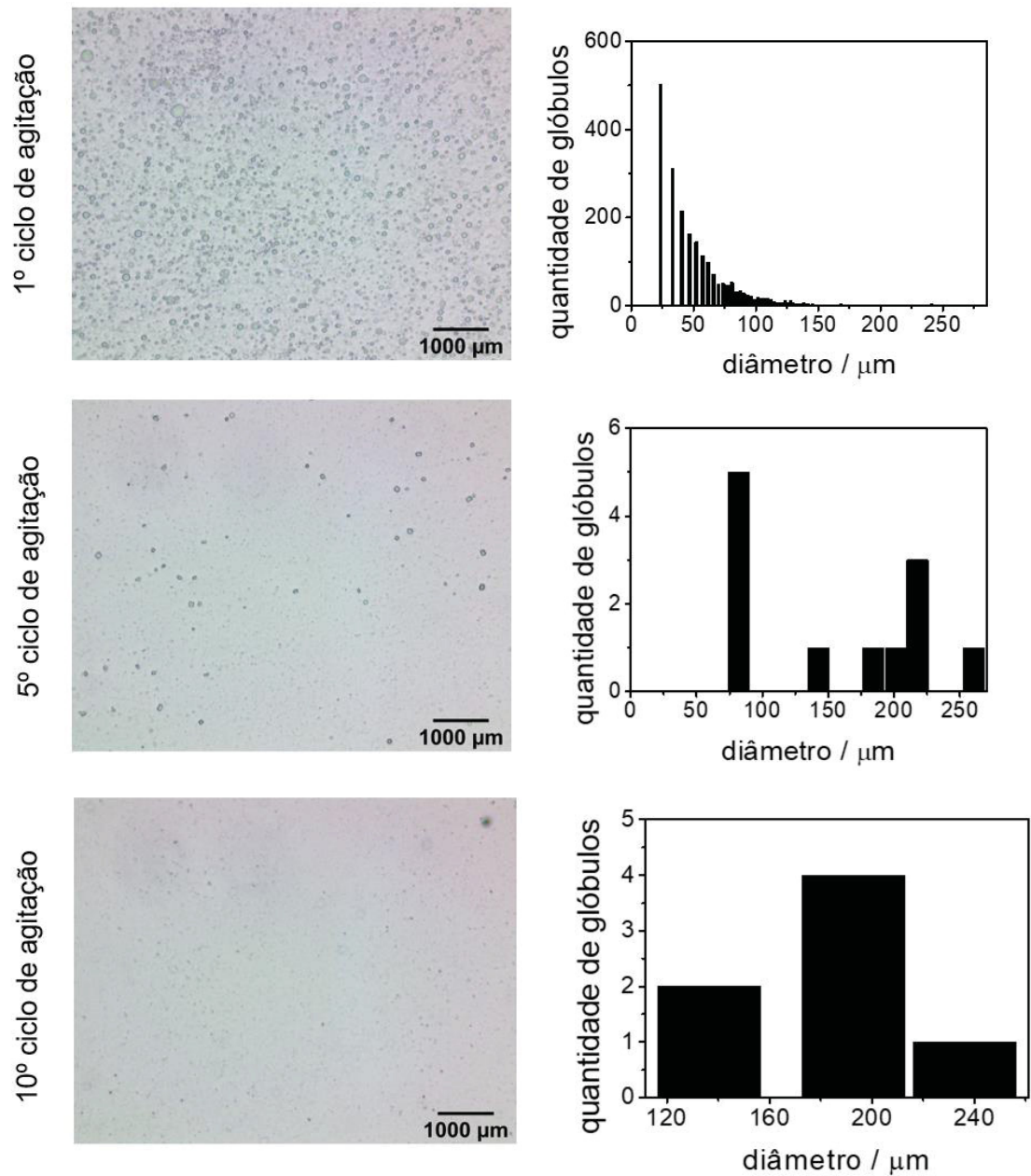
Os gráficos apresentados na FIGURA 37, mostram a variação do diâmetro das gotículas de emulsão em relação ao número de ciclos de ultrassom (1 minuto, amplitude de 60%). É possível observar que conforme o número de ciclos aumenta, a quantidade de glóbulos com diferentes tamanhos diminui, tendo cada vez menos variações de tamanhos. Isto condiz com as imagens obtidas, nas quais é possível visualizar cada vez menos gotículas. Possivelmente no 10º ciclo a maior parte dos glóbulos da emulsão apresentam um tamanho muito pequeno que já não são possíveis de serem analisados por esta técnica de microscopia.

Também foram realizados testes de estabilidade da emulsão ao longo do tempo, mostrados no APÊNDICE 2. Para isto alíquotas de uma emulsão em repouso foram retiradas a cada hora e analisadas. Percebe-se que após 4 horas ocorre pequenas alterações, aparecendo algumas gotículas, porém este tempo é suficientemente grande para que a síntese das cápsulas aconteça, desta forma, acredita-se que este fator não influencie no resultado final.

Por fim, realizou-se testes de estabilidade da emulsão frente à adição de persulfato de amônio e de ácido sulfúrico (APÊNDICE 2), que tiveram como objetivo examinar se haveria alguma perda de estabilidade frente a adição destes compostos, visto que estas duas substâncias promovem a síntese química da polianilina e a formação da parede da cápsula. Como resultado não houve alterações visíveis nas imagens, nem o aparecimento de bolhas, indicando que não houve nenhuma desestabilização significativa. Para todos os testes ainda foi realizada uma

observação a olho nu, nos quais também não se notou nenhuma alteração no aspecto macroscópico das emulsões, o que indica que a emulsão de óleo em água utilizando CTAB apresenta estabilidade suficiente para a realização da síntese de cápsulas.

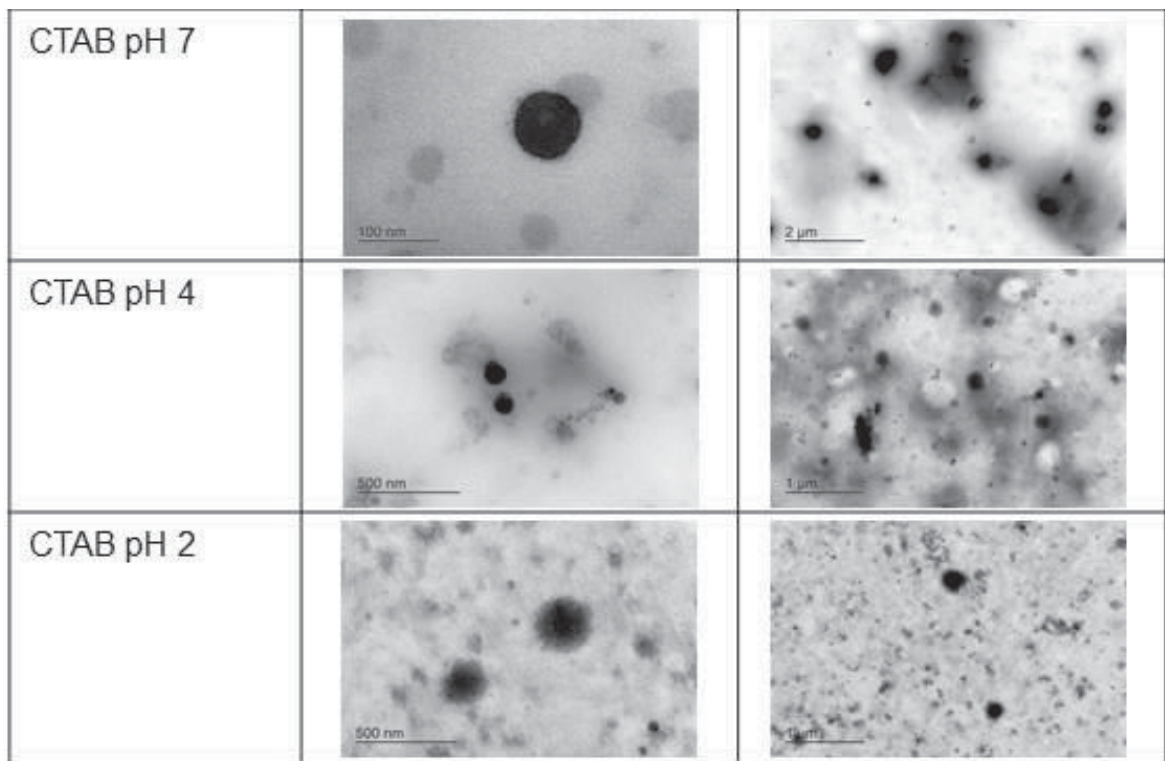
FIGURA 37 - IMAGENS DO 1º, 5º E 10º CICLO DE AGITAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO CTAB E EVOLUÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS GLÓBULOS.



FONTE: A AUTORA, 2021.

Desta forma, realizando a adição do persulfato de amônio foi possível observar a formação de estruturas semelhantes a cápsulas, conforme demonstra a FIGURA 38.

FIGURA 38 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA UTILIZANDO CTAB EM pH 7, 4 E 2.



FONTE: A AUTORA, 2020.

Este resultado pode estar vinculado com a utilização de um surfactante catiônico, neste caso, o brometo de cetiltrimetilamônio, que interage bem com a anilina. É relatado que surfactantes catiônicos direcionam o crescimento de nanoestruturas de PANI, desta forma, a introdução de uma pequena quantidade de CTAB altera os processos de polimerização da anilina e ajusta o crescimento das nanoestruturas [171].

Para melhor explorar este contexto, pode-se citar o trabalho de Zhang e Chen [172] que produziram tubos de PANI com condições semelhantes as exploradas na síntese das cápsulas. Neste trabalho, as moléculas de anilina na presença de ácido foram protonadas, com isto, a atração eletrostática fez com que os íons persulfato (com carga negativa) se aproximassem da superfície contendo as micelas do surfactante CTAB e oxidassem a anilina, estimulando a polimerização. Porém, vale salientar, que este surfactante auxiliou a formação da PANI, mas não dopou o polímero condutor, não alterando a estrutura da polianilina dopada com o ácido [173].

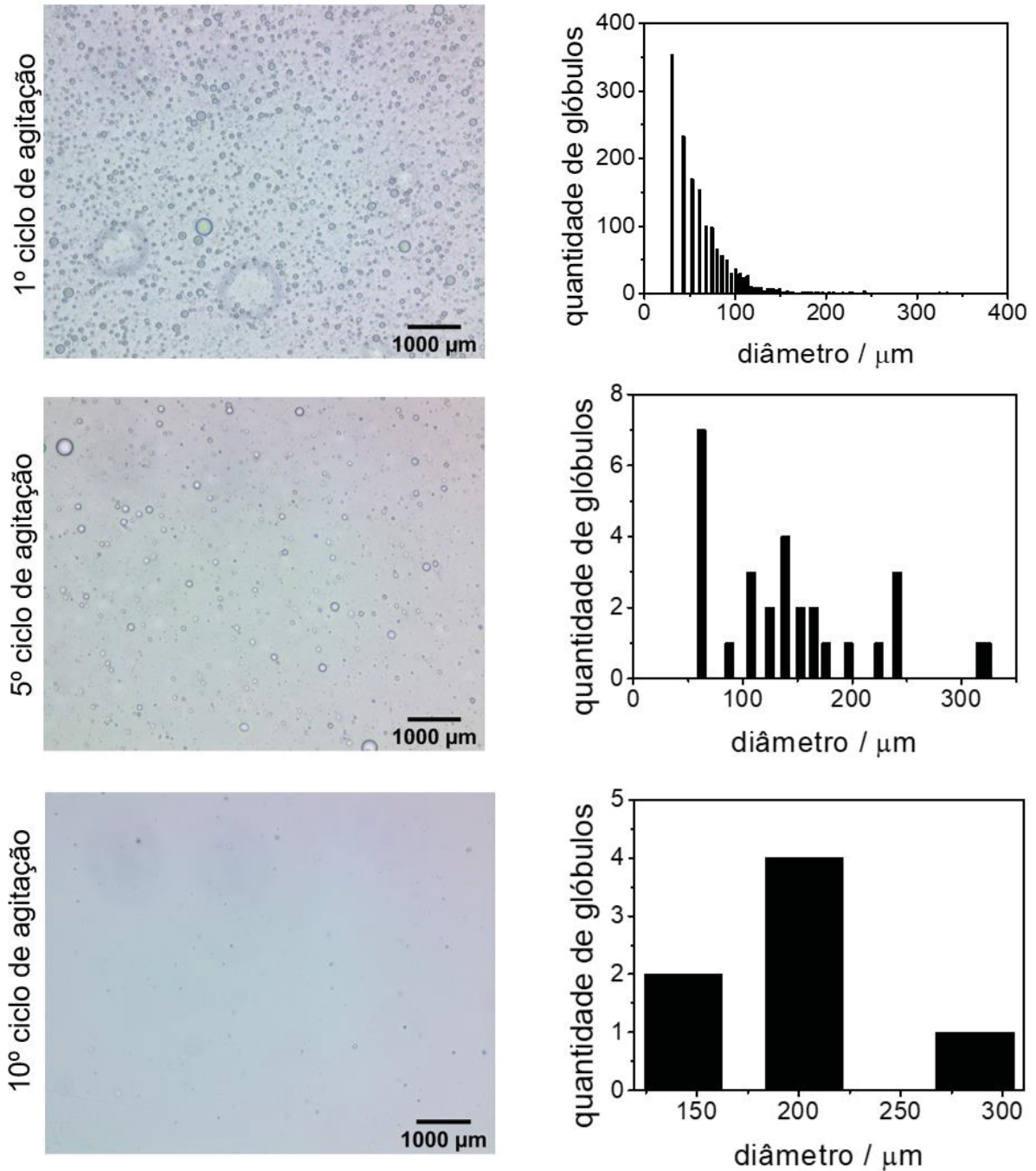
Por sua vez, a emulsão de óleo em água utilizando o surfactante Tween 80 foi estudada. Esta emulsão apresentou uma homogeneização favorável e para melhor discutir seus aspectos de estabilização foi realizada uma investigação microscópica deste sistema, coletando imagens de alíquotas desta emulsão durante a agitação e realizando uma análise da mudança de tamanho (diâmetro) dos glóbulos da emulsão durante os ciclos de agitação, conforme demonstrado na FIGURA 39, igualmente realizado para a emulsão contendo CTAB.

Os gráficos apresentados na FIGURA 39, mostram a variação do diâmetro das gotículas de emulsão em relação ao número de ciclos de ultrassom. É possível observar que conforme o número de ciclos aumenta, a quantidade de glóbulos com diferentes tamanhos diminui, tendo cada vez menos dispersões de tamanhos. Isto condiz com as imagens obtidas, nas quais é possível visualizar cada vez menos gotículas. Este resultado encontrado é bem semelhante ao apresentado para a emulsão formada com o surfactante CTAB (FIGURA 37).

O APÊNDICE 2 mostra os testes de estabilidade da emulsão ao longo do tempo. Percebe-se que após 5 horas ocorre pequenas alterações, aparecendo algumas gotículas, este tempo é suficientemente grande para que a síntese das cápsulas aconteça. Comparando este estudo com o realizado para a emulsão contendo CTAB nota-se que a emulsão contendo Tween apresente uma maior estabilidade ao longo do tempo. Esse comportamento pode ser explicado pelo elevado valor de HLB do Tween 80 (15), quando comparado com o CTAB (10). Quanto maior o valor de HLB de um surfactante maior é seu caráter hidrofílico, o que permite que esse surfactante seja mais estável no meio dispersante (água) e atue como um bom estabilizador para a emulsão de óleo em água.

Por fim, realizou-se testes de estabilidade da emulsão frente à adição de persulfato de amônio e de ácido sulfúrico (APÊNDICE 2). Como resultado não houve alterações nas imagens, nem o aparecimento de bolhas, indicando que não houve nenhuma desestabilização significativa. Para todos os testes ainda foi realizada uma observação a olho nu, nos quais também não se notou nenhuma alteração no aspecto macroscópico das emulsões.

FIGURA 39 - IMAGENS DO 1º, 5º E 10º CICLO DE AGITAÇÃO DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO TWEEN 80 E EVOLUÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DOS GLÓBULOS.



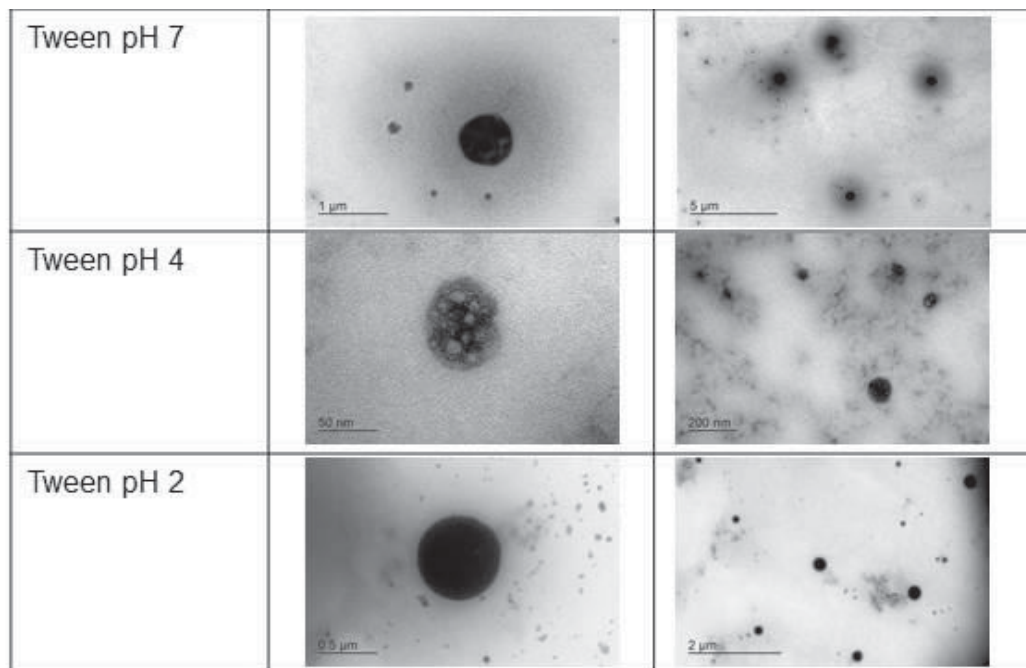
FONTE: A AUTORA, 2021.

Assim, este surfactante produziu emulsões, contendo anilina que são altamente estáveis [174] e é relatado que a utilização de Tween proporciona um local seletivo para o crescimento da estrutura desejada [175]. Além disso, surfactantes não

iônicos são menos sensíveis ao pH do que os iônicos, desta forma, sua capacidade de estabilizar a polimerização da PANI é melhor [176], fator que pode contribuir para a formação da parede da cápsula.

O Tween 80 por ser um surfactante não iônico, ou seja, que não possui grupos com cargas ligadas a cadeia graxa, não atua como dopante da polianilina. Esta característica torna a dopagem da PANI realizada preferencialmente pelo ácido sulfúrico. Desse modo as imagens da FIGURA 40 são relacionadas às cápsulas formadas com a utilização de Tween, nas quais é possível observar menos polímero com formações livres, ou seja, formações que não estão presentes no involucro das cápsulas, e cápsulas mais bem definidas, ou seja, mais esféricas.

FIGURA 40 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA UTILIZANDO TWEEN EM pH 7, 2 E 4.



FONTE: A AUTORA, 2020.

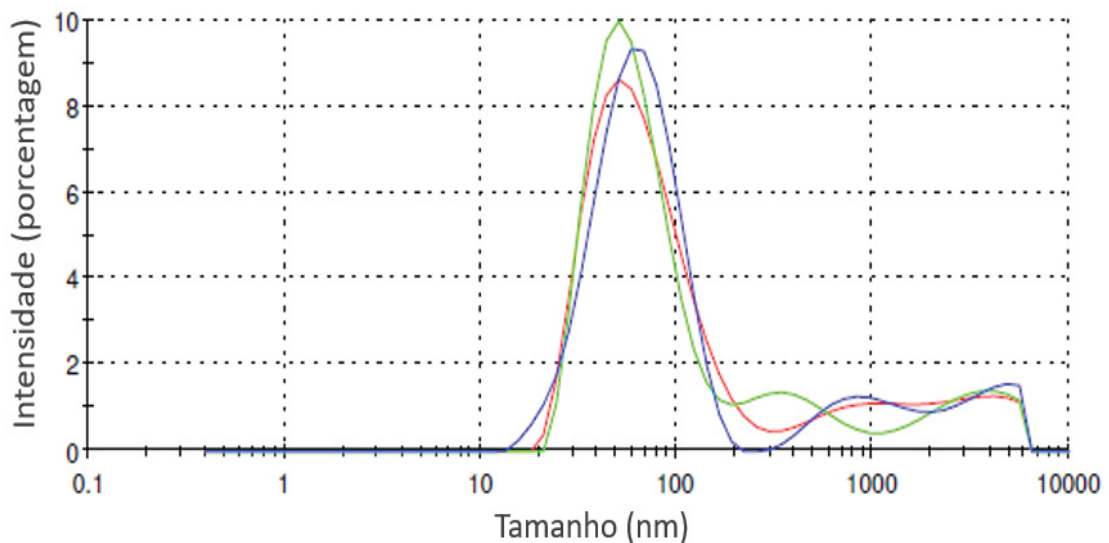
Entre elas, as cápsulas de Tween no pH 2 se destacaram, já que as imagens não apresentam muitas manchas ao redor de sua estrutura, que podem ser indício de óleo livre pelo rompimento da parede da cápsula ou por não ser encapsulado; também se mostraram reproduzíveis devido a presença de imagens com várias cápsulas com boa formação e por fim, demonstraram ser cápsulas resistentes, visto que aguentaram o feixe de elétrons da técnica de microscopia sem alterar sua estrutura. Todos estes fatores

indicam uma maior efetividade da polimerização interfacial, já que a polianilina é formada na interface óleo/água, e não na fase aquosa.

Desta forma, por apresentar estas características o surfactante Tween foi o escolhido para os estudos de caracterização, eletroquímicos e liberação controlada das cápsulas de polianilina. Por sua vez, o pH de síntese escolhido foi o 2, que produz polianilina na forma de sal esmeraldina, sendo caracterizado por sua cor verde, por apresentar a maior estabilidade em comparação aos outros formatos e por ser a única forma condutora da polianilina [68].

Como caracterização, foi realizada uma análise por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), a qual obteve a distribuição de tamanho das cápsulas sintetizadas, conforme demonstrado pela FIGURA 41 e pela TABELA 6, este experimento foi realizado em triplicata.

FIGURA 41 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR INTENSIDADE DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA OBTIDAS PELA TÉCNICA DE ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO.



FONTE: A AUTORA, 2021.

TABELA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO MÉDIO POR INTENSIDADE DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA.

	Tamanho (nm)	Intensidade (%)	Desvio padrão
Pico 1	72,26	78,1	45,21
Pico 2	924,3	11,4	429,4
Pico 3	3353	10,5	1219

FONTE: A AUTORA, 2021.

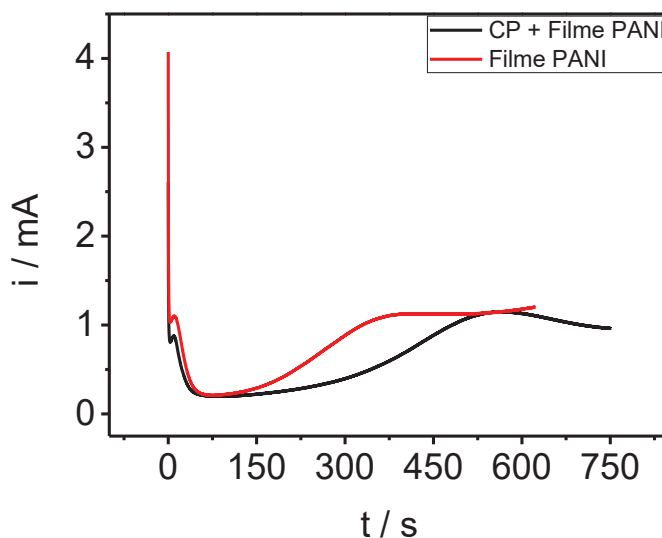
O índice de polidispersão (PDI) obtido foi de 0,460, este índice descreve a amplitude da distribuição do tamanho das partículas. Desta forma, quanto mais próximo de 0 este valor mais monodisperso é a amostra e quanto mais perto de 1 este valor, mais polidispersa é a amostra. O valor obtido indica que a amostra apresenta uma característica maior de monodispersão do que de polidispersão, indicando que as partículas têm tamanhos próximos, o que condiz com as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (FIGURA 40) nas quais as cápsulas apresentavam pequenas variações de tamanho. O diâmetro médio obtido foi de 70,76 nm, o que também corrobora com a microscopia. Desta forma, atribui-se o pico 1 à presença das cápsulas na amostra, e os picos 2 e 3 a formação de agregados das próprias cápsulas ou de polímero com formação livre, ou ainda a presença de poeira que pode ter contaminado a amostra em alguma parte da medida. Por sua vez, o Potencial Zeta marcou um valor de 17,0 mV (APÊNDICE 3), indicando uma estabilidade não muito favorável. Esta pouca estabilidade pode estar vinculada com a formação dos picos 2 e 3 do DLS, que podem indicar a presença de aglomerados de cápsulas.

4.2.2 Imobilização e estudos eletroquímicos das cápsulas de polianilina

A deposição das cápsulas de polianilina no eletrodo de malha de aço ocorreu por método cronoamperométrico, utilizando uma carga fixa de 500 mC. O perfil do gráfico da eletrodeposição pode ser observado na FIGURA 42. Para fins de comparação, um eletrodo foi depositado somente com um filme de polianilina, sem cápsulas.

Para a imobilização das cápsulas de polianilina foi aplicado um potencial fixo em 1,2 V, potencial maior que o de oxidação do monômero anilina (1,04 V) garantindo assim a formação do polímero [177]. Os cronoamperogramas da FIGURA 42 apresentam uma resposta de corrente inicial acentuada que decai rapidamente seguido por dois pontos máximos de corrente (dois picos) proveniente do processo de nucleação observado pela deposição do filme de polianilina. Estes picos decaem devido a diminuição da densidade máxima de locais de nucleação e/ou a diminuição da taxa de crescimento dos núcleos individuais [178].

FIGURA 42 - CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS EM FILME DE POLIANILINA (PRETO) E SOMENTE DO FILME DE POLIANILINA (VERMELHO), CARGA DEPOSITADA: 500 MC.

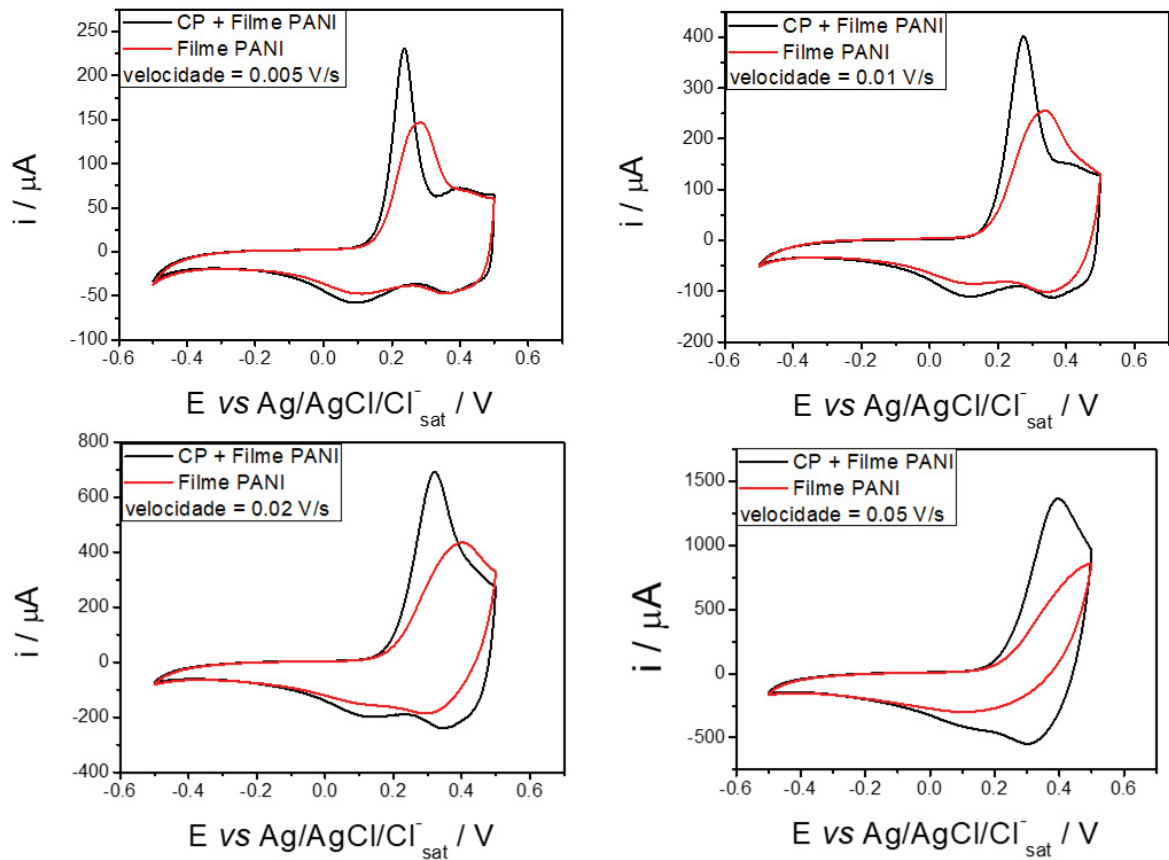


FONTE: A AUTORA, 2021.

O primeiro pico (tempo de deposição até 60 segundos) corresponde à deposição da polianilina no substrato de malha de aço puro e o segundo (tempo de deposição após 60 segundos até o final) corresponde à polimerização da segunda camada de polianilina sobre a primeira camada de polianilina. O tempo destas deposições também pode ser comparada, enquanto na primeira curva tem-se um aumento acentuado da densidade de corrente que sugere que o crescimento do filme de PANI no substrato foi rápido, a segunda curva mostra a redução da taxa de polimerização através da formação mais lenta do filme de PANI no topo da primeira camada. Esta maior demora indica que o crescimento do filme sobre o filme pré existente é menos favorável do que na superfície do eletrodo [179]. Este tipo de perfil é característico de eletrodos utilizando polianilina, podendo ser observado também no trabalho de Mohd, Ibrahim e Zainal [179].

Desta forma, ainda analisando a influência das cápsulas, estudos voltamétricos foram realizados para estes mesmos eletrodos (FIGURA 43). Primeiramente é possível observar que as curvas obtidas são características de eletrodos que contém polianilina, apresentando um conjunto de par redox que aparece entre 0 e 0,25 V (vs. Ag/AgCl) relacionado à conversão da polianilina na forma de base leucoesmeraldina reduzida para esmeraldina parcialmente oxidada [180].

FIGURA 43 - VOLTAMETRIA CÍCLICA NA VELOCIDADE DE 0,005; 0,01; 0,02 E 0,05 V S⁻¹ PARA OS ELETRODOS IMOBILIZADOS COM AS CÁPSULAS E FILME DE POLIANILINA (CP + FILME PANI) E PARA OS ELETRODOS SOMENTE COM FILME DE POLIANILINA (FILME PANI).



FONTE: A AUTORA, 2021.

Comparando estas curvas com as obtidas para a malha de aço sem nenhuma modificação (APÊNDICE 1) nota-se que foi realmente a deposição que gerou a resposta voltamétrica. Já, comparando as duas curvas obtidas, foi possível observar que a voltametria do eletrodo com o filme de polianilina e com as cápsulas apresentou uma resposta de corrente maior do que o eletrodo somente com o filme do polímero condutor em todas as velocidades de varredura. A presença das cápsulas justifica esta diferença. Estas estruturas apresentam elevada área eletroativa, gerando maiores irregularidades no eletrodo, aumentando a transferência de carga através do aumento da área de contato entre o eletrodo e a solução e consequentemente aumentando a resposta da corrente.

Os picos de oxidação e redução para o eletrodo contendo as cápsulas também encontraram-se em potenciais mais baixos e mais altos respectivamente, sendo um indício que as cápsulas promovem a este eletrodo uma menor resistência elétrica. As

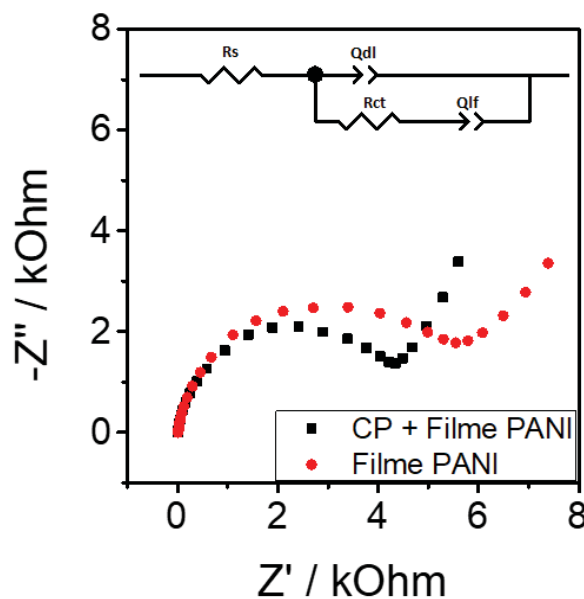
cápsulas ainda podem ter alterado a estrutura do polímero durante a deposição no eletrodo, formando uma geometria que favorece a condução de corrente.

Outro fator observado foi que conforme a velocidade de varredura aumenta, as correntes de pico (anódicas e catódicas) também aumentam, sendo uma evidência que neste sistema ocorre uma transferência de massa controlada por difusão a qual obedece a equação de Randles-Sevcik [181].

Comparando a FIGURA 43 obtida pela análise voltamétrica dos eletrodos imobilizados com cápsulas de polianilina com as FIGURAS 29, 30, 31 e 34 referentes as análises voltamétricas dos eletrodos imobilizados com cápsulas de polipirrol, observa-se que a resposta da corrente é mais elevada para o primeiro sistema. Possivelmente isto se deve devido a condutividade da polianilina ($10 \text{ a } 10^3 \text{ S cm}^{-1}$) ser maior do que a do polipirrol (600 S cm^{-1}) [29].

Ainda estudando este sistema, foi realizada análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para o eletrodo imobilizado com as cápsulas no filme de polianilina e para o eletrodo imobilizado somente com o filme de polianilina, os diagramas de Nyquist para cada material estão presentes na FIGURA 44.

FIGURA 44 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM O FILME DE PANI (VERMELHO) E O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI (PRETO). CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.



FONTE: A AUTORA, 2021.

Os resultados obtidos pela análise de EIE foram ajustados usando um circuito equivalente que foi inserido na FIGURA 44. Este circuito é comumente empregado para eletrodos modificados por polímeros condutores [182], [183] e é composto por uma resistência em série (R_s) que é a somatória da resistência intrínseca do material eletroativo, da resistência da solução e das conexões elétricas; a resistência de transferência de carga (R_{ct}) que é relacionada com os processos faradáicos interfaciais; o elemento de fase constante (Q_{lf}) relacionado a capacitância de baixa frequência; e o elemento de fase constante que relaciona a capacitância da dupla camada elétrica (Q_{dl}). Os valores para estes parâmetros estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM O FILME DE POLIANILINA E COM AS CÁPSULAS ACOPLADAS NO FILME DE POLIANILINA.

Amostra	$Q_{dl} / F s^{-1}$	n_{dl}	$Q_{lf} / F s^{-1}$	R_s / Ω	n_{lf}	R_{ct} / Ω
Filme PANI	$7,76 \cdot 10^{-5}$	0,90	0,0016	11,78	0,63	5530
CP + Filme PANI	$9,10 \cdot 10^{-5}$	0,90	0,0028	7,48	0,81	4669

FONTE: A AUTORA, 2021.

Analisando os valores apresentados na TABELA 7, nota-se diferentes valores de R_s , que estão relacionadas as diferenças nas resistências do material depositado, já que o eletrólito, as conexões elétricas e as distâncias entre os eletrodos foram iguais para todas as análises. O eletrodo depositado com as cápsulas apresentou um menor valor de R_s do que o eletrodo que continha somente o filme, indicando que as cápsulas favoreceram o transporte eletrônico, o que condiz com os resultados encontrados pela análise voltamétrica (FIGURA 43) nos quais o eletrodo que continha as cápsulas apresentou uma resposta de corrente maior indicando menor resistência do material.

O eletrodo que foi depositado com as cápsulas e o filme de PANI também apresentou menor valor de R_{ct} , que pode estar relacionado com a morfologia encontrada nesta superfície. As cápsulas incorporadas no filme do polímero condutor podem facilitar os processos de transferência de carga na superfície do eletrodo, o que também condiz com os voltamogramas da FIGURA 43 que apresentaram um deslocamento dos processos redox para menores energias, causando uma diminuição dos valores de R_{ct} em comparação com o filme de PANI.

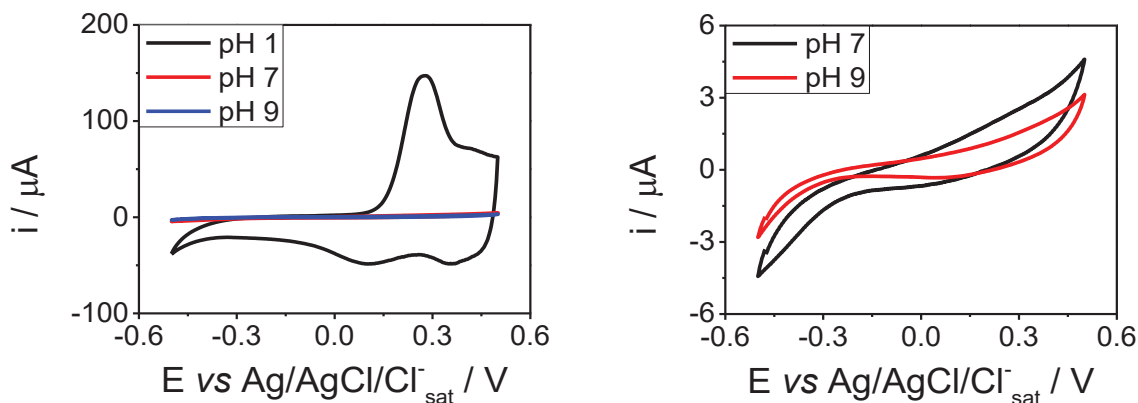
O eletrodo modificado somente com o filme de PANI apresentou um valor de Qdl menor que o modificado com as cápsulas incorporadas no filme de PANI. Este fato está vinculado com as mudanças provocadas na morfologia pela presença das cápsulas, que geram uma área superficial maior, causando uma maior quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica. O elemento de fase Qlf também foi maior para o eletrodo contendo as cápsulas, o que indica um aumento no processo de intercalação de cargas em comparação com o eletrodo de PANI, este comportamento novamente pode estar relacionado a morfologia formada pela deposição que favorece a intercalação dos íons do eletrólito na matriz polimérica para garantir a eletroneutralidade.

Por sua vez, os valores de ndl e nlf variam de 0 a 1 unidade, sendo que valores mais próximos de 1 indicam um eletrodo com comportamento de capacitor ideal. Os dois eletrodos estudados apresentaram valores de ndl semelhantes, indicando que ambos apresentam uma homogeneidade da superfície, mas o eletrodo contendo as cápsulas apresentou um valor de nlf maior em comparação com ao eletrodo modificado com o filme, sendo um indicativo de um processo de intercalação de carga maior e mais homogêneo na superfície, provavelmente devido à presença das cápsulas.

4.2.3 Estudo de liberação controlada frente a estímulo externo

Para os estudos de liberação controlada do material de núcleo da cápsula frente à estímulos externos foram utilizadas soluções de tampões no pH 1, 7 e 9. Desta forma, com os eletrodos já modificados pelo filme de polianilina e as cápsulas, foram realizadas voltametrias cíclicas para caracterização eletroquímica e como eletrólitos suportes foram utilizados os tampões. As voltametrias obtidas estão representadas na FIGURA 45.

FIGURA 45 - VOLTAMETRIAS CÍCLICAS PARA O ELETRODO MODIFICADO COM O FILME DE PANI E AS CÁPSULAS NOS TAMPÕES DE pH 1, 7 E 9.



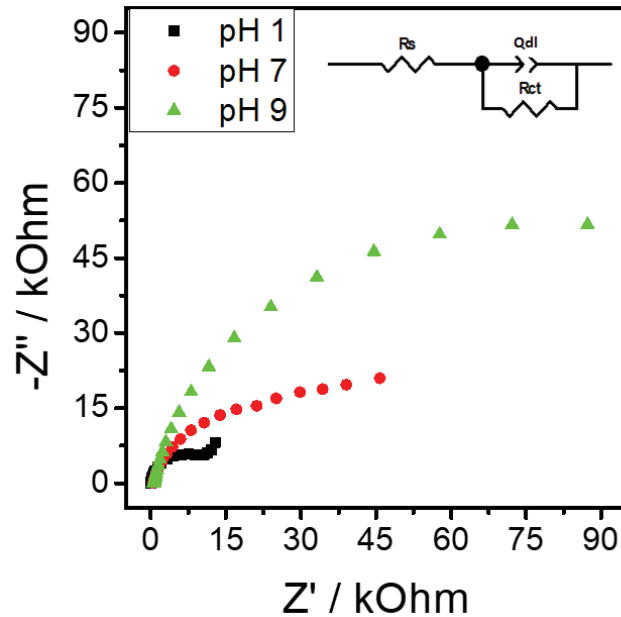
FONTE: A AUTORA, 2021.

Pela análise da FIGURA 45, é possível observar que a curva obtida para o eletrólito de solução tampão em pH 1 é característica dos eletrodos que contém polianilina [180], apresentando conjunto de pares redox conhecidos e sendo semelhante ao comportamento obtido na FIGURA 43 a qual o eletrólito suporte utilizado foi o ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹.

Já, quando os eletrólitos suportes foram as soluções tampões em pH 7 e 9, não é possível identificar os processos redox referentes a polianilina. Porém mesmo em baixa corrente, observa-se que a solução tampão em pH 7 ainda apresentou uma maior resposta que a solução em pH 9. Esta diferença de comportamento se dá justamente a composição dos eletrólitos suportes. A solução mais ácida permite a ocorrência dos fenômenos de protonação da PANI que altera seus estados de oxidação, enquanto nas soluções neutra e básica este fenômeno praticamente não acontece.

Para estes eletrólitos, também foram realizadas análises de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), os diagramas de Nyquist para cada material estão presentes na FIGURA 46. Os resultados obtidos pela análise de EIE foram ajustados usando um circuito equivalente que foi inserido na imagem. Os valores para estes parâmetros estão apresentados na TABELA 8.

FIGURA 46 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÕES: pH 1 (PRETO), pH7 (VERMELHO) E pH 9 (AZUL). CIRCUITO EQUIVALENTÉ UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.



FONTE: A AUTORA, 2021.

TABELA 8 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS CÁPSULAS ACOPLADAS NO FILME DE POLIANILINA EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO.

Amostra	$Q_{dl} / F s^{n-1}$	n_{dl}	R_s / Ω	R_{ct} / Ω
pH 1	$1,36 \cdot 10^{-4}$	0,89	23,65	15180
pH 7	$0,614 \cdot 10^{-4}$	0,80	468,9	50779
pH 9	$0,551 \cdot 10^{-4}$	0,86	596,4	126100

FONTE: A AUTORA, 2021.

Através da análise da TABELA 8, nota-se diferentes valores de R_s , relacionados as diferenças no eletrólito, já que o material depositado, as conexões elétricas e as distâncias entre os eletrodos foram iguais para todas as análises. A medida realizada em solução tampão em pH 1 apresentou o menor valor, seguido da análise em pH 7 e por fim em pH 9, indicando que o meio mais ácido favoreceu o transporte eletrônico, o que condiz com os resultados encontrados pela voltametria (FIGURA 45), no qual este meio apresentou os picos de oxidação e redução bem definidos. O eletrodo na solução tampão de pH 1 também apresentou menor valor de R_{ct} , que indica que este meio facilitou os processos de transferência de carga na

superfície do eletrodo, o que também corrobora com os voltamogramas da FIGURA 45.

Por sua vez, o *Qdl* foi maior para a análise em solução tampão em pH 1, seguido do pH 7 e do pH 9, indicando uma maior quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica em meio ácido. Já os valores de *ndl* foram semelhantes (0,8), indicando que ambos os eletrodos apresentam uma homogeneidade da superfície. Estes valores próximos condizem com o experimento realizado, visto que os eletrodos apresentaram as mesmas condições de deposição cronoamperométrica.

Após as caracterizações dos eletrodos, foram realizados os testes de liberação controlada, através da variação do pH da solução e do potencial. Os gráficos obtidos realizados por espectroscopia de UV-Vis estão no APÊNDICE 4. A análise dos espectros mostra que a alteração da acidez do meio altera a liberação. O meio básico apresentou maior liberação que os meios neutro e ácido. Quando as cápsulas se encontram no pH = 1, a PANI se encontra na forma de sal esmeraldina, apresentando contra íons carregados negativamente nas cadeias poliméricas para compensar a carga positiva da estrutura polimérica protonada. Já, quando as cápsulas se encontram no pH = 9 as cadeias poliméricas são desprotonadas, e para manter a neutralidade geral, os ânions dopantes são expelidos para a solução, provocando a possibilidade de liberação do núcleo da cápsula através das paredes de revestimento de polianilina [134].

Outro fator observado foi que o estímulo de potencial intensifica esta liberação. Quando o potencial negativo de -0,2 V foi aplicado, promovendo a redução da polianilina, observa-se uma liberação mais significativa do que quando o potencial positivo de 0,3 V foi aplicado, promovendo a redução da polianilina e sem a aplicação de potencial.

Esse comportamento na liberação está atrelado a utilização de polímeros condutores. Durante a oxidação da polianilina, os elétrons são removidos, criando cargas positivas deslocalizadas. Alguns contra-íons se aproximam mantendo a eletroneutralidade e causando uma expansão da cadeia polimérica. Enquanto na redução há a contração da cadeia polimérica, o polímero torna-se neutro, ocasionando a saída dos contra-íons [9], [130]. Esta mudança conformacional frente a variação do potencial permite a liberação.

Esta liberação corrobora com os resultados encontrados na literatura. Tavandashti, et al. [134], sintetizaram cápsulas com parede de polianilina e

observaram liberação em meios básicos, já Li-Ping Lv, *et al* [132] e Ashokanand Vimalanandan, *et al* [184] relataram a síntese de cápsulas de polianilina que apresentam comportamento de liberação controlada com aplicação de potencial negativo, ocasionando a redução.

Estes resultados também comprovam o comportamento estímulo responsivo do material, visto que, estas nanoestruturas apresentaram uma alteração frente a um estímulo, neste caso, uma liberação de material frente a aplicação de potencial e mudança de acidez do meio.

Para quantificar estas liberações, realizou-se espectros de diferentes concentrações do óleo de linhaça no meio das soluções tampão com o surfactante SDBS (APÊNDICE 5). Estes gráficos seriam utilizados para a confecção das curvas de calibração, porém, no comprimento de onda de 400 nm, onde uma banda se mostrou bastante evidente nos experimentos de liberação, não foi possível observar nenhuma banda com a mudança de concentração do óleo.

Então, para identificar a substância que está sendo liberada nos experimentos, pesquisou-se os espectros dos componentes que foram utilizados na síntese das cápsulas: óleo de linhaça, Tween 80, anilina, polianilina e ácido sulfúrico (APÊNDICE 7). Analisando os gráficos, nota-se que o Tween 80, a anilina e o ácido sulfúrico não apresentam banda de absorção em 400 nm, já o óleo de linhaça e a polianilina apresentam. Desta forma, estas duas substâncias podem estar sendo liberadas.

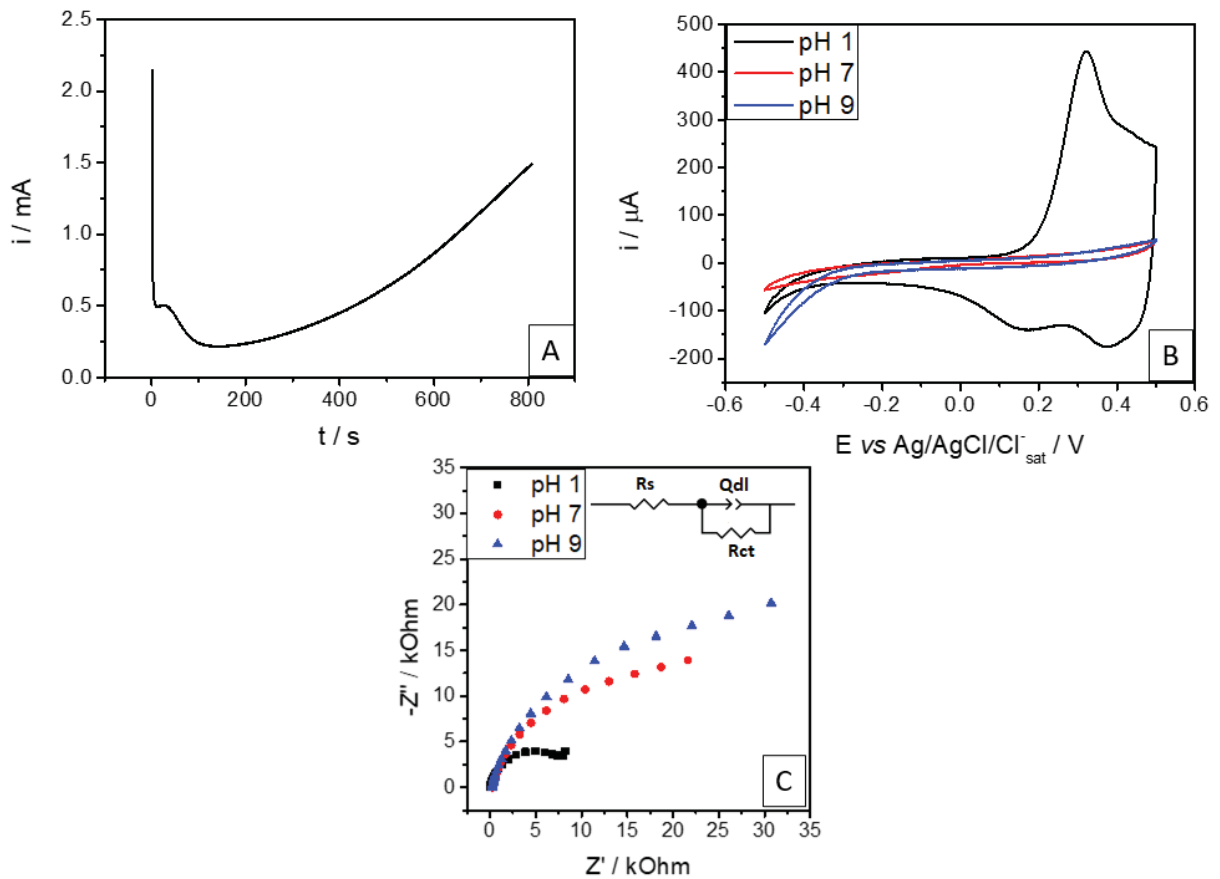
Para melhor esclarecer esta situação, cápsulas com o núcleo de óleo de linhaça e o corante vermelho de Nilo foram sintetizadas, imobilizadas em eletrodo e caracterizadas eletroquimicamente, para depois serem submetidas aos experimentos de liberação controlada nas mesmas condições realizadas anteriormente.

Na FIGURA 47 é possível observar o gráfico obtido para a cronoamperometria de deposição, a voltametria cíclica e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para estas cápsulas nos tampões em pH 1, 7 e 9. Os resultados obtidos pela análise de EIE foram ajustados usando um circuito equivalente que foi inserido na imagem. Os valores para estes parâmetros estão apresentados na TABELA 9.

A cronoamperometria de imobilização das cápsulas (FIGURA 47 A) com núcleo de óleo e vermelho de Nilo apresenta um pico inicial bem definido e após o término deste, um aumento de corrente proveniente da formação inicial do segundo pico. Este segundo pico, diferentemente das outras deposições, não está completo, o que pode

ser um indício que é necessária uma maior carga para sua finitude e que o crescimento do filme de PANI sobre a primeira camada é ainda menos favorável.

FIGURA 47 - A) CRONOAMPEROMETRIAS DAS IMOBILIZAÇÕES DAS CÁPSULAS COM NÚCLEO DE ÓLEO DE LINHAÇA E VERMELHO DE NILO, CARGA DEPOSITADA: 500 MC; B) VOLTAMETRIA CICLICA DOS ELETRODOS COM AS CÁPSULAS DEPOSITADAS EM FILME DE POLIANILINA UTILIZANDO COMO ELETROLITO SUPORTE OS TAMPÕES EM pH 1, 7 E 9; C) DIAGRAMA DE NYQUIST PARA O ELETRODO MODIFICADO COM AS CÁPSULAS E O FILME DE PANI EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO: pH 1 (PRETO), pH7 (VERMELHO) E pH 9 (AZUL). CIRCUITO EQUIVALENTE UTILIZADO PARA AJUSTAR OS DADOS DE EIE INSERIDO NA FIGURA.



FONTE: A AUTORA, 2021.

TABELA 9 - PARAMETROS OBTIDOS ATRAVES DAS MEDIDAS DE EIE PARA OS ELETRODOS DEPOSITADOS COM AS CÁPSULAS COM NÚCLEO DE ÓLEO DE LINHAÇA E VERMELHO DE NILO EM DIFERENTES SOLUÇÕES TAMPÃO.

Amostra	Qdl / F s ⁿ⁻¹	ndl	Rs / Ω	Rct / Ω
pH 1	2,04 10 ⁻⁴	0,87	20,21	9915
pH 7	1,68 10 ⁻⁴	0,82	262,3	32952
pH 9	1,17 10 ⁻⁴	0,83	271,2	45719

FONTE: A AUTORA, 2021.

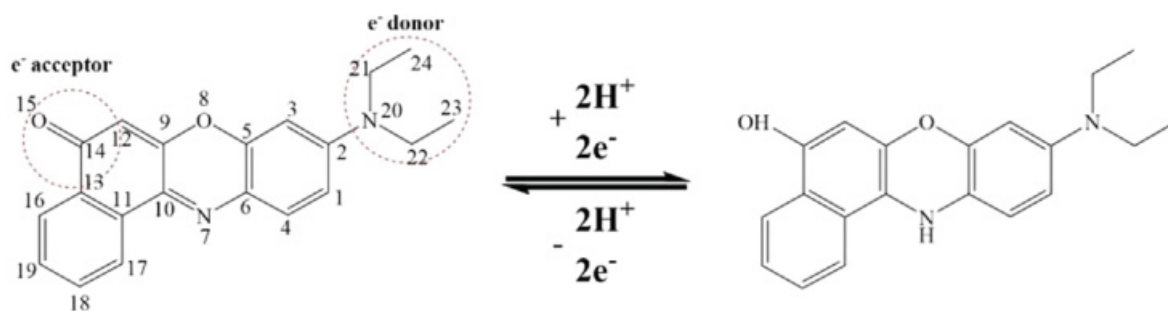
Por sua vez, as voltametrias cíclicas (FIGURA 47 B) também apresentaram o mesmo comportamento visto anteriormente (FIGURA 45), no qual em pH 1 é possível observar os conjuntos de pares redox, e em pH 7 e pH 9 não é possível identificar os processos de oxidação e redução da polianilina. Porém, quando comparadas as realizadas para as cápsulas sem corante (FIGURA 45), observa-se uma resposta de corrente maior.

Já, a análise por EIE (FIGURA 47 C) e o ajuste do circuito equivalente (TABELA 9) mostraram diferentes valores de R_s devido as diferenças no eletrólito. No qual a solução ácida apresentou menor valor, seguido do meio neutro e da solução básica, indicando uma menor resistência está na solução tampão de pH 1. Os valores de R_{ct} também seguiram esta ordem, apresentando uma menor resistência na solução ácida, o que indica uma facilidade dos processos de transferência de carga na superfície do eletrodo. Estes dois valores de resistência corroboram com a voltametria cíclica, visto que em pH 1, foi possível observar os processos de oxidação e redução da polianilina. Outro fator observado foi que os valores das resistências para as cápsulas com núcleo de corante foram menores do que para as cápsulas sem o corante, indicando que o vermelho de Nilo pode facilitar processos de transferência de carga e o transporte eletrônico.

O Qdl foi maior para a análise em solução tampão em pH 1, seguido do pH 7 e do pH 9, indicando uma maior quantidade de carga armazenada na dupla camada elétrica em meio ácido. Para as cápsulas com núcleo de vermelho de Nilo os valores de Qdl foram maiores, indicando que o corante também proporcionou um maior armazenamento. Já os valores de ndl foram semelhantes (0,8), indicando que ambos os eletrodos apresentam uma homogeneidade da superfície.

Para melhor explicar este fato, é possível relacioná-lo a eletroatividade deste corante. O vermelho de Nilo apresenta um pico de redução em 0,04 V e um pico de oxidação em 0,01 V, estes picos redox são atribuídos à formação a formação de ressonância do corante por dois elétrons e dois prótons [181], conforme mostrado no mecanismo de oxirredução na FIGURA 48, aumentando assim, a condutividade deste sistema, a resposta voltamétrica e diminuindo a resistência deste eletrodo.

FIGURA 48 - MECANISMOS DE OXIRREDUÇÃO DO VERMELHO DE NILO



FONTE: SADAK, O, 2017. [185]

Após as caracterizações eletroquímicas, os eletrodos imobilizados com as cápsulas com núcleo de óleo de linhaça e corante foram submetidos aos experimentos de liberação controlada nas mesmas condições realizadas anteriormente (APÊNDICE 4). Novamente uma banda de liberação foi observado no comprimento de onda de 400 nm em condições de redução e foi intensificada conforme o meio se tornava mais básico, indicando que o mecanismo de liberação proposto está correto.

Este corante apresenta uma absorção no comprimento de onda 500-550 nm [186], porém nenhuma banda foi observada, possivelmente pelo fato do ambiente de liberação ser aquoso e o corante utilizado ser uma coloração lipofílica. Desta forma, acredita-se que o corante foi liberado juntamente com o óleo e um indício desta teoria seria que está liberação ocorreu de forma muito mais rápida do que sem a presença do corante, que ocorreu de forma gradual. Observa-se pelos espectros que no tempo 0 para o eletrodo com as cápsulas que contêm corante no núcleo já é possível observar a banda de liberação, enquanto nas cápsulas com núcleo somente de óleo não é possível observar esta liberação ainda.

Este fato provavelmente aconteceu devido ao corante ter facilitado os processos de transferência de carga e transporte eletrônico, observado anteriormente nos experimentos de voltametria cíclica e EIS (FIGURA 47). Desta forma, a aplicação de potencial inicial (no tempo 0 do experimento) já é suficiente para uma resposta de liberação.

Por fim, novamente para tentar quantificar estas liberações, realizou-se espectros de diferentes concentrações do óleo de linhaça com o corante no meio das soluções tampão com o surfactante SDBS (APÊNDICE 6). Estes gráficos seriam utilizados para a confecção das curvas de calibração, porém, no comprimento de onda de 400 nm, onde uma banda se mostrou bastante evidente nos experimentos de

liberação, não foi possível observar nenhuma banda com a mudança de concentração.

5 CONCLUSÃO

Baseado nos dados, nos resultados e nas discussões apresentadas ao longo deste trabalho, conclui-se que foi possível obter cápsulas baseadas em polímeros condutores e estudar suas características eletroquímicas. Para isto inicialmente a metodologia proposta por Alvarenga [25] foi validada e a continuidade dos estudos se deu através da realização da otimização dos parâmetros experimentais da síntese e imobilização das cápsulas de polipirrol. Ainda, foi realizada a síntese e imobilização de cápsulas de polianilina, estudando as características eletroquímicas deste eletrodo modificado e realizando estudos de liberação controlada.

A otimização dos parâmetros experimentais mostrou que a melhor temperatura para síntese das cápsulas de polipirrol é de 25° C, já que em baixas temperaturas a polimerização se torna mais lenta e em altas há a formação de óleo livre em solução. A melhor diluição para posterior imobilização é na proporção 1:5, uma condição a qual não atrapalha o processo de acoplamento e apresenta a melhor resposta eletroquímica. Por fim, a melhor carga utilizada na cronoamperometria é de 500 mC, visto que esta proporciona maior deposição de cápsulas no eletrodo.

Já, a síntese de cápsulas de polianilina foi realizada utilizando três surfactantes: SDBS, Tween 80 e CTAB. Os resultados utilizando SDBS mostraram que este surfactante não é o mais adequado, dado que com a adição de ácido houve a desestabilização da emulsão e ocorreu a formação de outras estruturas poliméricas. Porém, o surfactante CTAB e Tween 80 mostraram-se promissores, apresentando uma estabilidade satisfatória na formação da emulsão, comprovada por experimentos microscópicos de parâmetros de desestabilização com o tempo, adição de ácido e adição do agente oxidante e, através do estudo morfológico de MET, foi possível visualizar formação de polianilina na interface das gotículas, indicando que a polimerização interfacial pela rota *soft template* é adequada.

Especialmente, as cápsulas de Tween em pH 2 apresentaram características favoráveis aos próximos estudos, como menor formação de polímero livre, cápsulas mais esféricas e formação de polianilina na forma de sal esmeraldina, que apresenta a

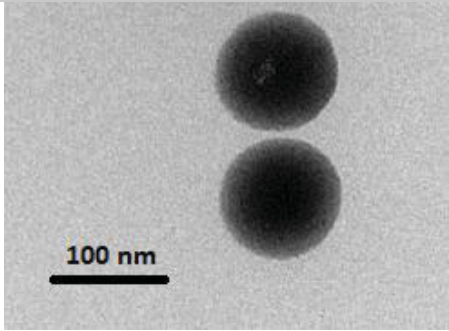
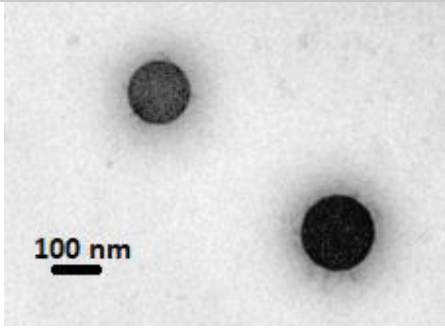
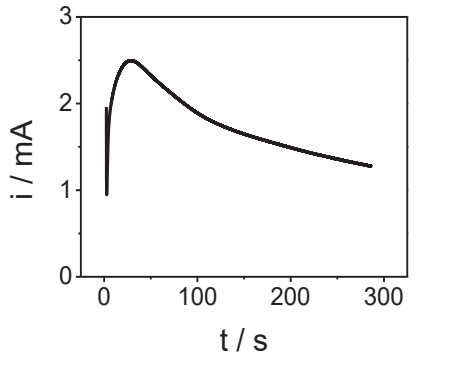
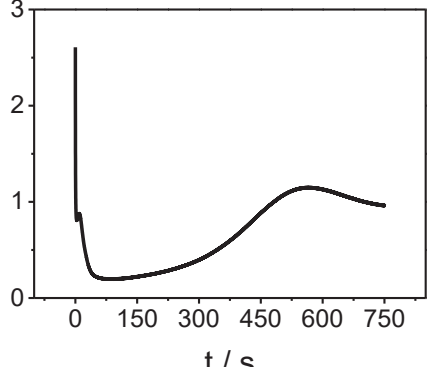
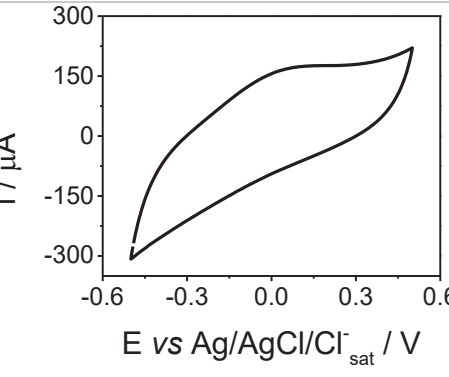
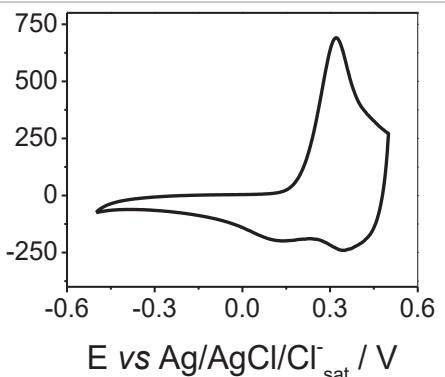
maior estabilidade em comparação aos outros formatos e é a forma condutora da polianilina.

Desta forma, a próxima etapa consistiu na imobilização das cápsulas no eletrodo de malha de aço pelo método cronoamperométrico através da aplicação de um potencial fixo em 1,2 V e de uma carga de 500 mC. Este eletrodo modificado foi então caracterizado por voltametria cíclica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Através destas análises foi possível comparar o eletrodo depositado somente com o filme de PANI com o eletrodo depositado com o filme de PANI e as cápsulas. O segundo eletrodo, respectivamente, apresentou uma resposta de corrente maior, que foi atribuída a presença das cápsulas que aumentam a área eletroativa. Já pelas análises de EIE, este eletrodo apresentou valores menores de R_s e R_{ct} , o que indica que as cápsulas favoreceram o transporte eletrônico e que a incorporação delas no filme proporcionou uma morfologia nesta superfície que facilitou os processos de transferência de carga, fatos que corroboram com os resultados de gradiente de corrente maior na voltametria.

Por sua vez, os estudos de liberação controlada do material de núcleo das cápsulas de polianilina mostraram que em pH básico houve liberação, visto que, nesta condição a cadeia polimérica encontra-se desprotonada e com a saída dos ânions dopantes, há a possibilidade de liberação. Esta liberação também foi intensificada em potencial negativo (-0,2V), quando o polímero se encontra no estado reduzido, já quando em potencial positivo (0,3 V), quando o polímero se encontra no estado oxidado, e sem potencial a liberação foi muito baixa

Por fim, pode-se comparar as cápsulas de polipirrol e polianilina na TABELA 10. Ambas as cápsulas foram sintetizadas pela metodologia *soft-template* e polimerização interfacial, apresentando tamanhos semelhantes, conforme demonstrado nas imagens de microscopia. As imobilizações eletroquímicas ocorreram por método cronoamperométrico. Nota-se diferentes tipos de curvas, na qual as cápsulas de polipirrol apresentaram um único pico de corrente máxima, correspondendo a um único processo de nucleação enquanto as cápsulas de polianilina apresentaram dois processos de nucleação. Por fim, as voltametrias cíclicas mostraram os processos oxirredutivos referentes aos polímeros condutores utilizados, obtendo uma resposta de corrente mais elevada para o eletrodo com polianilina, possivelmente devido a maior condutividade deste polímero.

TABELA 10 - COMPARAÇÃO DAS CÁPSULAS DE POLIPIRROL E POLIANILINA ATRAVÉS DE IMAGENS DE MET, CRONOAMPEROMETRIA DE IMOBILIZAÇÃO E VOLTAMETRIA CÍCLICA.

	Polipirrol	Polianilina
MET		
Cronoamperometria		
Voltametria cíclica		

FONTE: A AUTORA, 2021.

Desta forma, os resultados mostraram uma metodologia de síntese de cápsulas muito simples, a possibilidade de imobilização deste nanomaterial em um eletrodo, para os mais diversos estudos eletroquímicos e por fim, a liberação controlada, tornando a aplicação deste material extremamente variada e comprovando que as cápsulas possuem características estímulo responsivas de liberação.

6 CONTINUIDADE PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, sugere-se como etapas futuras para continuação do estudo da síntese e imobilização de nanocápsulas de polímeros condutores:

- Realizar a síntese das cápsulas utilizando outros óleos, como óleo da semente de uva ou óleo de noz, otimizando a formação da emulsão e os parâmetros de síntese para esses óleos, avaliando se a rota proposta nesse trabalho pode ser aplicada para qualquer óleo, ou se há a necessidade da criação de outras metodologias;
- Estudos mais detalhados de microscopia são necessários para melhor elucidar a imobilização das cápsulas de polianilina e sua sequente liberação controlada;
- Estudar a liberação de corantes não eletroativos para melhor entendimento da liberação controlada das cápsulas de polianilina;
- Estudar a encapsulação de agentes de auto reparação, agentes anticorrosivos e fármacos para aplicações das cápsulas em outras áreas;
- Incorporação de outros materiais durante a etapa de imobilização das cápsulas no eletrodo, como sílica e nanopartículas de ouro, aumentando a condutividade e dando outras aplicações para estes eletrodos modificados;
- Por fim, pode-se otimizar os parâmetros experimentais de síntese e imobilização das cápsulas de polianilina, realizando um planejamento experimental em busca das melhores condições.

REFERÊNCIAS

- [1] D. G. Petlin, S. I. Tverdokhlebov, and Y. G. Anissimov, "Plasma treatment as an efficient tool for controlled drug release from polymeric materials: A review," *J. Control. Release*, vol. 266, pp. 57–74, 2017, doi: 10.1016/j.jconrel.2017.09.023.
- [2] M. Bruneau, S. Bennici, J. Brendle, P. Dutournie, L. Limousy, and S. Pluchon, "Systems for stimuli-controlled release: Materials and applications," *J. Control. Release*, vol. 294, pp. 355–371, 2019, doi: 10.1016/j.jconrel.2018.12.038.
- [3] C. Maes, S. Bouquillon, and M. L. Fauconnier, "Encapsulation of essential oils for the development of biosourced pesticides with controlled release: A review," *Molecules*, vol. 24, no. 14, pp. 1–15, 2019, doi: 10.3390/molecules24142539.
- [4] I. S. Bayer, "Hyaluronic Acid and Controlled Release: A Review," *Molecules*, vol. 25, no. 11, 2020, doi: 10.3390/molecules25112649.
- [5] Y. F. Tan, L. L. Lao, G. M. Xiong, and S. Venkatraman, "Controlled-release nanotherapeutics: State of translation," *J. Control. Release*, vol. 284, no. March, pp. 39–48, 2018, doi: 10.1016/j.jconrel.2018.06.014.
- [6] S. S. BANSODE, S. K. BANARJEE, D. D. GAIKWAD, S. L. JADHAV, and R. M. THORAT, "Microencapsulation: A review," *Int. J. Pharma Bio Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. P509–P531, 2012.
- [7] H. M. C. de Azeredo, "Encapsulação: aplicação à tecnologia de alimentos," pp. 89–97, 2005.
- [8] S. Little, S. F. Ralph, C. O. Too, and G. G. Wallace, "Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen," *Synth. Met.*, vol. 159, no. 19–20, pp. 1950–1955, 2009, doi: 10.1016/j.synthmet.2009.06.021.
- [9] G. Inzelt, *Conducting polymers, A new era in Electrochemistry*, 2nd ed., no. 1. Springer, 2014.
- [10] L. Hao *et al.*, "Fabrication of silica core-conductive polymer polypyrrole shell composite particles and polypyrrole capsule on monodispersed silica templates," *Synth. Met.*, vol. 139, no. 2, pp. 391–396, 2003, doi: 10.1016/S0379-6779(03)00193-0.
- [11] S. M. Marinakos, M. F. Anderson, J. A. Ryan, L. D. Martin, and D. L. Feldheim, "Encapsulation, permeability, and cellular uptake characteristics of hollow nanometer-sized conductive polymer capsules," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 37, pp. 8872–8876, 2001, doi: 10.1021/jp010820d.
- [12] Z. Niu, Z. Yang, Z. Hu, Y. Lu, and C. C. Han, "Polyaniline-Silica Composite Conductive Capsules and Hollow Spheres," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 949–954, 2003, doi: 10.1002/adfm.200304460.

- [13] Z. Li *et al.*, “Hollow Au/Polypyrrole Capsules to Form Porous and Neural Network-Like Nanofibrous Film for Wearable, Super-Rapid, and Ultrasensitive NH₃Sensor at Room Temperature,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 49, pp. 55056–55063, 2020, doi: 10.1021/acscami.0c15585.
- [14] P. Krug *et al.*, “Polypyrrole microcapsules loaded with gold nanoparticles: Perspectives for biomedical imaging,” *Synth. Met.*, vol. 248, no. October 2018, pp. 27–34, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2018.12.025.
- [15] H. Wang *et al.*, “3D Hollow Quasi-Graphite Capsules/Polyaniline Hybrid with a High Performance for Room-Temperature Ammonia Gas Sensors,” *ACS Sensors*, vol. 4, no. 9, pp. 2343–2350, 2019, doi: 10.1021/acssensors.9b00882.
- [16] N. P. Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J. M. C. Mol, H. Terry, and Y. Gonzalez-Garcia, “PH-responsive nanostructured polyaniline capsules for self-healing corrosion protection: The influence of capsule concentration,” *Sci. Iran.*, vol. 24, no. 6, pp. 3512–3520, 2017, doi: 10.24200/sci.2017.4426.
- [17] T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, “Polypyrrole: A conducting polymer (synthesis, properties, and applications),” *Usp. Khim.*, vol. 66, no. 5, pp. 502–505, 1997, doi: 10.1070/rc1997v066n05abeh000261.
- [18] M. Khalid and F. Mohammad, “Preparation, electrical properties and thermal stability of conductive polyaniline: Nylon-6,6 composite films,” *Express Polym. Lett.*, vol. 1, no. 11, pp. 711–716, 2007, doi: 10.3144/expresspolymlett.2007.98.
- [19] C. Suryanarayana, K. C. Rao, and D. Kumar, “Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 63, no. 1, pp. 72–78, 2008, doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.04.008.
- [20] W. L. Kubie and J. C. Cowan, “Linseed oil emulsions for protecting concrete,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 44, no. 3, pp. 194–196, 1967, doi: 10.1007/BF02545264.
- [21] D. A. Leal, I. C. Riegel-Vidotti, M. G. S. Ferreira, and C. E. B. Marino, “Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection,” *Corros. Sci.*, vol. 130, no. April 2017, pp. 56–63, 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2017.10.009.
- [22] J. A. Piornos, C. Burgos-Díaz, E. Morales, M. Rubilar, and F. Acevedo, “Highly efficient encapsulation of linseed oil into alginate/lupin protein beads: Optimization of the emulsion formulation,” *Food Hydrocoll.*, vol. 63, pp. 139–148, 2017, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.08.031.
- [23] M. Delcea, H. Möhwald, and A. G. Skirtach, “Stimuli-responsive LbL capsules and nanoshells for drug delivery ☆,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 63, no. 9, pp. 730–747, 2011, doi: 10.1016/j.addr.2011.03.010.
- [24] E. Wajs, T. T. Nielsen, K. L. Larsen, and A. Fragoso, “Preparation of stimuli-responsive

- nano-sized capsules based on cyclodextrin polymers with redox or light switching properties," *Nano Res.*, vol. 9, no. 7, pp. 2070–2078, 2016, doi: 10.1007/s12274-016-1097-7.
- [25] G. Alvarenga, "Síntese e Imobilização Eletroquímica de nanocápsulas estímulo responsivas baseadas em polipirrol," Universidade Federal do Paraná, 2019.
- [26] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su, "Solitons in conducting polymers," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 60, no. 3, pp. 781–850, 1988, doi: 10.1103/RevModPhys.60.781.
- [27] S. Iqbal and S. Ahmad, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Recent development in hybrid conducting polymers: Synthesis , applications and future prospects," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 60, pp. 53–84, 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.09.038.
- [28] A. J. Heeger, "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 36, pp. 8475–8491, 2001, doi: 10.1021/jp011611w.
- [29] R. Faez, C. Reis, P. S. De Freitas, O. K. Kosima, G. Ruggeri, and M. De Paoli, "Polímeros Condutores," *Química Nov. na Esc.*, vol. 11, pp. 13–18, 2000.
- [30] E. S. Medeiros, J. E. Oliveira, L. G. Paterno, and L. H. C. Mattoso, "Uso de Polímeros Condutores em Sensores .," *Rev. Eletrônica Mater. e Process.*, vol. 7, no. 2, pp. 62–77, 2012.
- [31] R. Paisal, R. Martínez, J. Padilla, and A. J. F. Romero, "Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6345–6351, 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.024.
- [32] M. M. Ayad and E. A. Zaki, "Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 11, pp. 3741–3747, 2008, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.08.012.
- [33] X. Li *et al.*, "High-Performance Polypyrrole/Graphene/SnCl₂ Modified Polyester Textile Electrodes and Yarn Electrodes for Wearable Energy Storage," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 1–10, 2018, doi: 10.1002/adfm.201800064.
- [34] S. Herrmann *et al.*, "Enhanced Capacitive Energy Storage in Polyoxometalate-Doped Polypyrrole," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 27, no. 25, pp. 1–8, 2017, doi: 10.1002/adfm.201700881.
- [35] J. Lv *et al.*, "High-performance polypyrrole coated knitted cotton fabric electrodes for wearable energy storage," *Org. Electron.*, vol. 74, no. May, pp. 59–68, 2019, doi: 10.1016/j.orgel.2019.06.027.
- [36] R. Jain, N. Jadon, and A. Pawaiya, "Polypyrrole based next generation electrochemical

- sensors and biosensors: A review," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 97, pp. 363–373, 2017, doi: 10.1016/j.trac.2017.10.009.
- [37] H. Park *et al.*, "Microporous Polypyrrole-Coated Graphene Foam for High-Performance Multifunctional Sensors and Flexible Supercapacitors," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, no. 33, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1002/adfm.201707013.
- [38] M. Šetka, J. Drbohlavová, and J. Hubálek, "Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors," *Sensors (Switzerland)*, vol. 17, no. 3, pp. 1–28, 2017, doi: 10.3390/s17030562.
- [39] M. Harjo, M. Järvekülg, T. Tamm, T. F. Otero, and R. Kiefer, "Concept of an artificial muscle design on polypyrrole nanofiber scaffolds," *PLoS One*, vol. 15, no. 5, pp. 1–16, 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0232851.
- [40] M. Fuchiwaki, J. G. Martínez, and T. F. Otero, "Asymmetric Bilayer Artificial Muscles Based on Polypyrrole," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 97, pp. 41–47, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/ast.97.41.
- [41] S. V. Ebadi, D. Semnani, H. Fashandi, and B. Rezaei, "Highly conductive Faradaic artificial muscle based on nanostructured polypyrrole-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide synthesized onto electrospun polyurethane nanofibers," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 297, no. March, 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126736.
- [42] F. Li, M. R. Kaiser, J. Ma, Z. Guo, H. Liu, and J. Wang, "Free-standing sulfur-polypyrrole cathode in conjunction with polypyrrole-coated separator for flexible Li-S batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 13, no. November 2017, pp. 312–322, 2018, doi: 10.1016/j.ensm.2018.02.007.
- [43] P. Geng *et al.*, "Polypyrrole coated hollow metal-organic framework composites for lithium-sulfur batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, no. 33, pp. 19465–19470, 2019, doi: 10.1039/c9ta05812e.
- [44] J. Liu, X. Xu, R. Hu, L. Yang, and M. Zhu, "Uniform Hierarchical Fe₃O₄@Polypyrrole Nanocages for Superior Lithium Ion Battery Anodes," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, no. 13, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1002/aenm.201600256.
- [45] J. Arroyo, M. Akieh-Pirkanniemi, G. Lisak, R. M. Latonen, and J. Bobacka, "Electrochemically controlled transport of anions across polypyrrole-based membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 581, no. February, pp. 50–57, 2019, doi: 10.1016/j.memsci.2019.02.028.
- [46] M. Lay, I. González, J. A. Tarrés, N. Pellicer, K. N. Bun, and F. Vilaseca, "High electrical and electrochemical properties in bacterial cellulose/polypyrrole membranes," *Eur. Polym. J.*, vol. 91, no. March, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2017.03.021.
- [47] H. D. da Rocha *et al.*, "Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 110, pp. 8–20,

- 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.03.003.
- [48] D. R. Rosseinsky, N. J. Morse, R. C. T. Slade, G. B. Hix, R. J. Mortimer, and D. J. Walton, "Mechanisms of the chemical and electrochemical polymerizations of pyrrole compared by product spectrometry and conductivity loss effected by pyridine inhibition or By Over-Oxidation," vol. 36, pp. 733–738, 1991.
- [49] J. J. Rault-Berthelot and J. Simonet, "Properties and electrochemical behavior of a new electroactive polymer: pelydibenzofuran," *Sythetic Met.*, vol. 33, pp. 329–340, 1989.
- [50] A. Kausaite-Minkstimiene, V. Mazeiko, A. Ramanaviciene, and A. Ramanavicius, "Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 483, pp. 224–231, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.05.008.
- [51] R. Wadhwa, C. F. Lagenaur, and X. T. Cui, "Electrochemically controlled release of dexamethasone from conducting polymer polypyrrole coated electrode," *J. Control. Release*, vol. 110, no. 3, pp. 531–541, 2006, doi: 10.1016/j.jconrel.2005.10.027.
- [52] Y. Li, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Controlled release of heparin from polypyrrole-poly(vinyl alcohol) assembly by electrical stimulation," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 73, no. 2, pp. 171–181, 2005, doi: 10.1002/jbm.a.30286.
- [53] N. Hosseini-Nassab, D. Samanta, Y. Abdolazimi, J. P. Annes, and R. N. Zare, "Electrically controlled release of insulin using polypyrrole nanoparticles," *Nanoscale*, vol. 9, no. 1, pp. 143–149, 2017, doi: 10.1039/c6nr08288b.
- [54] D. Samanta, J. L. Meiser, and R. N. Zare, "Polypyrrole nanoparticles for tunable, pH-sensitive and sustained drug release," *Nanoscale*, vol. 7, no. 21, pp. 9497–9504, 2015, doi: 10.1039/c5nr02196k.
- [55] M. L. Rozemarie, B. Andrei, H. Liliana, R. Cramariuc, and O. Cramariuc, "Electrospun Based Polyaniline Sensors - A Review," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 209, no. 1, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/209/1/012063.
- [56] L. Xue, W. Wang, Y. Guo, G. Liu, and P. Wan, "Flexible polyaniline/carbon nanotube nanocomposite film-based electronic gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 244, pp. 47–53, 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.12.064.
- [57] S. Pandey, "Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 1, no. 4, pp. 431–453, 2016, doi: 10.1016/j.jsamd.2016.10.005.
- [58] A. Eftekhari, L. Li, and Y. Yang, "Polyaniline supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 347, pp. 86–107, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.054.
- [59] P. Liu, J. Yan, Z. Guang, Y. Huang, X. Li, and W. Huang, "Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 424, no. November 2018, pp. 108–130, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.094.

- [60] Y. Zou, Z. Zhang, W. Zhong, and W. Yang, "Hydrothermal direct synthesis of polyaniline, graphene/polyaniline and N-doped graphene/polyaniline hydrogels for high performance flexible supercapacitors," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 19, pp. 9245–9256, 2018, doi: 10.1039/c8ta01366g.
- [61] U. Mehmood, H. Asghar, F. Babar, and M. Younas, "Effect of graphene contents in polyaniline/graphene composites counter electrode material on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells (DSSCs)," *Sol. Energy*, vol. 196, no. October 2019, pp. 132–136, 2020, doi: 10.1016/j.solener.2019.12.024.
- [62] J. Wei *et al.*, "Highly stable and efficient hybrid perovskite solar cells improved with conductive polyanilines," *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, no. April, pp. 35–39, 2018, doi: 10.1016/j.materresbull.2018.04.015.
- [63] K. Lee *et al.*, "Low-cost and efficient perovskite solar cells using a surfactant-modified polyaniline:poly(styrenesulfonate) hole transport material," *Electrochim. Acta*, vol. 224, pp. 600–607, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.103.
- [64] K. R. Reddy, K. V. Karthik, S. B. B. Prasad, S. K. Soni, H. M. Jeong, and A. V. Raghu, "Enhanced photocatalytic activity of nanostructured titanium dioxide/polyaniline hybrid photocatalysts," *Polyhedron*, vol. 120, pp. 169–174, 2016, doi: 10.1016/j.poly.2016.08.029.
- [65] F. Zhang, Y. Zhang, G. Zhang, Z. Yang, D. D. Dionysiou, and A. Zhu, "Exceptional synergistic enhancement of the photocatalytic activity of SnS₂ by coupling with polyaniline and N-doped reduced graphene oxide," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 236, no. April, pp. 53–63, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.002.
- [66] L. Jing *et al.*, "Three dimensional polyaniline/MgIn₂S₄ nanoflower photocatalysts accelerated interfacial charge transfer for the photoreduction of Cr(VI), photodegradation of organic pollution and photocatalytic H₂ production," *Chem. Eng. J.*, vol. 360, no. August 2018, pp. 1601–1612, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.10.214.
- [67] L. Da Silva Magalhães Forezi, "Aniline (CAS No. 62-53-3)," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 3, no. 6, pp. 496–503, 2011, doi: 10.5935/1984-6835.20110053.
- [68] L. I. Dan, J. Huang, and R. B. Kaner, "Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 135–145, 2009, doi: 10.1021/ar800080n.
- [69] L. H. C. Mattoso, "Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades," *Química Nova*, vol. 19, no. 4, pp. 388–399, 1996.
- [70] W. Huang, B. D. Humphrey, and A. G. MacDiarmid, "Polyaniline, a novel conducting polymer," *J. Chem. Soc.*, vol. 82, no. 1, pp. 2385–2400, 1986, doi: 10.1007/s12043-006-0044-7.
- [71] Y. Wei *et al.*, "Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the

- presence of aromatic additives,” *J. Phys. Chem.*, no. 6, pp. 7716–7721, 1990.
- [72] J. Yamuna, T. Siva, S. S. S. Kumari, and S. Sathiyarayanan, “A smart poly(aniline-formaldehyde) microcapsule based self-healing anticorrosive coating,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 1, pp. 79–86, 2015, doi: 10.1039/c5ra19524a.
- [73] A. C. Pereira, A. D. S. Santos, and L. T. Kubota, “Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas,” *Quim. Nova*, vol. 25, no. 6 A, pp. 1012–1021, 2002, doi: 10.1590/s0100-40422002000600019.
- [74] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, V. G. K. De Almeida, A. G. S. L. Ritta, and R. Q. Aucélio, “Voltammetry: A brief review about concepts,” *Rev. Virtual Quim.*, vol. 5, no. 4, pp. 516–537, 2013, doi: 10.5935/1984-6835.20130040.
- [75] F. Mansfeld, “Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, pp. 187–202, 1995.
- [76] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, 1995, doi: 10.1016/0300-9440(95)00581-1.
- [77] P. T. da Silva *et al.*, “Microencapsulation: concepts, mechanisms, methods and some applications in food technology,” *Ciência Rural*, vol. 44, no. 7, pp. 1304–1311, 2014, doi: 10.1590/0103-8478cr20130971.
- [78] S. Hatami Boura, M. Peikari, A. Ashrafi, and M. Samadzadeh, “Self-healing ability and adhesion strength of capsule embedded coatings - Micro and nano sized capsules containing linseed oil,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 292–300, 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.08.006.
- [79] G. Kurt Çömlekçi and S. Ulutan, “Encapsulation of linseed oil and linseed oil based alkyd resin by urea formaldehyde shell for self-healing systems,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 121, no. October 2017, pp. 190–200, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.04.027.
- [80] A. K. M. Barroso *et al.*, “Linhaça marrom e dourada: propriedades químicas e funcionais das sementes e dos óleos prensados a frio,” *Ciência Rural*, vol. 44, no. 1, pp. 181–187, 2014, doi: 10.1590/s0103-84782014000100029.
- [81] D. Novello and M. A. R. Pollonio, “Caracterização e propriedades da linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e subprodutos,” *Bol. Cent. Pesqui. Process. Aliment.*, vol. 29, no. 2, pp. 317–330, 2011, doi: 10.5380/cep.v29i2.25511.
- [82] M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, and S. Ahmad, “Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article,” *Arab. J. Chem.*, vol. 7, no. 4, pp. 469–479, 2014, doi: 10.1016/j.arabjc.2013.12.023.
- [83] J. Mallégol, J. Lemaire, and J. Gardette, “Drier influence on the curing of linseed oil,” vol. 39, pp. 107–113, 2000.
- [84] N. A. Porter, S. E. Caldwell, and K. A. Mills, “Mechanisms of free radical oxidation of

- unsaturated lipids," *Lipids*, vol. 30, no. 4, pp. 277–290, 1995, doi: 10.1007/BF02536034.
- [85] U. Poth, "Drying Oils and Related Products," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, 2001, doi: 10.1002/14356007.a09_055.
- [86] H. Abdipour, M. Rezaei, and F. Abbasi, "Synthesis and characterization of high durable linseed oil-urea formaldehyde micro/nanocapsules and their self-healing behaviour in epoxy coating," *Prog. Org. Coatings*, vol. 124, no. July, pp. 200–212, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.08.019.
- [87] M. De La Paz Miguel, R. Ollier, V. Alvarez, and C. Vallo, "Effect of the preparation method on the structure of linseed oil-filled poly(urea-formaldehyde) microcapsules," *Prog. Org. Coatings*, vol. 97, pp. 194–202, 2016, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.04.026.
- [88] G. Kurt Çömlekçi and S. Ulutan, "Acquired self-healing ability of an epoxy coating through microcapsules having linseed oil and its alkyd," *Prog. Org. Coatings*, vol. 129, no. December 2018, pp. 292–299, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.01.022.
- [89] H. Gleiter, "Nanostructured materials: basic concepts and microstructure," *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–29, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00285-2.
- [90] R. Gangopadhyay and A. De, "Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview," *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 608–622, 2000, doi: 10.1021/cm990537f.
- [91] H. Louro, T. Borges, and M. J. Silva, "Manufactured nanomaterials: New challenges for public health," *Rev. Port. Saude Publica*, vol. 31, no. 2, pp. 145–157, 2013, doi: 10.1016/j.rpsp.2012.12.004.
- [92] A. Malinauskas, J. Malinauskiene, and A. Ramanavičius, "Conducting polymer-based nanostructured materials: Electrochemical aspects," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. R51–R62, 2005, doi: 10.1088/0957-4484/16/10/R01.
- [93] N. Menzel, E. Ortel, R. Kraehnert, and P. Strasser, "Electrocatalysis using porous nanostructured materials," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 6, pp. 1385–1394, 2012, doi: 10.1002/cphc.201100984.
- [94] Q. Zhou and G. Shi, "Conducting Polymer-Based Catalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 9, pp. 2868–2876, 2016, doi: 10.1021/jacs.5b12474.
- [95] S. Mu and Y. Zhang, "Electrocatalysis by Nanostructured Conducting Polymers," *Nanostructured Conduct. Polym.*, pp. 681–705, 2010, doi: 10.1002/9780470661338.ch17.
- [96] H. Essawy and K. Tauer, "Polyamide capsules via soft templating with oil drops-1. Morphological studies of the capsule wall," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 288, no. 3, pp. 317–331, 2010, doi: 10.1007/s00396-009-2175-0.
- [97] C. Debiemme-Chouvy, "Template-free one-step electrochemical formation of polypyrrole nanowire array," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 2, pp. 298–301, 2009, doi: 10.1016/j.elecom.2008.11.030.

- [98] R. M. Hernández, L. Richter, S. Semancik, S. Stranick, and T. E. Mallouk, "Template fabrication of protein-functionalized gold-polypyrrole-gold segmented nanowires," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 18, pp. 3431–3438, 2004, doi: 10.1021/cm0496265.
- [99] X. Yang, Z. Zhu, T. Dai, and Y. Lu, "Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 21, pp. 1736–1740, 2005, doi: 10.1002/marc.200500514.
- [100] B. M. Hryniewicz and M. Vidotti, "PEDOT Nanotubes Electrochemically Synthesized on Flexible Substrates: Enhancement of Supercapacitive and Electrocatalytic Properties," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3913–3924, 2018, doi: 10.1021/acsanm.8b00694.
- [101] F. Nazzaro, P. Orlando, F. Fratianni, and R. Coppola, "Microencapsulation in food science and biotechnology," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 23, no. 2, pp. 182–186, 2012, doi: 10.1016/j.copbio.2011.10.001.
- [102] A. T. Holkem, C. F. Codevilla, and C. R. Menezes, "Emulsificação/gelificação iônica interna: Alternativa para microencapsulação de compostos bioativos," *Ciência e Nat.*, vol. 37, pp. 116–124, 2015, doi: 10.5902/2179-460X19739.
- [103] A. V. de SOUZA, J. F. FERNANDES, J. B. TRALLI, and P. GALVÃO, "Drying Para a Produção De Extratos," pp. 181–196, 2015.
- [104] T. Marques, L. Z. Rodrigues, G. L. Nunes, F. Codevilla, C. Bona, and C. R. De Menezes, "Encapsulação de compostos bioativos por coacervação complexa," *Ciência e Nat.*, vol. 37, pp. 56–64, 2015, doi: 10.5902/2179-460X19715.
- [105] C. Chen *et al.*, "Asymmetric Flasklike Hollow Carbonaceous Nanoparticles Fabricated by the Synergistic Interaction between Soft Template and Biomass," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, no. 7, pp. 2657–2663, 2017, doi: 10.1021/jacs.6b10841.
- [106] H. S. Varol *et al.*, "Crystallization at Nanodroplet Interfaces in Emulsion Systems: A Soft-Template Strategy for Preparing Porous and Hollow Nanoparticles," *Langmuir*, vol. 32, no. 49, pp. 13116–13123, 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b02954.
- [107] Y. Mun *et al.*, "Soft-template synthesis of mesoporous non-precious metal catalyst with Fe-Nx/C active sites for oxygen reduction reaction in fuel cells," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 222, pp. 191–199, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.015.
- [108] B. L. Tardy, J. J. Richardson, J. Guo, J. Lehtonen, M. Ago, and O. J. Rojas, "Lignin nano- and microparticles as template for nanostructured materials: Formation of hollow metal-phenolic capsules," *Green Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 1335–1344, 2018, doi: 10.1039/c8gc00064f.
- [109] X. Ma, G. Han, and H. Zhao, "Degradable Protein-loaded Polymer Capsules Fabricated by Thiol-disulfide Cross-linking Reaction at Liquid-liquid Interface," *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*, vol. 37, no. 8, pp. 790–796, 2019, doi: 10.1007/s10118-019-2253-9.

- [110] S. Natour, A. Levi-zada, and R. Abu-reziq, "Magnetic Polyurea Nano-Capsules Synthesized via," *Molecules*, vol. 24, no. 2663, pp. 1–15, 2019.
- [111] Y. Xie, D. Kocaeffe, C. Chen, and Y. Kocaeffe, "Review of reserach on template methods in preparation of nanomaterials," *J. Nanomater.*, 2016.
- [112] V. V. Yashin and A. C. Balazs, "Theoretical model of interfacial polymerization," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 22, pp. 11440–11454, 2004, doi: 10.1063/1.1814354.
- [113] J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, 5th ed. Oxford: Butterwoth Heinemann, 1991.
- [114] S. E. Hill, *Methods of testing protein functionality*, 1st ed. London: Chapman e Hall, 1999.
- [115] E. Bouyer, G. Mekhloufi, V. Rosilio, J. L. Grossiord, and F. Agnely, "Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?," *Int. J. Pharm.*, vol. 436, no. 1–2, pp. 359–378, 2012, doi: 10.1016/j.ijpharm.2012.06.052.
- [116] A. Franzol and M. C. Rezende, "Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico," *Polimeros*, vol. 25, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1590/0104-1428.1669.
- [117] D. J. McClements, E. A. Decker, and J. Weiss, "Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components," *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 8, pp. 109–124, 2007, doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00507.x.
- [118] L. Payet and E. M. Terentjev, "Emulsification and stabilization mechanisms of O/W emulsions in the presence of chitosan," *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12247–12252, 2008, doi: 10.1021/la8019217.
- [119] M. Nitschke and G. M. Pastore, "Biossurfactantes: Propriedades e aplicações," *Quim. Nova*, vol. 25, no. 5, pp. 772–776, 2002, doi: 10.1590/S0100-40422002000500013.
- [120] R. Bott, *Surfactant Science and Technology*, no. 1. 2014.
- [121] F. Lorena de Oliveira and D. Sandra de Cássia, "Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens," *Química Nov. na Esc.*, vol. 39, no. 3, pp. 228–236, 2017, doi: 10.21577/0104-8899.20160079.
- [122] T. F. Tadros, "Emulsion Formation, Stability, and Rheology," in *Emulsion Formation and Stability*, Wiley-VCH, 2013, pp. 1–76.
- [123] J. J. Sheng, *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Elsevier, 2011.
- [124] A. Basile, *Handbook of Membrane Reactors; Reactor Types and Industrial Applications*. Elsevier, 2013.
- [125] P. U. R., C. G. V. B., N. M. G., and S. B., *Preservation of foods with pulsed eletric fields*, 1st ed. 1999.

- [126] F. Shahidi and X. Q. Han, "Encapsulation of Food Ingredients," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 33, no. 6, pp. 501–547, 1993, doi: 10.1080/10408399309527645.
- [127] A. Bizerra and V. Silva, "SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA: Mecanismos e aplicações," *Rev. Saúde e Meio Ambient.*, no. 2, pp. 1–12, 2016.
- [128] S. Lopes, "Odontoma Dilatada: Relato de Caso," 2016, p. Cap. 22.
- [129] L. P. Lv, S. Jiang, A. Inan, K. Landfester, and D. Crespy, "Redox-responsive release of active payloads from depolymerized nanoparticles," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8272–8279, 2017, doi: 10.1039/c6ra24796b.
- [130] G. De Alvarenga *et al.*, "Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 879, 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114754.
- [131] L. M. L. Faria, "Polímeros condutores aplicados a sistemas-modelo de liberação controlada eletroquimicamente de drogas," Universidade de São Paulo, 2006.
- [132] L. Lv *et al.*, "Redox Responsive Release of Hydrophobic Self-Healing Agents from Polyaniline Capsules," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 38, pp. 14198–14205, 2013, doi: 10.1021/ja405279t.
- [133] A. Abbaspourrad, S. S. Datta, and D. A. Weitz, "Controlling release from pH-responsive microcapsules," *Langmuir*, vol. 29, no. 41, pp. 12697–12702, 2013, doi: 10.1021/la403064f.
- [134] N. Pirhady Tavandashti *et al.*, "Inhibitor-loaded conducting polymer capsules for active corrosion protection of coating defects," *Corros. Sci.*, vol. 112, pp. 138–149, 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.07.003.
- [135] M. A. U. Martines, M. R. Davolos, and M. J. Júnior, "O efeito do ultra-som em reações químicas," *Quim. Nova*, vol. 23, no. 2, 2000.
- [136] R. A. Carciochi, L. G. D'Alessandro, P. Vauchel, M. M. Rodriguez, S. M. Nolasco, and K. Dimitrov, *Valorization of Agrifood By-Products by Extracting Valuable Bioactive Compounds Using Green Processes*. Elsevier Inc., 2017.
- [137] M. M. M. Novo, C. S. Bitencourt, P. R. T. Tiba, D. G. M. Silva, and V. C. Pandolfelli, "Fundamentos básicos de emissividade e sua correlação com os materiais refratários, conservação de energia e sustentabilidade," *Cerâmica*, vol. 60, no. 353, pp. 22–33, 2014, doi: 10.1590/s0366-69132014000100004.
- [138] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Romo, "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 24, pp. 4736–4745, 2005, doi: 10.1016/j.electacta.2005.03.004.
- [139] T. J. de Licona-Sánchez *et al.*, "Influence of the cation nature of the sulphate salt on the electrochemical synthesis of sulfate-doped polypyrrole," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6,

- no. 5, pp. 1537–1549, 2011.
- [140] T. D. J. Licon-Sánchez *et al.*, “Nucleation and growth kinetics of electrodeposited sulfate-doped polypyrrole: Determination of the diffusion coefficient of SO₄²⁻ in the polymeric membrane,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 30, pp. 9737–9743, 2010, doi: 10.1021/jp102676q.
- [141] Sigma-Aldrich, “Product specification - SDBS.”
- [142] Sigma-Aldrich, “Product specification - CTAB,” p. 2.
- [143] Sigma-Aldrich, “Product specification - Tween.” .
- [144] S. W. H. Shah, B. Naseem, W. Rehman, N. Bashir, and S. S. Shah, “Investigation of 1-alkanols in organised solutions,” *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 25, no. 3, pp. 469–474, 2011, doi: 10.4314/bcse.v25i3.68610.
- [145] J. M. Goronja, A. M. J. Ležaić, B. M. Dimitrijević, A. M. Malenović, D. R. Stanisavljev, and N. D. Pejić, “Determination of critical micelle concentration of cetyltrimethylammonium bromide: Different procedures for analysis of experimental data,” *Hem. Ind.*, vol. 70, no. 4, pp. 485–492, 2016, doi: 10.2298/HEMIND150622055G.
- [146] M. E. Mahmood and D. a F. Al-koofee, “Effect of Temperature Changes on Critical Micelle Concentration for Tween Series Surfactant,” *Glob. J. Sci. Front. Res. Chem.*, vol. 13, no. 4, pp. 1–7, 2013.
- [147] E. F. de Souza, M. R. Peres, and S. B. de Moraes, “Avaliação do desempenho de surfactantes para a solubilização de fases líquidas não aquosas em meio aquoso,” *Quim. Nova*, vol. 33, no. 3, pp. 532–538, 2010, doi: 10.1590/s0100-40422010000300008.
- [148] R. Kothencz, R. Nagy, and L. Bartha, “Determination of HLB values of some nonionic surfactants and their mixtures,” *Stud. Univ. Babes-Bolyai Chem.*, vol. 62, no. 4, pp. 451–458, 2017, doi: 10.24193/subbchem.2017.4.38.
- [149] N. German, A. Popov, A. Ramanaviciene, and A. Ramanavicius, “Enzymatic formation of polyaniline, polypyrrole, and polythiophene nanoparticles with embedded glucose oxidase,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, pp. 5–8, 2019, doi: 10.3390/nano9050806.
- [150] L. Zhang, P. Liu, L. Ju, L. Wang, and S. Zhao, “Polypyrrole nanocapsules via interfacial polymerization,” *Macromol. Res.*, vol. 18, no. 7, pp. 648–652, 2010, doi: 10.1007/s13233-010-0713-8.
- [151] S. B. Emery, J. L. Hubble, and D. Roy, “Voltammetric and amperometric analyses of electrochemical nucleation: Electrodeposition of copper on nickel and tantalum,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 568, no. 1–2, pp. 121–133, 2004, doi: 10.1016/j.jelechem.2004.01.012.
- [152] P. Y. Chen and I. W. Sun, “Electrochemical study of copper in a basic 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room temperature molten salt,” *Electrochim. Acta*,

- vol. 45, no. 3, pp. 441–450, 1999, doi: 10.1016/S0013-4686(99)00275-3.
- [153] B. J. Hwang, R. Santhanam, and Y. L. Lin, “Evaluation of structure, nucleation and growth mechanism of electropolymerized polypyrrole on highly oriented pyrolytic graphite electrode,” *Electroanalysis*, vol. 15, no. 2, pp. 115–120, 2003, doi: 10.1002/elan.200390011.
- [154] T. W. Lewis, G. G. Wallace, C. Y. Kim, and D. Y. Kim, “Studies of the overoxidation of polypyrrole,” *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 403–404, 1997, doi: 10.1016/s0379-6779(97)80803-x.
- [155] K. G. Kim and S. Y. Kim, “Increase in Interfacial Adhesion and Electrochemical Charge Storage Capacity of Polypyrrole on Au Electrodes Using Polyethyleneimine,” *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-38615-6.
- [156] A. S. Liu and M. A. S. Oliveira, “Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum from tartrate aqueous solution,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 18, no. 1, pp. 143–152, 2007, doi: 10.1590/S0103-50532007000100016.
- [157] A. L. Soares, M. L. Zamora, L. F. Marchesi, and M. Vidotti, “Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies,” *Electrochim. Acta*, vol. 322, p. 134773, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134773.
- [158] A. Kassim, Z. B. Basar, and H. N. M. E. Mahmud, “Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer,” *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, vol. 114, no. 2, pp. 155–162, 2002, doi: 10.1007/BF02704308.
- [159] R. D. Vold and K. L. Mittal, “The effect of temperature on the stability of Nujol-water emulsions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 436–440, 1973, doi: 10.1016/0021-9797(73)90309-3.
- [160] A. N. Iliya Anisa and A. H. Nour, “Affect of viscosity and droplet diameter on water-in-oil (w/o) emulsions: An experimental study,” *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, vol. 62, pp. 691–694, 2010.
- [161] P. Kundu, A. Agrawal, H. Mateen, and I. M. Mishra, “Stability of oil-in-water macro-emulsion with anionic surfactant: Effect of electrolytes and temperature,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 102, pp. 176–185, 2013, doi: 10.1016/j.ces.2013.07.050.
- [162] G. T. Furukawa, R. E. McCoskey, and M. L. Reilly, “Heat Capacity of Some Butadiene-Styrene Copolymers from 0° to 330° K,” *Jpurnal Res. Natl. Bur. Stand.*, vol. 55, no. 3, 1955.
- [163] J. Vilčáková, M. Paligová, M. Omastová, P. Sába, and O. Quadrat, “‘Switching effect’ in pressure deformation of silicone rubber/polypyrrole composites,” *Synth. Met.*, vol. 146, no. 2, pp. 121–126, 2004, doi: 10.1016/j.synthmet.2004.04.028.
- [164] N. V. Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokeš, and M. Omastová, “Polyaniline and

- polypyrrole: A comparative study of the preparation," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 6, pp. 2331–2341, 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.03.045.
- [165] S. J. Tang *et al.*, "Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl," *Polym. J.*, vol. 43, no. 8, pp. 667–675, 2011, doi: 10.1038/pj.2011.43.
- [166] N. Reifman, *Certification Review for Pharmacy Technicians: Ninth Edition*, 9th ed. 2011.
- [167] B. J. Kim, S. G. Oh, M. G. Han, and S. S. Im, "Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions," *Synth. Met.*, vol. 122, no. 2, pp. 297–304, 2001, doi: 10.1016/S0379-6779(00)00304-0.
- [168] H. Fan, H. Wang, J. Guo, N. Zhao, and J. Xu, "SDBS-assisted preparation of novel polyaniline planar-structure: Morphology, mechanism and hydrophobicity," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 414, pp. 46–49, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2013.09.042.
- [169] D. Zhou, Y. Li, J. Wang, P. Xu, and X. Han, "Synthesis of polyaniline nanofibers with high electrical conductivity from CTAB-SDBS mixed surfactants," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 23–24, pp. 3601–3604, 2011, doi: 10.1016/j.matlet.2011.08.021.
- [170] S. Xing, C. Zhao, S. Jing, and Z. Wang, "Preparation of polyaniline dispersions with different assembly structure," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 2761–2766, 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6122-x.
- [171] J. Han, J. Dai, C. Zhou, and R. Guo, "Dilute cationic surfactant-assisted synthesis of polyaniline nanotubes and application as reactive support for various noble metal nanocatalysts," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 2, pp. 313–321, 2013, doi: 10.1039/c2py20536j.
- [172] S. Zhang and S. Chen, "Surfactant-template preparation of polyaniline semi-tubes for oxygen reduction," *Catalysts*, vol. 5, no. 3, pp. 1202–1210, 2015, doi: 10.3390/catal5031202.
- [173] S. Xing, Y. Chu, X. Sui, and Z. Wu, "Synthesis and characterization of polyaniline in CTAB/hexanol/water reversed micelle," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 215–218, 2005, doi: 10.1007/s10853-005-5711-4.
- [174] M. Molberg *et al.*, "High breakdown field dielectric elastomer actuators using encapsulated polyaniline as high dielectric constant filler," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 3280–3291, 2010, doi: 10.1002/adfm.201000486.
- [175] A. Rahy, J. Bae, A. Wu, S. K. Manohar, and D. J. Yang, "Nano-emulsion use for the synthesis of polyaniline nano-grains or nano-fibers," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 664–668, 2011, doi: 10.1002/pat.1562.
- [176] N. Kohut-Svelko, S. Reynaud, and J. François, "Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion," *Synth. Met.*, vol. 150, no. 2, pp. 107–114, 2005, doi: 10.1016/j.synthmet.2004.12.022.
- [177] Y. Wei, X. Tang, Y. Sun, and W. W. Focke, "A study of the mechanism of aniline

- polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 27, no. 7, pp. 2385–2396, 1989, doi: 10.1002/pola.1989.080270720.
- [178] A. Mourato, J. P. Correia, H. Siegenthaler, and L. M. Abrantes, "Palladium electrodeposition on polyaniline films," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 664–672, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.07.050.
- [179] Y. Mohd, R. Ibrahim, and M. F. Zainal, "Electrodeposition and Characterization of Polyaniline Films," *2012 IEEE Symp. Humanit. Sci. Eng. Res. IEEE*, pp. 1301–1306, 2012.
- [180] E. Song and J.-W. Choi, "Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3, pp. 498–523, 2013, doi: 10.3390/nano3030498.
- [181] A. J. . Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [182] L. F. Marchesi, S. C. Jacumasso, R. C. Quintanilha, H. Winnischofer, and M. Vidotti, "The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition," *Electrochim. Acta*, vol. 174, pp. 864–870, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.05.077.
- [183] P. Ferloni, M. Mastragostino, and L. Meneghello, "Impedance analysis of electronically conducting polymers," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 27–33, 1996, doi: 10.1016/0013-4686(95)00290-U.
- [184] A. Vimalanandan, L. P. Lv, T. H. Tran, K. Landfester, D. Crespy, and M. Rohwerder, "Redox-responsive self-healing for corrosion protection," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 48, pp. 6980–6984, 2013, doi: 10.1002/adma.201302989.
- [185] O. Sadak, A. K. Sundramoorthy, and S. Gunasekaran, "Highly selective colorimetric and electrochemical sensing of iron (III) using Nile red functionalized graphene film," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 89, no. lii, pp. 430–436, 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.04.073.
- [186] S. Bhattacharya, A. Nair, A. Bag, P. Kumar Ghorai, and R. Shunmugam, "Engineering photo cross-linked porous network for efficient and selective removal of toxicants from wastewater," vol. 2, no. 2, pp. 69–81, 2019, doi: 10.15406/mojcrr.2019.02.00058.
- [187] H. A. Sultan, Q. M. A. Hassan, H. Bakr, A. S. Al-Asadi, D. H. Hashim, and C. A. Emshary, "Thermal-induced nonlinearities in rose, linseed, and chamomile oils using continuous wave visible laser beam," *Can. J. Phys.*, vol. 96, no. 2, pp. 157–164, 2018, doi: 10.1139/cjp-2017-0385.
- [188] A. A. Salem and B. N. Grgur, "Corrosion of mild steel with composite alkyd polyaniline-benzoate coating," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 9, pp. 8683–8694, 2017, doi: 10.20964/2017.09.57.

- [189] W. Peter Wuelfing, K. Kosuda, A. C. Templeton, A. Harman, M. D. Mowery, and R. A. Reed, "Polysorbate 80 UV/vis spectral and chromatographic characteristics - defining boundary conditions for use of the surfactant in dissolution analysis," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 41, no. 3, pp. 774–782, 2006, doi: 10.1016/j.jpba.2006.01.020.
- [190] J. O. F. Thompson, L. Saalbach, S. W. Crane, M. J. Paterson, and D. Townsend, "Ultraviolet relaxation dynamics of aniline, N, N -dimethylaniline and 3,5-dimethylaniline at 250 nm," *J. Chem. Phys.*, vol. 142, no. 11, 2015, doi: 10.1063/1.4914330.

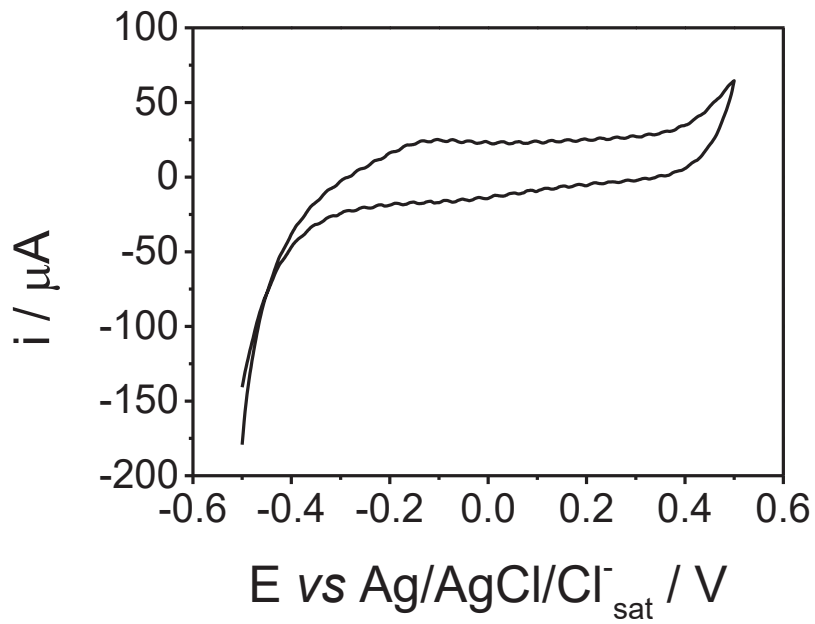
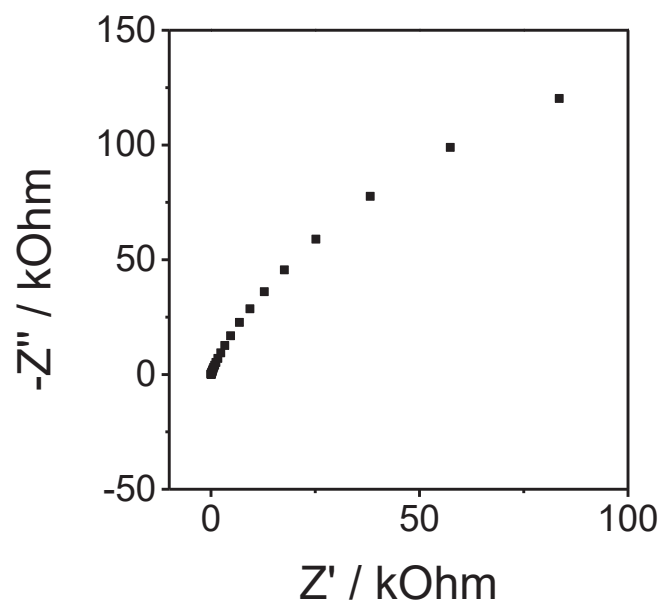
APÊNDICE 1 – CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DA MALHA DE AÇOFIGURA 1A - VOLTAMETRIA CICLICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM DEPOSIÇÃO A VELOCIDADE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ EM ELETRÓLITO SUPORTE NaNO_3 $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ FIGURA 1B - VOLTAMETRIA CICLICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM DEPOSIÇÃO A VELOCIDADE $0,02 \text{ V S}^{-1}$ EM ELETRÓLITO SUPORTE H_2SO_4 $0,1 \text{ MOL L}^{-1}$ 

FIGURA 1C - ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO ELETRODO DE MALHA DE AÇO SEM DEPOSIÇÃO EM ELETRÓLITO H_2SO_4 0,1 MOL L^{-1}



APÊNDICE 2 – IMAGENS DOS TESTES DE ESTABILIDADE DA EMULSÃO: pH E ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE PARA AS EMULSÕES CONTENDO CTAB E TWEEN

A seguir são apresentadas as imagens obtidas para os testes de estabilidade da emulsão através do decorrer do tempo, variação de pH e a adição do agente oxidante persulfato de amônio para as emulsões contendo CTAB e Tween 80. Para todos os estudos como resultado não houve nenhuma desestabilização significativa.

FIGURA 2A - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO CTAB AO LONGO DE 6 HORAS.

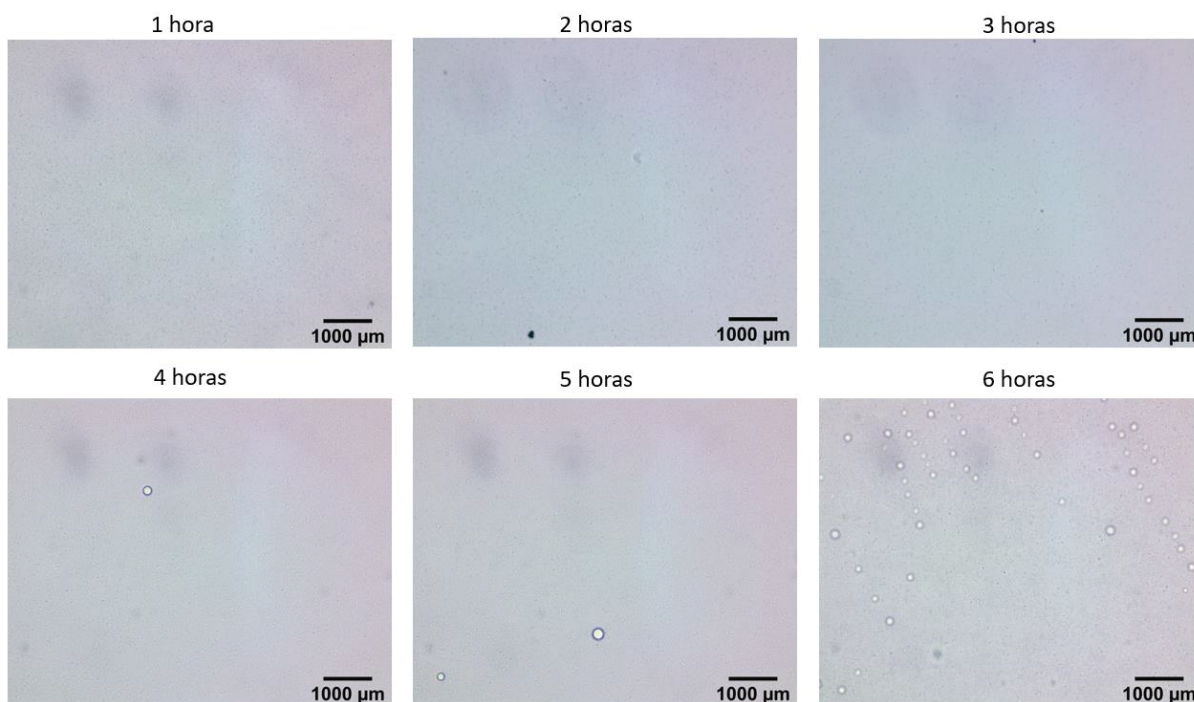


FIGURA 2B - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO CTAB COM A VARIÇÃO DO pH.

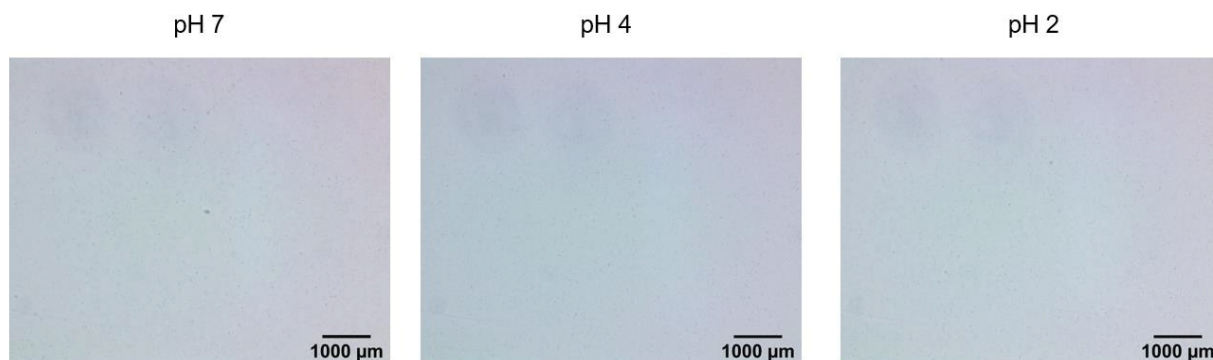


FIGURA 2C - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO CTAB PARA ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE.

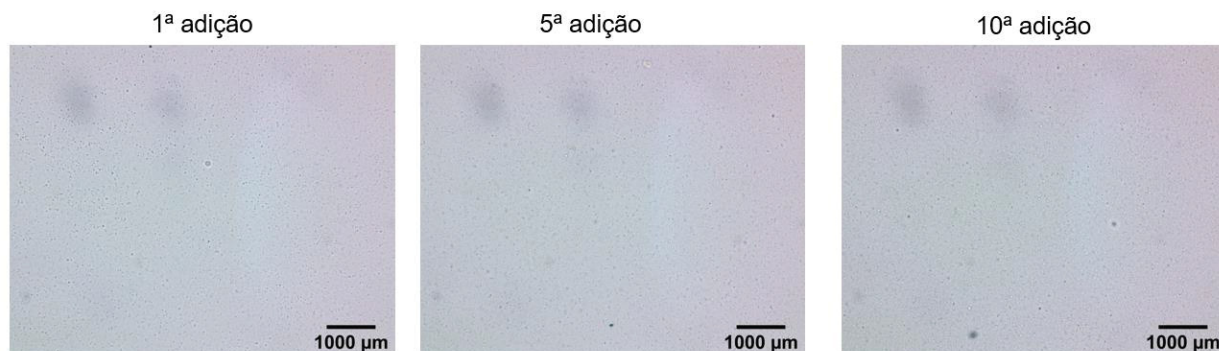


FIGURA 2D - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO TWEEN 80 AO LONGO DE 6 HORAS.

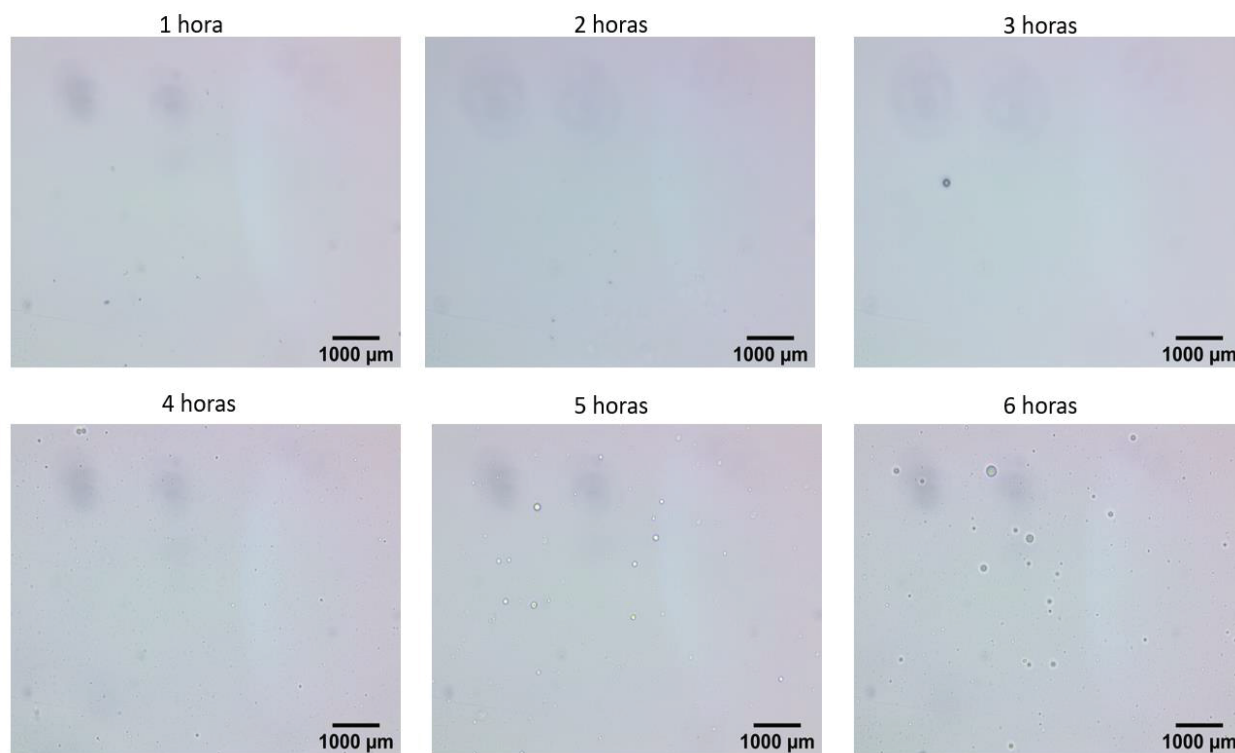


FIGURA 2E - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO TWEEN 80 COM A VARIAÇÃO DO pH.

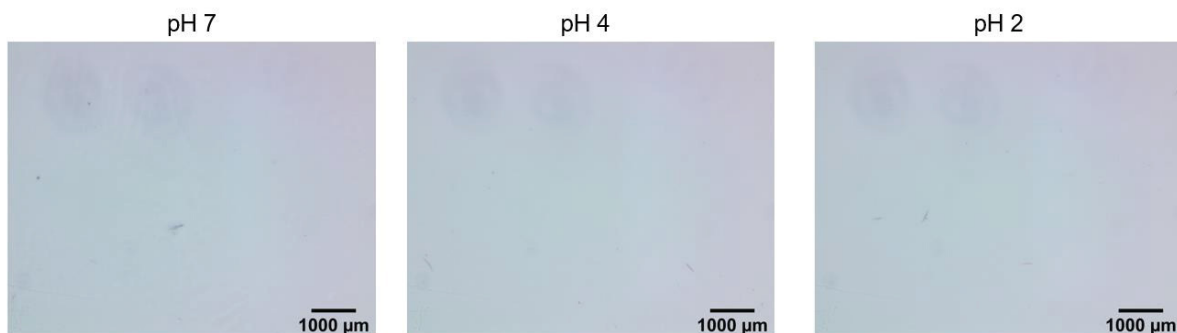
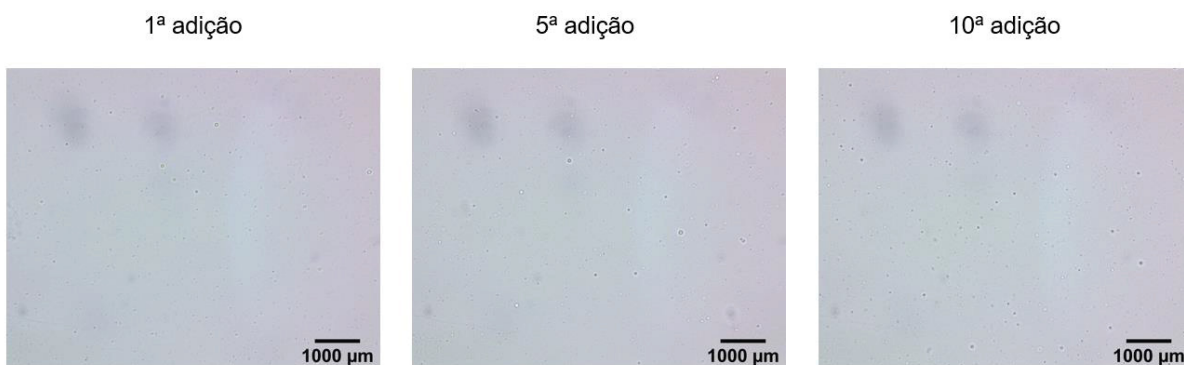
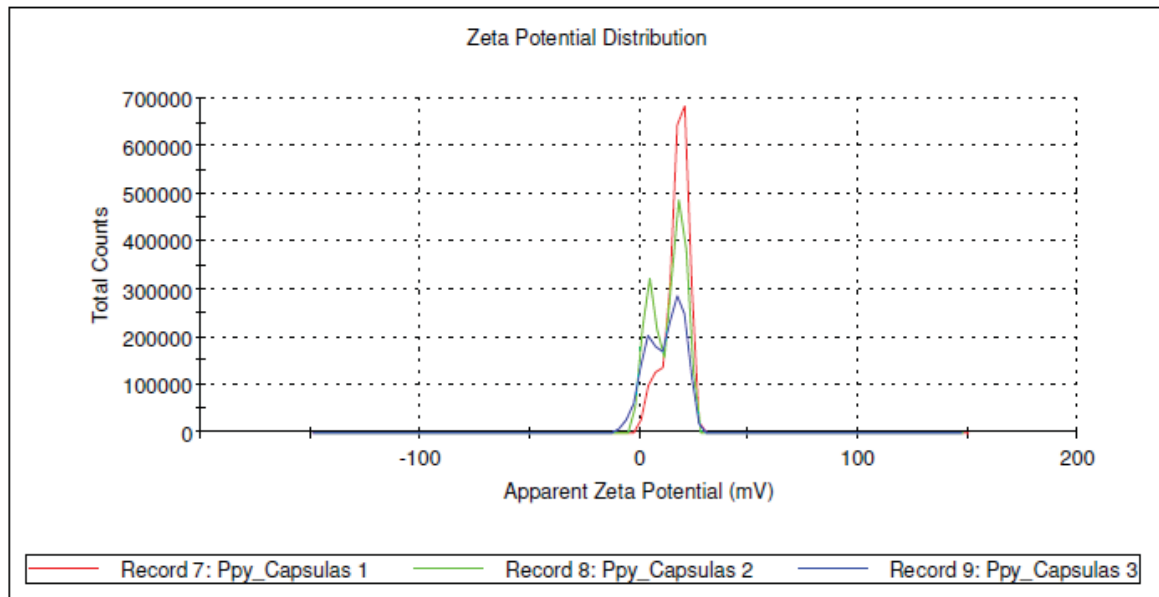
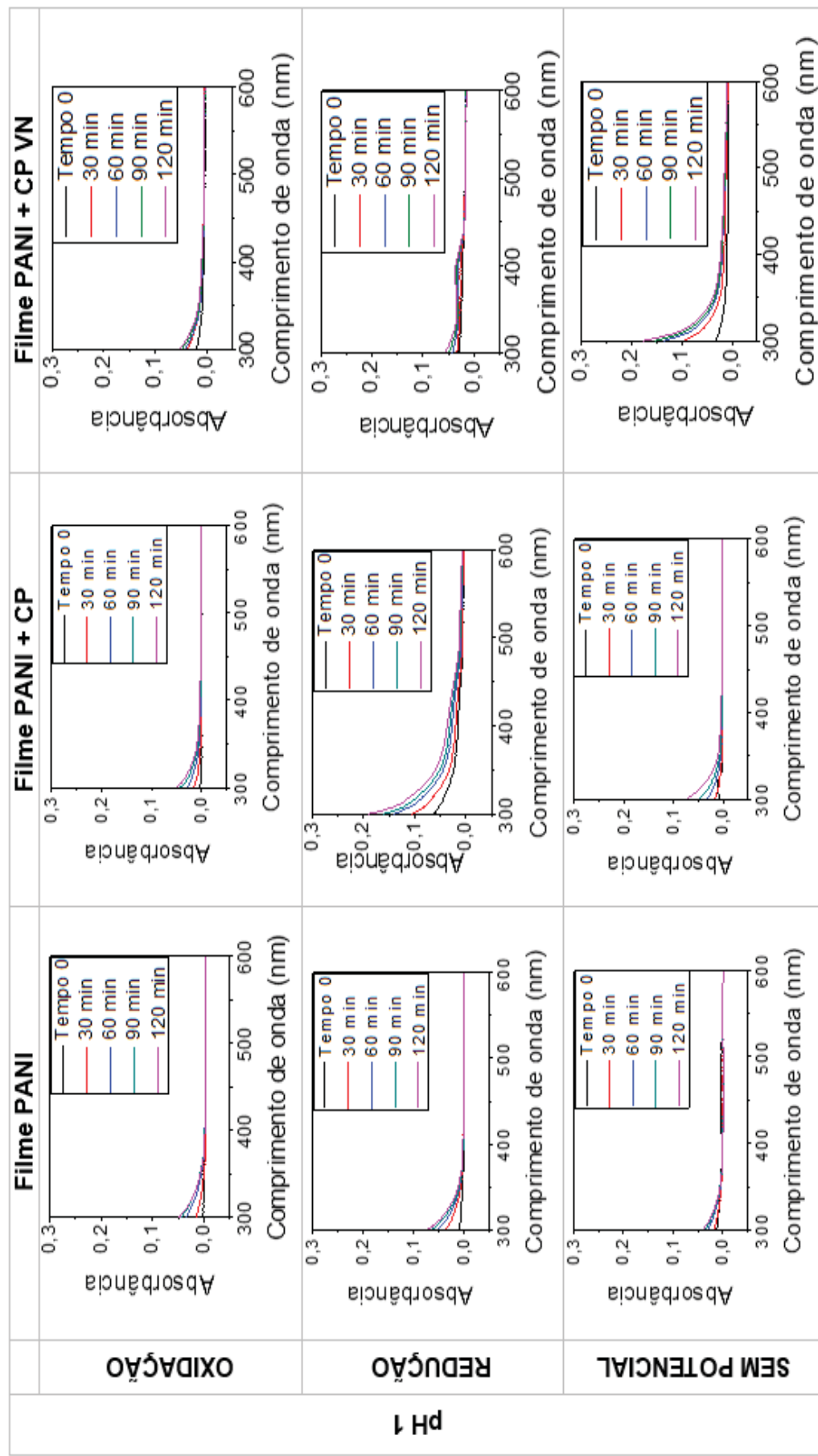


FIGURA 2F - IMAGENS DE MICROSCOPIA OTICA DE ALIQUOTAS DA EMULSÃO ÓLEO EM ÁGUA UTILIZANDO TWEEN 80 PARA ADIÇÃO DO AGENTE OXIDANTE.



APÊNDICE 3 – POTENCIAL ZETA DAS CÁPSULAS DE POLIANILINA

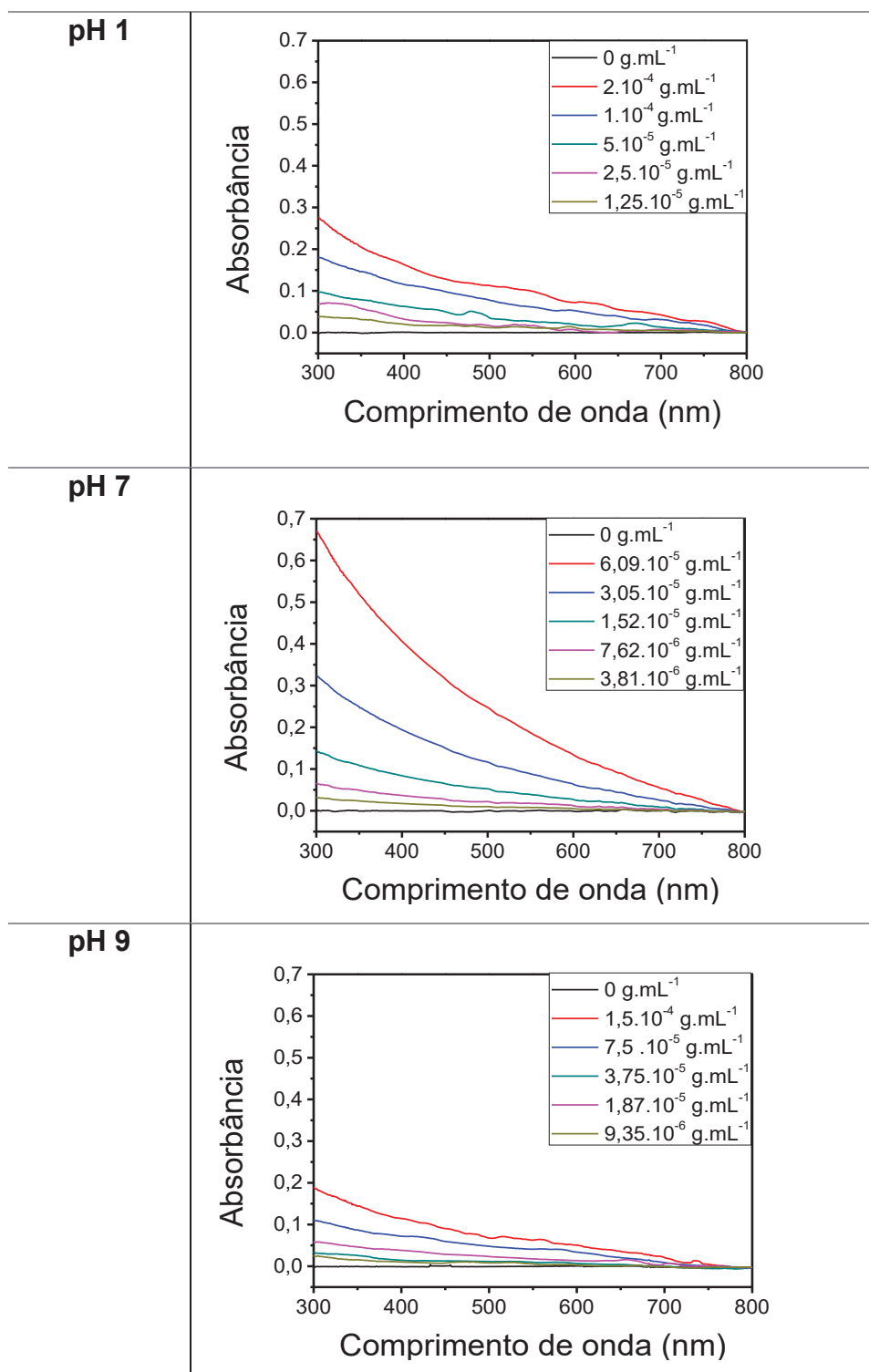
APÊNDICE 4 – ESPECTROS DE UV-VIS VARIÇÃO DE POTENCIAL E pH



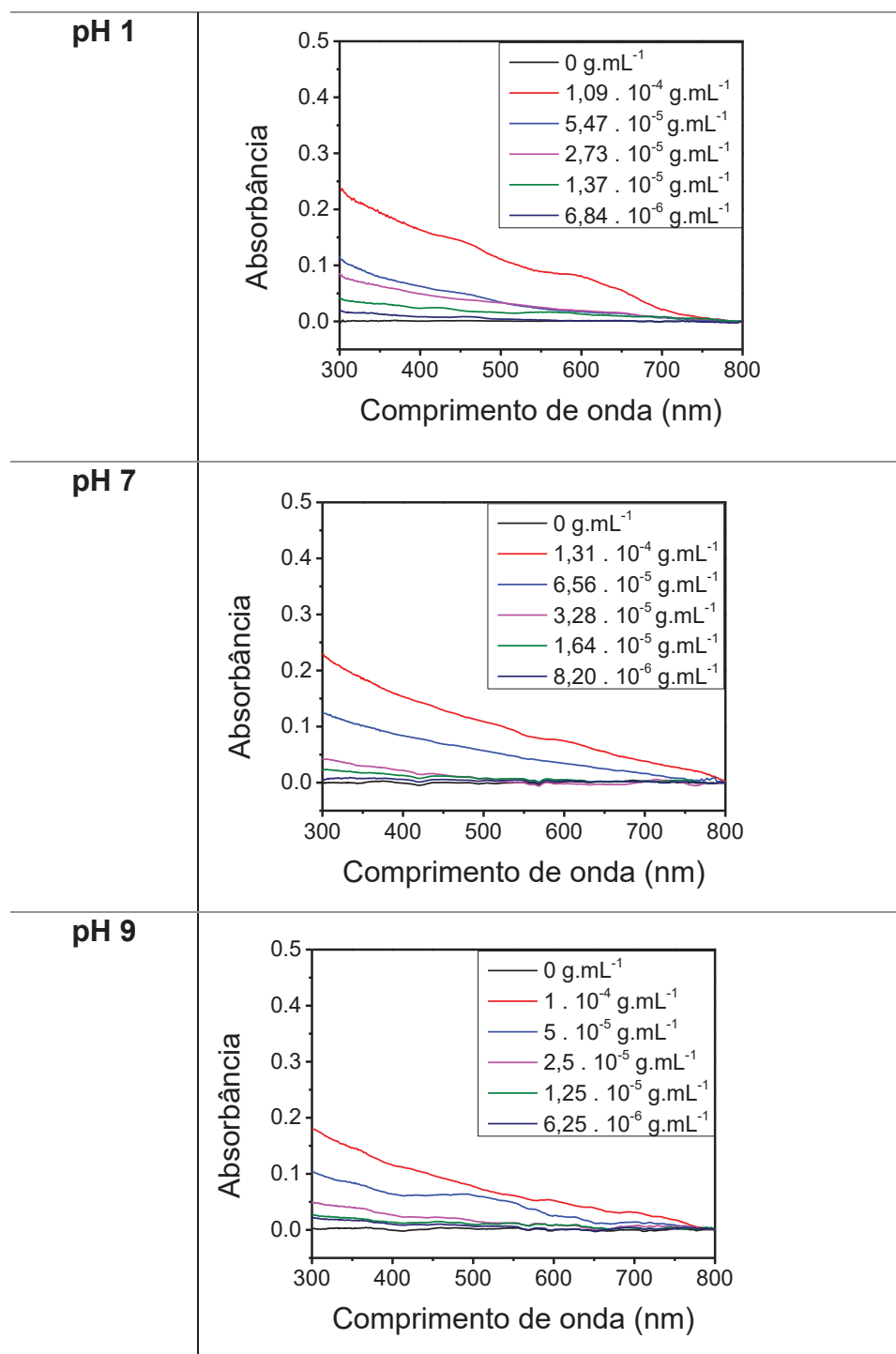
pH 7			
OXIDAÇÃO	<p>Filme PANI</p> <p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Filme PANI + CP</p> <p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Filme PANI + CP VN</p> <p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>
REDUÇÃO	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>
SEM POTENCIAL	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>

pH 9		Filme PANI	Filme PANI + CP	Filme PANI + CP VN
OXIDAÇÃO	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	
REDUÇÃO	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	
SEM POTENCIAL	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	<p>Absorbância</p> <p>Comprimento de onda (nm)</p>	

APÊNDICE 5 – ESPECTROS DE UV-VIS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓLEO DE LINHAÇA NAS SOLUÇÕES TAMPÃO

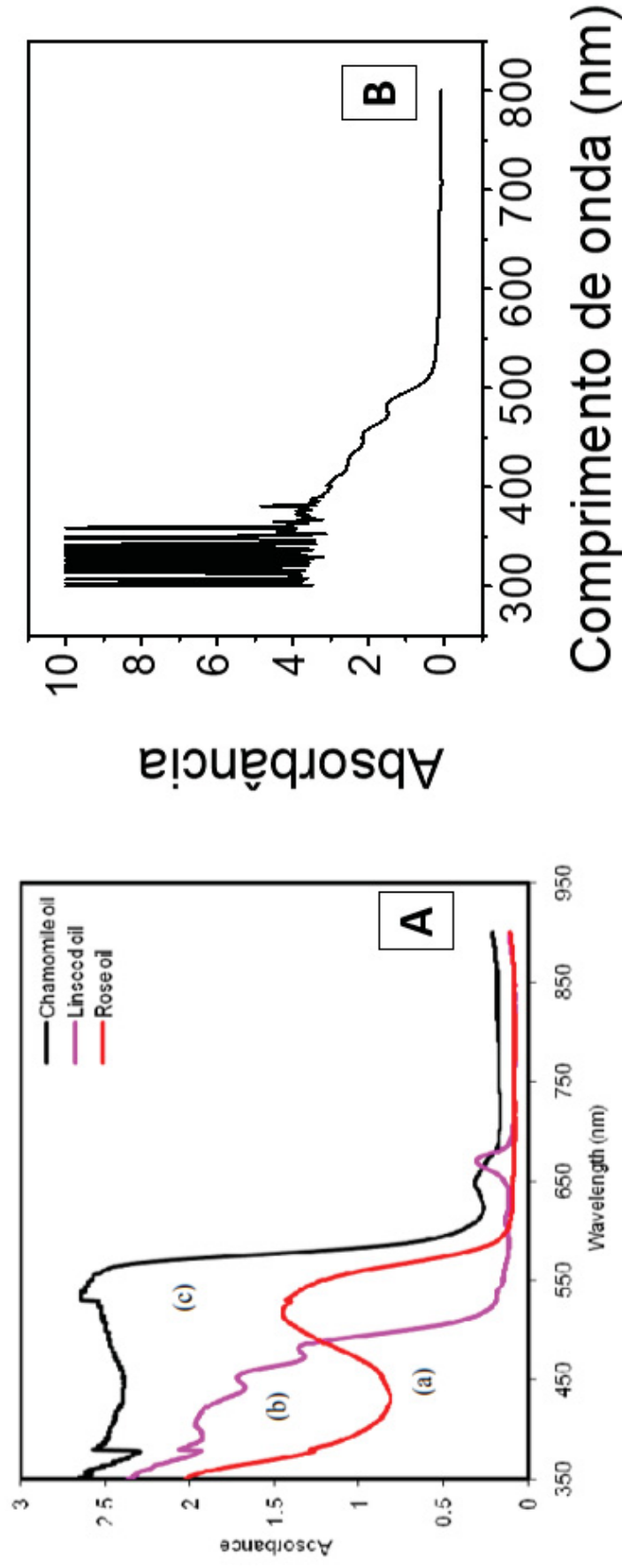


APÊNDICE 6 - ESPECTROS DE UV-VIS DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÓLEO DE LINHAÇA + VERMELHO DE NILO NAS SOLUÇÕES TAMPÃO



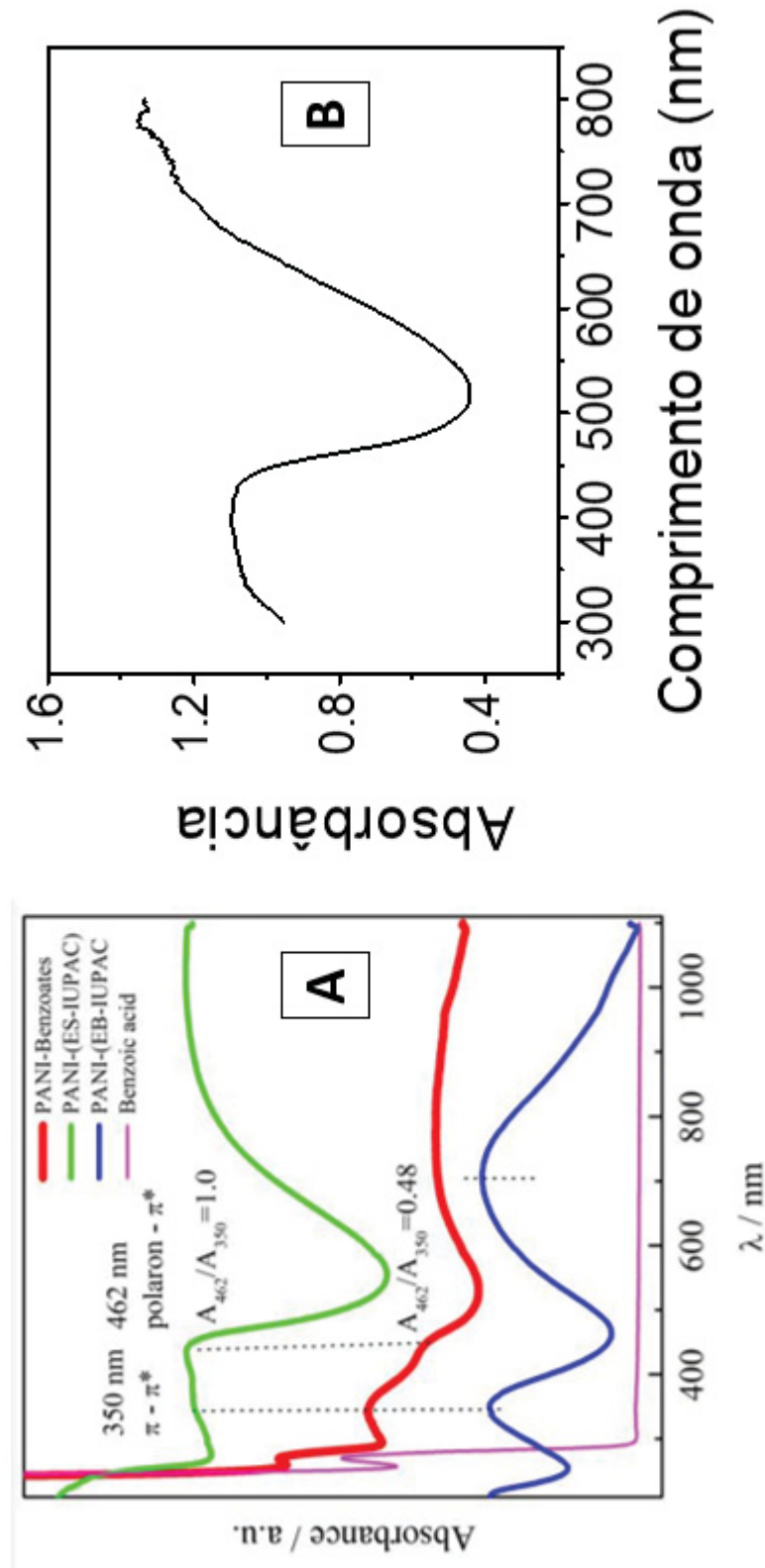
APÊNDICE 7 – ESPECTROS DE UV-VIS DOS COMPONENTES QUE CONSTITUEM AS CÁPSULAS DE POLIANILINA

FIGURA 7A - ESPECTRO UV-VIS DO ÓLEO DE LINHAÇA A) RETIRADO DA LITERATURA, NO QUAL A CURVA EM ROSA REPRESENTA O ÓLEO DE LINHAÇA (LINSEED OIL) E B) REALIZADO NO LABORATÓRIO.



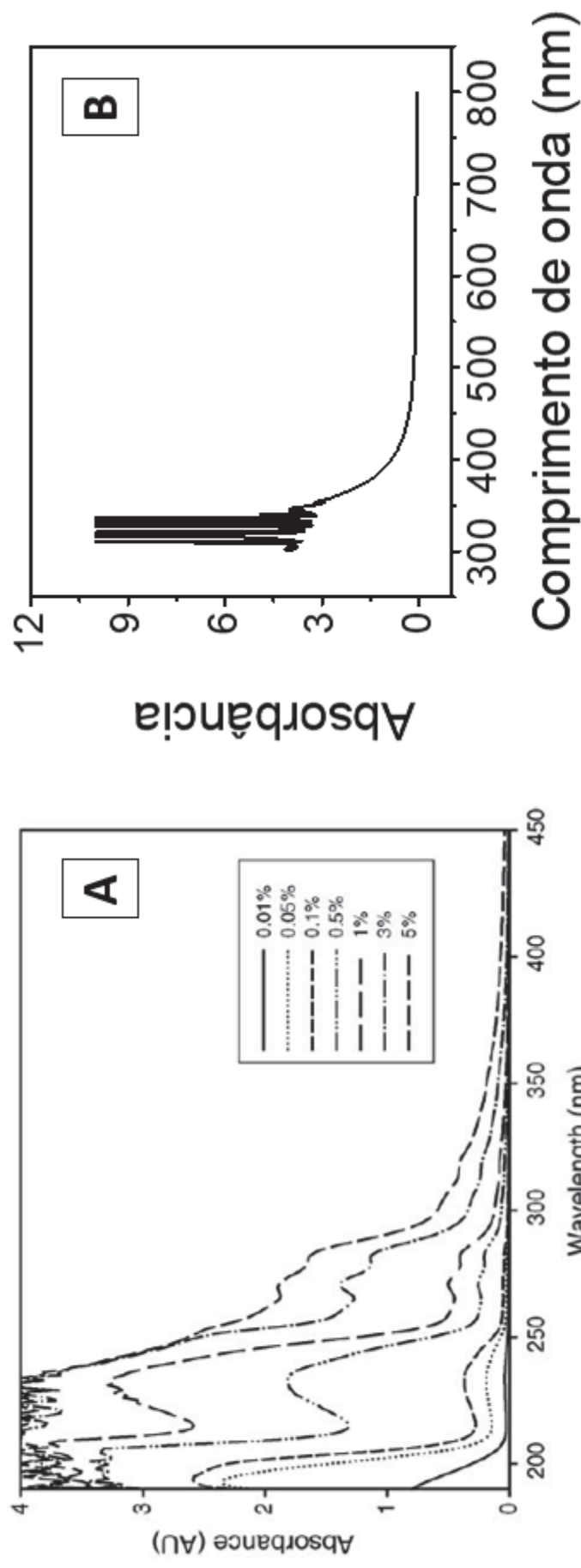
FONTE: SULTAN, H. A., ET AL., 2018. [187]

FIGURA 7B - ESPECTRO UV-VIS DA POLIANILINA A) RETIRANDO DA LITERATURA, LEGENDA: OS ESPECTROS DE UV-VIS DAS AMOSTRAS PANI DISPERSAS ULTRASSONICAMENTE EM ÁGUA DESTILADA (15 MG / 20 CM³). ES - POLIANILINA NA FORMA DE SAL DE ESMERALDINA (CURVA EM VERDE) E EB- POLIANILINA NA FORMA DE ESMERALDINA (CURVA EM AZUL), B) REALIZADO NO LABORATÓRIO: POLIANILINA NA FORMA DE SAL ESMERALDINA.



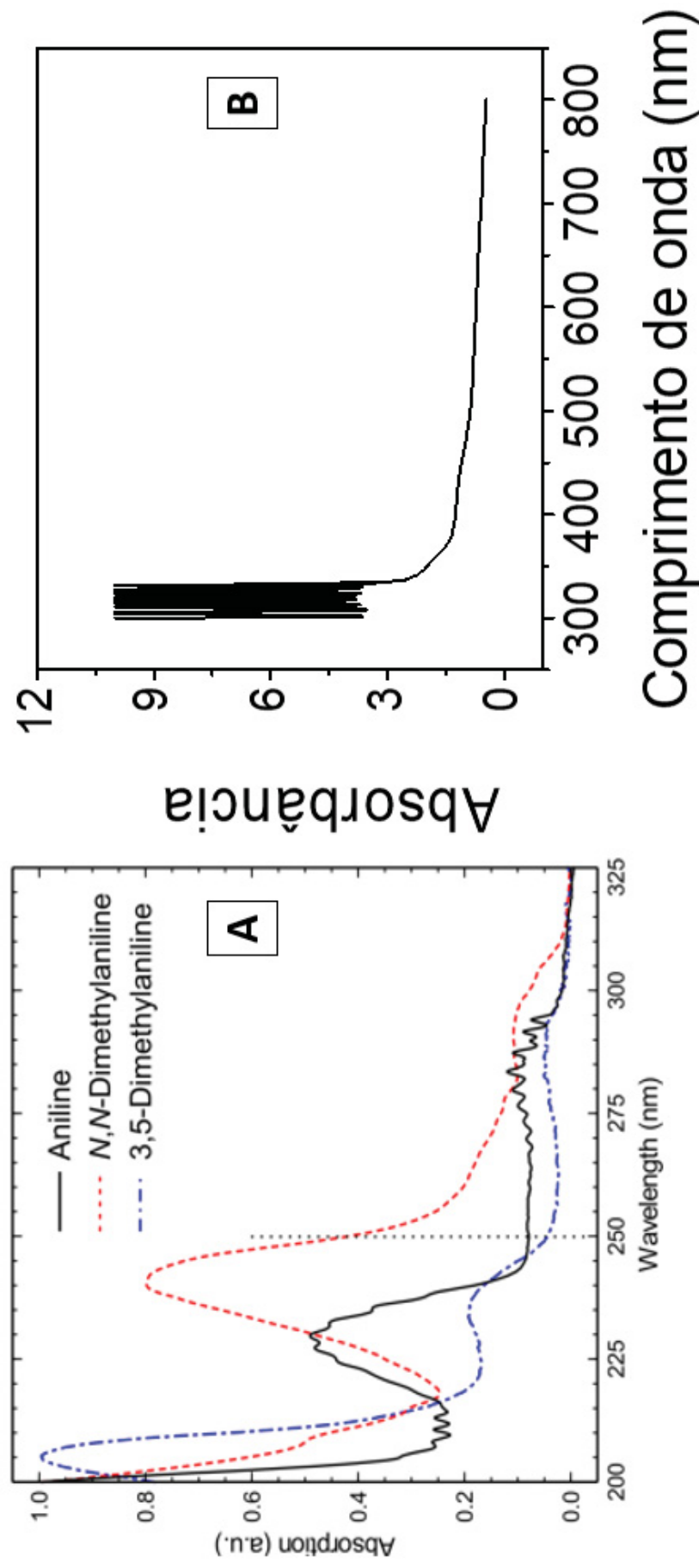
FONTE: SALEM, A. A.; GRGUR, B. N., 2017. [188].

FIGURA 7C - ESPECTRO UV-VIS DO TWEEN 80 A) RETIRADO DA LITERATURA ONDE AS PROPORÇÕES ESTÃO EM ((M / M) % SOLUÇÕES E B) REALIZADO NO LABORATÓRIO.



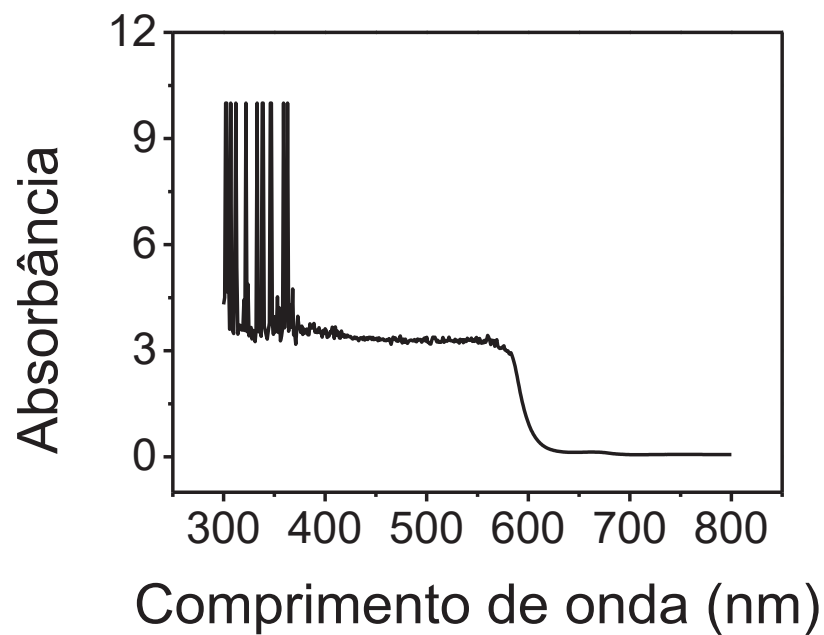
FONTE: WUELFING, W. P., 2006. [189].

FIGURA 7D - ESPECTRO UV-VIS DA ANILINA A) RETIRADO DA LITERATURA A) RETIRADO DA LITERATURA (CURVA EM PRETO) E B) REALIZADO NO LABORATÓRIO.



FONTE: THOMPSON, J. O. F., 2015. [190].

FIGURA 7E - ESPECTRO UV-VIS DO ÓLEO DE LINHAÇA COM VERMELHO DE NILO.

FIGURA 7F - ESPECTRO UV-VIS DO ÁCIDO SULFÚRICO 0,5 MOL L⁻¹.