

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VICENTE KALINOSKI PARMIGIANI

RELATÓRIO FINAL

09/2020 a 08/2021

PROGRAMA DE IC: PIBIC

MODALIDADE: CNPq

**ESTUDO DA MULTIFUNCIONALIDADE DE NANOTUBOS DE POLÍMEROS
CONDUTORES**

Relatório apresentado à Coordenação de Iniciação Científica e Tecnológica da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial da conclusão das atividades de Iniciação Científica ou Iniciação em desenvolvimento tecnológico e Inovação - Edital 2020

Orientador(a): Prof. Marcio Eduardo Vidotti Miyata

Título do Projeto: Estudo de cápsulas estímulo responsivas baseadas em polímeros condutores.

CURITIBA

2021

1. RESUMO

Cápsulas estímulo responsivas baseadas em polímeros condutores possibilitam uma ampla gama de aplicações, desde a medicina ao reparo de materiais, devido a propriedades únicas e versatilidade. Foi realizado o estudo de cápsulas de polianilina, sendo feita a síntese a partir de uma emulsão água-óleo e, posteriormente, realizados estudos eletroquímicos para caracterização de suas propriedades. Observou-se a partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão que a parede dessas cápsulas possui resistência alta e que sua formação ocorreu da forma esperada. Também foi possível realizar a liberação do seu conteúdo com a aplicação de potenciais determinados e valores de pH adequados. Ambos valores foram definidos após diversos testes com objetivo de obter as faixas ideais.

2. INTRODUÇÃO

A descoberta recente dos polímeros condutores permitiu inovações tecnológicas em diversas áreas em função da versatilidade e custos mais baixos quando comparados a materiais que vinham sendo utilizados até recentemente. Junto a isso, novas necessidades surgem e soluções precisam ser propostas. Neste âmbito, pode-se utilizar essa classe de polímeros para a resolução de alguns desses problemas ao aplicá-los da forma correta. Nos estudos realizados até então por esse projeto de pesquisa, se propõe a criação de nanocápsulas estímulo-responsivas baseadas em polímeros condutores.

Inicialmente se faz necessário um estudo para sua síntese, assim como das propriedades que apresentam. Em função da utilização de polímeros condutores, essas cápsulas são capazes de reagir a estímulos do meio em que estão inseridas para que liberem seu conteúdo, o que abre uma gama de aplicações. Temos investigado essas propriedades e estrutura a partir de processos de caracterização em busca das melhores condições de funcionamento.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Os polímeros são materiais orgânicos formados a partir da ligação de diversas partes menores (monômeros) que se repetem ao longo de uma cadeia. A condutividade de polímeros foi descoberta apenas na década de 70 após um erro cometido por um estudante na síntese de poliacetileno. Ao adicionar o catalisador para a síntese, colocou aproximadamente mil vezes mais que o necessário, fazendo com que um material com aparência metálica surgisse. Após estudos descobriu-se que este era um material condutor e que o poliacetileno sofreu um processo de dopagem, termo proveniente das teorias de semicondutores inorgânicos (MEDEIROS et al., 2012). Até esse momento apenas se conhecia condução de polímeros de forma extrínseca, onde a carga condutora era adicionada ao metal, sendo esta a primeira observação registrada da condução de forma intrínseca, concedendo aos pesquisadores o prêmio Nobel de química no ano de 2000 (MEDEIROS et al., 2012).

A partir dessa descoberta, com o tempo as propriedades e funcionamento desses polímeros foram investigados, tendo diversas possibilidades de uso descobertas e aplicações que seriam impossíveis de outra forma devido a características únicas. Alguns dos fatores de destaque são o baixo custo comparado a metais, facilidade de produção para algumas aplicações e versatilidade (MEDEIROS et al., 2012).

O que possibilita a condução nesses polímeros é a conjugação das ligações simples e duplas da cadeia, tendo orbitais preenchidos e vazios alternados, o que permite a movimentação de elétrons entre eles. Para essa mudança na quantidade de elétrons é necessário o processo de oxidação ou de redução, que são realizados por materiais conhecidos como dopantes, que realizam a troca dos elétrons (MEDEIROS et al., 2012).

Como no processo que permitiu essa descoberta, a dopagem é realizada com uma quantidade muito elevada de dopante em relação à quantidade de polímero, o que é distinto do que se conhecia em semicondutores. Com essa adição, cargas ao longo da cadeia polimérica são criadas, gerando o que chamamos de polarons, que são radicais de spin $1/2$ em determinada parte da rede que possuem dois estados

eletrônicos definidos próximos ao nível de Fermi intrínseco do polímero antes de ser dopado, tendo o estado com a menor energia ocupado pelo elétron, que se torna capaz de se deslocar ao estado de maior energia permitindo a condução (MEDEIROS et al., 2012).

Essa dopagem pode ser realizada de três formas. A dopagem redox pode ser realizada da forma química ou eletroquímica, removendo ou adicionando elétrons na rede do polímero, pela utilização de íons (MEDEIROS et al., 2012). Outro método é através da utilização de fótons, já que fornecem energia suficiente para que os elétrons se desloquem até a banda de condução. Através desse processo também é possível a indução de cargas com um material semicondutor separado do polímero por um isolante de alta resistência (MEDEIROS et al., 2012). O terceiro tipo é a dopagem não redox, mas esta só pode ser realizada em materiais específicos e apenas através do tratamento do material, sem que a quantidade de elétrons mude (MEDEIROS et al., 2012).

Conforme mencionado anteriormente, podemos realizar a dopagem redox de forma química ou eletroquímica. A forma química consiste na utilização de agentes oxidantes e a reação ocorre em pH baixo. Esta também é a forma mais utilizada na indústria atualmente (MEDEIROS et al., 2012). A outra forma, a eletroquímica, comumente utiliza um sistema de três eletrodos, sendo composto por um eletrodo de trabalho, um de referência e um contra eletrodo. Esse sistema é imerso em uma solução que contém os monômeros do polímero desejado. Quando uma diferença de potencial é aplicada sobre o sistema a polimerização ocorre na superfície do eletrodo de trabalho, sendo sua superfície a delimitadora da área do filme polimérico resultante (MEDEIROS et al., 2012).

3.2 CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS

A utilização de cápsulas estímulo-responsivas em diversos cenários, como na medicina, liberação de fármacos no organismo (ESSER-KAHN et al., 2011) e reparo de materiais danificados (VIMALANANDAN et al., 2013) vem sendo buscada ao longo das últimas décadas, devido a sua estrutura de escala micro e nanométrica capaz de sofrer alterações conforme o ambiente em que se encontram se modifica (ESSER-KAHN et al., 2011).

Para a obtenção dessas cápsulas, um dos materiais que podem ser utilizados são polímeros, e podemos seguir duas linhas distintas para a sua formação: Utilizando um material sólido, muitas vezes nanopartículas, como núcleo, e a formação da cápsula através da polimerização do material em sua superfície, conhecido por *hard template* (ESSER-KAHN et al., 2011), ou utilizando um material líquido, como gotículas em uma emulsão, onde a formação será na interface dos dois líquidos presentes, conhecido por *soft template* (ESSER-KAHN et al., 2011).

Outro fator que podemos alterar, além do núcleo da cápsula, é o método de síntese, que terá impacto no tipo de cápsula resultante. O método *Layer-by-Layer* utiliza o hard template, tendo como núcleo um óxido de metal que pode ser removido posteriormente com a adição de ácidos (ESSER-KAHN et al., 2011).

Também podemos utilizar a chamada polimerização interfacial, que faz com que determinado polímero se forme na interface entre dois líquidos. Nesse caso se utiliza um *soft template* para possibilitar essa formação e o surfactante utilizado atua como molde. Se adiciona o monômero a um dos líquidos antes do preparo da emulsão e após sua formação se realiza a polimerização. A escolha por esse método se dá em casos que se tenha interesse em realizar a liberação do conteúdo em seu interior (ESSER-KAHN et al., 2011).

Temos também a técnica de coacervação, em que ocorre uma polimerização interfacial da mesma forma descrita anteriormente, mas que ocorre pela atração de polímeros de cargas opostas presentes em cada líquido, ao invés da polimerização de um monômero apenas, resultando na formação de coacervados (ESSER-KAHN et al., 2011). Por fim, temos também a separação de fase, que ocorre após determinado polímero ser dissolvido em uma mistura de solventes voláteis e não voláteis, e conforme um dos solventes evapora, o polímero se acumula na interface, o que forma a parede da cápsula. Com a evaporação completa temos a união total do polímero (ESSER-KAHN et al., 2011).

De acordo com a aplicação desejada, polímeros distintos são escolhidos e os mecanismos que iniciam a liberação de seu conteúdo variam. Os estímulos que modificam as cápsulas com o objetivo de liberação de seu conteúdo podem ser biológicos, elétricos, eletromagnéticos, físicos, magnéticos, químicos e térmicos (ESSER-KAHN et al., 2011). A partir disso, a iniciação pode ocorrer através de diversas maneiras. Pode-se provocar o rompimento das cadeias ou das ligações entre elas, conhecidas por *crosslink*, através da incidência de luz ou contato com

espécies químicas. Também podemos liberar o conteúdo das cápsulas através da modificação da porosidade de sua parede, processo denominado de *switching*, através da aplicação de corrente elétrica, luz, campos magnéticos e outros meios (ESSER-KAHN et al., 2011).

Além desses fatores, alterações físicas podem fazer com que a cápsula libere o seu conteúdo. Com a expansão ou contração da cápsula, a sua parede sofre uma pressão suficiente para que ela se rompa e libere o conteúdo. A alteração da temperatura também faz com que o polímero se funda e rompa a estrutura. Existe uma forma de realizar a liberação sem esse rompimento, que é com a utilização de um polímero dibloco, que ao mudarmos a temperatura um dos polímeros se expande ou contrai mais que o outro, permitindo a passagem do conteúdo pelas aberturas da cadeia antes inexistentes (ESSER-KAHN et al., 2011).

3.3 CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS BASEADAS EM POLÍMEROS CONDUTORES

As cápsulas estímulo-responsivas podem ser sintetizadas pelo processo de polimerização em uma interface água-óleo (*soft template*). Com isso, junto à utilização de um polímero condutor, é possível o controle da liberação do conteúdo da cápsula com a aplicação de corrente elétrica. Em um estado não condutor, a cápsula mantém seu conteúdo isolado do meio em que está inserida, mas com a aplicação de uma corrente (estímulo) a cápsula se modifica permitindo a liberação (VIMALANANDAN et al., 2013).

Podemos citar as cápsulas de polianilina do trabalho de Vimalanandan como exemplo (VIMALANANDAN et al., 2013). Nesse caso a permeabilidade da parede é elevada a partir da redução química da estrutura e aumento do volume, que ocorre pela incorporação de cátions, permitindo a liberação do conteúdo.

3.4 APLICAÇÕES DE CÁPSULAS ESTÍMULO-RESPONSIVAS

Com o desenvolvimento das pesquisas relacionadas a cápsulas estímulo-responsivas, também encontramos diversas aplicações possíveis. Uma das de maior destaque é no reparo de superfícies sujeitas à corrosão. Nesse caso temos uma cápsula com um óleo secante em seu interior, que é liberado em função da

oxidação do metal e das reações redox, fazendo com que a parede da cápsula reaja à corrente elétrica e se distorça elevando a porosidade. Quando o óleo entra em contato com o oxigênio da atmosfera sofre uma auto oxidação resultando na formação de um filme sólido, reparando a superfície do metal (VIMALANANDAN et al., 2013).

Outra possível aplicação é na área medicinal com a liberação de fármacos no organismo dos indivíduos com polímeros condutores fotossensíveis, pela incidência de luz infravermelha já que essas frequências possuem melhor penetração sobre a pele (ESSER-KAHN et al., 2011).

Por fim, podemos aplicar cápsulas como estas na agricultura, para a liberação controlada de fertilizantes a partir da radiação solar (FRIEDMAN; MUALEM, 1994) ou até em desodorantes, com a liberação de perfumes a partir de temperatura ou movimento (ESSER-KAHN et al., 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, se faz necessário o preparo das cápsulas de polianilina (polímero condutor utilizado em nossos trabalhos) através do processo de síntese que vem sendo utilizado pelo grupo de pesquisa, baseada na metodologia para formação de cápsulas de polipirrol. Para isso é feito o preparo de uma emulsão em que as gotículas de óleo serão utilizadas como molde (*template*) para a formação das cápsulas posteriormente.

Para a emulsão, utilizamos água, óleo de linhaça, surfactante e anilina. Após a junção dos reagentes em um béquer, realiza-se a agitação com um equipamento de ultrassom de ponta, que faz com que zonas de vácuo surjam e que, ao colapsarem, gotículas nanométricas de óleo se formem. São realizados 10 ciclos de um minuto na amplitude de 60%. No final do processo temos uma emulsão de cor branca.

Em seguida, adicionamos ácido sulfúrico de concentração $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ até obtermos o valor desejado de pH, que fica em torno de 2. Então, dez alíquotas de persulfato de amônio (200 μL cada) são adicionadas no intervalo de 10 min com o objetivo de iniciar a polimerização, o qual atua como agente oxidante. No final do processo temos uma solução azul-esverdeada, característica do estado de oxidação esmeraldina da polianilina.



Figura 1 - Emulsão antes das adições do agente oxidante



Figura 2 - Emulsão após as adições do agente oxidante

Outros estados de oxidação poderiam ter sido obtidos como o estado denominado leucoesmeraldina, que apresenta coloração amarela e também o de cor púrpura, denominado pernigranilina. Porém, ambos apresentam uma condução menos elevada.

Para a análise das propriedades das cápsulas foi realizada a eletrodeposição de filmes de polianilina por cronoamperometria com carga fixa de 500 mC. A imobilização das cápsulas foi feita a partir da aplicação de um potencial de 1,2 V, que é um pouco maior do monômero anilina, o que garante a formação do polímero. Em seguida foram realizadas voltametrias cíclicas, impedâncias e liberações com acompanhamento de análises de UV-Vis para caracterização das cápsulas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em nossos experimentos, foi utilizado como surfactante o Tween 80, que é um surfactante não iônico, pois não possui grupos com cargas ligadas à cadeia graxa, fazendo com que não atue como dopante da polianilina. Com isso, sabemos que a dopagem é realizada majoritariamente pelo ácido sulfúrico que é adicionado à emulsão. Após essa formação, podemos analisar por microscopia eletrônica de transmissão (MET), que a cápsula possui uma boa formação em pH 2, sem que quantidades consideráveis de polímero sejam formadas além da parede da cápsula.

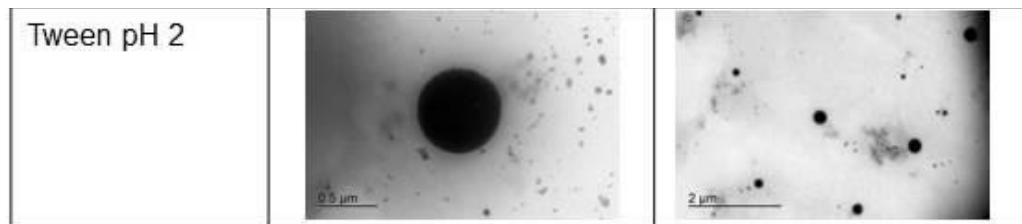


Figura 3 - MET da emulsão formada em pH 2 utilizando Tween 80 como surfactante.

Além dos ítems mencionados, nas imagens vemos poucos pontos ao redor das cápsulas, que poderiam indicar óleo livre ou a não formação das cápsulas ou algum rompimento, e também observamos que os resultados apresentados são reprodutíveis, pois coletamos diversas imagens com as mesmas propriedades da anterior. Vale lembrar que a técnica de microscopia utilizada é realizada em altas pressões e exerce um feixe de elétrons sobre as cápsulas, produzindo alto estresse sobre a estrutura, que indica, junto aos outros fatores, uma excelente resistência e efetividade na polimerização interfacial.

Com a comparação das cronoamperometrias utilizadas para a deposição do filme sobre a malha e das cápsulas sobre esse filme, vemos o aparecimento de dois picos de corrente máxima. O primeiro indica o crescimento do polímero sobre a malha e o segundo o crescimento do polímero sobre o filme pré depositado. Assim, nota-se que o primeiro foi mais elevado em comparação com o segundo em que ocorreu o crescimento mais lento, indicando que a deposição do polímero sobre o filme pré-depositado é menos favorável.

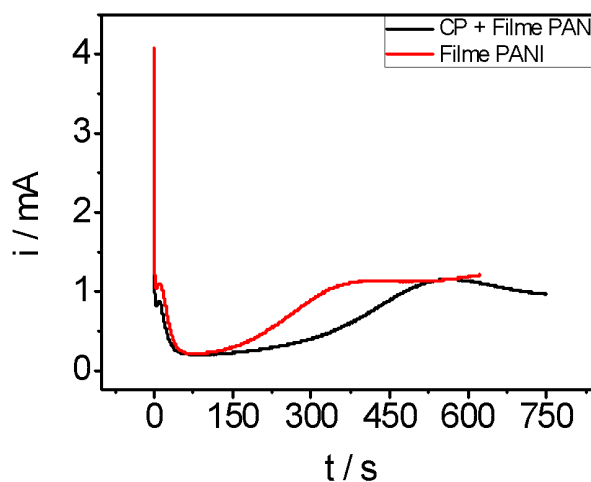


Figura 4 - Deposição do filme de PANI sobre a malha de aço (vermelho) e filme com cápsulas sobre o filme pré depositado (preto)

Voltametrias foram realizadas com os eletrodos para análise da influência das cápsulas. Inicialmente, observamos que o par redox surge no intervalo de 0 e 0,25 V (vs. Ag/AgCl), o que indica que realmente temos esmeraldina, em que os picos surgem da conversão da polianilina no estado de leucoesmeraldina para esmeraldina parcialmente oxidada.

Ainda com esses estudos, observa-se que a presença de cápsulas sobre o filme faz com que a resposta de corrente seja mais elevada em todas as velocidades de varredura devido ao aumento da área superficial do eletrodo em função das maiores irregularidades. Com isso a transferência de carga com a solução se torna mais eficaz.

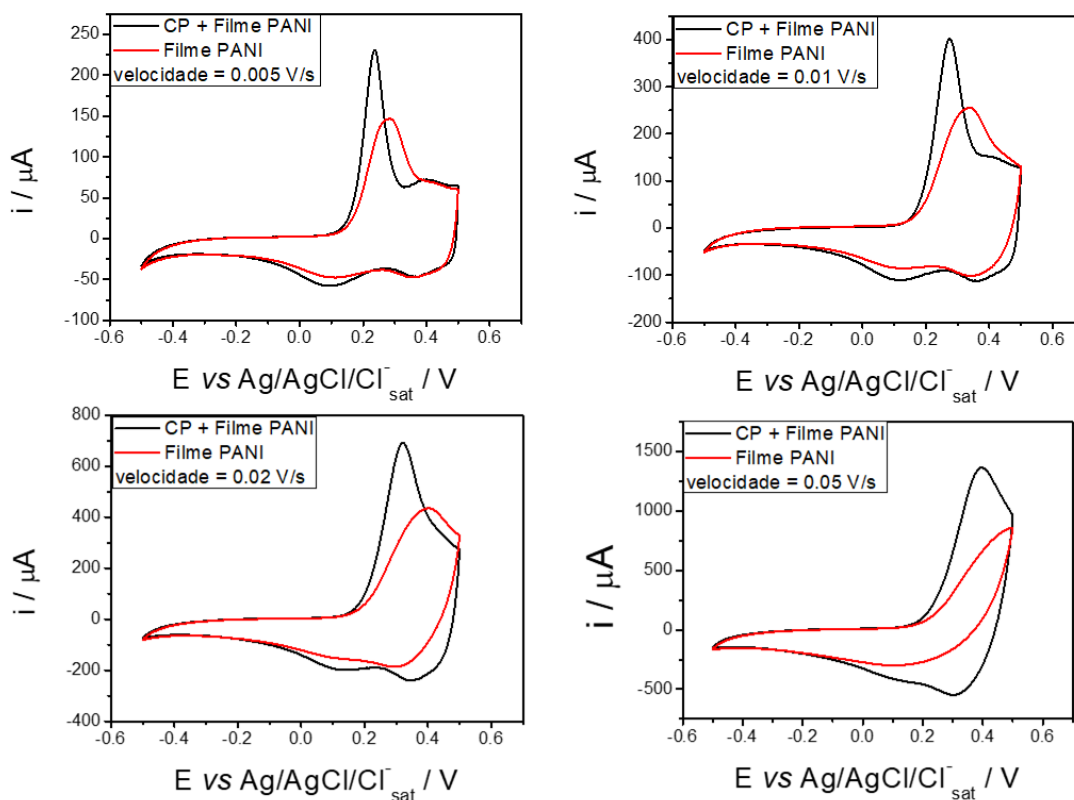


Figura 5 - Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos com filme de polianilina e com filme junto a cápsulas,

A partir das análises por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) nos eletrodos estudados em que apenas foi depositado o filme de polianilina, obtemos o seguinte diagrama de Nyquist, apresentados na figura abaixo.

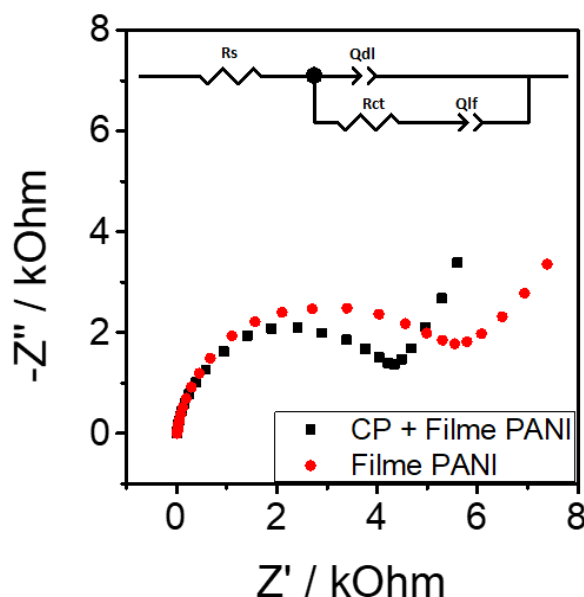


Figura 6 - Diagrama de Nyquist para o eletrodo modificado com o filme de PANI (vermelho) e o eletrodo modificado com as cápsulas e o filme de PANI (preto). Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados de EIE inseridos na figura.

Amostra	$Q_{dl} / F s^{n-1}$	n_{dl}	$Q_{lf} / F s^{n-1}$	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

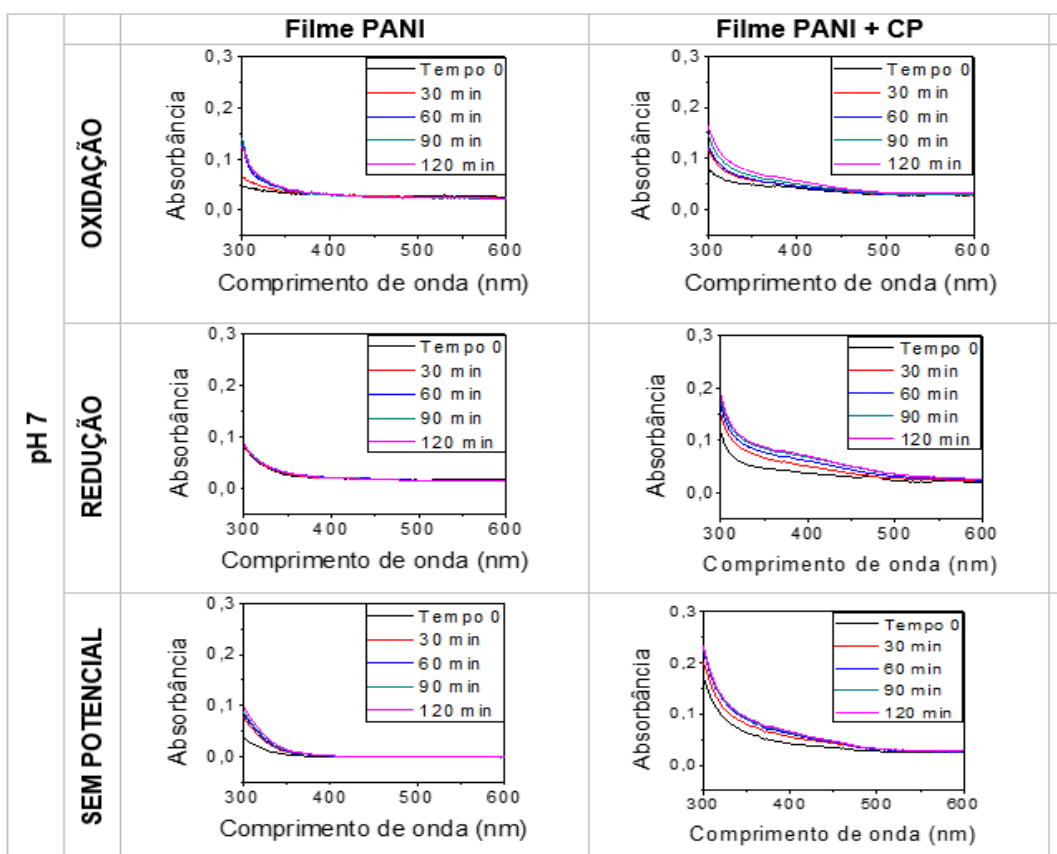
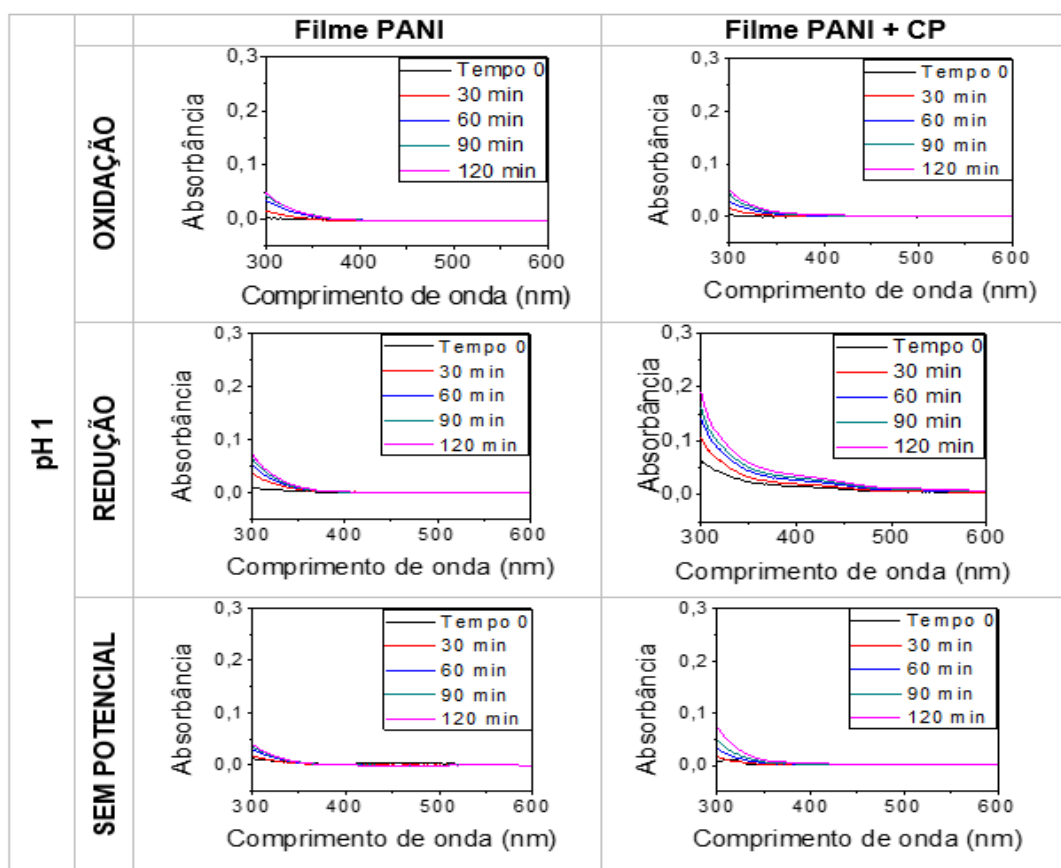
Tabela 1 - Parâmetros obtidos através das medidas de EIE para os eletrodos depositados com o filme de polianilina e com as cápsulas acopladas no filme de polianilina.

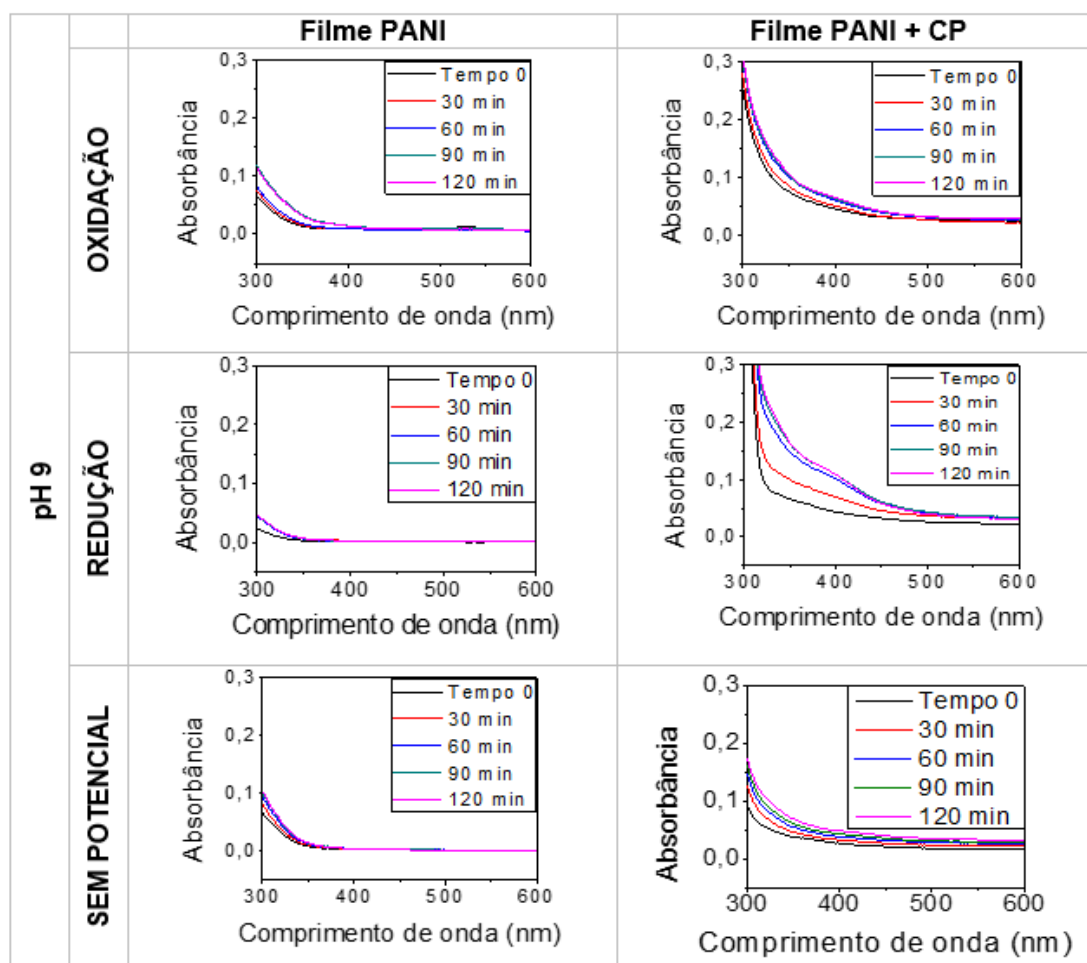
Ao analisarmos os dados obtidos podemos notar diferentes valores de R_s , que estão relacionados ao material depositado no eletrodo, pois o arranjo experimental permaneceu o mesmo em todas as análises e esse foi o único fator alterado. Vemos que o eletrodo com a presença de cápsulas apresentou um valor de R_s mais baixo que os demais, indicando que a presença de cápsulas favoreceu o transporte eletrônico, conforme já havia sido discutido anteriormente.

A partir dos testes de liberação das cápsulas em diferentes valores de pH, vemos que o meio básico favorece a liberação comparado aos meios neutros e ácidos. A polianilina em meio ácido se encontra na forma de sal esmeraldina, e apresenta contra-íons carregados negativamente nas cadeias para a compensação da carga positiva da estrutura protonada. Em contraste, no meio básico as cadeias se encontram desprotonadas, sendo necessário que os ânions dopantes sejam

expelidos para a solução para manter uma carga neutra. Isso possibilita a liberação do núcleo da cápsula através das paredes de polianilina.

O potencial aplicado mostrou-se eficaz para estimular essa liberação, sendo o de valor $-0,2\text{ V}$ o mais significativo em comparação ao de $0,3\text{ V}$, onde ocorre a redução da polianilina. Com a oxidação do polímero, elétrons são removidos e cargas positivas surgem ao longo da estrutura, o que permite a aproximação de contra-íons e faz com que a cadeia se expanda. No caso da redução, a cadeia permanece neutra e se contrai devido à saída de contra-íons. Essa mudança na estrutura permite a liberação do núcleo da cápsula de forma controlada.





Figuras 7, 8 e 9 - Análises por UV-Vis da resposta de absorvância da liberação das cápsulas em diferentes valores de pH e com distintos valores de potencial, assim como de filmes sem cápsulas.

6. CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com os experimentos realizados observamos que as cápsulas de polianilina possuem uma boa formação e podem realizar a liberação de seu conteúdo de maneira controlada, assim como já havia sido observado com outros polímeros condutores. Apesar disso possui suas peculiaridades como melhor resposta em determinados valores de pH e potenciais específicos. O processo de síntese pode ser adaptado para uma escala maior em caso de interesse, tendo diversas possíveis aplicações.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ESSER-KAHN, A. P. et al. Triggered Release from Polymer Capsules. **Macromolecules**, v. 44, n. 14, p. 5539–5553, 26 Jul. 2011.
2. FRIEDMAN, S. P.; MUALEM, Y. Diffusion of fertilizers from controlled-release sources uniformly distributed in soil. **Fertilizer Research**, v. 39, n. 1, p. 19–30, 1994.
3. MEDEIROS, E. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62–77, 2012.
4. VIMALANANDAN, A. et al. Redox-responsive self-healing for corrosion protection. **Advanced Materials**, v. 25, n. 48, p. 6980–6984, 23 Dec. 2013.