

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ÉRICKA SAN MARTIN ALFAYA

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE E ESTABILIDADE TÉRMICA DE
COMPÓSITOS DE POLIANILINA E BOTRIOSFERANA COM FOCO
EM DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**LONDRINA
2017**

ÉRICKA SAN MARTIN ALFAYA

**ANÁLISE DA CONDUTIVIDADE E ESTABILIDADE TÉRMICA DE
COMPÓSITOS DE POLIANILINA E BOTRIOSFERANA COM FOCO
EM DESENVOLVIMENTO DE BIOMATERIAIS.**

Defesa do trabalho de conclusão de curso apresentado ao departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira

Coorientador: Dr^a. Aneli Melo Barbosa Dekker

LONDRINA

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Análise da Condutividade e Estabilidade Térmica de Compósitos de Polianilina e Botriosferana com Foco em Desenvolvimento de Biomateriais

Por

Éricka San Martin Alfaya

Monografia apresentada no dia 06 de julho de 2017 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof^a. Dr^a. Alessandra Stevanato

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química – DAQUI - LD)

Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais – DAEMA - LD)

Prof. Dr. Fábio Cezar Ferreira

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Química – DAQUI - LD)
Orientador

Prof^a. Dr^a. Delia do Carmo Vieira

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais, por todos os anos de dedicação, amor, incentivo e por sempre acreditarem nos meus sonhos.

Agradeço aos meus familiares por todo o apoio fornecido e motivação.

A todas as amizades conquistadas durante esses anos de graduação, que influenciaram de alguma forma esse trabalho, em especial ao André, Dione, Douglas, Érik, Felipe, Laerte, Lucas, Marina, Renan e Wendel pela amizade, conselhos, força e parceria.

Ao Prof^o. Dr. Fábio C. Ferreira pela a orientação e o apoio durante todo o trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Sílvia M. Higa pela amizade e o incentivo durante a graduação, e também a Prof^a. Dra. Alessandra Stevanato pelo espaço oferecido em seu laboratório durante as etapas de secagem, e por ambas constituírem a banca examinadora desse trabalho, contribuírem e enriquecer o mesmo.

A Prof^a. Dr^a. Aneli Barbosa, pelos ensinamentos, colaboração durante a realização das análises e ao ceder o material, e por acreditar no projeto desde o início.

Ao Prof^o. Dr. Carlos Cava, pelo espaço oferecido no laboratório para as medidas de condutividade e pelo auxílio dos alunos Gabriel e Alonso durante essa etapa.

Ao Prof^o Admilton Jr. Pelas análises de MEV.

Ao Prof^o Dr. Janksyn Bertozzi pelo espaço e auxílio durante as análises espectroscópicas.

Ao Prof^o Dr. Renato Viana pela contribuição durante a elaboração dos filmes compósitos.

Ao Prof^o Dr. Márcio Andreatto pela ajuda em relação a análise microscópica.

Ao Prof^o Dr. Francisco Rosário pelo espaço oferecido no laboratório durante a preparação das amostras.

A todos os professores do DAEMA pelo ensino e por contribuírem para a minha formação.

E a todos que colaboraram positivamente para a realização desse projeto.

RESUMO

ALFAYA, E. S. M. **Análise da condutividade e estabilidade térmica de compósitos de polianilina e Botriosferana com foco em desenvolvimento de biomateriais.** 2017. 87 f. Defesa do trabalho de conclusão de curso - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2017.

Com o desenvolvimento da tecnologia a área de engenharia de tecidos tornou-se promissora para o desenvolvimento de novos biomateriais, principalmente no campo de tecidos modificados, tecidos vivos para aplicações terapêuticas. A necessidade da junção de componentes biológicos e sintéticos, com combinação de propriedades de interesse de ambas as fases constituintes, origina um novo biomaterial compósito, obtendo o melhor desempenho em suas funções. Dessa forma, as polianilinas foram sintetizadas por diferentes métodos de síntese nas morfologias de nanoesferas, nanofibras (mistura rápida e polimerização interfacial) e nanotubos. As amostras de PANI e Botriosferana foram caracterizadas quimicamente pela espectroscopia FTIR e ATR, respectivamente, além da análise termogravimétrica de ambas. Os filmes foram processados com um teor de 15% de carga de PANI, pela mistura ultrassônica, seguido de secagem a 60 °C durante duas horas. Foram realizadas a análise TGA em cada um dos filmes e pôde-se perceber três etapas de perda de massa, com exceção do filme com carga de nanotubos (PB NT), composta somente por duas, a primeira de perda de moléculas de água e a última com a perda de dopantes, oligômeros e a posterior degradação, em que foi constatado que a do filme com maior estabilidade térmica é o compósito com cargas de nanofibras obtido via mistura rápida (PB NF MR). Após medida da resistência de folha via método de quatro pontas foi possível a obtenção da condutividade dos filmes, que permaneceram na ordem de 10^1 , com destaque para dos filmes com nanotubos e nanofibras via MR que obtiveram os maiores valores de condutividade. As morfologias do filme de Botriosferana e dos compósitos foram observadas pelo MEV e mostraram características peculiares dos aglomerados formados no PB que sofreram influência direta das formas das nanopartículas e aos reagentes utilizados para a polimerização das PANI, além de interferirem na dispersão das cargas em que a mais uniforme foi obtida pela PANI NF MR. Os resultados obtidos evidenciam que o compósito PB NF MR possui melhor desempenho com relação a todos os parâmetros avaliados.

Palavras-chave: Polianilina. Botriosferana. Biomaterial. Exopolissacarídeo. Compósito.

ABSTRACT

ALFAYA, E. S. M. Conductivity and thermal stability analysis of composites of polyaniline and Botriosferana with focus on biomaterials development. 2017. 87 f. Defense of the work of conclusion of course - Academic Department of Materials Engineering, Federal Technological University of Paraná. Londrina, 2017.

With the development of the technology the tissue engineering area has become promising for the development of new biomaterials, mainly in the field of modified fabrics, living tissue for therapeutic applications. The need of the combination of biological and synthetic components, with a combination of properties of interest of both constituent phases, gives rise to a new composite biomaterial, obtaining the best performance in its functions. Thus, polyanilines were synthesized by different synthesis methods in the morphologies of nanospheres, nanofibers (rapid mixing and interfacial polymerization) and nanotubes. The PANI and Botriosferana samples were chemically characterized by FTIR and ATR spectroscopy, respectively, in addition to the thermogravimetric analysis of both. The films were processed with 15% loading of PANI by ultrasonic mixing followed by drying at 60 ° C for two hours. The TGA analysis was performed in each of the films and it was possible to observe three stages of mass loss, except for the nanotube loading film (PB NT), composed only of two, the first of loss of water molecules and (NF-MR). The results show that the high thermal stability of the composite with nanofibres was obtained by rapid mixing (PB NF MR). After measuring the sheet resistance through a four-point method, it was possible to obtain the conductivity of the films, which remained in the order of 10¹, especially the films with nanotubes and nanofibers via MR that obtained the highest values of conductivity. The morphologies of the film of Botriosferana and of the composites were observed by the SEM and showed peculiar characteristics of the agglomerates formed in the PB that had a direct influence of the forms of the nanoparticles and the reagents used for the polymerization of the PANI, besides interfering in the dispersion of the loads in which the More uniform was obtained by PANI NF MR. The obtained results show that the composite PB NF MR has better performance in relation to all parameters evaluated.

Keywords: Polyaniline. Botriosferana. Biomaterials. Exopolysaccharide. Composite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura da unidade monomérica da PANI, onde y representa o grau de oxidação.	20
Figura 2 - Esquema da reação de protonação da base de esmeraldina com o ácido dodecilbenzênicossulfônico (DBSA).....	22
Figura 3 - Esquema da protonação da base esmeraldina da PANI (a) antes da protonação (b) após 50% de protonação (c) e formação dos bipolarons (d) e polarons.....	23
Figura 4 - Estrutura heterogênea semicristalina da PANI.....	23
Figura 5 - Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença de APS como agente oxidante.	25
Figura 6 - Botriosferana (1→3; 1→6)-β-D-glucana.....	29
Figura 7 - Rota de síntese para a obtenção de nanoesferas de PANI.	33
Figura 8 - Síntese de nanoesferas de PANI: (a) antes e (b) após a reação	33
Figura 9 - Rota de síntese polimerização interfacial para obtenção de PANI na forma de nanofibras.....	34
Figura 10 - Processo de polimerização interfacial da PANI: (a) início da reação; (b)(c) intermediário da reação e (d) fim da reação.....	35
Figura 11 - Filtragem a vácuo das nanofibras obtidas via polimerização interfacial: (a) aparato; (b) material filtrado e resíduo e (c) PANI retida no papel filtro.	35
Figura 12 - Rota de síntese via mistura rápida para obtenção de PANI na forma de nanofibras.....	36
Figura 13 - Coloração verde bem escura da síntese de PANI via mistura rápida: (a) durante a síntese e (b) após a remoção do papel filtro.....	37
Figura 14 - Rota de síntese para obtenção de nanotubos de PANI.	38
Figura 15 - Meio reacional da polimerização de nanotubos.	38
Figura 16 - Obtenção das partículas de nanotubos: (a) pós filtragem; (b) pré secagem e (c) pós secagem e moagem.	39
Figura 17 - EPS Botriosferana no rotoevaporador com temperatura máxima de 80 °C para remoção do excesso de água.....	40
Figura 18 - Amostras do compósito (PB) em banho ultrassônico.....	41
Figura 19 - Amostras de compósito pós banho ultrassônico.	41

Figura 20 - Compósitos e Botriosferana sob a superfície de silicone (a) pré e (b) pós secagem.	42
Figura 21 - Rota para formação do filme composto depositado em superfície de silicone.....	42
Figura 22 - Rota para formação do filme composto depositado em superfície de vidro.	43
Figura 23 - Compósito depositado em lâmina de vidro pós secagem.	43
Figura 24 - Equipamento para realização do método de 4 pontas: (a) potenciostato; (b) quatro pontas e (c) medição no filme composto.....	46
Figura 25 - Espectros FTIR da amostra de: (a) PANI N; (b) PANI NF MR; (c) PANI NF PI e (d) PANI NT.....	51
Figura 26 - Curvas TGA das amostras de PANI NE, PANI NF-MR, PANI NF-PI e PANI NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.	54
Figura 27 - Espectro de absorção no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da Botriosferana.....	57
Figura 28 - Curva TGA das amostras de Botriosferana. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.....	58
Figura 29 - Imagens de MEV do filme de Botriosferana com magnificação de (a) 200x ;(b) 1600x; (c) 3000x e (d) 12000x.....	60
Figura 30 - Curva TGA das amostras de PANI NE, Botriosferana e PB NE. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.	62
Figura 31 - Curva TGA das amostras de PANI NFMR, Botriosferana e PB NFMR. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.	63
Figura 32 - Curva TGA das amostras de PANI NFPI, Botriosferana e PB NFPI. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.....	65
Figura 33 - Curva TGA das amostras de PANI NT, Botriosferana e PB NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.	66

Figura 34 - Curvas TGA das amostras de PB NE, PB NF-MR, PB NF-PI e PB NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N ₂), em cadinho de alumina.	67
Figura 35 - Imagens de MEV com magnificação de 200x em (a) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.....	72
Figura 36 - Imagens de MEV com magnificação de 1600x em (a) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.	73
Figura 37 - Imagens de MEV com magnificação de 3000x em (a)(e) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.	75
Figura 38 - Imagens de MEV com magnificação de 12000x em (a) PB NE (b)(e) PB NF MR (c)(f)PB NF PI e (d) PB NT.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura molecular e condutividade dos principais PCI's.	19
Tabela 2 - Estados de oxidação da PANI e suas respectivas estruturas, cor e características de condutividade.	21
Tabela 3 - Parâmetros das rotas de síntese para obtenção das PANI's NE, NF MR, NF PI e NT.....	48
Tabela 4 – Peso do produto obtido das rotas de síntese de PANI, correspondentes as morfologias de nanoesferas, nanofibras e nanoesferas.	49
Tabela 5 - Bandas de absorção no FTIR para as amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI, e PANI NT.	52
Tabela 6 - Razão entre os estiramentos benzênico e quinóide e característica de condutividade das amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI e PANI NT.....	53
Tabela 7 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI e PANI NT.	55
Tabela 8 - Bandas de absorção no ATR para a amostra de Botriosferana.....	57
Tabela 9 - Dados de perda de massa da curva do TGA da Botriosferana.....	59
Tabela 10 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NE, Botriosferana e PB NE.....	63
Tabela 11 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NF MR, Botriosferana e PB NF MR.	64
Tabela 12 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NF PI, Botriosferana e PB NF PI.	65
Tabela 13 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NT, Botriosferana e PB NT.	67
Tabela 14 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PB NE, PB NF MR, PB NF PI e PB NT.	68
Tabela 15 - Valores do Fator de erro.	70
Tabela 16 - Valores utilizados e obtidos no método de quatro pontas.....	70
Tabela 17 - Valores de condutividade e resistividade das amostras de PB NE, PB NF MR, PB NF PI e PB NT.....	71

LISTA DE SIGLAS

ANL	Anilina
APS	Persulfato de amônio
ATR	Reflectância total atenuada
DBSA	Ácido dodecilbenzênicossulfônico
DRX	Análise de difração de raios x
DSC	Calorímetro diferencial de varredura
DTA	Análise térmica diferencial
EPS	Exopolissacarídeo
FTIR	Infravermelho por transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IV	Infravermelho
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MR	Síntese via mistura rápida
NE	Nanoesferas de polianilina
NF	Nanofibras de polianilina
NT	Nanotubos de polianilina
PB	Compósito de Polianilina + Botriosferana.
PCI	Polímero intrinsecamente condutor
PI	Síntese via polimerização interfacial
TGA	Análise termogravimétrica
UV-VÍS	Espectroscopia na região do ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	15
1.1.1 OBJETIVO GERAL.....	15
1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	15
1.2 JUSTIFICATIVA	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 POLÍMEROS CONDUTORES	17
2.2 POLIANILINA (PANI)	20
2.2.1 SÍNTESE POLIANILINA.....	24
2.2.2 MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA	25
2.3 EXOPOLISSACARÍDEOS (EPS).....	27
2.3.1 BOTRIOSFERANA	28
2.4 COMPÓSITO DE POLIANILINA E BOTRIOSFERANA	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
3.1 SÍNTESE DA POLIANILINA	32
3.1.1 SÍNTESE DE NANOESFERAS.....	32
3.1.2 SÍNTESE DE NANOFIBRAS	33
3.1.2.1 POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL	34
3.1.2.2 MISTURA RÁPIDA	35
3.1.3 NANOTUBOS	37
3.2 EXPOLISSACARÍDEO BOTRIOSFERANA	39
3.3 COMPÓSITO PANI E BOTRIOSFERANA	40
3.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	44

3.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR).....	44
3.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	45
3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	45
3.8 MÉTODO DE QUATRO PONTAS.....	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
4.1 PARTÍCULAS DE POLIANILINA.....	47
4.1.1 SÍNTESE QUÍMICA.....	47
4.1.2 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA.....	50
4.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	53
4.2 FILMES DE BOTRIOSFERANA.....	56
4.2.1 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA.....	56
4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	58
4.2.3 ANÁLISE MICROSCÓPICA.....	59
4.3 FILMES COMPÓSITO: POLIANILINA + BOTRIOSFERANA	61
4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	61
4.3.3 ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE.....	69
4.3.4 ANÁLISE MICROSCÓPICA.....	71
5 CONCLUSÃO.....	79
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
REFERÊNCIAS.....	82

1 INTRODUÇÃO

O campo de tecidos modificados tem se desenvolvido rapidamente desde a década passada, e muitos esforços em pesquisas paralelas estão, atualmente sob caminhos para criar uma vasta variedade de tecidos vivos de substituição para aplicações terapêuticas. O surgimento de novas tecnologias para engenharia de tecidos requer o desenvolvimento de novos biomateriais direcionados para sustentar o crescimento físico de tecidos bem como para provocar respostas específicas desejáveis das espécies celulares. Um caminho para alcançar isto é incorporar moléculas biológicas em matrizes sintéticas. A especificidade pode ser ganha através da escolha de um material de matriz eletroativa para estimular eletricamente respostas em espécies de células como ossos e nervos (FRANÇA, DALL'ANTONIA, 2007).

Existem poucos estudos referentes a aplicação de compósitos de polianilina (PANI) com o exopolissacarídeo (EPS) Botriosferana, porém esses componentes separadamente apresentam características de interesse, como a estimulação elétrica para o desenvolvimento de vasos sanguíneos e atividade imunomoduladora, acarretando em muitos benefícios da união desses dois materiais.

Estudos recentes com a aplicação de compósitos de polímeros condutores e matriz biopolimérica merecem destaque na área de biomateriais, utilizados como embasamento para o desenvolvimento desse projeto.

Esse trabalho está focado no estudo da estabilidade térmica dos compósitos de PANI e EPS Botriosferana e de seus componentes. Sendo realizada a síntese das partículas de PANI nas formas de nanoesferas, nanofibras e nanotubos, com rotas de obtenção diferentes, porém ambas utilizando os reagentes persulfato de amônio (APS) e o ácido clorídrico (HCl), e que posteriormente foram caracterizadas quimicamente, além da análise de degradação térmica, inclusive da Botriosferana. Seguidos do processamento do compósito, com a mistura ultrassônica dos dois componentes e a caracterização de suas propriedades de condutividade elétrica, degradação térmica e, por fim, a caracterização microscópica da estrutura desse material e da Botriosferana.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Obter compósitos de polianilina, com diferentes morfologias, e Botriosferana e avaliar suas propriedades: térmica, química e condutora.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Como objetivos específicos foram estabelecidos:

- Sintetizar a PANI nas morfologias de nanoesferas, nanofibras e nanotubos;
- Processar o compósito de PANI e Botriosferana;
- Caracterizar as estruturas químicas através espectroscopia vibracional na região do infravermelho das PANI obtidas, da Botriosferana e dos compósitos;
- Avaliar a temperatura de degradação das partículas de PANI, Botriosferana e dos compósitos;
- Analisar utilizando o MEV as morfologias dos aglomerados, a dispersão e adesão de PANI na matriz de Botriosferana e caracterizar microscopicamente a estrutura da Botriosferana;
- Verificar a propriedade de condutividade elétrica dos compósitos.

1.2 JUSTIFICATIVA

A justificativa desse trabalho está relacionada a análise das propriedades de dois materiais de interesse para aplicação na área biomédica e a junção desses componentes na formação de um compósito, afim de se obter uma nova opção de biomaterial para a aplicação na área engenharia de tecidos.

Trabalhos relacionados a esse tipo de biomaterial são escassos e devido aos avanços da medicina regenerativa, gera-se uma demanda no desenvolvimento de novos materiais biotecnológicos que unam os componentes sintéticos e biológicos para obter novos produtos que tenham desempenho satisfatório na realização de suas funções no organismo e apresentem biocompatibilidade.

Espera-se que esse trabalho contribua para o desenvolvimento de novos biomateriais que utilizem polianilina, visto sua pouca utilização nessa área de pesquisa devido ao reduzido número de estudos relacionados a sua citotoxicidade e biocompatibilidade, com destaque para as características terapêuticas do EPS Botriosferana. Contribuindo assim, para o desenvolvimento e divulgação desse compósito, de suas características biológicas, de propriedades elétricas, novas aplicações e novas características benéficas desse material na interação com o sistema biológico.

Os compósitos a serem produzidos deverão apresentar boas perspectivas de aceitação na área de tecidos modificados, devido as suas propriedades, facilidade de obtenção e o custo de processamento.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Com o crescente desenvolvimento tecnológico a utilização de materiais poliméricos, tornou-se cada vez mais abundante, dentre suas principais características destacam-se a baixa densidade, flexibilidade, elevado grau de combinação, baixo custo, e em um contexto histórico poderíamos abordar seu uso como material altamente isolante elétrico (ZOPPI e DE PAOLI, 1993).

A cronologia dos polímeros condutores iniciou na década de 50, quando pesquisadores iniciaram estudos afim de associar as propriedades mecânicas dos polímeros com a capacidade de conduzir eletricidade dos metais, adicionando cargas condutoras como negro de fumo em matrizes poliméricas, produzindo os polímeros extrínsecamente condutores (FAEZ, et. al., 2000).


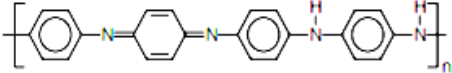
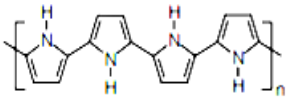
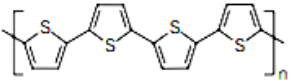
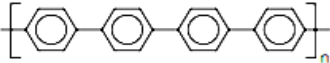
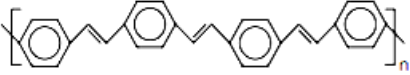
O primeiro polímero condutor intrínseco (PCI), que conduz corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, foi obtido devido a um acidente em meados da década de 70, no Laboratório de Shirakawa, no Instituto de Tecnologia de Tóquio, pela exposição de poliacetileno na forma isolante a agentes dopantes durante a sua síntese, que inicialmente deveria obter um pó preto, produziu um filme prateado, pois a quantidade de catalisador utilizada foi mais de mil vezes do que a necessária para a síntese, isso fez com que o novo material obtido tivesse um aumento de mais de treze ordens de grandeza (CHIANG et. al., 1977; FAEZ et. al., 2000; SHIRAKAWA et. al., 1977).

PCI's são materiais orgânicos que quando expostos a agentes oxidantes ou redutores apresentam elevado aumento de condutividade, podendo ser semelhante à dos metais. Possuem grande gama de aplicações e são de grande interesse para o desenvolvimento tecnológico pois combinam as propriedades mecânicas e a facilidade de processamento dos polímeros com o comportamento ótico, elétrico e magnético dos metais, assim sendo popularmente chamados de metais sintéticos (MATOSO, 1996; REZENDE, MARTIN e DE PAOLI, 2000).

A transformação do polímero de isolante para condutor ocorre devido a adição de um agente de transferência de carga, os agentes dopantes, que podem ser oxidantes ou redutores, e ao controlar sua concentração e o tipo de dopantes é possível modelar a condutividade do polímero, alterando suas propriedades finais. Após a adição do dopante, o polímero neutro na forma isolante converte-se em um complexo iônico, cátion ou ânion polimérico, e um contraíon, que é a forma reduzida do agente oxidante ou oxidada do agente redutor (MATTOSO, 1996).

As estruturas moleculares dos polímeros condutores apresentam deslocalizações eletrônicas ao longo de toda a cadeia, devido as insaturações conjugadas de ligações C=C, apresentando em sua cadeia principal segmentos de unidades monoméricas com ligações simples (σ) e duplas alternadas (σ e π), em que os elétrons das ligações (π) estão deslocalizados por toda a molécula, proporcionando um fluxo de elétrons. Esses elétrons podem ser facilmente removidos ou adicionados, formando um íon polimérico, sem que haja a necessidade de destruir as ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula (FAEZ et. al., 2000). A Tabela 1 mostra as estruturas moleculares dos principais polímeros condutores e suas respectivas condutividades médias.

Tabela 1 - Estrutura molecular e condutividade dos principais PCI's.

Polímero Condutor	Condutividade (S/m)
 Poliacetileno	10^5 a 10^7
 Polianilina	10^3
 Polipirrol	10^4
 Politiofeno	10^4
 Poli(fenileno)	10^5
 Poli(fenileno vinileno)	10^5

Fonte: Modificado de Bhadra et. al. (2009 p. 786)

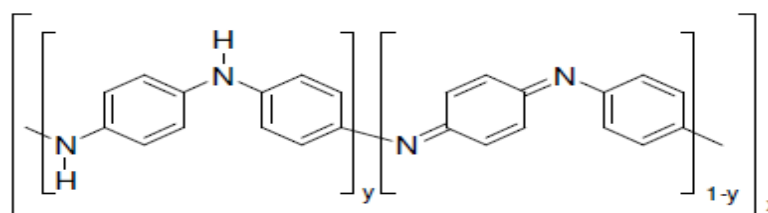
O estudo de PCI's desperta grande interesse tecnológico, sendo objeto de estudo de muitas pesquisas, para que se entenda o fenômeno e os parâmetros influentes em suas propriedades e a vasta gama de aplicações em inovações tecnológicas em que pode ser utilizado substituindo, vantajosamente, devido ao custo, facilidade de processamento, densidade e entre outras características, os condutores metálicos, que possuem, por exemplo, a platina e o titânio, com condutividade na ordem de grandeza de 10^6 , que se assemelha a condutividade do poliacetileno (BAHDRA et. al., 2009).

2.2 POLIANILINA (PANI)

A polianilina (PANI) é um dos polímeros eletrônicos orgânicos mais estudados atualmente, devido ao grande interesse em suas propriedades como a estabilidade química em condições ambientes, processabilidade, baixo custo, facilidade de polimerização, dopagem e caracterização (MATTOSO, 1996). Há também a importante característica de estabilidade térmica superior a outros polímeros condutores (BHADRA et. al., 2009).

A cadeia polimérica da PANI, representada na Figura 1, consiste de unidades repetitivas de espécies oxidadas (y), imina ($-N=$) e reduzidas ($1-y$), amina ($-NH-$). Além de poder ser dopada por protonação, que ocorre preferencialmente nos nitrogênios imínicos, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados a cadeia do polímero (MATTOSO, 1996).

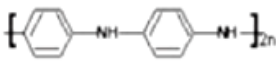
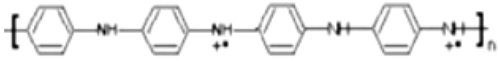
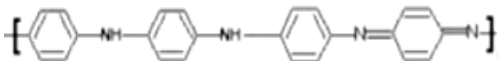
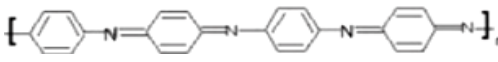
Figura 1 - Estrutura da unidade monomérica da PANI, onde y representa o grau de oxidação.



Fonte: Albuquerque et. al, (2004 p. 3).

O valor de y determina o grau de oxidação do polímero, podendo variar de 1, onde o polímero encontra-se completamente reduzido contendo apenas nitrogênios da amina; ou 0, quando se encontra completamente oxidado contendo apenas nitrogênios imina (MATTOSO, 1996). Esses diferentes graus de oxidação levam a formas distintas da PANI, como a leucoesmeraldina ($y=1$), protoesmeraldina ($y=0,75$), esmeraldina ($y=0,5$), nigranilina ($y=0,25$) e a pernigranilina ($y=0$) (MATTOSO, 1996). Os graus de oxidação distintos podem exibir diferentes colorações e características condutoras (FAEZ et. al., 2000). Na Tabela 2 estão representados os graus de oxidação da polianilina.

Tabela 2 - Estados de oxidação da PANI e suas respectivas estruturas, cor e características de condutividade.

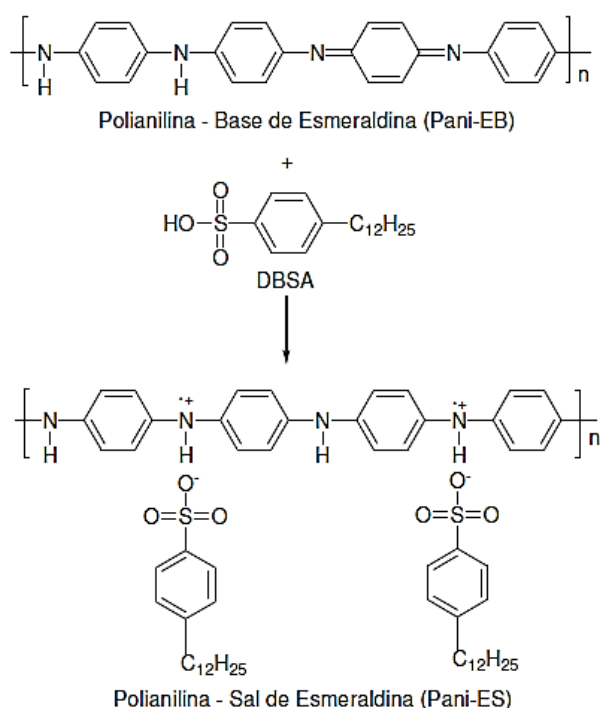
Estado de Oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora completamente oxidada
Base esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Permigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

*Valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima.

Fonte: Modificado de Faez et. al, (2000 p. 14).

A dopagem química da PANI base esmeraldina, sua forma isolante, leva a formação de um sal polimérico, o sal esmeraldina, o qual é constituído de um macrocátion e um contra-íon, como representado na Figura 2, elevando a condutividade elétrica em até 10 ordens de grandeza em relação a sua forma isolante (TSOTRA e FRIEDRICH, 2004). O estado de oxidação esmeraldina é a forma pós protonação em que a PANI alcança os maiores valores de condutividade, podendo chegar de 10^3 a 10^5 S/m (CASTRO, 2004).

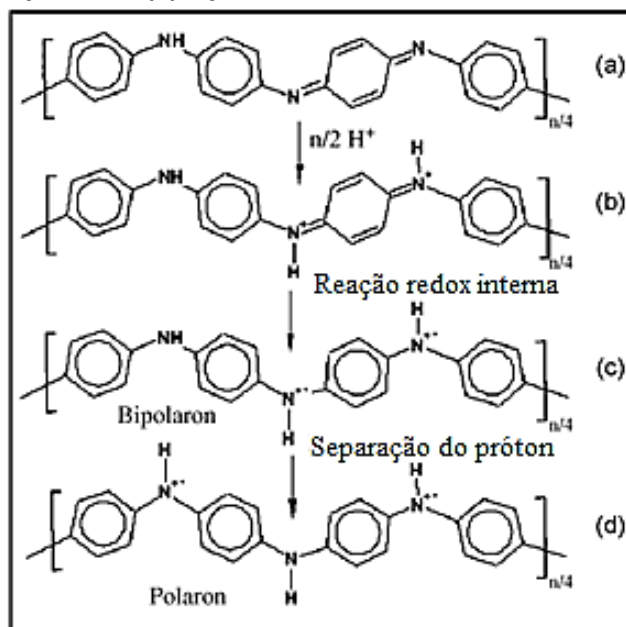
Figura 2 - Esquema da reação de protonação da base de esmeraldina com o ácido dodecilbenzênicossulfônico (DBSA).



Fonte: Vicentini, (2006 p. 16).

Ao ocorrer a protonação da base esmeraldina, esquema representado na Figura 3, forma-se um bipolaron, através da transição por uma reação redox interna, que passa a polarons paramagnéticos. Os dois polarons separam-se devido as repulsões eletrostáticas e se estabilizam. Os polarons são cargas transportadoras de condutividade elétrica e sua concentração e mobilidade determinam a condutividade. Estudos feitos relatam que a protonação é heterogênea, havendo assim a formação de domínios completamente protonados cercados de regiões isolantes (BARRA, 2001).

Figura 3 - Esquema da protonação da base esmeraldina da PANI (a) antes da protonação (b) após 50% de protonação (c) e formação dos bipolarons (d) e polarons.



Fonte: Modificado de Bhadra et. al, (2009 p. 796).

A protonação heterogênea pode ser explicada pela morfologia heterogênea semicristalina da PANI, representada na Figura 4, que é composta de regiões cristalinas, como uma ilha quase-metálica, rodeadas por uma zona não metálica amorfa. O domínio cristalino é de natureza metálica e a condução ocorre através das transições eletrônicas devido a estrutura ordenada. Essa condução é possível devido as transições dos portadores de cargas através da estrutura polarizada, que é formada após a protonação da base esmeraldina. Sendo a secção cristalina a responsável pela condutividade da PANI (BHADRA et. al., 2009).

Figura 4 - Estrutura heterogênea semicristalina da PANI.



Fonte: Bhadra et. al, (2009 p. 796).

2.2.1 SÍNTESE POLIANILINA

Através da síntese eletroquímica a PANI pode ser obtida na forma de filmes, sendo depositada eletroquimicamente sobre eletrodos de diferentes materiais inertes (platina, ouro, vidro condutor ou até carbono vítreo), através de uma oxidação anódica. Os métodos mais utilizados são os de controle de corrente e potencial, em que o potencial pode ser fixo nos valores entre 0,7 V a 1,2 V, e o eletrólito consiste em uma solução ácida, que pode influir nas propriedades finais da PANI (LEMOS, 2012).

A síntese química da PANI tem como vantagem a produção de um polímero de alto peso molecular e elevada pureza, favorecendo a condutividade elétrica e a resistência mecânica. Pode ser realizada utilizando diferentes tipos de agentes oxidantes, que atuam como iniciadores como: persulfato de amônio (APS) $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, dióxido de manganês (MnO_2), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e o dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), dopados em meio aquoso com ácidos inorgânicos (ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4)), ácidos orgânicos funcionalizados (ácido dodecilbenzenossulfônico (DBSA) $(\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NaO}_3\text{S})$ e ácido canforsulfônico (CSA) $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S})$), poliácidos (polivinil sulfônico (PVS) $((\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{S})_n)$ e poliestireno sulfônico (PSS) $((\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{S})_n)$) e metais como o ferro (Fe), estanho (Sn), cobalto (Co), gálio (Ga) e alumínio (Al) (LUX, 1994; MATTOSO, 1996).

A concentração da anilina (ANL) durante a síntese química, varia de 0,01 a 2 mol/L e a razão molar entre o monômero e o agente oxidante pode se encontrar na faixa de 1 a 4. A síntese irá produzir um precipitado sólido verde escuro, na forma de sal esmeraldina, em que 42% dos seus átomos de nitrogênio estarão protonados, sejam eles na forma de imina ou amina (LEMOS, 2012).

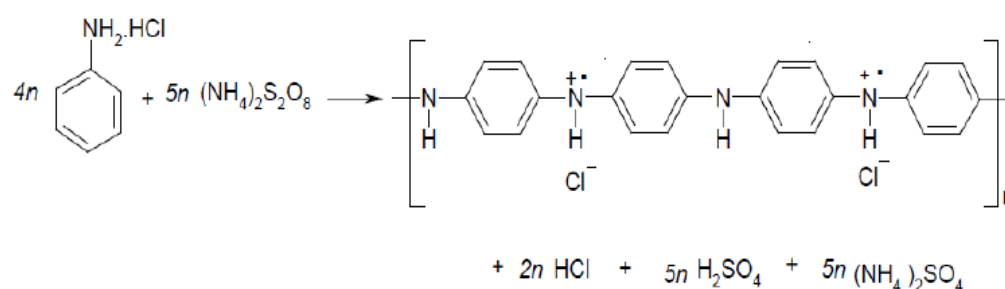
Dentre os agentes oxidantes, o mais utilizado é o APS $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, devido a sua boa solubilidade em meio aquoso, baixa toxicidade e obtenção de bom rendimento na síntese química da PANI (OLIVEIRA, 2011).

A condutividade da PANI pode variar de acordo com o tipo de dopante utilizado, devido ao tamanho da sua cadeia lateral, pois quando o material apresenta uma estrutura organizada, sem deformação superficial, com elevada

cristalinidade, há o favorecimento do transporte de cargas, esperando que assim ocorra um aumento na condutividade elétrica do material (OLIVEIRA, 2011). Dentre os dopantes o que tem merecido destaque é o ácido clorídrico, sendo um dos mais satisfatórios em relação a condutividade, em torno de $1,6 \times 10^{-1}$ S/cm, e a cristalinidade de 59% da PANI obtida (BHADRA et. al., 2009). Além da condutividade, o dopante pode modificar a solubilidade da PANI em diferentes solventes, a estrutura cristalina e as propriedades mecânicas.

A Figura 5 apresenta o esquema de síntese química de PANI utilizando o APS como agente oxidante e como dopante o ácido clorídrico em solução aquosa, com pH entre 0 e 2, e os respectivos produtos da reação, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) (STEJSKAL e GILBERT, 2002).

Figura 5 - Reação de polimerização da anilina hidrocloreada na presença de APS como agente oxidante.



Fonte: Oliveira, (2011 p. 31).

Durante a síntese química o rendimento, estrutura e as propriedades dos produtos dependem de fatores como o pH do meio, tipo de ácido, razão entre o agente oxidante e o monômero anilina, temperatura e tempo de reação (LUX, 1994).

2.2.2 MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA

A morfologia dos produtos adquiridos na síntese química da PANI é dependente de parâmetros como o pH do sistema, tipos de reagentes e suas

concentrações molares, podendo variar entre as formas de nanoesferas, nanofibras e nanotubos (VENANCIO, WANG e MACDIARMID, 2006).

Durante a polimerização oxidativa são amplamente utilizados o APS como agente dopante e ácido clorídrico na função de ácido dopante.

As nanoesferas possuem diâmetro na ordem de microns, entre 50 nm a 5 µm, suas paredes e espessura da casca, encontram-se na ordem de nanômetros, de 1 a 10 nm. A obtenção dessa morfologia é sensível a natureza e distribuição de cargas superficiais, as quais estão intimamente relacionadas à estrutura do polímero e a oxidação da PANI, além da influência do pH do meio, situado entre 3 e 4, e a solubilidade dos monômeros na sua formação (KANER, LI e HUANG, 2010; ZHANG, et. al. 2008).

A obtenção de nanofibras é extremamente vantajosa devido a eficiência de condutividade por sua elevada razão de aspecto. Pode ser obtida em meio ácido (HCl 1 mol/L), com concentração molar baixa de reagentes, monômeros e agente oxidante (WANG, et. al. 2009). Com o aumento da concentração de oxidante, as nanofibras inicialmente formadas são utilizadas como suporte para crescimento secundário formando esferas e aglomerados irregulares, devendo ser evitado, além da necessidade de haver o controle de crescimento secundário (HUANG e KANER, 2004a).

Dentre os métodos utilizados para a obtenção de nanofibras destacam-se a polimerização interfacial e a de mistura rápida, pois são de baixo custo, com bom rendimento, pureza e com obtenção de produtos de alta qualidade (OLIVEIRA, 2011).

A polimerização interfacial consiste em um sistema bifásico em que há uma solução orgânica com solventes como o tolueno, tetracloreto de carbono, clorofórmio e benzeno, e a anilina solubilizada, mais uma fase aquosa ácida em que está solubilizado o APS, formando uma interface entre as duas fases imiscíveis. Logo após a reação na região interfacial as nanofibras se difundem para a fase aquosa, pois são hidrofílicas e solúveis em água, impedindo o crescimento secundário (HUANG e KANER, 2004b). Esse método é capaz de obter nanofibras puras e com excelente razão de aspecto em que qualidade e a uniformidade aumentam conforme a maior concentração do ácido e o tipo de solvente orgânico não afeta a morfologia do produto final (STEJSKAL e GILBERT, 2002; OLIVEIRA, 2011).

A técnica eficiente para se produzir com menor tempo de solubilização é a de mistura rápida, em que há o rápido consumo do monômero, onde o monômero, o agente oxidante e o agente dopante são misturados rapidamente em solução aquosa, acarretando no consumo total dos reagentes impedindo o crescimento secundário. O quanto maior for concentração de reagentes menor o tempo de indução da reação (HUANG e KANER, 2004b).

Os nanotubos necessitam de um meio fracamente ácido, com pH superior a 4. Durante sua obtenção, em que a anilina inicial é protonada na posição orto oxida-se em fenazina, promovendo o crescimento de nanotubos e conforme a reação ocorre, o pH diminui levemente devido a formação de ácido sulfúrico (OLIVEIRA, 2011).

Oligômeros de anilina, formados pela oxidação de um intermediário da polimerização, a *o*-aminodifenilamina, possuem baixa solubilidade e precipitam-se na forma de cristalito, o que faz com que sirva como molde para a nucleação e crescimento dos nanotubos. Conforme há a formação da cadeia polimérica com a redução do pH, as fenazinas adsorvem nas paredes das cristalitas. Os cristais são por fim cobertos por filmes finos de PANI ou tornam-se sítios para o crescimento do polímero, sendo que a espessura do nanotubo dependerá da espessura do filme depositado, o tamanho do diâmetro será o mesmo do cristal e a sua morfologia será altamente dependente da razão monômero/dopante (LEMOS, 2012).

Ligações de hidrogênio e as interações iônicas estabilizam as cadeias poliméricas permitindo o crescimento do nanotubo sem um guia (STEJSKAL, et. al. 2006).

2.3 EXOPOLISSACARÍDEOS (EPS)

Os EPS's são macromoléculas naturais, também classificado como biopolímeros, que estão ligadas as superfícies das células ou excretados para o meio extracelular em fungos ou bactérias (BARBOSA, et. al., 2009; SUTHERLAND, 1998; STELUTI, et. al., 2004).

Em sua maioria são capazes de formar soluções viscosas em baixas concentrações e são gomas solúveis em água (BARBOSA, et. al., 2009; GIESE, BARBOSA e CORRADINI, 2003). Um de seus mecanismos que gera interesse de aplicação, é a capacidade de formar redes entrelaçadas hidratadas de cadeias poliméricas com associações não covalentes de ligações entre os anéis de polissacarídeos, obtendo-se uma estrutura sol-gel, o que caracteriza o seu comportamento de material tixotrópico (MORRIS, 1986).

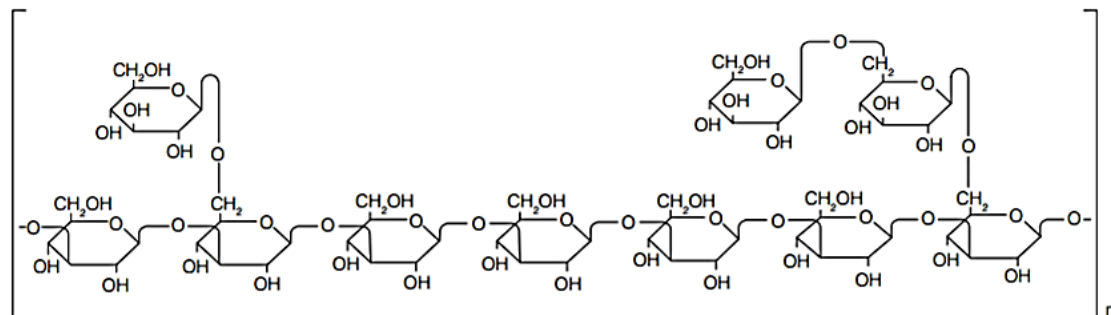
Devido as propriedades apresentadas e a facilidade de obtenção por uma ampla variedade de microrganismos, há o favorecimento de sua aplicação em indústrias farmacêuticas, alimentícias, petrolíferas, cosmética e têxtil (BARBOSA, et. al., 2009; GIESE, BARBOSA e CORRADINI, 2003).

As condições do meio e as condições de cultivo interferem na produção do EPS microbiano, influenciando nas características químicas como o tipo de ligação glicosídica; o grau de ramificação, também influi na solubilidade; a composição monossacarídica, determinando suas propriedades físicas e fisiológica (GUTIÉRREZ, PIETRO e MARTINEZ, 1996; SUTHERLAND, 1998; BARBOSA, et. al., 2004).

2.3.1 BOTRIOSFERANA

O fungo ligninolítico da espécie *Botryosphaeria rhodina*, quando cultivado com glucose como fonte de carbono produz um EPS do tipo β glucana chamado de Botriosferana, representado na Figura 6, que apresenta em sua estrutura $(1\rightarrow3; 1\rightarrow6)\text{-}\beta\text{-D-glucana}$. Uma cadeia principal com unidades glicosídicas com 22% de ramificação em C-6 constituída por resíduos $\beta\text{-(1}\rightarrow6)$ glicosil/diglicosil (DEKKER e BARBOSA, 2001; BARBOSA et. al., 2003). Sua produção é caracterizada como um processo aeróbio em que o oxigênio é essencial para sustentar a taxa de crescimento da biomassa (CROGNALÉ, et. al., 2007).

Figura 6 - Botriosferana (1→3; 1→6)-β-D-glucana.



Fonte: Bongiovani (2009 p. 54)

Pode ser encontrado em diferentes viscosidades, que variam de acordo com o pH, temperatura, concentração do EPS, massa molecular, solubilidade e as características morfológicas do fungo produtor. Para aplicação industrial é interessante a sua característica de formar soluções viscosas em baixa concentrações, porém também a estabilidade dessa viscosidade em ampla faixa de pH, temperatura e na presença de sais (BARBOSA, et. al., 2009; CUNHA, 2002).

2.4 COMPÓSITO DE POLIANILINA E BOTRIOSFERANA

Um material compósito pode ser considerado como qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases constituintes, de dois ou mais materiais distintos, tal que é obtida melhor combinação de propriedades (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Existem poucos estudos referentes a aplicação de compósitos de PANI com o EPS Botriosferana, porém esses componentes separadamente apresentam características interessantes, e há estudos recentes com a aplicação de compósitos de polímeros condutores e matriz biopolimérica que merecem destaque na área de biomateriais.

Estudos de polímeros condutores com foco em aplicações biomédicas vêm sendo realizados devido a algumas características desses materiais como estímulo elétrico, a baixa toxicidade e a boa biocompatibilidade. A PANI está inclusa nessa gama pois possui boa estabilidade, processabilidade, facilidade de

polimerização e dopagem, tendo em vista a sua aplicação biomédica com o objetivo de capacitar a regeneração de nervos e o crescimento de vasos sanguíneos em tecidos como ossos e nervos, por estímulos elétricos, utilizada também no desenvolvimento de músculos artificiais e no controle para a liberação de fármacos (FRANÇA e DALL'ANTONIA, 2007).

Embora PANI seja um PCI com uma vasta aplicação em biotecnologia e medicina em potencial, dados sobre sua biocompatibilidade são escassos. A razão é, possivelmente, com base no fato de que a PANI tem sido muitas vezes considerada com cautela, porque o monômero (anilina) e intermediários de reação (dímeros e oligômeros de anilina) são aminas aromáticas que podem ser fisiologicamente ativas ou mesmo prejudiciais. O efeito cancerígeno do dímero de anilina, benzdina, é a ameaça em potencial mais reconhecida. No entanto, a PANI sozinha, sendo totalmente insolúvel em meio aquoso, pode ser dificilmente citotóxica, mas a reação de baixo peso molecular e seus subprodutos podem causar problemas. O que comprova boas propriedades de biocompatibilidade e citotoxicidade da PANI produzida através dos reagentes APS e ácido clorídrico (HUMPOLICEK, et. al., 2012).

Os EPS fúngicos possuem aplicações terapêuticas devido suas propriedades físicas, conformação espacial e as propriedades reológicas. Entre as aplicações dos EPS's estão envolvidas as atividades imunomoduladora, antitumoral, anti-hepatite, anti-HIV e antiviral (FRANÇA e DALL'ANTONIA, 2007; GIESE, BARBOSA e CORRADINI, 2003). Sendo os produzidos por microrganismos fúngicos com destaque para as características antitumorais, anti-inflamatórias e de imunomodulação (BARBOSA, et. al., 2003).

Biomateriais compósitos de polipirrol com ácido hialurônico têm sido estudados para aplicação em engenharia de tecidos, tecidos modificados, na cicatrização de ferimentos (COLLIER, et. al., 2000).

Filmes com diferentes tipos de formas de PANI copolimerizados com ácido acrílico e imobilização de colágeno foram testados em ratos e não houve incompatibilidade dos tecidos próximos ao implante (WANG, et. al., 1999).

Existem também estudos de PANI polimerizada separadamente com ácidos clorídrico, sulfônico e benzilsulfônico para incorporação em um biossensor condutomérico para detecção do vírus da diarreia viral bovina (ALOCILJA, TAHIR e GROOMS, 2005).

A junção do histórico de desenvolvimento de biomateriais com polímeros condutores e matrizes biopoliméricas e das características da PANI e do EPS Botriosferana traz uma perspectiva positiva em relação a produção de um compósito com esses dois componentes, vista a sua esperada propriedade de cicatrização e a futura possibilidade de aplicação em tecidos modificados, devido ao desenvolvimento de vasos sanguíneos, na área de engenharia de tecidos e sua necessidade de obtenção de novos materiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DA POLIANILINA

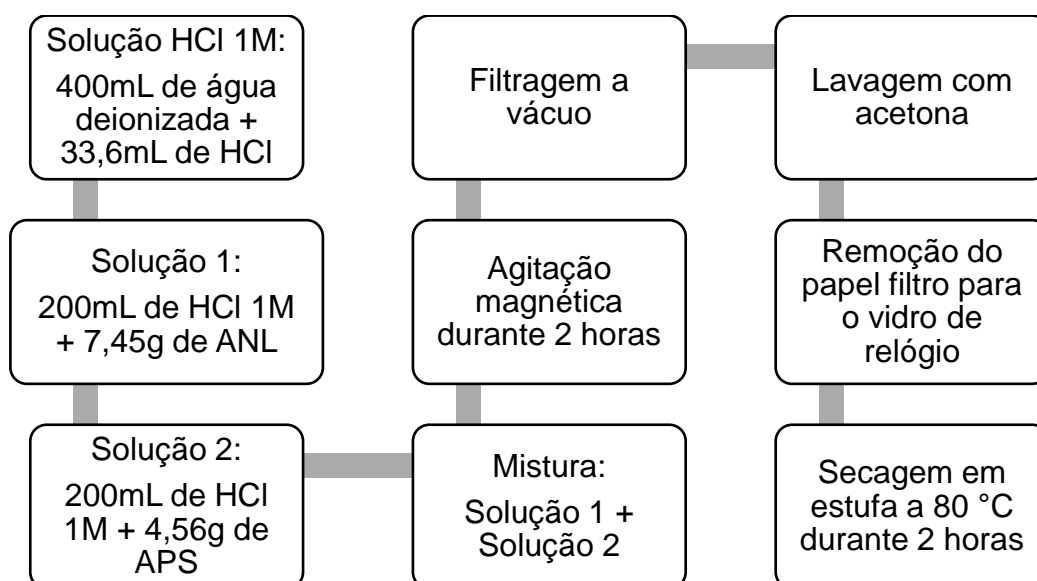
A PANI foi sintetizada em três morfologias diferentes: nanoesferas, nanotubos e nanofibras, através de quatro rotas diferentes de síntese. O agente oxidante foi o APS, e o agente dopante em meio aquoso foi o ácido clorídrico, variando apenas alguns fatores como o tempo de reação, concentração de reagentes, agitação/repouso e o pH do meio de reação.

Antes de todas as sínteses, primeiramente, foi necessária a purificação da anilina através da destilação a pressão reduzida, afim de melhorar a eficiência das reações.

3.1.1 SÍNTESE DE NANOESFERAS

A síntese de nanoesferas ocorreu nas etapas representadas pela Figura 7.

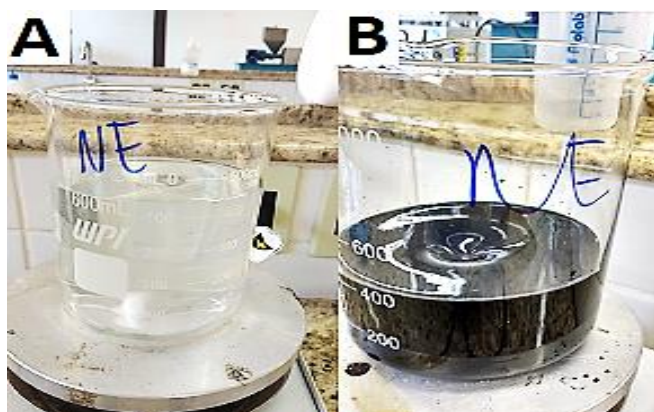
Figura 7 - Rota de síntese para a obtenção de nanoesferas de PANI.



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 8 é possível observar a mudança da coloração durante a síntese.

Figura 8 - Síntese de nanoesferas de PANI: (a) antes e (b) após a reação



Fonte: Autoria própria

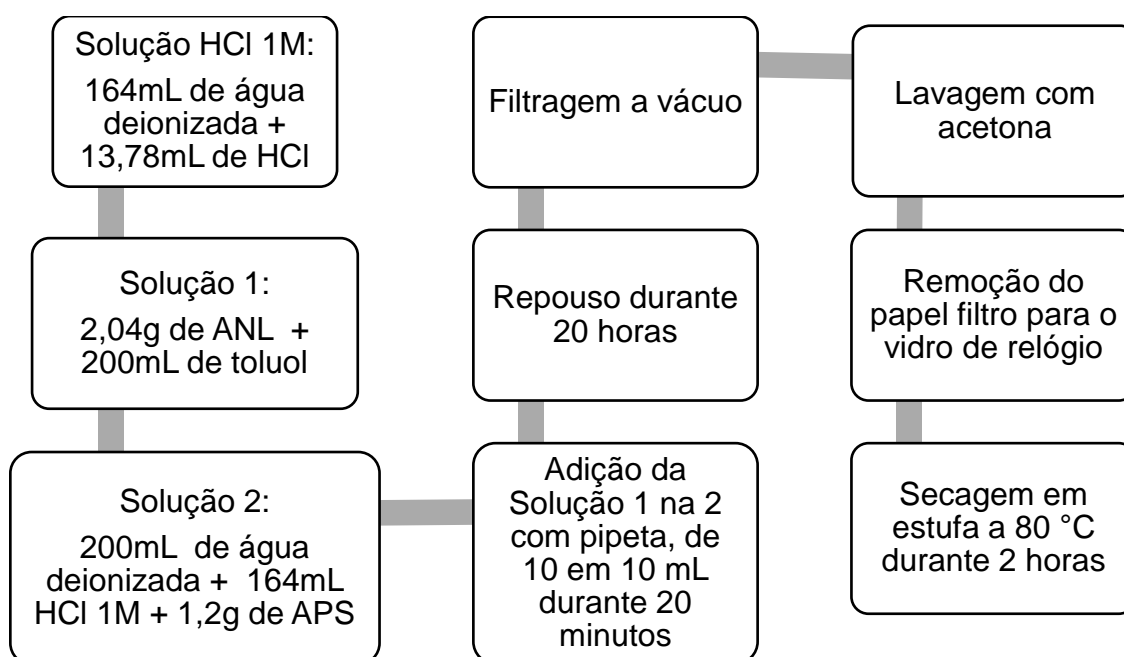
3.1.2 SÍNTESE DE NANOFIBRAS

Foram realizados dois métodos de síntese de nanofibras, interfacial e mistura rápida.

3.1.2.1 POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL

A sequência das etapas da polimerização interfacial está descrita de acordo com a Figura 9.

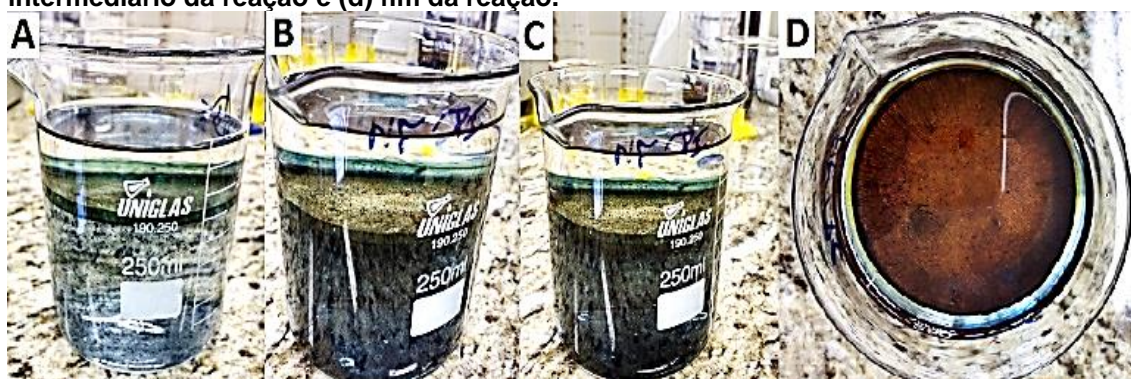
Figura 9 - Rota de síntese polimerização interfacial para obtenção de PANI na forma de nanofibras.



Fonte: Autoria própria.

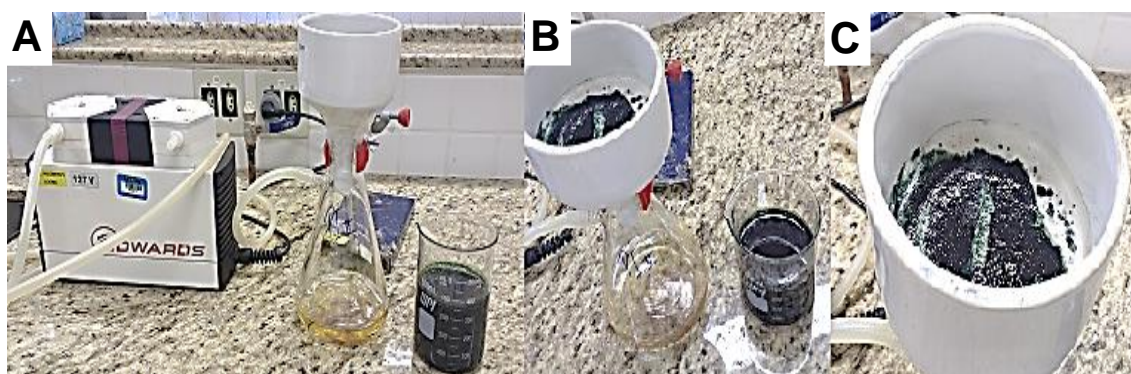
Na Figura 10 podemos ver a alteração do meio em que a polimerização foi realizada e na Figura 11 o método de filtragem utilizado.

Figura 10 - Processo de polimerização interfacial da PANI: (a) início da reação; (b)(c) intermediário da reação e (d) fim da reação.



Fonte: Autoria própria.

Figura 11 - Filtragem a vácuo das nanofibras obtidas via polimerização interfacial: (a) aparato; (b) material filtrado e resíduo e (c) PANI retida no papel filtro.

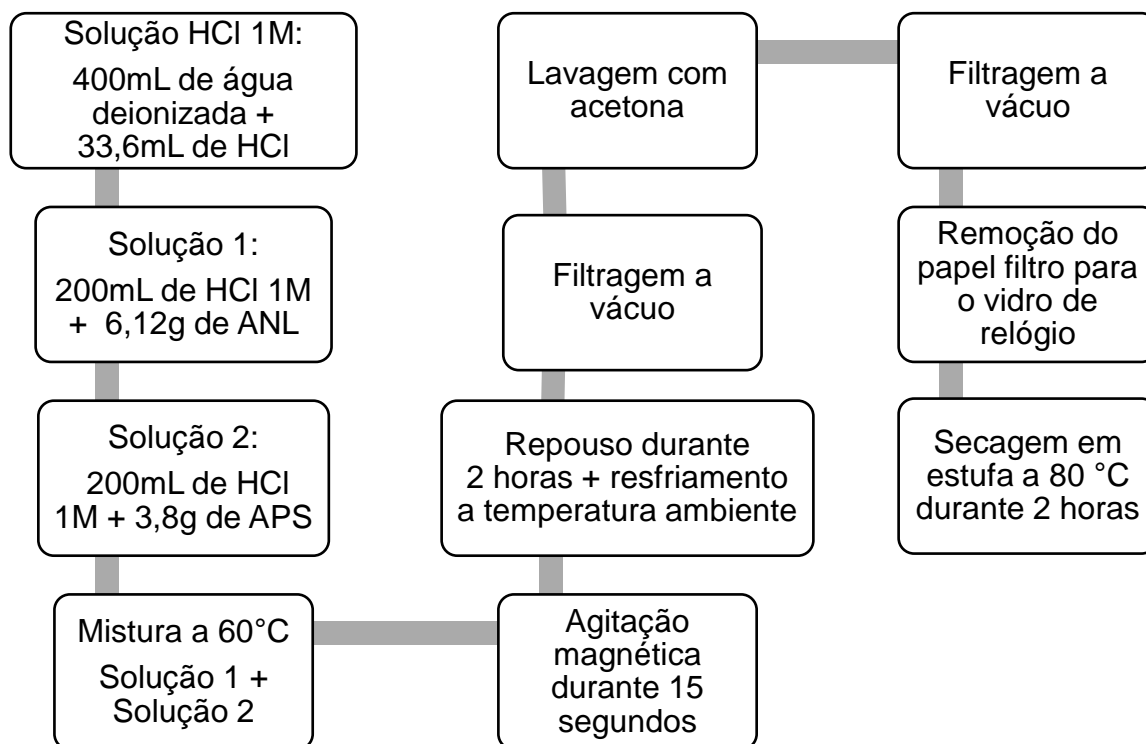


Fonte: Autoria própria.

3.1.2.2 MISTURA RÁPIDA

A síntese via mistura rápida foi realizada seguindo as etapas representadas na Figura 12.

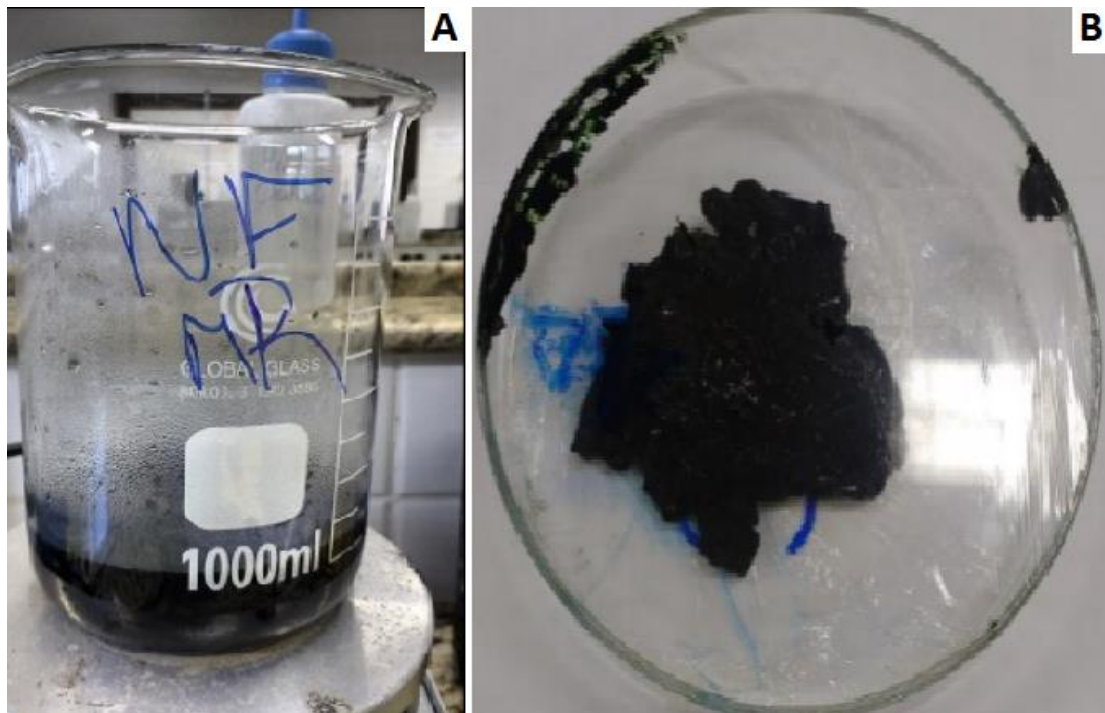
Figura 12 - Rota de síntese via mistura rápida para obtenção de PANI na forma de nanofibras.



Fonte: Autoria própria.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** podemos observar a coloração rapidamente obtida durante a síntese de mistura rápida.

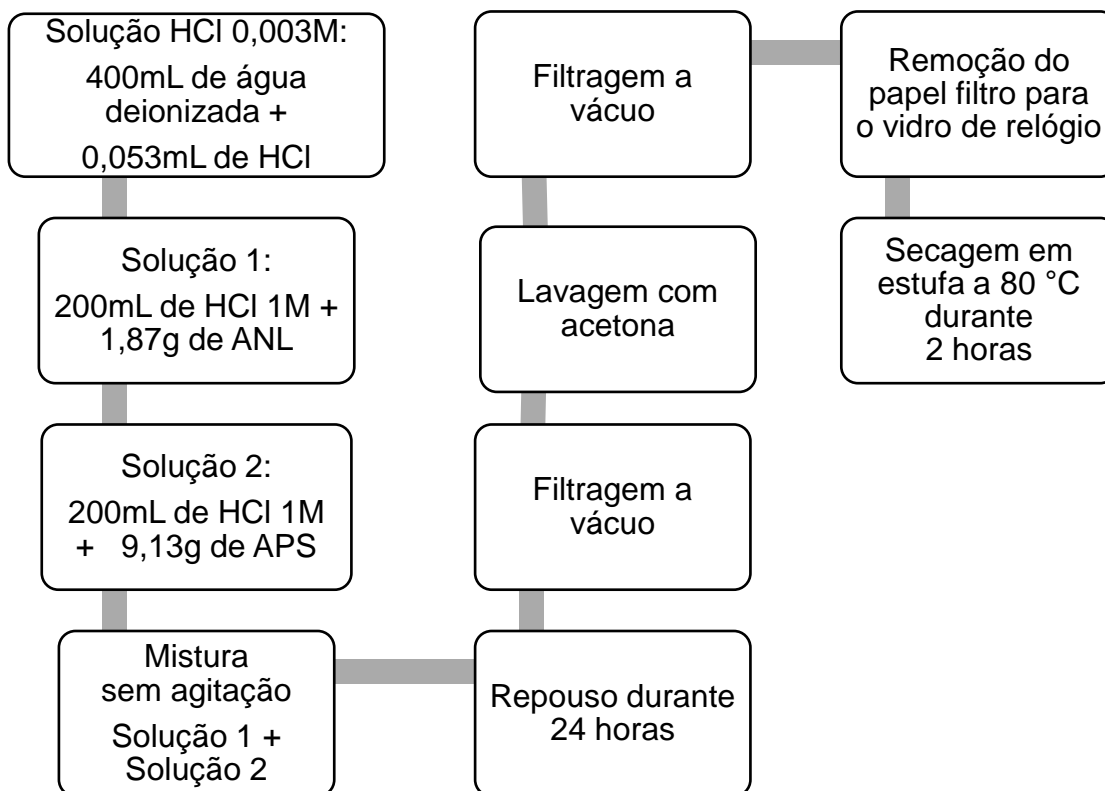
Figura 13- Coloração verde bem escura da síntese de PANI via mistura rápida: (a) durante a síntese e (b) após a remoção do papel filtro.



Fonte: Autoria própria.

3.1.3 NANOTUBOS

Realizou-se a síntese de nanotubos de acordo com as seguintes etapas descritas na Figura 14 .

Figura 14 - Rota de síntese para obtenção de nanotubos de PANI.

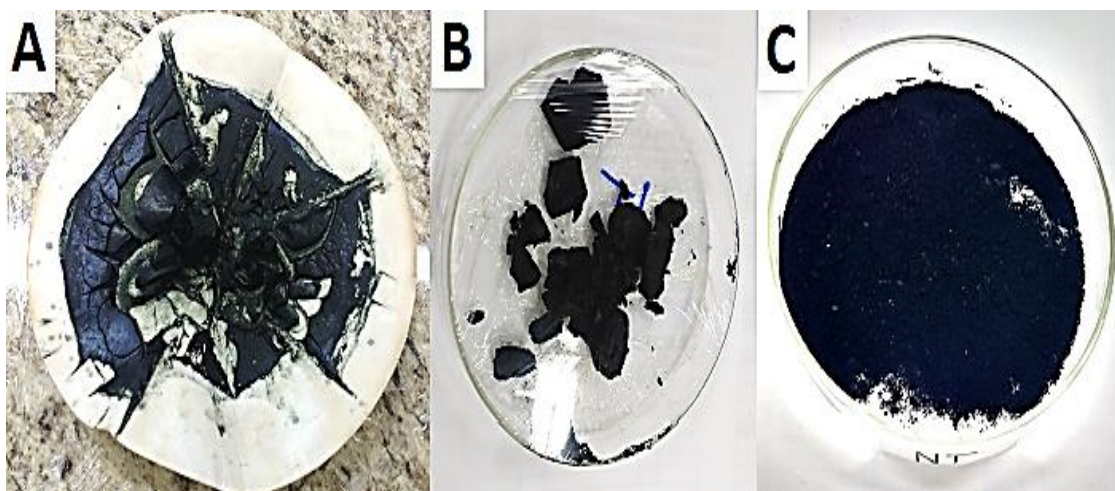
Fonte: Autoria própria.

Durante a rota de síntese dos nanotubos foi possível visualizar a coloração verde bem escura de meio reacional em cerca de poucos segundos, como mostra a Figura 15, além do bom rendimento após a filtração, Figura 16.

Figura 15 - Meio reacional da polimerização de nanotubos.

Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Obtenção das partículas de nanotubos: (a) pós filtragem; (b) pré secagem e (c) pós secagem e moagem.



Fonte: Aatoria própria.

3.2 EXPOLISSACARÍDEO BOTRIOSFERANA

O material biológico diluído em água foi fornecido gentilmente pela Prof.^a Dr^a. Aneli Melo Barbosa Dekker do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, obtido no Laboratório de Química de Biomoléculas.

O material foi colocado no rotoevaporador, disponibilizado pelo Departamento de Química no Laboratório de Pesquisas, em uma temperatura de 80 °C durante 1 hora, com a finalidade de remover o excesso de água e obter uma maior concentração do EPS Botriosferana, como mostrado na Figura 17 . Em seguida, foi armazenado resfriado na geladeira.

Figura 17 - EPS Botriosferana no rotoevaporador com temperatura máxima de 80 °C para remoção do excesso de água.



Fonte: Autoria própria.

Produziu-se filme do EPS, depositando-o em uma superfície de silicone para posterior secagem em estufa a 60 °C durante 1 hora.

3.3 COMPÓSITO PANI E BOTRIOSFERANA

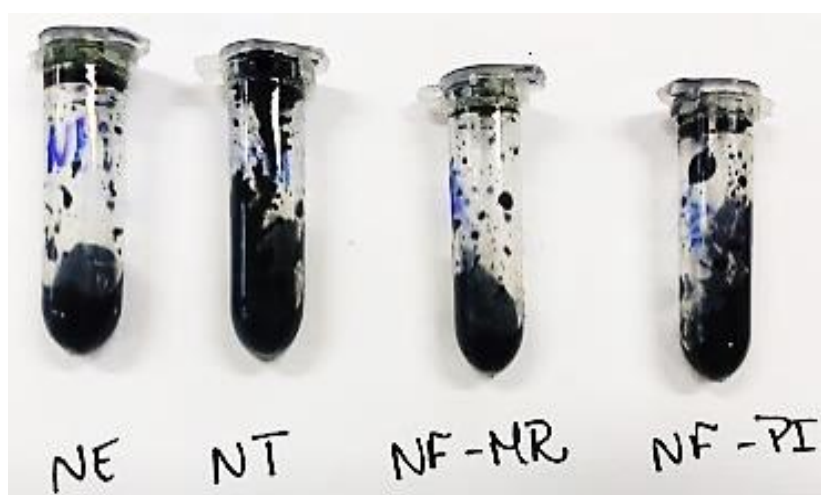
Os componentes PANI e EPS foram misturados num banho ultrassônico, Figura 18, durante 5 minutos e o material compósito foi obtido, Figura 19.

Figura 18 - Amostras do compósito (PB) em banho ultrassônico.



Fonte: Autoria própria.

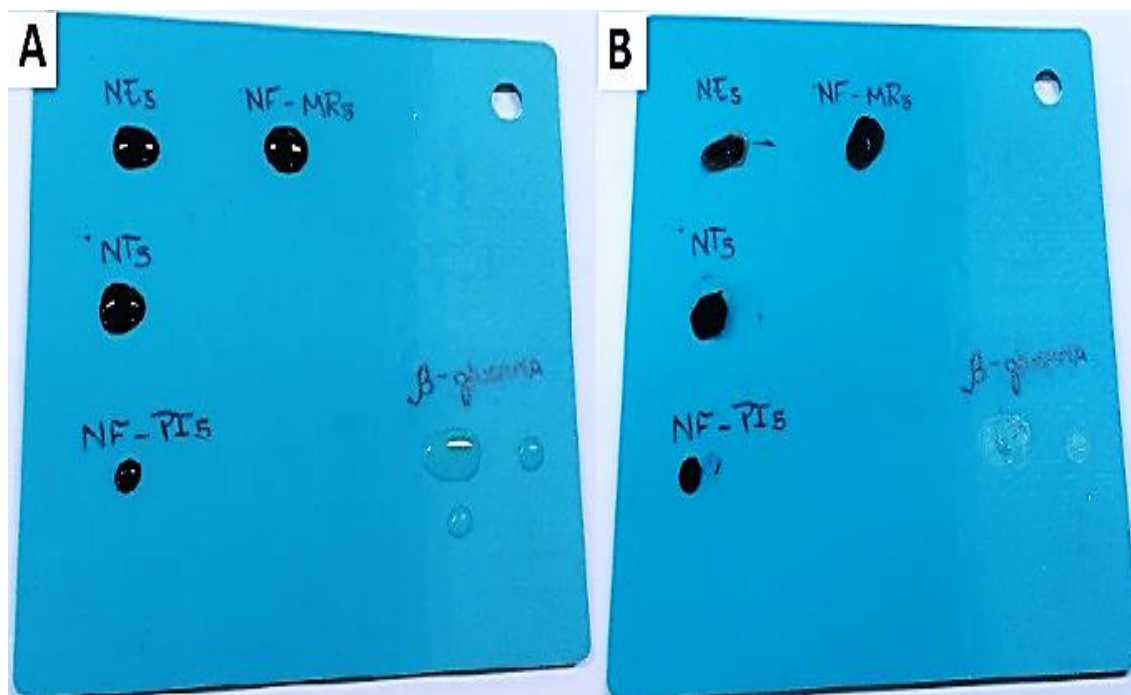
Figura 19 - Amostras de compósito pós banho ultrassônico.



Fonte: Autoria própria.

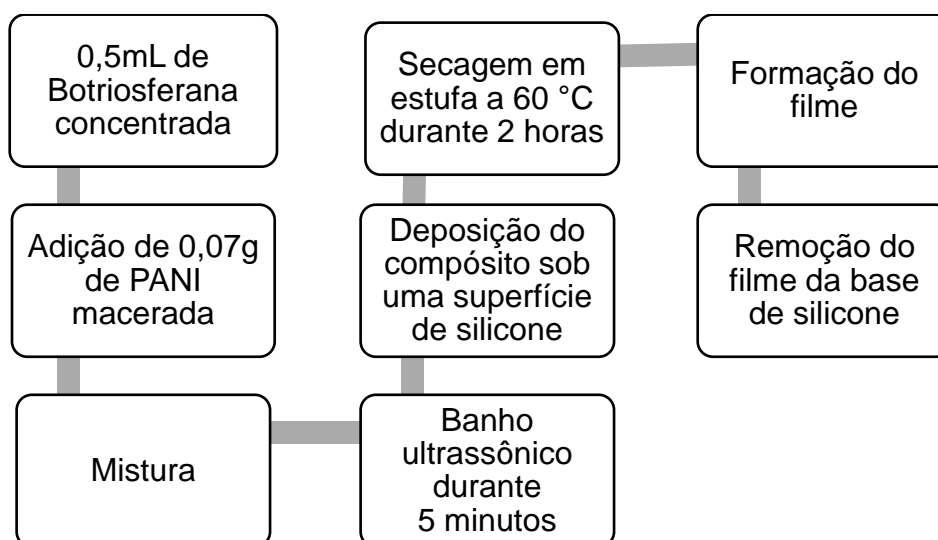
Foram feitas quatro amostras depositadas sobre a superfície de silicone, Figura 20, para a subsequente secagem, objetivando a obtenção de filmes, e depois removidos seguindo a sequência das etapas descritas na Figura 21. Os filmes obtidos foram encaminhados para a análise termogravimétrica e para o MEV.

Figura 20 - Compósitos e Botriosferana sob a superfície de silicone (a) pré e (b) pós secagem.



Fonte: Autoria própria.

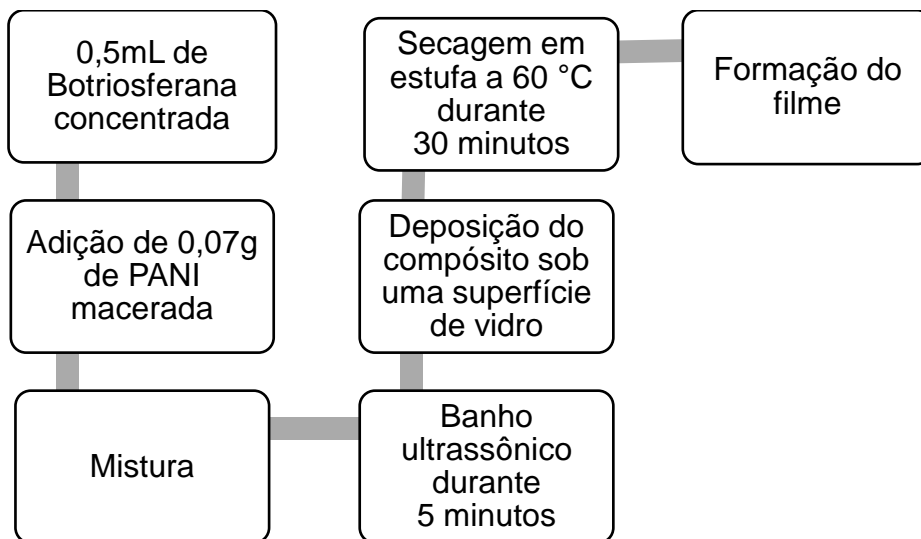
Figura 21 - Rota para formação do filme composto depositado em superfície de silicone.



Fonte: Autoria própria.

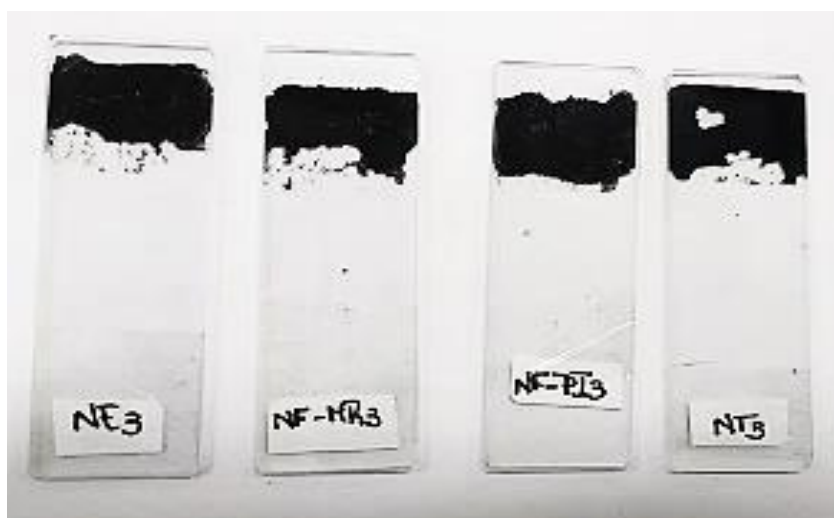
Outros quatro filmes foram depositados em lâminas de vidro para microscópio óptico, de acordo com as etapas descritas na Figura 22 , para posterior análise de condutividade, representados na Figura 23.

Figura 22 - Rota para formação do filme compósito depositado em superfície de vidro.



Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Compósito depositado em lâmina de vidro pós secagem.



Fonte: Autoria própria.

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Estas amostras foram caracterizadas por IV com o intuito de inferir as bandas de absorção características do compósito e assim confirmar a sua formação. A caracterização utilizou pastilhas de KBr para a leitura na região do espectro, com cerca de 200mg de KBr e menos de 0,5% da quantidade de KBr de PANI.

O espectrômetro da marca Perkinelmer foi disponibilizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais no Laboratório de Análises, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no câmpus Londrina.

3.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO POR REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (ATR)

A amostra do filme de Botriosferana foi submetida a análise afim de caracterizar quimicamente o produto.

O espectrômetro da marca Perkinelmer foi disponibilizado pelo Departamento de Química no Laboratório de Análises, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no câmpus Londrina.

3.6 ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através das micrografias dos filmes do compósito e do EPS foi possível a caracterização dos materiais, podendo observar a morfologia dos aglomerados, a dispersão e a adesão das cargas de PANI pela matriz de Botriosferana e a sua estrutura.

O MEV foi disponibilizado pelo Laboratório de Biologia da Universidade Estadual de Londrina.

3.7 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os parâmetros utilizados para ambas as análises termogravimétricas foram de aquecimento da temperatura ambiente até 800 °C, com uma rampa de 10 °C/min, com fluxo de gás inerte (nitrogênio, N₂) em cadinho de alumina, afim de se obter a variação de massa com o aumento da temperatura.

O equipamento TGA da marca Shimadzu foi disponibilizado pelo Laboratório de Análise do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no câmpus Londrina.

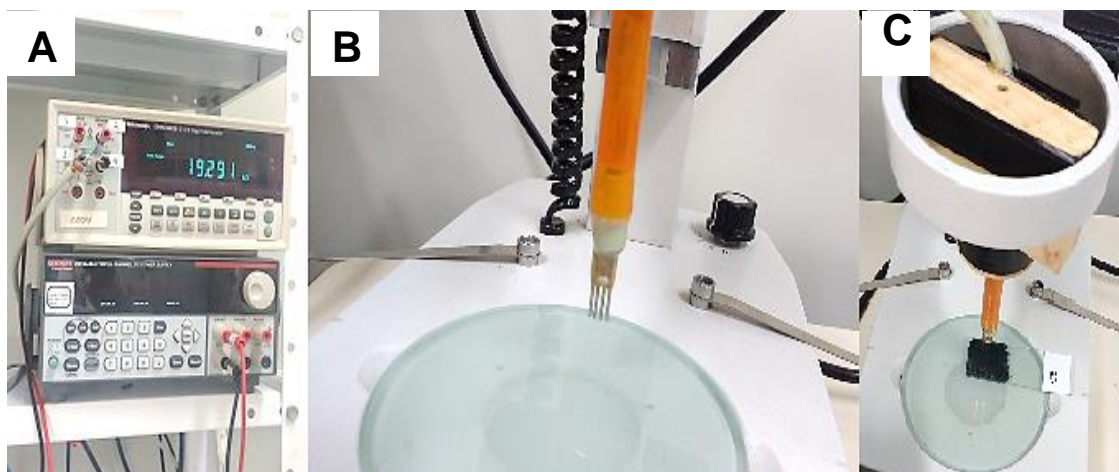
3.8 MÉTODO DE QUATRO PONTAS

O método de 4 pontas pode ser utilizado para avaliar a condutividade elétricas de materiais com resistividade superior a 10^{-7} S.cm⁻¹. Nesse método quatro contatos espaçados a igual distância são colocados sobre a superfície do material em análise, uma corrente é aplicada entre os terminais externo, com o auxílio de uma fonte de tensão. A diferença de potencial é medida entre os terminais internos é medida pelo equipamento (GIROTTI e SANTOS, 2002).

Com esse método foi possível a medição da resistência (ohm) dos compósitos, avaliando a condutividade do material.

O equipamento, Figura 24, foi disponibilizado pelo Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, câmpus Londrina.

Figura 24 - Equipamento para realização do método de 4 pontas: (a) potenciostato; (b) quatro pontas e (c) medição no filme compósito.



Fonte: Autoria própria.

Para a realização desse método foi necessária a aferição das dimensões dos filmes do compósito, Figura 23, para que através da Equação 1 pudesse ser obtido o valor da condutividade elétrica do material.

$$\rho = R \cdot w \cdot F \quad (1)$$

Onde ρ corresponde a condutividade elétrica, R a resistência elétrica, o valor obtido através da medição pelo método e as grandezas w e F são respectivamente, os valores da espessura e do fator de erro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARTÍCULAS DE POLIANILINA

4.1.1 SÍNTESE QUÍMICA

As rotas de síntese foram estabelecidas afim de privilegiar a formação das morfologias desejadas. Com relação as nanoesferas, após a mistura o meio manteve-se em agitação durante duas horas, para que fossem formados aglomerados com partículas esféricas, proporcionando o crescimento secundário das mesmas. Para a síntese das nanofibras a principal característica foi a baixa concentração de reagentes e o tempo de repouso para que houvesse o crescimento das partículas, de forma que durante a síntese de mistura rápida inicialmente a mistura das soluções foi feita a 60 °C e com agitação de apenas quinze segundos, dada que a reação de obtenção de PANI é exotérmica, fazendo com que esse aumento de temperatura inibisse a reação durante a agitação, tendo a possibilidade de homogeneizar o meio reacional para posterior reação. Com o início do decaimento da temperatura, podendo ocorrer de forma mais homogênea. Destaca-se então a importância de um meio reacional em total repouso durante a formação das nanofibras, explicando o fato de que na polimerização interfacial, a fase orgânica é adicionada lentamente na fase oxidante, para que a perturbação do meio durante a junção das fases seja a menor possível. Todos os parâmetros envolvidos nas quatro rotas de síntese estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros das rotas de síntese para obtenção das PANI's NE, NF MR, NF PI e NT.

Rota de síntese	PANI (mol/L)	APS (mol/L)	Razão PANI: APS	HCl (mol/L)	Temperatura	Tempo de reação (horas)	Agitação
NE	0,4	0,1	4:1	1	Ambiente	2	2 horas
NF MR	0,3	0,08	15:4	1	Ti = 60 °C; Tf = Tamb	2	15 minutos
NF PI	0,1	0,015	20:3	1	Ambiente	20	-
NT	0,1	0,2	1:2	0,003	Ambiente	24	-

Fonte: Autoria própria.

Para a obtenção dos nanotubos os parâmetros influentes foram pH do meio, que foi mantido em 5, em um meio levemente ácido e a proporção entre o agente oxidante (APS) com o monômero (anilina) de 2:1, o meio também permaneceu durante o maior período de repouso, 24 horas, para que houvesse a nucleação e o crescimento dos nanotubos, devido a adsorção das fenazinas nas paredes nucleadas de cristalitas, formando filmes finos de PANI em torno dos cristais, em que a espessura depende do tempo de reação.

Em todas as rotas de sínteses, notou-se a modificação da coloração do meio com o passar do tempo, inicialmente transparente, passando para azulado, para posteriormente tornar-se esverdeada evidenciando a formação do sal esmeraldina, a forma condutora da PANI.

Optou-se pela lavagem do material durante a filtração, com acetona, para eliminar os subprodutos (ácido sulfúrico e sulfato de amônio) oriundos da reação de polimerização, assim esperando-se obter a diminuição da citotoxicidade da PANI para a produção do compósito.

A filtração a vácuo foi escolhida dada a dificuldade da passagem do líquido pelo filtro devido a aglomeração das partículas de PANI que se depositavam no papel. Desse modo, otimizou-se o tempo de filtração, além de beneficiar a posterior retirada das partículas para a secagem em vidro de relógio.

A maior dificuldade durante a filtração foi em relação a polimerização interfacial, devido a imiscibilidade das duas fases, aquosa e toluol, justificando a utilização do vácuo.

A remoção do papel filtro para a posterior secagem em vidro de relógio foi imprescindível para que assim fosse evitada uma eventual contaminação da PANI pela degradação do papel filtro durante a secagem lenta em estufa, mantida em 80 °C durante duas horas, para que não houvesse, também, possibilidade de degradação da amostra de PANI.

Após a secagem, as partículas obtidas foram pesadas, sendo possível aferição da quantidade de produto obtido de cada rota de síntese, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Peso do produto obtido das rotas de síntese de PANI, correspondentes as morfologias de nanoesferas, nanofibras e nanoesferas.

Rotas de Síntese	Peso ANL (g)	Mols ANL	Peso do produto obtido (g)
NE	7,45	0,0800	1,1401
NF MR	2,04	0,0219	0,6539
NF PI	6,12	0,0657	0,1521
NT	1,866	0,0200	2,242

Fonte: A autoria própria.

Analisando a Tabela 4 é possível verificar que a menor massa obtida foi na síntese de nanofibras através da polimerização interfacial, com cerca de apenas 2%, já os maiores ganhos foram obtidos nas sínteses via mistura rápida e de nanotubos, frisando que o rendimento de nanotubos forneceu um valor irreal de formação de polianilina, podendo então aferir que, devido a este fato, foram pesados também alguns subprodutos (resíduos) da reação, que no caso são indesejáveis, mostrando que possivelmente as etapas de lavagem e a secagem não foram totalmente eficientes para removê-los.

Seguido da pesagem, as partículas foram moídas individualmente, com um pistilo, para que houvesse a diminuição do diâmetro das partículas, visando a melhor incorporação das mesmas na matriz de Botriosferana.

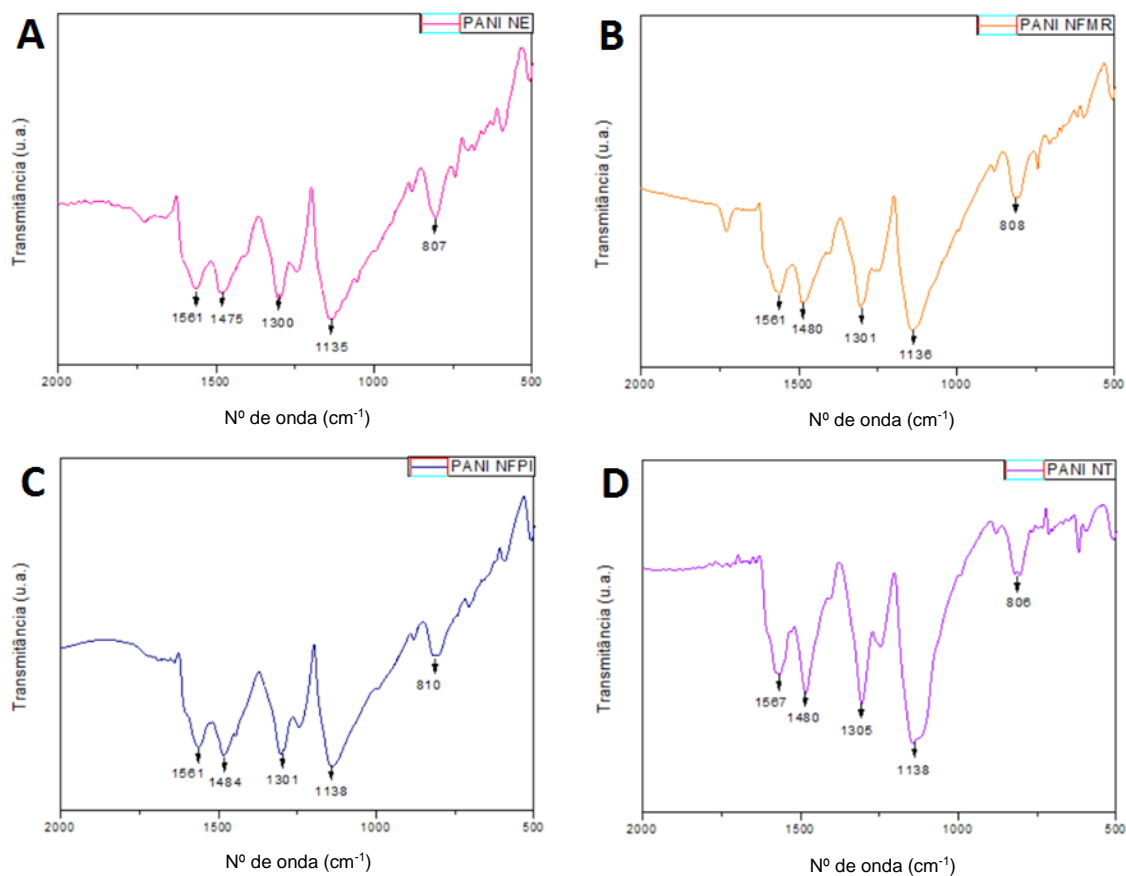
4.1.2 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier foi realizada devido as amostras de PANI estar na forma de pó.

As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, sendo utilizada aproximadamente 200 mg de KBr e apenas menos de 0,5% de PANI, favorecendo a transparência da pastilha, afim da curva obtida não ultrapassar as delimitações do espectro e não obter baixa transmitância.

Os resultados da FTIR foram obtidos para as amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI e PANI NT, conforme apresentado na Figura 25.

Figura 25 - Espectros FTIR da amostra de: (a) PANI N; (b) PANI NF MR; (c) PANI NF PI e (d) PANI NT.



Fonte: Autoria própria.

Os espectros obtidos referentes a PANI, representados na Figura 25 apresentam as mesmas bandas características, que estão relacionadas na Tabela 5. Observa-se duas bandas, em aproximadamente 1480 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} , que podem ser atribuídas ao estiramento das ligações do nitrogênio nos anéis benzenóides ($\text{N}=\text{B}=\text{N}$) e quinóides ($\text{N}=\text{Q}=\text{N}$), respectivamente, da PANI dopada. A banda em torno de 1300 cm^{-1} refere-se à ligação C-N nas vizinhanças do anel quinóide. A banda em 1135 cm^{-1} aproximadamente, está associado, a absorção eletrônica do polímero condutor. E por fim a banda em 806 cm^{-1} é relativa a deformação fora do plano do anel na posição 1,4 (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 5 - Bandas de absorção no FTIR para as amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI, e PANI NT.

Amostra	Número de Onda (cm ⁻¹)	Modo de vibração
PANI NE	1561	Estiramento de N=Q=N
	1475	Estiramento de N=B=N
	1300	Estiramento de C-N
	1135	Absorção eletrônica Q=N+H-B
	807	Torção fora do plano do anel na posição 1,4
PANI NF MR	1561	Estiramento de N=Q=N
	1480	Estiramento de N=B=N
	1301	Estiramento de C-N
	1136	Absorção eletrônica Q=N+H-B
	808	Torção fora do plano do anel na posição 1,4
PANI NF PI	1561	Estiramento de N=Q=N
	1484	Estiramento de N=B=N
	1301	Estiramento de C-N
	1138	Absorção eletrônica Q=N+H-B
	810	Torção fora do plano do anel na posição 1,4
PANI NT	1567	Estiramento de N=Q=N
	1480	Estiramento de N=B=N
	1305	Estiramento de C-N
	1138	Absorção eletrônica Q=N+H-B
	806	Torção fora do plano do anel na posição 1,4

Fonte: Autoria própria.

O nível de oxidação da PANI pode ser avaliado pela medida da razão das intensidades dos picos referentes aos estiramentos benzênicos e quinóides de cada amostra, Tabela 6. Sendo que, caso a razão dê um valor próximo a zero o nível de oxidação está associado a pernigranilina (isolante), se for acima de um, associa-se a leucoesmeraldina, também isolante. Porém, com valor próximo de um, com nível de oxidação intermediário, corresponde ao sal esmeraldinha, sua forma condutora (OLIVEIRA, 2011).

Tabela 6 - Razão entre os estiramentos benzênico e quinóide e característica de condutividade das amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI e PANI NT.

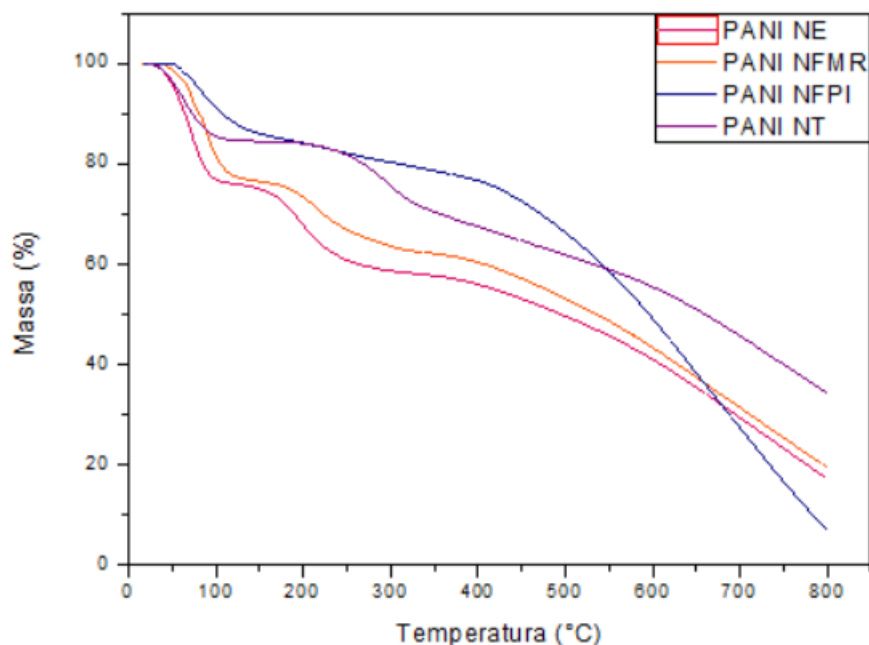
Amostra	Intensidade Estiramento Benzênico (cm ⁻¹)	Intensidade Estiramento Quinóide (cm ⁻¹)	Razão	Característica
PANI NE	1475	1561	0,945	Condutora
PANI NF MR	1480	1561	0,948	Condutora
PANI NF PI	1481	1561	0,949	Condutora
PANI NT	1480	1567	0,944	Condutora

Fonte: Autoria própria.

4.1.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A caracterização térmica das amostras de PANI foi realizada pela TGA. As curvas de TGA das nanopartículas sintetizadas pelas reações NE, NR MR, NF PI e NT são mostradas na Figura 26.

Figura 26 - Curvas TGA das amostras de PANI NE, PANI NF-MR, PANI NF-PI e PANI NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

A partir do termograma de TGA, na Figura 26, é possível verificar que há três etapas de perda de massa para ambas as PANI's. A primeira consiste na eliminação do excesso de moléculas de água adsorvidas na amostra, a próxima etapa é relativa a perda de moléculas do dopante na estrutura do polímero na forma de gás (ácido clorídrico) e também de oligômeros de baixa massa molar. Por fim, na última etapa constatamos a perda de peso devido a eliminação de fragmentos de baixo peso molar, ligações cruzadas e início da degradação irreversível do polímero (RACTZ, 2012; LEMOS, 2012).

Destaca-se que, no intervalo entre 150 a 300 °C, juntamente com a etapa 2, ocorre um processo de isomerização, convertendo as estruturas de caráter quinóide para benzóide, devido a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, que acabam por realçar a estabilidade térmica dos polímeros (LEMOS, 2012).

Na Tabela 7 estão descritas as etapas de degradação de massa, faixa de temperatura correspondente e a percentagem de perda, correspondente a cada compósito.

Tabela 7 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das amostras de PANI NE, PANI NF MR, PANI NF PI e PANI NT.

Amostra	Etapa	Faixa de Temperatura (°C)	Variação de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PANI NE	1	35-100	24	24	Água adsorvida
	2	100-270	17	44	Dopante, Oligômeros
	3	270-800	42	86	Degradação PANI
PANI NF MR	1	40-120	23	23	Água adsorvida
	2	120-320	15	38	Dopante, Oligômeros
	3	320-800	43	81	Degradação PANI
PANI NF PI	1	50-140	14	14	Água adsorvida
	2	140-400	10	24	Dopante, Oligômeros
	3	400-800	69	93	Degradação PANI
PANI NT	1	35-230	17	17	Água adsorvida
	2	230-350	13	30	Dopante, Oligômeros
	3	350-800	36	66	Degradação PANI

Fonte: Autoria própria.

Através da análise dos dados obtidos do termograma é possível observar que a PANI NE possui menor estabilidade térmica, com degradação em torno de 270 °C, e com temperatura de degradação superior as demais, em torno de 400 °C, temos a PANI NF PI, com melhor resposta ao aumento de temperatura.

Devido à perda de água adsorvida na amostra e de moléculas de gases do dopante e oligômeros de baixa molar, houve, no geral, uma perda de massa em torno de 24% a 44% de massa, com maior perda em PANI NE e menor em PANI NF-PI.

4.2 FILMES DE BOTRIOSFERANA

Inicialmente foi necessária a eliminação do excesso de água do EPS, por meio da evaporação, utilizando um rotoevaporador. Esse processo teve o intuito de aumentar a concentração do material. A temperatura utilizada foi de 80 °C, a baixa pressão, para que dessa forma não houvesse a possibilidade de degradação de sua estrutura molecular. O resultado obtido foi satisfatório, dado que inicialmente foi colocado 40 mL da Botriosferana, e o volume final obtido após a remoção de água foi de 20 mL, possibilitando a retirada de 50% do volume de água.

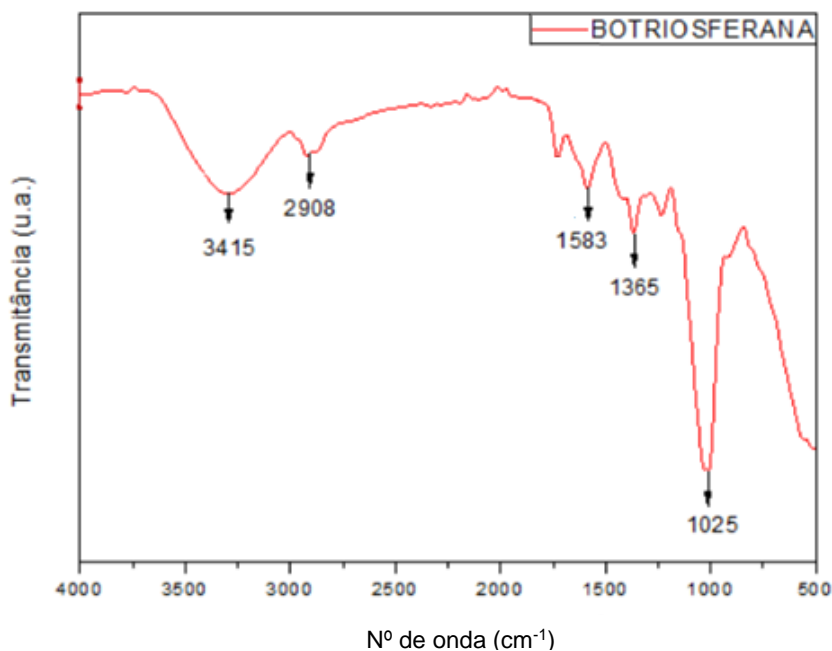
Ao depositar o material na superfície de silicone foi possível notar a sua baixa molhabilidade, pois o mesmo não se espalhou facilmente. Outro comportamento reológico característico do EPS foi a baixa fluidez do mesmo, caracterizando a sua tixotropia.

4.2.1 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA

No caso da Botriosferana a análise de infravermelho foi realizada por ATR, devido amostra do produto obtido estar sob a forma de filme.

As bandas de absorções do biomaterial são relacionadas a estiramentos e torções das ligações C-H, C-O, C-C e O-H, representados no espectro de absorção da Figura 27.

Figura 27 - Espectro de absorção no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR) da Botriosferana.



Fonte: Autoria própria.

O espectro da Botriosferana apresentou algumas bandas características do material, Tabela 8, como o pico em 3415 cm^{-1} em que é referente a vibração do estiramento O-H. Em 2908 cm^{-1} tem-se a banda que representa a vibração de estiramento simétrico das ligações C-H referentes aos grupos CH_2 . Em 1583 cm^{-1} e 1365 cm^{-1} , são bandas referentes as ligações C-C e C-H, respectivamente. Por fim, temos a banda em 1025 cm^{-1} correspondente as vibrações simétricas do alongamento C-O-C relacionada a estrutura dos açúcares (BARBOSA et. al., 2017).

Tabela 8 - Bandas de absorção no ATR para a amostra de Botriosferana.

Número de Onda (cm^{-1})	Modo de vibração
3415	Estiramento de O-H
2908	Estiramento de C-H
1583	Estiramento de C-C
1365	Estiramento de C-H
1025	Estiramento C-O-C

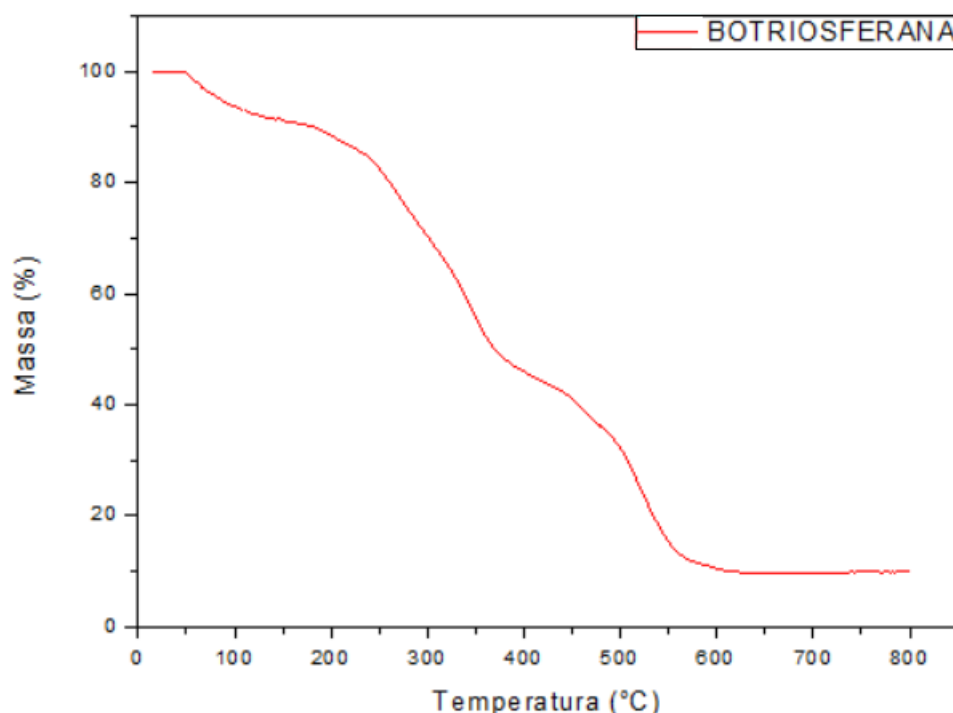
Fonte: Autoria própria.

4.2.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Na Figura 28 está descrita a curva TGA da Botriosferana, onde é possível observar a perda de massa em três etapas.

A perda de massa do EPS pode ser descrita em três estágios. Inicialmente, entre 50 °C e 190 °C, ocorre a remoção das moléculas de água absorvidas na amostra. O segundo, no qual se encontra a maior perda de massa, 190 °C e 432 °C, também é consequência da eliminação das moléculas de hidratação e início da degradação. Por fim, entre 432 °C e 621 °C há a degradação pirolítica da Botriosferana em decorrência da despolimerização (FONSECA et. al., 2011).

Figura 28 - Curva TGA das amostras de Botriosferana. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 9 estão descritas as etapas de degradação, as faixas de temperatura, a quantidade de massa perdida e as atribuições das perdas, referentes ao termograma da Botriosferana da Figura 28.

Tabela 9 - Dados de perda de massa da curva do TGA da Botriosferana.

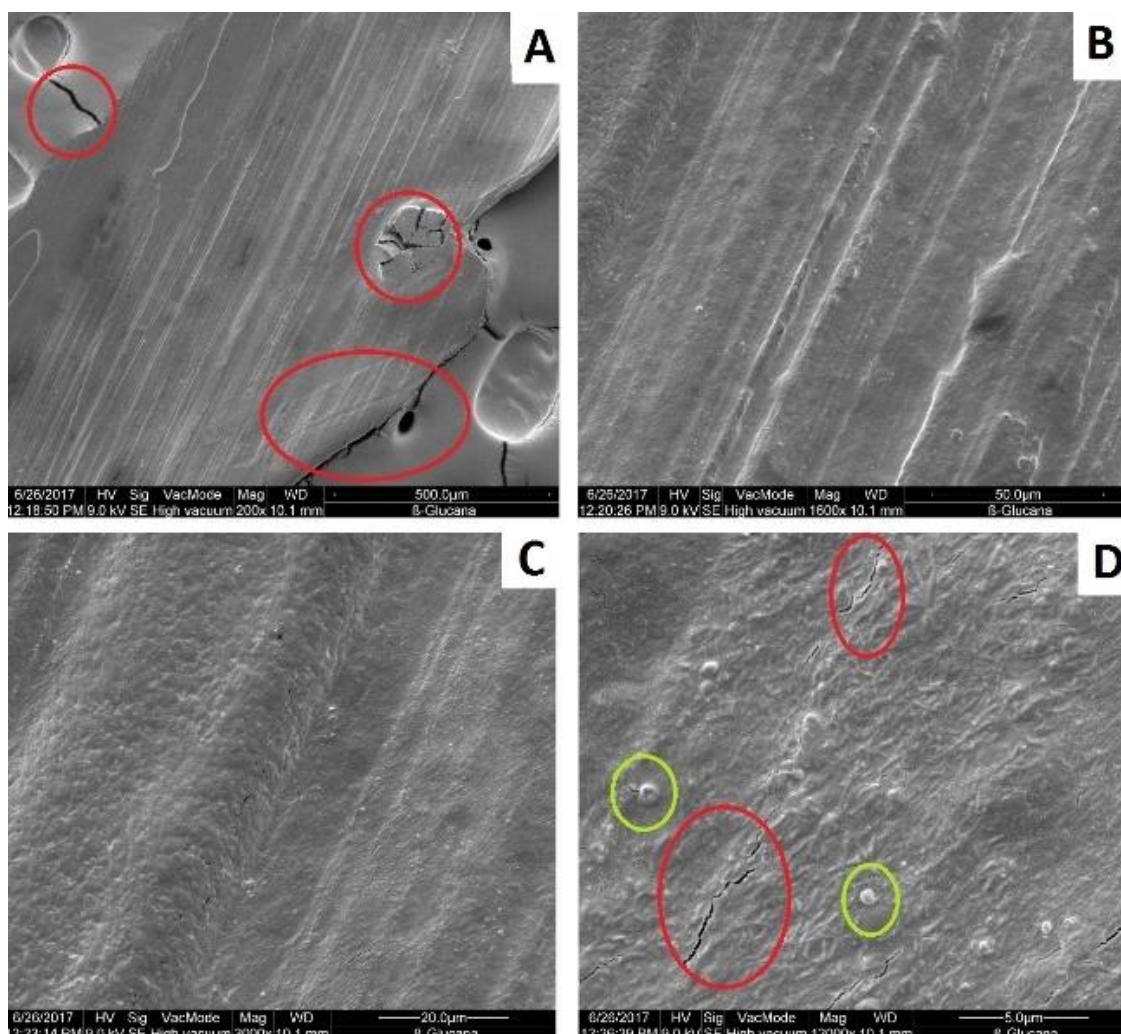
Etapa	Faixa de Temperatura (°C)	Varição de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
1	50-190	11	11	Moléculas de água absorvidas
2	190-432	46	57	Moléculas de água de hidratação e início da sua degradação
3	432-621	34	91	Despolimerização e decomposição pirolítica.

Fonte: Autoria própria.

4.2.3 ANÁLISE MICROSCÓPICA

Através do MEV pôde-se visualizar as características do filme de Botriosferana, Figura 29.

Figura 29 - Imagens de MEV do filme de Botriosferana com magnificação de (a) 200x ;(b) 1600x; (c) 3000x e (d) 12000x.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar que o filme de Botriosferana possui algumas rachaduras, destacadas em vermelho, Figura 29 (a) e (d). Estas são oriundas do manuseio do filme durante a retirada do silicone, devido à baixa espessura do filme que se rompia facilmente.

Outra característica foram alguns pontos de relevo destacado em amarelo, Figura 29 (d), que foram originados por dobrar-se sobre si mesmo.

Nota-se que o EPS possui uma superfície lisa e bem uniforme, característica que será determinante para avaliar a sua interação em relação a PANI nos compósitos.

4.3 FILMES COMPÓSITO: POLIANILINA + BOTRIOSFERANA

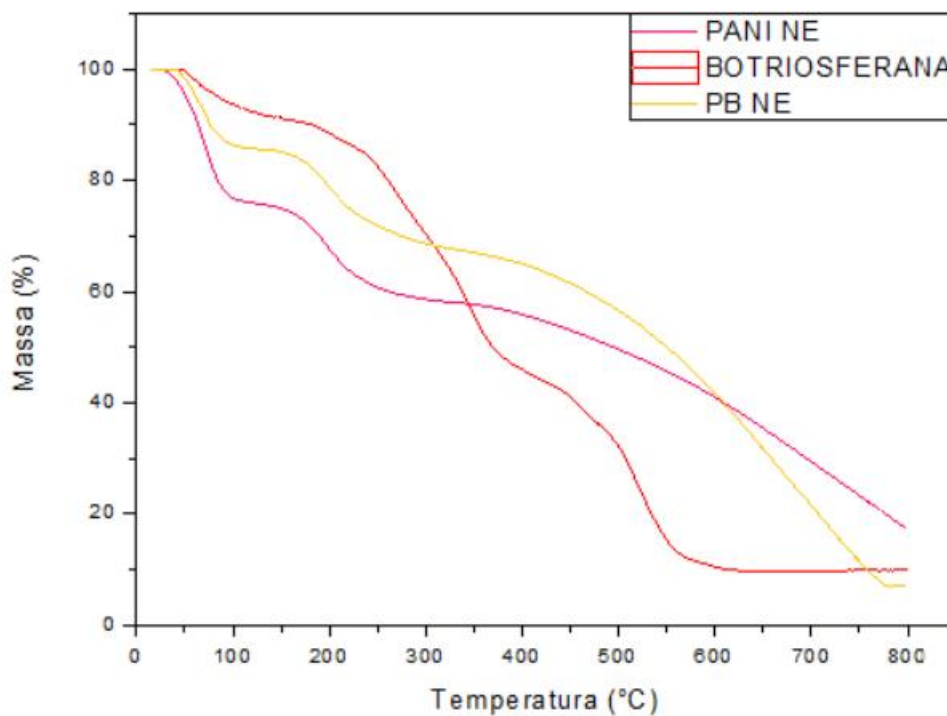
Para que o filme fosse processado de forma mais homogênea, foi necessária a cominuição das partículas de PANI e a dispersão em banho ultrassônico durante cinco minutos, assim houve melhor incorporação das mesmas na matriz do EPS.

Ao depositar o compósito sobre as superfícies de vidro e silicone, notou-se a baixa molhabilidade do material, característica reológica obtida pela influência da matriz de Botriosferana.

4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os termogramas referentes a degradação térmica sofrida pelas amostras dos compósitos de PANI + Botriosferana com diferentes tipos de PANI são representados pelas: Figura 30 (PANI NE), Figura 31 (PANI NF MR), Figura 32 (PANI NF PI) e Figura 33 (PANI NT). Em que as curvas dos compósitos obtidos são comparadas aos componentes PANI e Botriosferana.

Figura 30 - Curva TGA das amostras de PANI NE, Botriosferana e PB NE. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

O PB NE apresentou um leve incremento na temperatura de degradação em relação a PANI, porém a sua perda de massa total foi superior a dos componentes do material compósito. É possível notar, também, que a porcentagem de perda de água apresentou um aumento na primeira etapa em relação a Botriosferana. Os dados de perda de massa de degradação estão relacionados na Tabela 10.

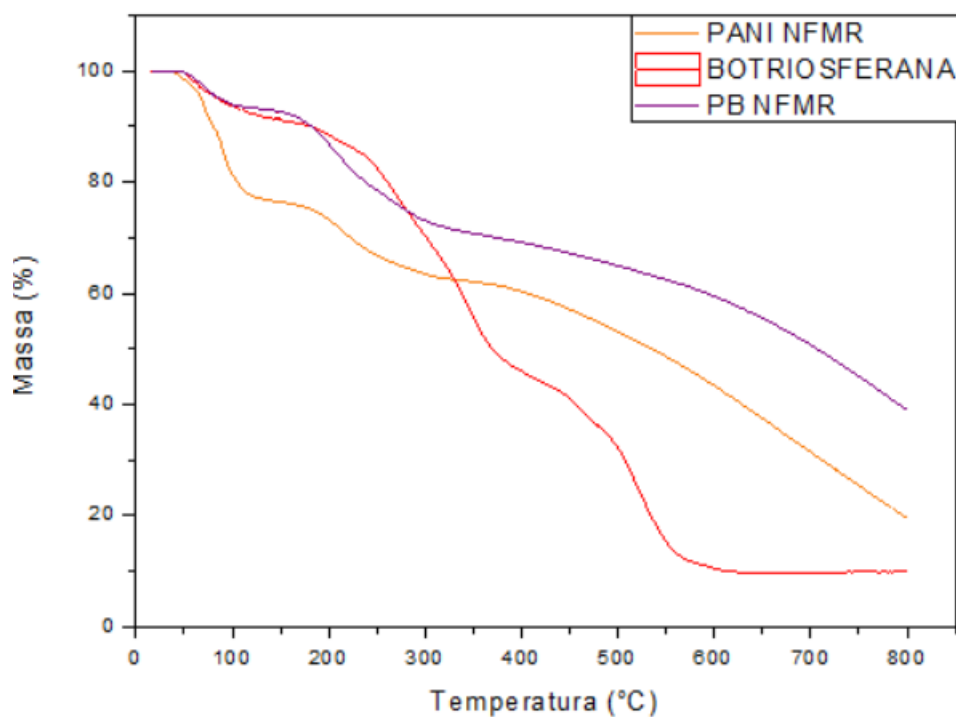
Tabela 10 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NE, Botriosferana e PB NE.

Amostra	Etapa	Temperatura de degradação (°C)	Varição de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PANI NE	3	270	42	86	Degradação
Botriosferana	3	430	34	91	Degradação
PB NE	3	280	63	93	Degradação

Fonte: Autoria própria.

Pode-se observar, de acordo com a curva da Figura 31, que as perdas devido ao aumento de temperatura da PB NF MR ocorreram em três etapas.

Figura 31 - Curva TGA das amostras de PANI NFMR, Botriosferana e PB NFMR. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

O gráfico TGA relacionado ao PB NF MR, Figura 31, mostra que houve um aumento de estabilidade térmica, com menor perda total de massa (62%), comparados a PANI e a Botriosferana que perderam respectivamente cerca de 23,5% e 32% mais, apresentadas na Tabela 11. Além da temperatura de decomposição em 370 °C, sendo aproximadamente a média dos seus componentes.

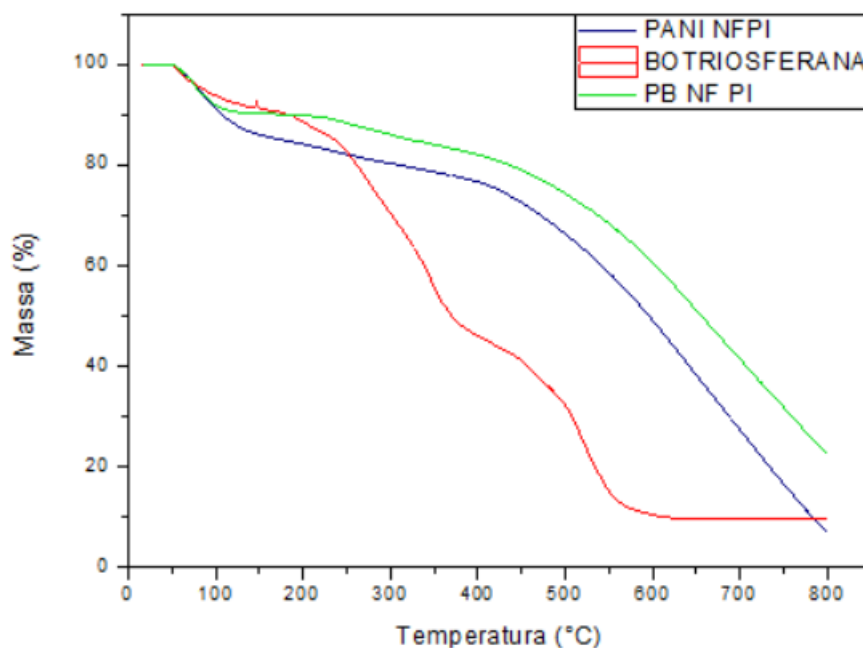
Tabela 11 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NF MR, Botriosferana e PB NF MR.

Amostra	Etapa	Temperatura de degradação (°C)	Varição de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PANI NF MR	3	320	43	81	Degradação
Botriosferana	3	430	34	91	Degradação
PB NF MR	3	370	32	62	Degradação

Fonte: Autoria própria.

A curva de degradação do PB NF PI é composta de três etapas, Figura 32, apresentando um comportamento muito similar a curva da PANI NF PI, porém com uma perda de massa inferior nas etapas, com um total de 78% de perda acumulada, inferior aos demais componentes.

Figura 32 - Curva TGA das amostras de PANI NFPI, Botriosferana e PB NFPI. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados da Tabela 12, nota-se um resultado muito satisfatório em relação a temperatura de degradação do PB NF PI, a qual teve um incremento superior as temperaturas da PANI (400 °C) e da Botriosferana (430 °C), atingindo a temperatura de 475 °C.

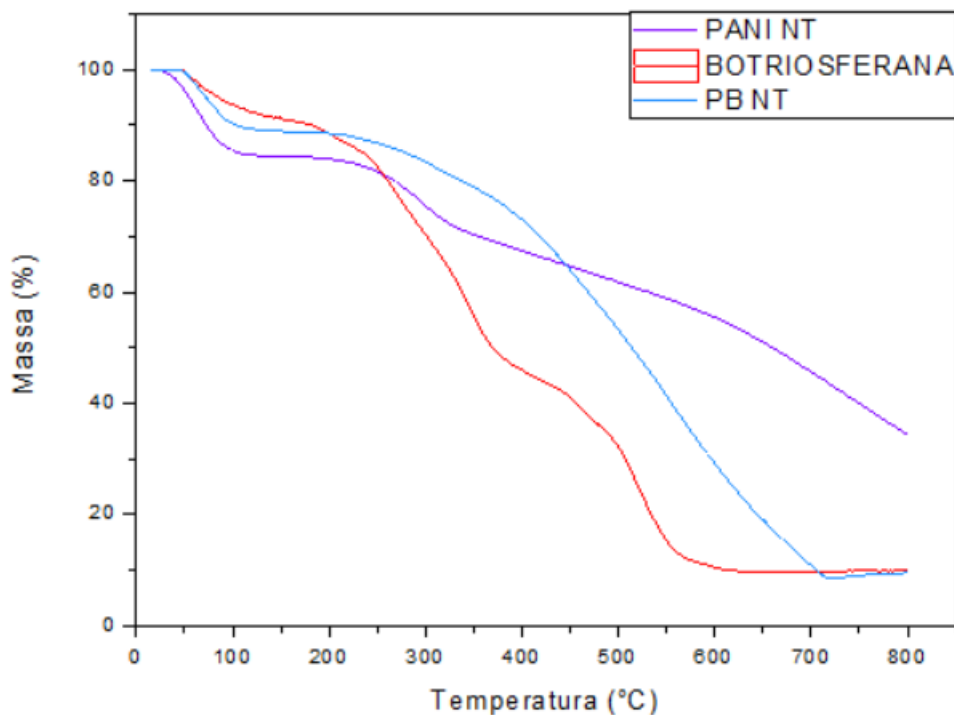
Tabela 12 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NF PI, Botriosferana e PB NF PI.

Amostra	Etapa	Temperatura de degradação (°C)	Varição de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PANI NF PI	3	400	69	93	Degradação
Botriosferana	3	430	34	91	Degradação
PB NF PI	2	475	54	78	Degradação

Fonte: Autoria própria.

Destaca-se no termograma, da Figura 33, que para a degradação da amostra de PB NT foram necessários apenas dois estágios, sendo que no inicial houve eliminação de água intermediária em uma menor faixa de temperatura, entre 40 °C e 140 °C, em relação aos componentes do compósito.

Figura 33 - Curva TGA das amostras de PANI NT, Botriosferana e PB NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

Analisando os dados da Tabela 13, a temperatura de degradação, 200 °C, foi o mais insatisfatório em relação aos demais, apresentando um decréscimo de cerca de 43% em relação a degradação da PANI NT e de 53,5% comparado a Botriosferana

Deve-se atentar ao fato de o compósito possuir apenas duas etapas de perda de massa, devendo ter um total controle da etapa inicial, já que a degradação ocorre a uma temperatura muito inferior.

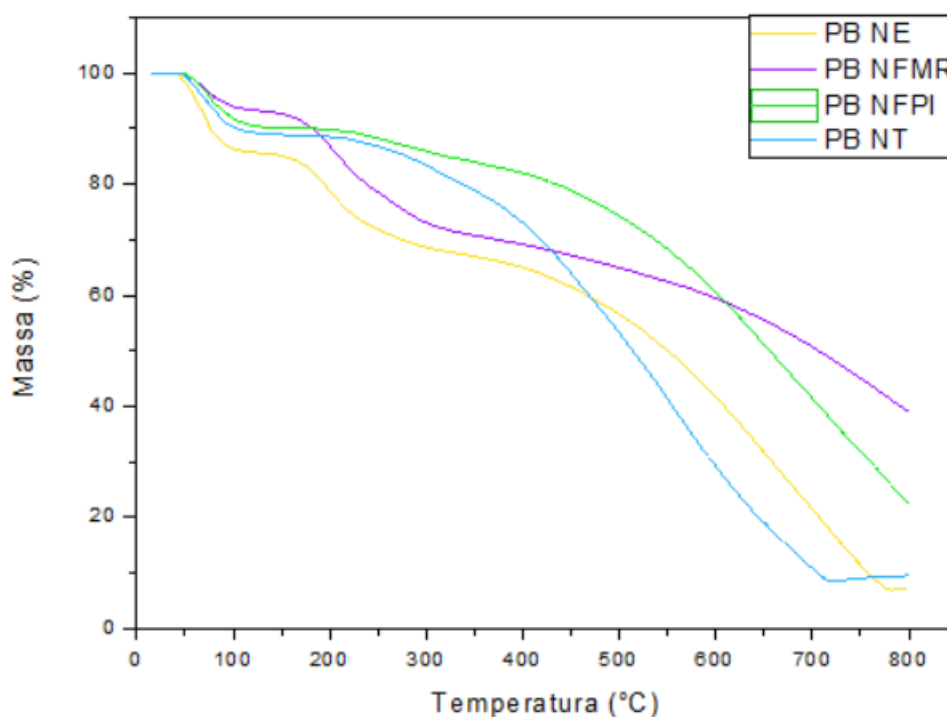
Tabela 13 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PANI NT, Botriosferana e PB NT.

Amostra	Etapa	Temperatura de degradação (°C)	Varição de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PANI NT	3	350	36	66	Degradação
Botriosferana	3	430	34	91	Degradação
PB NT	3	200	12	92	Degradação

Fonte: Autoria própria.

Comparando ambas as curvas TGA dos compósitos obtidos, Figura 34, é nítido que a menor perda acumulada se encontra no PB NF MR e a maior no PB NT. Destacando-se o fato que ambas as curvas possuem três etapas de perda, com exceção da PB NT que possui apenas duas.

Figura 34 - Curvas TGA das amostras de PB NE, PB NF-MR, PB NF-PI e PB NT. Experimento realizado de 0 °C a 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (N₂), em cadinho de alumina.



Fonte: Autoria própria.

Todos os estágios de perda de massa, durante o TGA, e as especificações estão relacionados na Tabela 14, para ambas as amostras de compósito produzidas.

Tabela 14 - Dados de perda de massa das curvas do TGA das PB NE, PB NF MR, PB NF PI e PB NT.

Amostra	Etapa	Faixa de Temperatura (°C)	Variação de perda de massa (%)	Perda de massa acumulada (%)	Tipo de perda
PB NE	1	45-130	15	15	Moléculas de água
	2	130-280	15	30	Moléculas de água, Dopante e Oligômeros
	3	280-774	63	93	Degradação
PB NF MR	1	50-155	8	8	Moléculas de água
	2	155-370	22	30	Moléculas de água, Dopante e Oligômeros
	3	370-800	32	62	Degradação
PB NF PI	1	50-230	11	11	Moléculas de água
	2	230-475	13	24	Moléculas de água, Dopante e Oligômeros
	3	475-800	54	78	Degradação
PB NT	1	45-190	12	12	Moléculas de água
	2	190-715	80	92	Dopante, Oligômeros e Degradação

Fonte: Autoria própria.

É possível verificar que PB NF MR é a amostra mais estável termicamente, com início da degradação em 475 °C, além de possuir menor perda acumulada de 62%. Em detrimento da PB NT que possui uma perda de cerca de 80% durante a etapa dois de degradação.

A maior eliminação de água no estágio inicial, em torno de 15%, ocorre com a PB NE, com a menor variação de temperatura, entre 45 °C a 130 °C.

4.3.3 ANÁLISE DE CONDUTIVIDADE

Os filmes em superfície de vidro tiveram suas dimensões aferidas, comprimento (s), largura (a) e espessura (w) e foram encaminhados para a medição da resistência elétrica, através do método de quatro pontas. Em seguida através da aplicação dos valores obtidos na Equação 1, foi possível a obtenção do valor da condutividade de cada filme.

Devido a medida de resistência ser obtida em um filme fino que possui três dimensões, é necessário utilizar a medida de resistência de folha, pois a resistividade é um valor diretamente dependente da geometria das amostras, como descrito na Equação 1, sendo obtida através da área superficial do material sob a forma de filme (GIROTTTO e SANTOS 2002).

De acordo com os valores aferidos da medida dos filmes e a distância dos pinos (s), pode-se encontrar o fator de erro, Tabela 15. Verificando a razão entre comprimento (d) e a distância entre os pinos e a razão entre a largura (a) e o comprimento (d), Tabela 16, para em seguida realizarmos as devidas substituições na Equação 1.

Tabela 15 - Valores do Fator de erro.

d/s	a/d = 1	a/d = 2	a/d = 3
1	-	-	0,0998
1,25	-	-	1,2467
1,5	-	1,4788	1,4863
1,75	-	1,7196	1,7238
2	-	1,9454	1,9475
2,5	-	2,3532	2,3541
3	2,4575	2,7	2,7005
4	3,1137	3,2246	3,2248

Fonte: Modificado de Giroto e Santos (2002 p. 645)

Tabela 16 - Valores utilizados e obtidos no método de quatro pontas.

Amostra	d (m)	a (m)	w (m)	s (m)	d/s	a/d	Fator de erro (F)	Resistência de folha (Ω)
PB NE	0,012	0,025	0,0001	0,003	4	2	3,224 6	102
PB NF MR	0,011	0,025	0,0001	0,003	4	2	3,224 6	250
PB NF PI	0,011	0,025	0,0001	0,003	4	2	3,224 6	1070
PB NE	0,013	0,025	0,0001	0,003	4	2	3,224 6	445

Fonte: Autoria própria.

Dessa forma os valores de condutividade e resistividade foram tabulados na Tabela 17.

Tabela 17 - Valores de condutividade e resistividade das amostras de PB NE, PB NF MR, PB NF PI e PB NT.

Amostra	Resistividade ($\Omega.m$)	Condutividade (S/m)
PB NE	$3,29 \times 10^{-2}$	$3,04 \times 10^1$
PB NF MR	$8,06 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^1$
PB NF PI	$3,45 \times 10^{-1}$	$0,29 \times 10^1$
PB NT	$1,43 \times 10^{-1}$	$0,697 \times 10^1$

Fonte: Autoria própria.

Analisando as medidas de condutividade de cada filme, Tabela 17, é notou-se que os maiores valores obtidos foram em PB NE e PB NF MR, ambos na ordem de 10^1 S/m, com destaque para as nanoesferas. O menor valor de condutividade foi referente aos nanotubos com o valor de $0,29 \times 10^1$ S/m.

Esperava-se que o maior valor de condutividade fosse obtido para os nanotubos, seguido pelas nanofibras e o menor para as nanoesferas, explicados pela razão de aspecto e por consequência o efeito de percolação das partículas, porém pela mesma razão pode-se inferir que devido à alta reatividade que é diretamente proporcional as partículas tenham de aglomerado, prejudicando diretamente a condutividade das mesmas.

Vale ressaltar que devido a interferências externas, no presente trabalho, essa análise tem maior caráter qualitativo, em que confirma a condutividade dos compósitos, porém os valores reais de condutividade podem sofrer variação em relação aos obtidos pelo método.

4.3.4 ANÁLISE MICROSCÓPICA

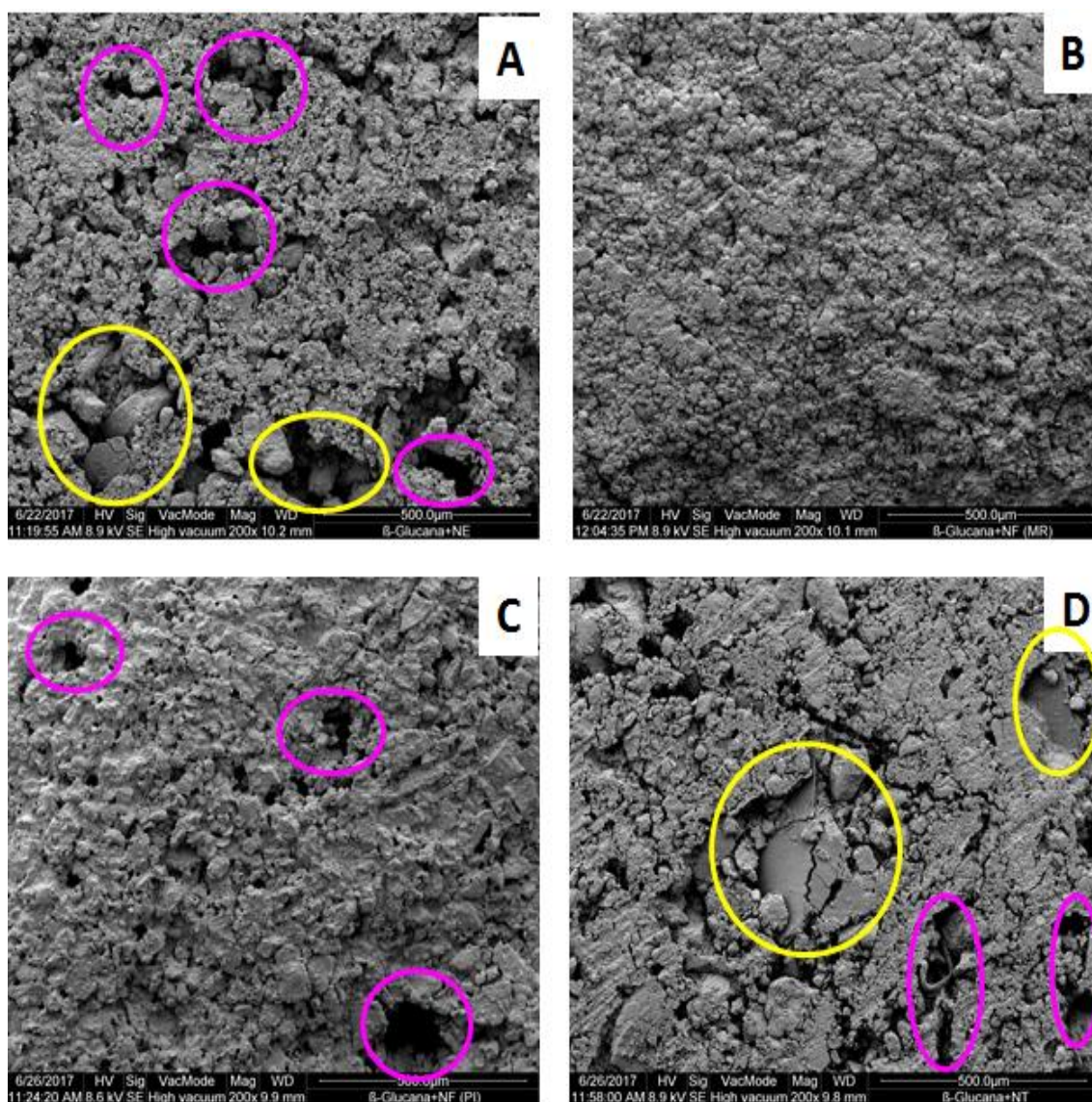
Com o MEV pode-se avaliar a dispersão da PANI na matriz do EPS, a adesão e os tamanhos de partículas dos compósitos.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, observa-se a diferença de rugosidade entres as superfícies de cada filme.

Pode-se notar que existem algumas regiões, em amarelo, Figura 35 (a) e (d), em que temos “blocos” de EPS que não aderiram a PANI, como nos filmes PB NE e PB NT.

Nos filmes de PB NE, PB NF PI e PB NT é possível a observação de pontos de vazios, em que não há matéria, em algumas partes dos filmes, destaques em roxo, Figura 35 (a), (b) e (d), que provavelmente decorreram da eliminação de moléculas de água durante a secagem do filme. Esses dados corroboram com os dados da Tabela 14, em que se infere a perda de massa em 30% durante a fase de evaporação de água, dopante e oligômeros.

Figura 35- Imagens de MEV com magnificação de 200x em (a) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.



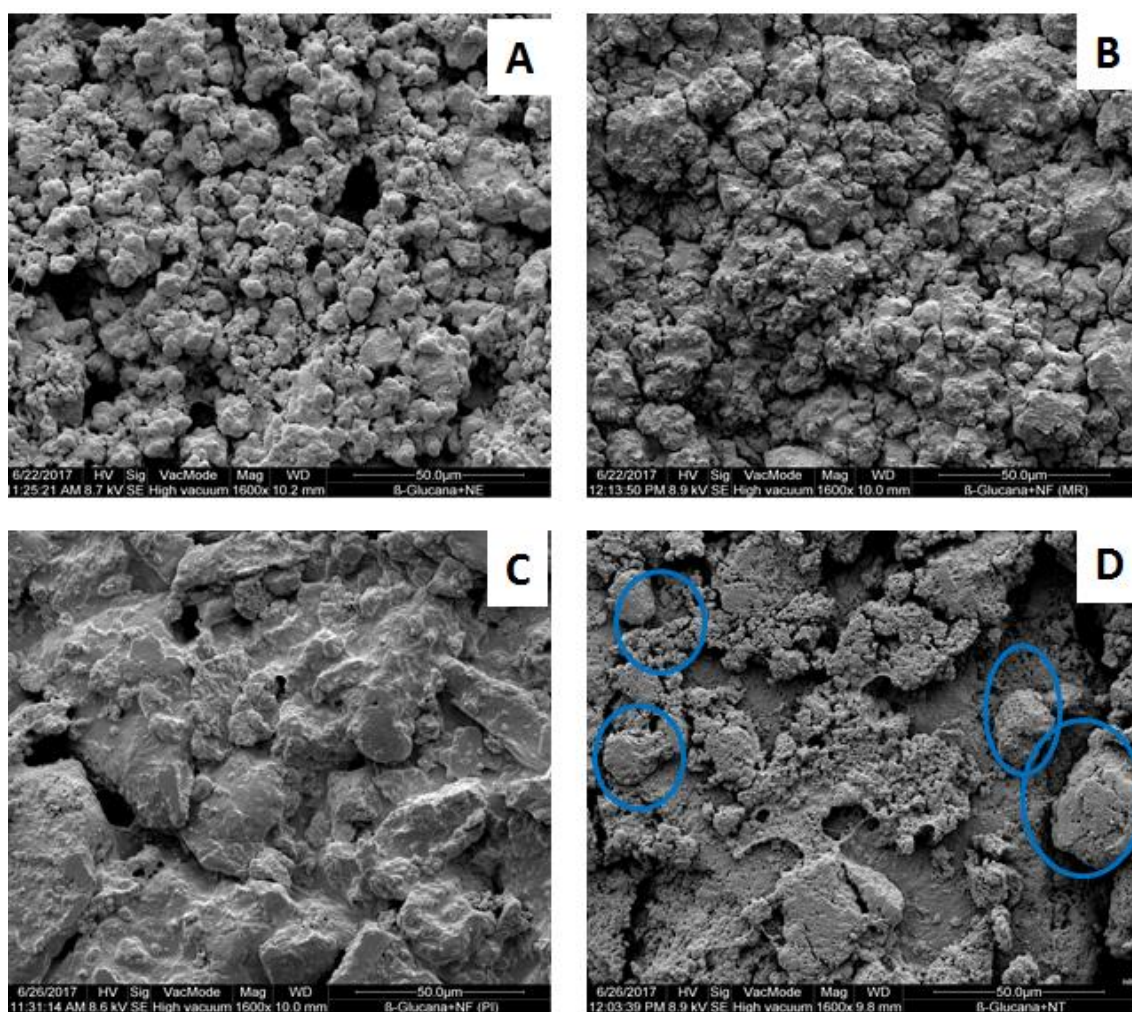
Fonte: Autoria própria.

De forma geral, ao comparar as superfícies dos filmes, evidenciando a maior homogeneidade encontrada em PB NF MR, e com aspecto de maior rugosidade, heterogêneo temos o filme PB NT.

Aglomerados foram formados durante o processamento do compósito, umas das razões mais evidentes é a mistura ultrassônica no banho, porém devido a influência do tamanho e morfologia das partículas, aspectos diferentes de aglomeração foram obtidos, **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Nos filmes PB NE e PB NF MR os aglomerados de PANI e Botriosferana possuem formato mais esférico, em PB NT em algumas regiões em azul é possível visualizar alguns formatos mais esféricos, **Erro! Fonte de referência não encontrada.** ,também, mas no geral há pouco uniformidade dos tamanhos e na dispersão de PANI pela matriz.

Figura 36- Imagens de MEV com magnificação de 1600x em (a) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.

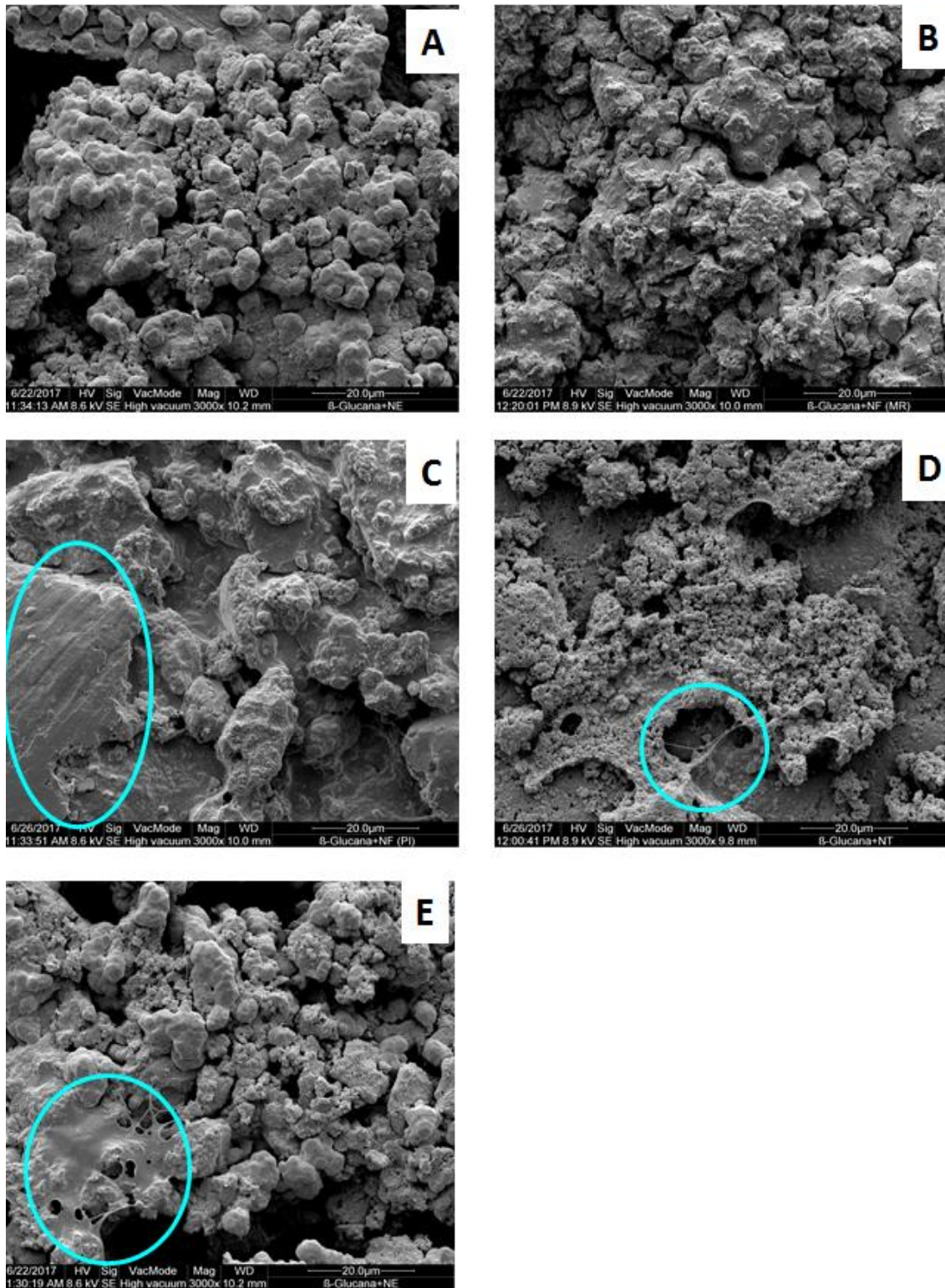


Fonte: Autoria própria.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(c), mostra que o filme de PB NF PI possui aspecto de aglomeração em blocos de tamanho superior aos demais, o que aparenta uma superfície mais disforme, porém ainda com um bom recobrimento das partículas de PANI pelo EPS.

É evidente a interação de adesão da Botriosferana com a PANI, ressaltadas na cor turquesa na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Em todos os filmes é possível a visualização de “teias” que conectam as partículas umas às outras, tamanha é a energia interfacial, em que a própria matriz se rompe sem deixar de ligar-se a PANI.

Figura 37- Imagens de MEV com magnificação de 3000x em (a)(e) PB NE (b) PB NF MR (c) PB NF PI e (d) PB NT.

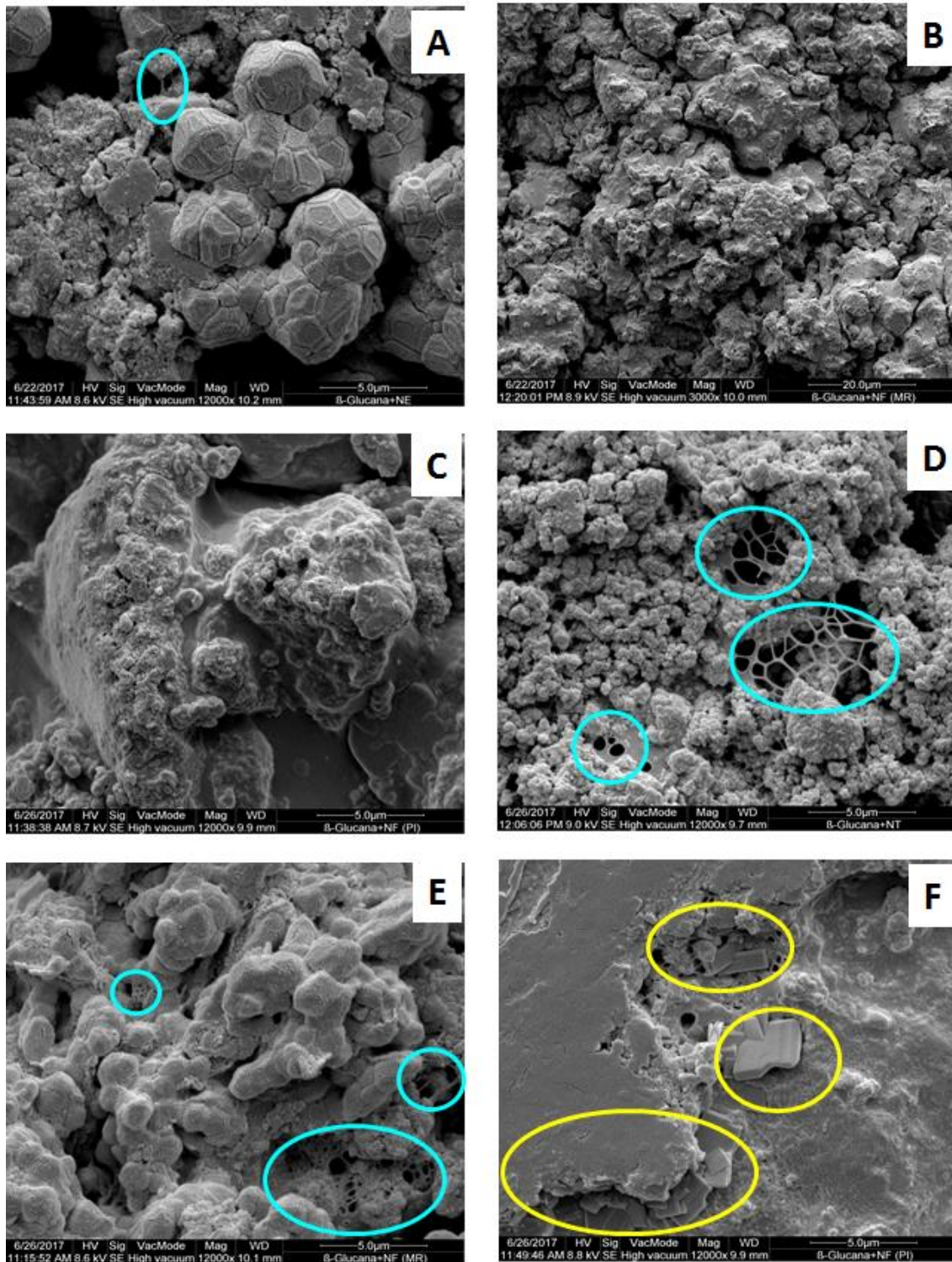


Fonte: Autoria própria.

A alta adesão ocorre por meio de interação química, devido as ligações N-H, desprotonadas da PANI interagirem quimicamente com as ligações O-H dos anéis glicosídicos da cadeia de Botriosferana, formando ligações de hidrogênio na região interfacial dos dois componentes.

Na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (c) e (f), há uma nota-se o alto recobrimento pelo EPS em que é possível observar regiões enevoadas englobando as partículas de PANI. Percebe-se também uma característica muito peculiar do filme de PB NF PI, onde a própria Botriosferana forma regiões destacadas em amarelo, partículas de formato retangulares.

Figura 38- Imagens de MEV com magnificação de 12000x em (a) PB NE (b)(e) PB NF MR (c)(f)PB NF PI e (d) PB NT.



Fonte: Autoria própria.

Em PB NE, **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(a), aglomerados esféricos são formados com aspectos superficiais de um “casco de tartaruga”, eles possuem dimensões variadas, em que as maiores são mais visíveis. Apesar de não ser possível visualizar detalhadamente as partículas de tamanhos inferiores, há uma grande probabilidade de que todas têm o mesmo aspecto.

Apesar de muitos dos aglomerados possuírem aspecto esférico, em algumas regiões do filme PB NF MR, Figura 38 (b) e (e), possuem formatos mais alongados, que podem ter sofrido influência diretamente da morfologia da PANI sintetizadas em fibras.

As menores partículas podem ser visualizadas no filme de PB NT, porém a dispersão não foi uniforme. Sendo que no filme de PB NE, os aglomerados possuem mais uniformidade morfológica esférica, porém não há uniformidade satisfatória de tamanho. Em PB NF PI, blocos são formados, sendo esses os de maiores dimensões em relação aos demais filmes. Diferentemente, em PB NF MR, é visível uma boa uniformidade morfológica e de tamanho dos aglomerados, além da dispersão mais homogênea das partículas sob toda a região do filme.

5 CONCLUSÃO

A utilização de diferentes metodologias para o processamento possibilitou o melhor entendimento de seu processamento e suas variáveis, durante o processo de síntese, sendo a NF MR a mais eficiente em relação a quantidade de produto obtido, ao tempo de obtenção e a facilidade de reprodução.

Houve o aperfeiçoamento das etapas pós síntese de ambas as PANI's, como filtragem sob baixa pressão, a lavagem com acetona e a secagem em estufa, de modo a eliminar os subprodutos da reação de forma mais eficaz.

A técnica de análise espectroscópica de FTIR proporcionou a confirmação de que ambas as PANI's obtidas estavam na forma condutora, sal esmeraldina, mediante aos picos característicos e a razão entre as bandas estiramento das ligações do nitrogênio nos anéis benzenóides e quinóides.

Obteve-se uma melhor compreensão do espectro da Botriosferana através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por ATR, caracterizando quimicamente o material. Essa técnica mostrou-se satisfatória em relação aos resultados obtidos, pois ao ser analisado sob a forma de filme pode-se eliminar a interferência da quantidade excessiva de água para sua melhor caracterização.

Criou-se um procedimento para o processamento do compósito (PB) na forma de filme, incorporando 15% de nanocargas de PANI à matriz de Botriosferana, passando por uma mistura ultrassônica, para melhor dispersão, e secagem a 60 °C durante duas horas.

Os resultados da análise termogravimétrica mostraram que a degradação da PANI ocorre em média a 335 °C e da Botriosferana a 190 °C e as percentagens em perda de massa acumulada de eliminação de água e demais subprodutos estão em torno de 34% e 57%, respectivamente. Pode-se perceber que diferentes métodos de obtenção de PANI impactam diretamente na sua estabilidade térmica, havendo variações de temperatura de degradação

e na perda de massa entre os polímeros obtidos, com destaque para as PANI's NF que obtiveram os melhores resultados.

Os termogramas dos PB's puderam ser comparados aos componentes do material compósito individualmente. Houve um incremento na temperatura de degradação do PB NF PI, um decréscimo em PB NT, e um resultado intermediário de PB NE e PB NF MR em comparação a Botriosferana e a PANI de cada material. Tendo os PB NF os melhores resultados satisfatórios em relação a estabilidade térmica.

O método de quatro pontas foi utilizado de forma a confirmar a condutividade dos compósitos e seu valores qualificaram os filmes de PB ao caráter de semicondutor devido a faixa de condutividade de 10^1 S/m.

A análise de MEV indicou efetiva interação entre a matriz de Botriosferana e as cargas de PANI, devido as ligações de hidrogênio entre as ligações N-H desprotonadas da PANI e os grupos O-H dos anéis glicosídicos do EPS, na região interfacial. Como resultado foram formadas partículas aglomeradas como produto majoritário, onde houve interferência do tipo de morfologia da PANI em relação as estruturas de aglomeração características de cada PB. Além disso, houve a observação da dispersão das partículas, em que o PB NF MR obteve a melhor homogeneização, maior uniformidade dos tamanhos das partículas e boa semelhança entre a morfologia dos aglomerados, sendo a maior parte na forma esférica.

Durante o decorrer do estudo, após a realização de todas as análises e procedimentos, a obtenção dos resultados evidencia que o produto resultante da mistura de PANI NF MR e Botriosferana, que compõem o compósito PB NF MR, possui resultados mais favoráveis em relação a todos as variáveis abordadas nesse trabalho, facilidade de processamento, estabilidade térmica, condutividade e homogeneidade dos filmes. Mostrando-se um material interessante para estudos e aplicações posteriores relacionadas a análise térmica e condutividade elétrica, sugerindo a viabilidade da utilização desse compósito na área biomédica.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseado no estudo realizado e nas conclusões obtidas, sugere-se que no futuro sejam realizados os seguintes estudos:

- Otimizar os processos pós síntese da PANI, visando eliminar com maior eficiência os subprodutos da reação de polimerização;
- Observar as morfologias de PANI obtidas a partir das rotas de síntese descritas nesse trabalho, e também dos filmes de PB com magnificação entre 35000x a 50000x;
- Realizar análise termogravimétrica com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até atingir a temperatura de 60 °C, que será mantida constante durante duas horas, em atmosfera de nitrogênio, para as amostras de PANI, Botriosferana e PB. Efetuar análises DSC e DTA, e correlacionar os resultados obtidos;
- Avaliar espectroscopicamente, por infravermelho as amostras de PB e Botriosferana após a formação dos filmes;
- Verificar a concentração de Botriosferana após a formação do filme.
- Estudar o fator de percolação das cargas de PANI em relação a quantidade da matriz de Botriosferana, levando em consideração a quantidade de água absorvida pelo EPS;
- Analisar a condutividade mais profundamente dos filmes PB;
- Caracterizar espectroscopicamente as amostras em UV-VIS e DRX;
- Observar microscopicamente através do Microscópio de Transmissão Eletrônica as fases constituintes dos filmes de PB;
- Realizar um estudo referente a citotoxicidade dos PB's.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, J. E. DE, MATTOSO, L. H. C., FARIA, R. M., MASTERS, J. G., MACDIARMID, A. G. Study of the interconversion of polyaniline oxidation states by optical absorption spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 146, p. 1-10, 2004.
- ALOCILJA, E. C.; TAHIR, Z. M.; GROOMS, D. L. Polyaniline synthesis and its biosensor application. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 20, n. 8, p. 1690 - 1695, 2005.
- BARBOSA, A. M., BONGIOVANI, R. A. M., DEKKER, R. F. H., PENNA, A. L. B., SILVA, M. L. C., SILVEIRA, J. L. M. Caracterização reológica dos botriosferanas produzidos pelo *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 em glucose, sacarose e frutose como fontes de carbono. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 1, p. 53 – 59, 2009.
- BARBOSA, A. M., CALEGARI, G. C., CUNHA, M. A., DEKKER, R. F. H., JUNIOR, H. E. Z., SANTOS, V. A. Q., THEIS, T. V. Exocellular (16)- β -D-Glucan (Lasiodiplodan): Carboxymethylation, Thermal Behavior, Antioxidant and Antimicrobial Activity. **American Journal of Immunology**, v. 3, n. 1, p. 19-33, 2017.
- BARBOSA, A. M., CUNHA, P. D. T., PIGATTO, M. M., CORRADI, M. L. S. **Produção e aplicações de Exopolissacarídeos Fúngicos**. Semina, v. 25, n. 1, p. 29 – 42, 2004.
- BARBOSA, A.M., STELUTI, M., DEKKER, R. F. H., CARDOSO, M. S., CORRADI, M. L. S. Structural characterization of Botryosphaeran: β (1 \rightarrow 3; 1 \rightarrow 6)- β -D-glucan produced by the ascomyceteous fungus, *Botryosphaeria* sp. **Carbohydrate Research**, v.338, p.1691-1698, 2003.
- BARRA, M. O. G. **Preparação e Caracterização de Polianilina e sua Mistura com Copolímeros de Etileno-acetato de Vinila**. 2001. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- BHADRA, S., KHASTGIR, D., SINGHA, K. N., LEE, H. J. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in polymer Science**, v. 34, p. 783-810, 2009.
- CALLISTER, D. W., RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 8^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.
- CASTRO, E. G. DE. **Híbridos Orgânicos/ Inorgânicos Formados Entre Polímeros Condutores e Géis de Polifosfato de Alumínio**. 2004. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. É., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, É. J., GRAU, S., MACDIARMID, A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098-1101, 1977.

COLLIER, J. H.; CAMP, J. P.; HUDSON, T. W.; SCHMID, C. E. Synthesis and characterization of polypyrrole/hyaluronic acid composite biomaterials for tissue engineering applications. **Journal Biomedical Materials Research**, v.50, n.4, p.574-584, jun. 2000.

CROGNALE, S., BRUNO, M., FIDALEO, M., PETRUCCIOLI. Production of β -glucan and related glucan-hydrolases by *Botryosphaeria rhodina*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 102, p. 860 – 871, 2007.

CUNHA, P.D.T. **Produção de exopolissacarídeos fúngicos e suas aplicações**. 2002. 36 p. Monografia. Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

DEKKER, R. F. H.; BARBOSA, A. M. The effects of aeration and veratryl alcohol on the production of two laccases by the ascomycete *Botryosphaeria* sp. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 28, p. 81 -88, 2001.

FAEZ, R., REIS, C., SCANDIUCCI, P., KOSIMA, O., RUGGERI, G., PAOLI, M. Polímeros Condutores. **Química nova escola**, n.11, p. 13-18, 2000.

FONSECA, P. R. M. S., DEKKER, R. F. H., BARBOSA, A. M., SILVEIRA, J. L. M., VASCONCELOS, A. F. D., MONTEIRO, N. K., SELVERIO, G. A., SILVA, M. L. C. Thermal and rheological properties of a family of botryosphaerans produced by *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. **Molecules**, v. 16, p. 7488-7501, 2011.

FRANÇA, E., DALL'ANTONIA, L. H. Novos compósitos de polianilina e exopolissacarídeos com aplicações em biomateriais: uma revisão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 28, p. 37 – 46, 2007.

GIESE, E. C., BARBOSA, A. M., CORRADI DA SILVA, M. L. Glucanases Fúngicas. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, ed. 30, p. 97-103, 2003.

GIROTTI, E. M., SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 6, n. 4, p. 639 – 647, 2002.

GUTIÉRREZ, A., PIETRO, A., MARTINEZ, A. T. Structural characterization of extracellular polysaccharides produced by fungi from the genus *Pleurotus*. **Carbohydrate Research**, v. 281, p. 143 – 154, 1996.

HUANG, J., & KANER, R. B. A general chemical route to polyaniline nanofibers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 3, p. 851-855, 2004a.

HUANG, J., KANER, R. B. Nanofiber formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. **Angew. Chem. Int. ed.** 43, p. 5817-5821, 2004b.

HUMPOLICEK, P., KASPARKOVA, V., SAHA, P., STEJSKAL, J. Biocompatibility of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 7 – 8, p. 722 – 727, 2012.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/ Calorimetria Exploratória Diferencial**. 1^a ed. Araraquara: Giz Editorial, 2004.

KANER, R. B., LI, D., & HUANG, J. **Fabrication of Polyaniline Nanofiber Dispersions and Films**. US 2010/0173076 A1, 2010.

LEMOS, H. G. **Desenvolvimento de nanocompósitos a base de polímeros eletrônicos orgânicos**. 2012. 86f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2012.

LUX, F. Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and recente experimental findings. **Polymer**, v. 35, p. 1936-2915, 1994.

MATTOSO, L. H. C. Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos, SP. Brasil. v.19, n.4, p.388-399, 1996.

MORRIS, E. R. Molecular interactions in polysaccharide gelation. **British Polymer Journal**, v. 18, n. 1, 1986.

OLIVEIRA, F. DE. **Síntese de compósitos de nanofibras de polianilina e polietileno por meio da polimerização “in situ”**. 2011. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

RACTZ, G. S. **Síntese de nanofibras de polianilina e preparação do nanocompósitos de polipropileno / polianilina**. 2012. 55f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

REZENDE, R. F. M. C., MARTIN, I. M., DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores Intrínsecos e Seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Brasil. v.10, n.3, p.130-137, 2000.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., CHIANG, C. K., HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Jornal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 578, 1977.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

STEJSKAL, J., GILBERT, R. G. Polyaniline: Preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v.74, p.857-867, 2002.

STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M.; KONYUSHENKO, E.N.; HOLLER, P. The genesis of Polyaniline Nanotubes. **Polymer**, v. 47, p. 8253 - 8262, 2006.

STELUTI, R. M., GIESE, E. C., PIGGATO, M. M., SUMIYA, A. F. G., COVIZZI, L. G., JOB, A. E., CARDOSO, M. S., CORRADI DA SILVA, M. L., DEKKER, R. F. H., BARBOSA, A. M. Comparison of Botryosphaeran production by the ascomyceteous fungus Botryosphaeria sp., grown on different carbohydrate carbon sources, and their partial structural features, **Journal of Basic Microbiology**, v. 44, n. 6, p. 480 - 486, 2004.

SUTHERLAND, J. W. Novel and established applications of microbial polysaccharides. **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 41 - 46, 1998.

TSOTRA, P., FRIEDRICH, K. Thermal Mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecylbenzenesulfonic acid blends. **Synthetic Metals**, v. 143, p. 237-242, 2004.

VENANCIO, E.C.; WANG, P.C.; MACDIARMID, A.G. The Azanes: A class of Material Incorporating Nano/Micro Self-Assembled Hollow Spheres Obtained by Aqueous Oxidative Polymerization of Aniline. **Synthetic Metals**, v. 156, p. 357-369, 2006.

VICENTINI, D. S. **Preparação e Caracterização de Blendas de Polianilina/Poliuretano Termoplástico Conductoras de Eletricidade**. 2006. 65f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

WANG, C. H.; DONG, Y. Q.; SENGOTHI, K.; TAN, K. L.; KANG, E. T. *In -vivo* tissue response to polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 102, p. 1313 - 1314, 1999.

WANG, P.C.; VENANCIO, E.C.; SARNO, D.M; MACDIARMID, A.G..Simplifying the reaction system for de preparation of polyaniline nanofibers: Reexamination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media. **Reactive & Functional Polymers**, v.69, p. 217-223, 2009.

ZHANG, L., ZUJOVIC, Z. D., PENG, H., BOWMAKER, G. A., KILMARTIN, P. A., SEJDIC, J. T., Structural Characteristics of Polyaniline Nanotubes Synthesized From Different Buffer Solutions. **Macromolecules**, v. 41, n. 22, p. 8877 - 8884, 2008.

ZOPPI, R.A. e DE PAOLI, M.A., Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 560 - 569, 1993.