

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JAMILTON SILVA BOAES

O USO DO ULTRASSOM COMO FERRAMENTA PARA INDUZIR MODIFICAÇÕES
ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E ELÉTRICAS NA POLIANILINA: ANÁLISE TEÓRICA E
EXPERIMENTAL.

Manaus-AM
Julho-2025

JAMILTON SILVA BOAES

O USO DO ULTRASSOM COMO FERRAMENTA PARA INDUZIR MODIFICAÇÕES
ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E ELÉTRICAS NA POLIANILINA: ANÁLISE TEÓRICA E
EXPERIMENTAL.

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de
Pós-Graduação em Física (PPGFís) da Universidade
Federal do Amazonas (UFAM), para obtenção do
Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches.

Manaus-AM
Julho-2025

Ficha Catalográfica

Elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

B662u Boaes, Jamilton Silva
O uso do ultrassom como ferramenta para induzir modificações estruturais, térmicas e elétricas na polianilina: análise teórica e experimental. / Jamilton Silva Boaes. - 2025.
82 f. : il., color. ; 31 cm.

Orientador(a): Edgar Aparecido Sanches.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Física, Manaus, 2025.

1. Polianilina. 2. Sonicação. 3. Condutividade. 4. Crosslink. 5. Modelagem. I. Sanches, Edgar Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título

**O USO DO ULTRASSOM COMO FERRAMENTA PARA INDUZIR
MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS, TÉRMICAS E ELÉTRICAS NA
POLIANILINA: ANÁLISE TEÓRICA E EXPERIMENTAL.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas, sob orientação do Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches como requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Prof. Dr. Marcos Marques Paula

Prof. Dr. Guilherme Mariz de Oliveira Barra

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir vencer mais uma etapa da minha vida com força, saúde e propósito.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, pela oportunidade de integrar a equipe do Laboratório Nanopol, por sua orientação dedicada e por todo o suporte ao longo destes 24 meses de mestrado.

Ao Dr. Adriano Carolino, pela fundamental contribuição na execução dos cálculos teóricos e pelas discussões técnicas enriquecedoras que tanto colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Querem Rebelo (UFOPA), pelas valiosas discussões científicas e contribuições nas análises das técnicas de caracterização.

À Profa. Dra. Dayane Lacerda pelas contribuições na realização e discussões de medidas experimentais.

Aos professores Dra. Angsula Ghosh, Dr. Fidel Zayas, Dr. Hidembergue Ordozgoith, Dra. Daniela Triches, Dr. Sérgio Michielon, Dr. Marcos Marques e Dra. Marta Gusmão, que contribuíram significativamente para minha formação acadêmica durante o mestrado.

Aos colegas do Laboratório Nanopol, com quem tive o prazer de compartilhar experiências e aprendizados, especialmente Carolino, Célio, Kalil, Josy, Rony, Ana e Ruzo.

Aos laboratórios e instituições que forneceram suporte técnico e experimental: Laboratório de Materiais (LabMat/UFAM) e Central Analítica (IFAM-CMC) pelas análises de difração de raios X; Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) pelas medidas de espectroscopia no UV-Vis; Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos (LPMAT) pelas análises termogravimétricas e de impedância.

Aos amigos do programa de Pós-Graduação em Física: Luã Catique, Salomão, Claudio, Henrique, Aécio, Cleverton, Breno, Joziano, Placilene, Vitor e Clilton, por todas as conversas, debates científicos acalorados e pela amizade constante ao longo da jornada.

À memória dos meus pais, Maria do Livramento Silva Boaes e Milton da Hora Boaes, que sempre foram minha base e inspiração, minha madrastra Francisca Boaes e minha avó Casimira.

Às minhas irmãs, Janilce Boaes, Querem Boaes e Quézia Boaes, pelo apoio e incentivo incondicionais.

Aos meus filhos, Keven Boaes, Vinícios Boaes e Jonathas Boaes, por serem minha maior motivação.

À minha namorada, Priscila Tibúrcio, pelo companheirismo ao longo desta caminhada.

E, finalmente, à minha família do basquete, por manter viva a energia, o equilíbrio e a paixão que me acompanham fora dos laboratórios.

RESUMO

Este trabalho investiga o efeito do tratamento ultrassônico nas propriedades estruturais e eletrônicas da polianilina (PAni) sintetizada em meios aquoso e ácido. As técnicas de espectroscopia FTIR e UV-Vis foram empregadas para analisar o grau de organização das cadeias e as transições eletrônicas. Os espectros UV-Vis revelaram transições π - π^* e bandas polaronicas, cujas intensidades e deslocamentos dependem da potência de sonicação e do meio utilizado. A aplicação do método de Tauc permitiu a estimativa dos valores de gap óptico direto, enquanto a análise da energia de Urbach forneceu informações sobre a desordem estrutural das amostras. Os espectros de FTIR confirmaram a preservação das unidades quinoides e benzenoides e sugeriram a formação de ligações cruzadas entre cadeias, especialmente sob condições ácidas. O índice de reticulação, calculado a partir da razão Q/B, revelou maior reticulação em meio ácido, corroborando os resultados de condutividade, que mostraram melhor desempenho elétrico nas amostras mais reticuladas. Esses resultados destacam a relevância do controle da sonicação e do meio químico na modulação das propriedades estruturais e condutoras da PAni, fornecendo subsídios importantes para o desenvolvimento de materiais poliméricos condutores funcionais.

Palavras-chaves: Polianilina, Sonicação, Condutividade, Crosslink e Modelagem.

ABSTRACT

This work investigates the effect of ultrasonic treatment on the structural and electronic properties of polyaniline (PAni) synthesized in aqueous and acidic media. FTIR and UV-Vis spectroscopy were employed to analyze the degree of chain organization and electronic transitions. The UV-Vis spectra revealed π - π^* transitions and polaronic bands, whose intensities and shifts depend on the sonication power and medium. The application of the Tauc method enabled the estimation of direct band gap values, while Urbach energy analysis provided insights into the structural disorder of the samples. FTIR spectra confirmed the preservation of quinoid and benzenoid units and suggested the formation of interchain crosslinks, especially under acidic conditions. The crosslinking index, calculated from the Q/B ratio, revealed higher reticulation in acidic media, corroborating the conductivity measurements, which showed enhanced electrical performance in more reticulated samples. These results highlight the relevance of controlled sonication and chemical environment in modulating the structural and conductive properties of PAni, providing valuable insights for the design of functional conductive polymeric materials.

Keywords: Polyaniline, Sonication, Conductivity, Crosslinking, and Modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Unidades constitucionais repetitivas (UCR). Fonte: (De Barros 2011).	14
Figura 2. Esquema de formação da banda quando os níveis de energia estão muito próximos e banda de valência e de condução dos três tipos de materiais de acordo com a Teoria de bandas. Fonte: Próprio autor.(modificada)	16
Figura 3. Mostra o plano espacial dos orbitais hibridizados sp^2 e o orbital perpendicular p_z . Fonte: (Próprio autor).	17
Figura 4. Transições eletrônicas de pólarons e bipólarons de estado fundamental não degenerado. Fonte: (Hwang et al. 2003).	20
Figura 5. Estrutura da PANi. Fonte: Adaptado de (Faez et al. 2000).	22
Figura 6. Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica (e) Fonte: (Wallace et al. 2002).	23
Figura 7. Formação de bipólarons induzindo criação de banda de energia localizada dentro da energia de <i>gap</i> . Fonte: (Choi et al. 2002).	24
Figura 8. Representações tridimensionais da PANi (a) conformação mais linear, (b) conformação levemente torcida e (c) conformação altamente entrelaçada. Fonte: (Gettler et al. 2022).	26
Figura 9. Representação esquemática do processo de cavitação acústica durante a propagação de ondas ultrassônicas em meio líquido. Fonte: (Ganguly et al. 2024).	29
Figura 10. Esquema de síntese da PANi por rota química. Fonte: Próprio autor.	31
Figura 11. Esquema de processo de sonicação da PANi.	32
Figura 12. Padrão de DRX da PANi esmeraldina	36
Figura 13. Difratoogramas das amostras de PANi sonicadas (a) em meio aquoso e (b) em meio ácido.	37
Figura 14. Difratoogramas das amostras de PANi sonicadas com 40%, 60% e 80% da potência de sonicação em meio ácido (HCl).	38
Figura 15. Percentual de cristalinidade para as amostras de PANi sonicadas em meio ácido,	39
Figura 16. Curva de TG das amostras de PANi sonicadas e não sonicada.	41
Figura 17. Espectroscopia UV-VIS das amostras de PANi sonicadas em meio aquoso.	42
Figura 18. Espectroscopia UV-VIS das amostras de PANi sonicada em meio ácido.	43

Figura 19. Estimativa da energia de gap direto via método de Tauc para as amostras de PANi sonicadas em meio aquoso.	44
Figura 20. Cálculo da energia de Urbach a partir de espectros UV-Vis de PANIs sonicadas em meio aquoso para diferentes percentuais de potência.....	47
Figura 21. Cálculo da energia de Urbach a partir de espectros UV-Vis de PANIs sonicadas em meio ácido para diferentes percentuais de potência.	48
Figura 22. FTIR das amostras de PANis sonicadas em diferentes percentuais de potencial de sonicação (a) em meio aquoso e (b) em meio ácido.....	50
Figura 23. Espectros FTIR ampliados na região de 1450 a 1050 cm ⁻¹ para as amostras de PANi, destacando as bandas atribuídas ao estiramento das ligações C–N em unidades benzenoides e quinoides. (a) Amostras sonicadas em meio ácido (HCl). (b) Amostras sonicadas em meio aquoso.....	53
Figura 24. Representação gráfica a condução do sistema PANi sonicada (a) em meio ácido e (b) em meio aquoso.	56
Figura 25. Modelo de polianilina dopada com 50 % de cloro (Cl ₂). Fonte: (Imagem própria)	58
Figura 26. Representação do modelo da PANi com crosslinks dopadas com Cl.Fonte: (Imagem própria).	58
Figura 27. Representação do modelo da PANi com crosslinks dopadas com 4 átomos de Cl. Fonte: (Imagem própria).....	60
Figura 28. Representação do modelo da PANi com crosslinks sem dopante. Fonte: (Imagem própria).	61
Figura 29. Espectro experimental e teorico para PANi, sem crosslink e dopada com 2 átomos de Cl.....	64
Figura 30. Espectro experimental e teorico para PANi, com crosslink e sem dopagem.....	65
Figura 31. Espectro experimental e teorico para PANi, com crosslink e dopada com 2 átomos de Cl.....	66
Figura 32. Espectro experimental e teorico para PANi, com crosslink e dopada com 4 átomos de Cl.....	67
Figura 33. Densidade eletrônica da PANi dopada com 2 átomos de Cl e cadeia com crosslink. Fonte: (Imagem própria).....	69

Figura 34. Densidade eletrônica da PANi dopada com 4 átomos de Cl e cadeia com crosslink.

Fonte: (Imagem própria)..... 69

Figura 35. Densidade eletrônica da PANi dopada sem átomos de Cl e cadeia com crosslink.

Fonte: (Imagem própria)..... 70

LISTA DE TABELA

Tabela 1. Valores do coeficiente angular da reta, energia de Urbach e energia de gap direto das amostras de PAni sonicadas em meio aquoso e/ou ácido em percentuais de potência de sonicação.	49
Tabela 2. Intensidades relativas áreas integradas dos quinoides e benznoides, razão Q/B e crosslink.....	54
Tabela 3. Informações referente as cadeias A e B como, tamanhos da cadeias (T), distâncias atômicas, angulos diêdricos e geometria das cadeias referentes ao modelo de PAni com e sem dopantes e com e sem crosslink.....	63

.

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
LISTA DE FIGURAS.....	5
LISTA DE TABELA	8
1 INTRODUÇÃO	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1 Polímeros condutores intrínsecos (PCIs).....	13
2.2 Princípios básicos do mecanismo de condução em polímeros condutores	
Estados eletrônicos deslocalizados de polímeros conjugados	16
2.3 Processo de dopagem	18
2.4 Sólitons, pólarons e bipólarons	19
2.5 Polianilina (PAni)	21
2.6 Dopagem tipo-p de PAni com ácido	23
2.7 Condutividade da PAni.....	24
2.8 Crosslink e Condução	25
2.9 Técnica de Sonicação	28
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Síntese da PAni	30
3.2 Processo de sonicação da PANI.	31
3.3 Caracterização dos Materiais	32
3.3.1 Medidas de Difração de raios X e análise de Le Bail	32
3.3.2 Medida de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada	
de Fourier (FTIR).....	33

3.3.3 Medidas de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	33
3.3.4 Análise Termogravimetria (TG)	33
3.3.5 Medidas de Espectroscopia de Impedância Complexa	33
3.3.6 Modelagem Experimental	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1 Análise de DRX	36
4.2 Análise das curvas TG	40
4.3 Análise de espectros UV-Vis.....	41
4.3.1 Energia de Gap Direto.....	41
4.3.2 Energia de Urbach	45
4.4 Análise de espectros FTIR	50
4.5 Análise da Condutividade	55
4.6 Estrutura Otimizada	57
5 CONCLUSÕES.....	72
6 CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO	74
REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, existe uma demanda crescente por novos materiais poliméricos que combinem propriedades elétricas e estruturais, capazes de atender às diversas exigências das aplicações tecnológicas. Em meados da década de 1970, foram descobertas e estudadas as características de condução de carga elétrica em polímeros até então considerados predominantemente isolantes. Os polímeros condutores, uma classe de materiais com propriedades elétricas excepcionais, têm revolucionado diversos setores da indústria e da pesquisa científica. Sua capacidade de conduzir eletricidade abre possibilidades para o desenvolvimento de produtos inovadores e soluções tecnológicas, como células fotovoltaicas (Sanches 2020), baterias leves (Silva 2015) e biossensores (Bhattacharyya 2010), entre outros.

A polianilina (PAni) tem se destacado na busca global por polímeros condutores comercialmente viáveis, devido à sua capacidade única de sofrer modificações estruturais por meio da dopagem. Esse processo não apenas altera a densidade eletrônica da cadeia polimérica, mas também induz mudanças conformacionais que afetam diretamente o empacotamento das cadeias, a cristalinidade e, conseqüentemente, suas propriedades elétricas e mecânicas. Além disso, a PAni apresenta excelente reciclabilidade redox, estabilidade química, condutividade elétrica ajustável, baixo custo e facilidade de síntese (Bharati et al. 2023). É especialmente notável pela versatilidade em sua síntese, que pode ser realizada por diversas rotas químicas e eletroquímicas.

Entre as técnicas mais comuns de síntese da PAni, destaca-se a oxidação química do monômero anilina. Esse método envolve a polimerização da anilina em meio ácido, utilizando um agente oxidante para promover a formação da cadeia polimérica. A escolha do tipo e da concentração do ácido são fatores críticos que influenciam significativamente as propriedades finais da polianilina, incluindo sua organização estrutural e resposta eletrônica (Ahmadizadegan e Esmailzadeh 2018; Tantawy, Weakley, e Aston 2014).

A síntese química da PAni oferece diversas vantagens, como a possibilidade de controle da morfologia do polímero e a modulação de suas propriedades por meio da

variação dos parâmetros de síntese. A polianilina pode ser obtida em diferentes formas — como filmes, fibras ou partículas — dependendo das condições de polimerização. A dopagem com diferentes tipos de ácidos não apenas modifica a condutividade, mas também promove reorganizações conformacionais que influenciam diretamente a cristalinidade e a rigidez da cadeia (Mohsin et al. 2019). As rotas eletroquímicas também são amplamente utilizadas, especialmente quando se deseja depositar filmes de PANi diretamente sobre eletrodos. Nessa técnica, a polimerização ocorre na superfície do eletrodo sob a aplicação de um potencial elétrico, permitindo controle preciso sobre a espessura e a uniformidade do filme, sendo particularmente útil em dispositivos eletrônicos e sensores.

Este trabalho descreve a síntese da polianilina por uma rota química, seguida da ultrassonicação. As amostras produzidas foram caracterizadas por diferentes técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e espectroscopia de impedância complexa. O objetivo é compreender detalhadamente as propriedades estruturais, elétricas, térmicas e morfológicas das amostras, além de investigar os fatores que influenciam seu desempenho, buscando condições de síntese mais eficientes.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar os efeitos da ultrassonicação nas propriedades estruturais, ópticas, térmicas e elétricas da polianilina (PANi), na forma de sal de esmeraldina, sintetizada por rota química, considerando diferentes meios e intensidades de potência aplicadas durante o processo de sonicação.

1.1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar a PANi na forma de sal de esmeraldina (PANi-ES) por meio de rota química convencional;
- Submeter a PANi sintetizada à ultrassonicação em meios ácido e aquoso, variando a potência aplicada;

- Estimar o grau de cristalinidade a partir dos padrões de DRX;
- Determinar a energia de gap direto e a energia de Urbach a partir das curvas de absorção obtidas por espectroscopia UV-Vis;
- Identificar os principais modos vibracionais das amostras submetidas à sonicação, por meio da FTIR;
- Avaliar a estabilidade térmica das amostras com base nas curvas obtidas por análise TG;
- Investigar possíveis alterações na condutividade elétrica das amostras tratadas por sonicação, por meio de medidas de espectroscopia de impedância complexa;
- Correlacionar os resultados obtidos nas diferentes análises, visando compreender os efeitos da ultrassonicação nas propriedades físico-químicas da PANi e fornecer subsídios para futuras aplicações tecnológicas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Polímeros condutores intrínsecos (PCIs)

Os polímeros condutores vêm sendo amplamente estudada ao longo das últimas décadas, desde a sua descoberta em 1977, de forma acidental, a forma dopada do poliacetileno, no laboratório do Dr. Shirakawa da Universidade de Tsukuba, no Japão, aumentando a condutividade do filme em cerca de sete ordens de magnitude. Então se formou um grupo de pesquisa liderado pelos Drs. Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa para analisarem as propriedades e as possibilidades da condutividade elétrica desse material (Vishwanatha 2015).

Essa descoberta inovadora, publicada na revista "Journal of the Chemical Society, Chemical Communications", inaugurou a era dos polímeros condutores. A importância dessa pesquisa se traduz em diversas aplicações tecnológicas, como baterias leves e de alta capacidade, displays eletrocromicos, sensores e dispositivos biomédicos (MacDiarmid 2001). O reconhecimento internacional do impacto dessa descoberta culminou com a premiação dos Drs. MacDiarmid, Heeger e Shirakawa com o Prêmio Nobel de Química em 2000 (The Nobel Prize in Chemistry 2000) (Shirakawa et al. 1977).

Os polímeros condutores pertencem a classe dos polímeros conjugados. Eles combinam as propriedades poliméricas com a condutividades dos metais. Os polímeros

conjugados são materiais orgânicos contendo ligações simples e duplas alternadas (denominadas de ligações conjugadas) em suas cadeias.

Nas últimas décadas, houve grande avanço no desenvolvimento de novos polímeros condutores, como, por exemplo, politiofeno, polipirrol, a polianilina, o polifenileno e o polivileno (Tkach et al. 2020), cujas unidades constitucionais repetitivas são mostradas na Figura 1.

Essa conjugação resulta em um sistema eletrônico deslocalizado dos elétrons π ao longo da cadeia principal, conferindo propriedades ópticas e elétricas únicas a esses materiais (Capdevila-Cortada e López 2017). A condutividade elétrica dos polímeros condutores intrínsecos está associada à criação de defeitos em seus sistemas de elétrons π .

Estes defeitos são gerados por dopagem que ocorre através de uma reação química entre a cadeia conjugada e uma substância redutora ou oxidante, que adiciona ou retira elétrons na cadeia. Essa é uma técnica crucial para a manipulação precisa diversas propriedades em polímeros conjugados entre elas as propriedades elétricas, ópticas, eletroquímicas, magnéticas e eletrocromicas. Através da introdução de dopantes, o comportamento desses materiais pôde ser finalmente ajustado, abrindo portas para uma gama de aplicações inovadoras (Liu et al. 2007).

Várias aplicações inicialmente previstas para os polímeros condutores já estão em uso, com destaque para a eletrônica orgânica, optoeletrônica e biomateriais. Os transistores, diodos emissores de luz (LEDs), células solares e sensores são alguns exemplos de dispositivos que já se beneficiam das propriedades únicas desses materiais (Morais et al. 2023).

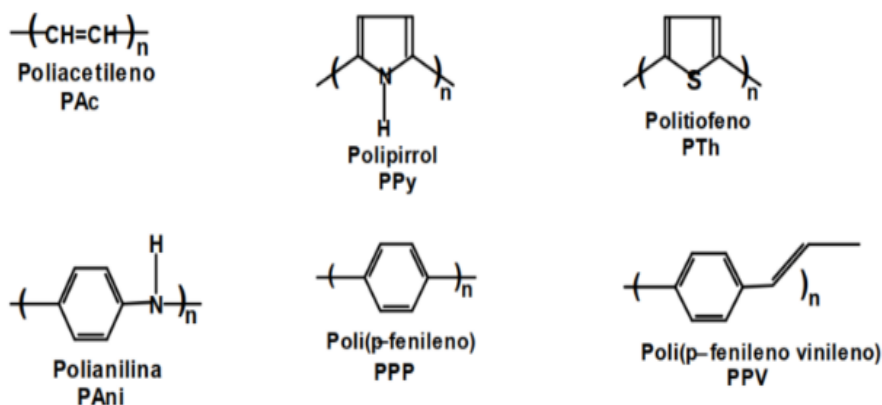


Figura 1. Unidades constitucional repetitivas (UCR). Fonte: (De Barros 2011).

A pesquisa e o desenvolvimento de novos polímeros condutores e suas aplicações continuam a crescer exponencialmente, abrindo caminho para inovações tecnológicas em diversos setores (Ducheyne 2015).

Um recente trabalho baseado em PICs (Polímeros Intrinsecamente Condutores) utilizando o indacenoditiofeno (IDT) tem tido atenção significativa devido à sua estrutura única em anel pentacíclico e propriedades fotoelétricas e eletrônicas excepcionais (Khelifi e Luscombe 2023). O Trabalho discute a versatilidade do IDT como ferramenta de engenharia molecular estrutural, juntamente com o uso de vários aceitadores e deficientes em elétrons. O que trás uma ampla aplicação eletrônica orgânica, como fotodetectores, células solares, transistores de efeitos de campo positivo e dispositivos termoeletrônicos.

Essa estrutura complexa é formada pela combinação de diferentes monômeros conjugados, doadores e aceitadores, combinação que resulta na formação de estruturas intermediárias com carga deslocalizada (mesoméricas quinóides) ao longo da cadeia, o que permite a movimentação livre de elétrons e contribui para a condutividade da estrutura (Khelifi e Luscombe 2023).

De acordo com trabalho de revisão de 2023 investigou o potencial dos PICs no campo da optoeletrônica classificando-os como “cristais orgânicos” em uma série de aplicações para futuras fontes de luz branca. O artigo revisa o progresso da pesquisa sobre o planejamento molecular e síntese, preparação e aplicação desses cristais nos últimos anos (Lin-Qing, Qiang, e Wang 2024).

Umas das pesquisas citadas faz referência da utilização de Diodos Emissores de Luz (LED) na aplicação de pós-colheita de alguns vegetais para melhorar a qualidade do produto. A utilização de Diodos Emissores de Luz, que tem melhor eficiência energética, redução da produção de calor e maior vida útil em comparação com as fontes incandescentes tradicionais (Khan e Abas 2011). Alguns estudos forneceram evidências da utilidade dos tratamentos de iluminação para prolongar a vida útil de vegetais verdes, como brócolis e espinafre, mantidos em temperatura ambiente (Ilić e Fallik 2017).

2.2 Princípios básicos do mecanismo de condução em polímeros condutores Estados eletrônicos deslocalizados de polímeros conjugados

A Teoria das Bandas, proposta por Felix Bloch em 1928, explica as propriedades elétricas dos materiais através da estrutura eletrônica de seus átomos em um sólido. Segundo essa teoria, a condutividade elétrica está intimamente relacionada à existência de bandas de energia e à distribuição de elétrons nesses níveis (Ashcroft e Mermim 1976). Em um material sólido, os orbitais atômicos individuais dos átomos se combinam e se sobrepõem, formando bandas de energia extensas que acomodam os elétrons do material. Duas bandas de energia de grande importância são a banda de valência e a banda de condução. A banda de valência contém os elétrons ligados aos átomos, enquanto a banda de condução representa os níveis de energia vazios que podem ser ocupados por elétrons livres (Ashcroft e Mermim 1976).

A condutividade elétrica de um material depende da ocupação das bandas de energia. Na Figura 2, é apresentado um esquema de formação da banda quando os níveis de energia estão muito próximos das bandas de valência e condução dos três tipos de materiais condutores, semicondutores e isolantes.

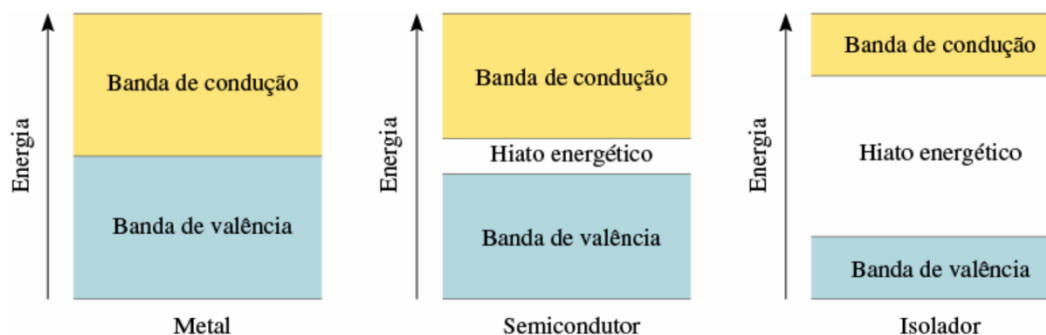


Figura 2. Esquema de formação da banda quando os níveis de energia estão muito próximos e banda de valência e de condução dos três tipos de materiais de acordo com a Teoria de bandas. Fonte: Próprio autor.(modificada)

Em condutores, a banda de valência está completamente preenchida e se sobrepõe à banda de condução, permitindo que os elétrons se movam livremente sob a aplicação de um campo elétrico, gerando corrente elétrica. Em isolantes, a banda de valência está completamente preenchida e separada da banda de condução por uma faixa proibida de

energia significativa. Essa lacuna impede que os elétrons saltem para a banda de condução, dificultando a condução de corrente elétrica. Já em semicondutores, a banda de valência está quase completamente preenchida e a faixa proibida é menor que em isolantes. Com o fornecimento de energia térmica ou luminosa, alguns elétrons da banda de valência podem adquirir energia suficiente para saltar para a banda de condução, tornando-se elétrons livres e permitindo a condução de corrente elétrica (Kittel 2005).

Para a classe dos polímeros conjugados insaturados se destaca por apresentar propriedades condutivas intrínsecas. Estes materiais, caracterizados por sequências planares ou quase planares de ligações simples e duplas alternadas (ou outras ligações múltiplas insaturadas) ao longo da cadeia (Holze 2009). Diferentemente de metais, onde os elétrons livres se movem livremente, os elétrons nos polímeros conjugados insaturados estão altamente localizados entre os átomos de carbono. Estes elétrons residem nos orbitais hibridizados sp^2 , no plano espacial x e y da molécula do carbono, sem contribuírem diretamente para o mecanismo de condução conforme a Figura 3.

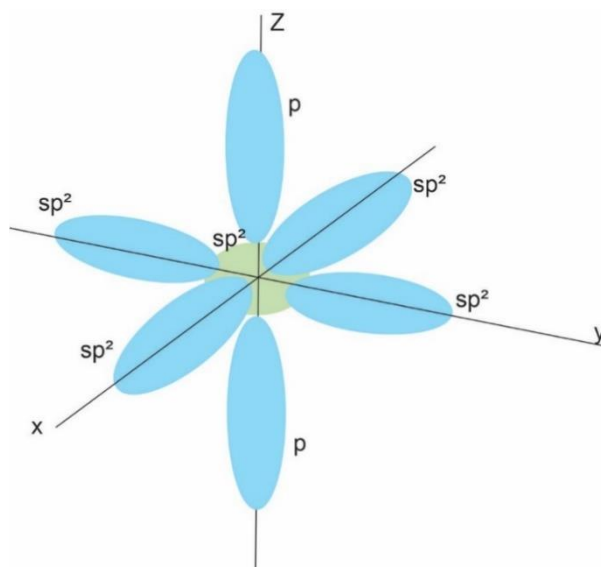


Figura 3. Mostra o plano espacial dos orbitais hibridizados sp^2 e o orbital perpendicular pz. Fonte: (Próprio autor).

No entanto, a chave para a condutividade reside nos orbitais pz. Orientados perpendicularmente ao plano da cadeia do polímero, esses orbitais possuem a capacidade de se sobrepor com seus vizinhos, estabelecendo uma via para o movimento dos elétrons. Essa sobreposição orbital, facilitada pela natureza planar da cadeia, permite a

deslocalização dos elétrons pz, que fazem parte da ligação π , criando uma nuvem eletrônica descontínua que se estende ao longo da cadeia polimérica (Santos 2003).

É essa deslocalização eletrônica que confere aos polímeros conjugados insaturados sua condutividade. Os elétrons pz deslocalizados podem se mover sob a influência de um campo elétrico externo, transportando carga e permitindo o fluxo de corrente elétrica. Em cadeias lineares de polímeros conjugados, um grande número de orbitais pz coplanares se alinham, estabelecendo fortes interações entre si. Cada átomo de carbono contribui com apenas um elétron π para esse sistema contínuo, criando uma banda de energia extensa que se estende por toda a cadeia polimérica (Santos 2003).

Na estrutura molecular dos polímeros conjugados, a alternância de ligações simples e duplas (ligações σ e π) gera uma deslocalização dos elétrons de ligação, criando uma nuvem eletrônica contínua ao longo da cadeia polimérica (Skotheim 2006). Essa deslocalização facilita a excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, com a absorção de energia suficiente. A energia necessária para essa excitação é denominada *gap* de energia (E_g) e é um parâmetro crucial para determinar as propriedades semicondutoras do polímero (MacDiarmid 2001).

2.3 Processo de dopagem

Uma característica fundamental dos semicondutores reside na possibilidade de modular significativamente sua condutividade elétrica através da dopagem (Streetman, Sanjay, e Banerjee 2015). Esse processo consiste na introdução de impurezas, denominadas dopantes, na estrutura cristalina do semicondutor, alterando suas propriedades elétricas (Sze, Li, e Ng 2006). Esse processo pode ser realizado de diversas maneiras, como a adição de um dopante do tipo doador (agente redutor) são introduzidos na rede cristalina do semicondutor. Esses átomos doam um elétron livre para a banda de condução, aumentando significativamente a concentração de portadores de carga e, consequentemente, a condutividade elétrica (Skotheim 2006). Esse tipo de dopagem é conhecido como dopagem N. Um outro tipo de dopagem é tipo P que se caracteriza com a retirada de elétron de sua estrutura por um agente oxidante.

Esses átomos criam "buracos" na banda de valência, ou seja, a falta de um elétron. Para preencher esses "buracos", os átomos próximos doam seus elétrons, liberando-os para a banda de valência e gerando portadores de carga móveis (buracos) na banda de

valência. Essa dopagem é denominada dopagem P, também aumenta a condutividade elétrica do material (Streetman et al. 2015).

Em consonância com a caracterização desses materiais como semicondutores intrínsecos, dotados de banda de valência completamente preenchida (Veras 2020) a oxidação da cadeia polimérica induz a remoção de elétrons dessa banda, gerando sítios catiônicos e promovendo a condutividade elétrica pelo surgimento de elétrons livres desemparelhados. Da mesma forma, a redução pode ser vista como um processo pelo qual os elétrons são adicionados na banda de condução vazia.

A dopagem de um polímero semicondutor com dopantes doadores ou aceitadores introduz cargas livres na estrutura do material, alterando significativamente suas propriedades elétricas (MacDiarmid 2001; Skotheim 2006).

A natureza dos defeitos conformacionais gerados nas ligações de polímeros durante a dopagem, seja por adição ou remoção de cargas eletrônicas, está intimamente relacionada à estrutura da cadeia polimérica (MacDiarmid 2001). Essa relação decorre da influência da estrutura molecular na distribuição da densidade eletrônica e na geometria da cadeia, fatores que determinam a suscetibilidade do polímero à formação de defeitos específicos (Goel e Thelakkat 2021).

No âmbito dos polímeros conjugados, podemos classificá-los em dois grupos distintos: aqueles que apresentam estado fundamental degenerado, caracterizado pela simetria espacial e degenerescência dos níveis energéticos de HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) (Skotheim 2006) e aqueles com estado fundamental não degenerado, onde a simetria espacial e a degenerescência dos níveis HOMO e LUMO estão ausentes (Ying, Huang, e Bazan 2017). Essa dopagem pode levar a uma relaxação estrutural do sistema, originando a formação de sólitons (Pohl e Stafstram 1999; Silva e Acioli 2001).

2.4 Sólitons, pólarons e bipólarons

Sólitons são perturbações autolocalizadas em um meio não linear que se propagam sem perder sua forma original (Pohl e Stafstram 1999). No contexto dos polímeros semicondutores dopados, os sólitons surgem como deformações locais na densidade de carga eletrônica, causadas pela interação entre as cargas livres e a estrutura molecular do polímero (MacDiarmid 2001). Os sólitons podem carregar carga positiva ou negativa,

dependendo da natureza do dopante utilizado (Pohl e Stafstram 1999). Possuem uma energia de formação característica que determina sua estabilidade e propriedades de propagação (MacDiarmid 2001).

Quando um sóliton e um anti-sóliton se aproximam, ocorre uma atração coulombiana entre eles (MacDiarmid 2001). Essa atração pode levar à formação de um par sóliton-anti-sóliton ligado, conhecido como polaron. Se o par sóliton-anti-sóliton for carregado positivamente ou negativamente, o polaron é estável e pode se propagar ao longo da cadeia polimérica (Pohl e Stafstram 1999).

Um polaron é um estado ligado formado por um sóliton carregado e um sóliton neutro (MacDiarmid 2001). Os sólitons carregados podem ser positivos ou negativos, enquanto os sólitons neutros não possuem carga líquida. Se o processo de dopagem continuar, ou seja, se o polímero for novamente oxidado ou reduzido, duas novas situações podem ocorrer: Um segundo polaron pode ser formado (Skotheim 2006). Isso ocorre quando a dopagem introduz mais cargas livres na estrutura do polímero, levando à formação de novos sólitons carregados e neutros que se ligam para formar outro polaron ou um bipolaron pode ser formado (Pohl e Stafstram 1999). O bipolaron é um estado ligado composto por dois sólitons carregados e um sóliton neutro. A formação de um bipolaron é mais provável quando a dopagem é mais intensa, introduzindo um número maior de cargas livres na estrutura do polímero.

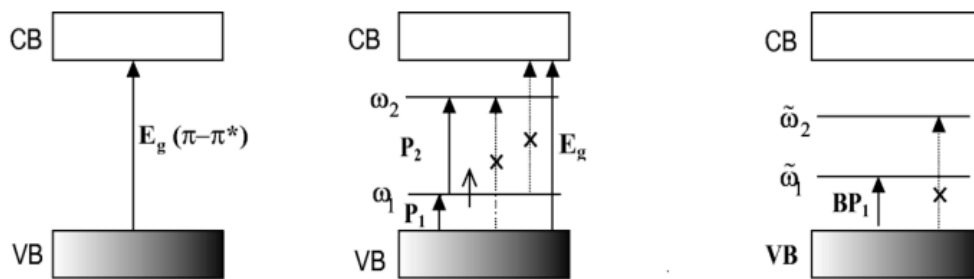


Figura 4. Transições eletrônicas de pólarons e bipólarons de estado fundamental não degenerado. Fonte: (Hwang et al. 2003).

A Figura 4, mostra as transições eletrônicas de pólarons e bipólarons em polímeros de estado fundamental não degenerado. As linhas com x indicam transições

proibidas. $P_1 = \omega_1$, $P_2 = \omega_2 - \omega_1$ e $BP_1 = \omega_1$ representam os estados eletrônicos envolvidos nas transições. BP significa bipólaron. A pequena seta representa um elétron com spin (up ou down).

Em resumo os processos de dopagem em polímeros conjugados, sejam por oxidação ou redução, induzem o surgimento de estados eletrônicos localizados no gap (MacDiarmid 2001), acomodando os excessos de carga nas cadeias poliméricas. Em baixas concentrações de dopantes, os defeitos gerados pela transferência de carga assumem forma de pólarons (Shirakawa et al. 1977), criando dois níveis simetricamente localizados no *gap* (Hwang et al. 2003). O aumento da dopagem, conforme mencionado anteriormente, leva à formação de bipólarons (MacDiarmid 2001) que geram níveis de energia simetricamente localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução. Já os sólitons, formados em regimes de dopagem mais elevados, introduzem níveis de energia no meio do *gap* (Ying et al. 2017).

2.5 Polianilina (PAni)

A PAni é composta por uma família de polímeros condutores (Mattoso 1996; Silva e Acioli 2001) formados por unidades repetitivas de anéis aromáticos ou quinona (anéis de seis átomos de carbono C_6H_4) ligados entre si por átomos de nitrogênio (Beygisangchin et al. 2021). Essa característica estrutural peculiar, conferida pela versatilidade do nitrogênio em apresentar diferentes estados de oxidação ao se ligar ao carbono (Beygisangchin et al. 2021), permite a formação de compostos com estruturas similares, mas com propriedades ópticas e eletrônicas bastante diversificadas (Hu, Zou, e Huang 2021).

A PAni é um polímero condutor linear (Silva e Acioli 2001) obtido através da polimerização oxidativa da anilina (Beygisangchin et al. 2021). A forma reduzida da PANI, conhecida como leucoesmeraldina, apresenta anéis benzenóides e é isolante elétrica. Já a forma oxidada, denominada pernigranilina, possui anéis quinóides e é condutora (Mattoso 1996). A PAni pode existir em diversos estados de oxidação intermediários entre esses dois extremos, o que permite a modulação de suas propriedades por meio de dopagem química ou eletroquímica (Beygisangchin et al. 2021).

A estrutura da PAni na forma base é ilustrada na Figura 5, onde se observa alternância de unidades repetitivas reduzidas (leucoesmeraldina) e oxidadas (pernigranilina) ao longo da cadeia polimérica (Beygisangchin et al. 2021). Essa

conjugação resulta em um sistema eletrônico deslocalizado dos elétrons pi ao longo da cadeia principal, conferindo propriedades ópticas e elétricas únicas a esses materiais (Capdevila-Cortada e López 2017). A condutividade elétrica dos polímeros condutores intrínsecos está associada à criação de defeitos em seus sistemas de elétrons pi.

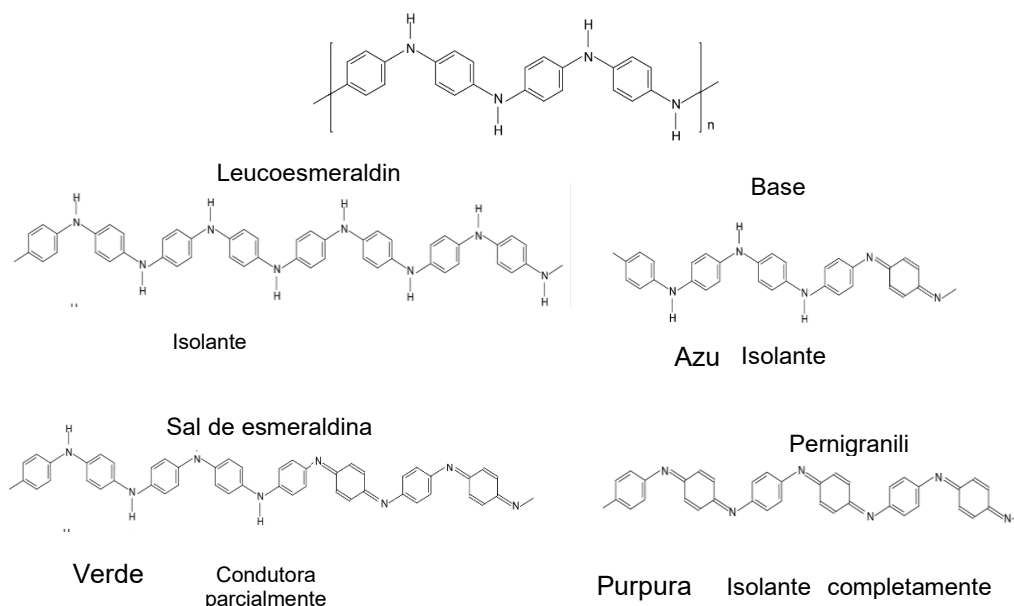


Figura 5. Estrutura da PANi. Fonte: Adaptado de (Faez et al. 2000).

A PANi na sua forma não dopada apresenta caráter isolante, com um *gap* de banda de aproximadamente 3,8 eV (Beygisangchin et al. 2021). No entanto, essa característica pode ser dramaticamente alterada através da dopagem, um processo que envolve a introdução de dopantes na estrutura do polímero (Beygisangchin et al. 2021). Após a dopagem, a condutividade elétrica da PANi pode aumentar em até 10 a 12 ordens de magnitude, convertendo-a em um material semiconductor ou até mesmo condutor (Hu et al. 2021).

Esse aumento significativo na condutividade da PANi dopada é atribuído à formação de novos estados eletrônicos na banda de valência ou na banda de condução do material (Mattoso 1996; Silva e Acioli 2001). A dopagem pode ser realizada por diversos métodos, incluindo tratamento ácido ou oxidação eletroquímica da forma base esmeraldina da PANi (Beygisangchin et al. 2021). No caso do tratamento ácido, dopantes protônicos como ácido sulfúrico ou ácido clorídrico são utilizados para introduzir íons

positivos na estrutura da PANi, enquanto na oxidação eletroquímica, a aplicação de um potencial elétrico promove a remoção de elétrons do polímero, gerando cátions radicais (Hu et al. 2021).

2.6 Dopagem tipo-p de PANi com ácido

A dopagem tipo-p com ácido é um método clássico para aumentar sua condutividade elétrica. O meio ácido atua como dopante tipo-p, introduzindo íons H^+ na cadeia polimérica e promovendo a oxidação das unidades de benzeno para quinóide. Na Figura 6' mostra o mecanismo de dopagem da polianilina na forma base esmeraldina. Essa oxidação aumenta a concentração de portadores de carga (carregadores positivos) e, consequentemente, a condutividade do material (MacDiarmid 2001).

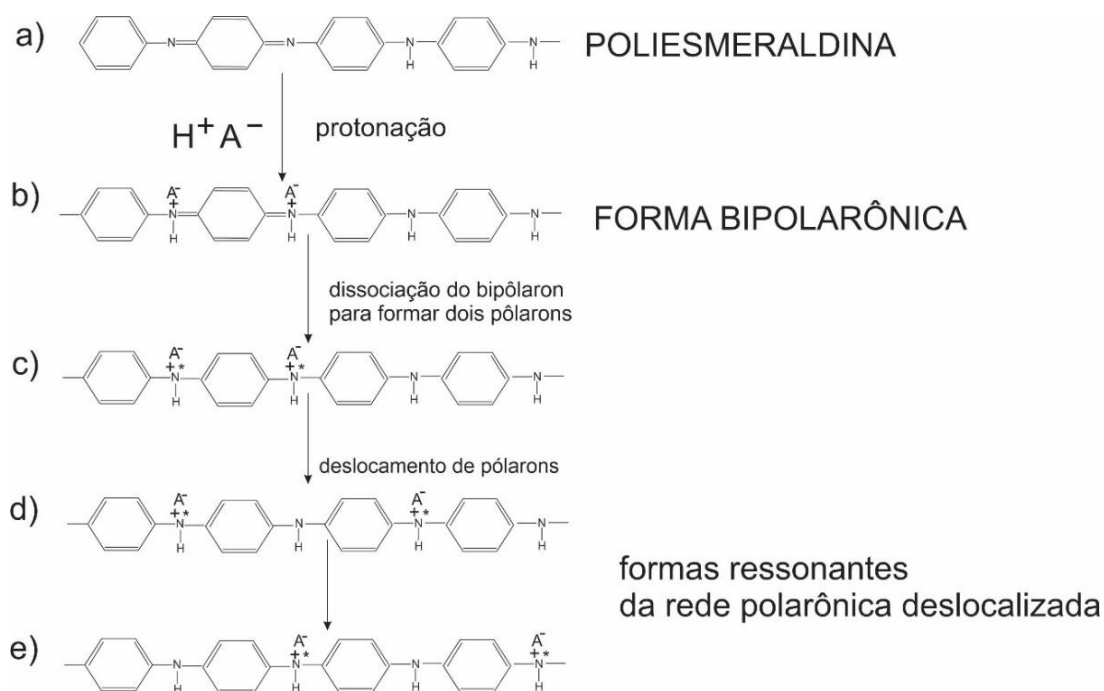


Figura 6. Esquema da polianilina forma base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica (e) Fonte: (Wallace et al. 2002).

O aumento do nível de dopagem na PANi leva à formação de mais bipolarons. Essa formação de bipolarons induz a criação de uma banda de energia localizada dentro

do band *gap*, conhecida como banda de bipolarons como observamos na Figura 7. A condutividade da PANi depende de vários fatores entre os quais que determinam sua condutividade estão a temperatura, grau de cristalinidade, massa molar, umidade espécies e/ou contra-ions dopantes, nível de dopagem etc. A relação do aumento da condutividade com a temperatura é atribuída à maior mobilidade dos portadores de carga (carregadores de elétrons e cátions) e à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Choi, Song, e Lee 2002).

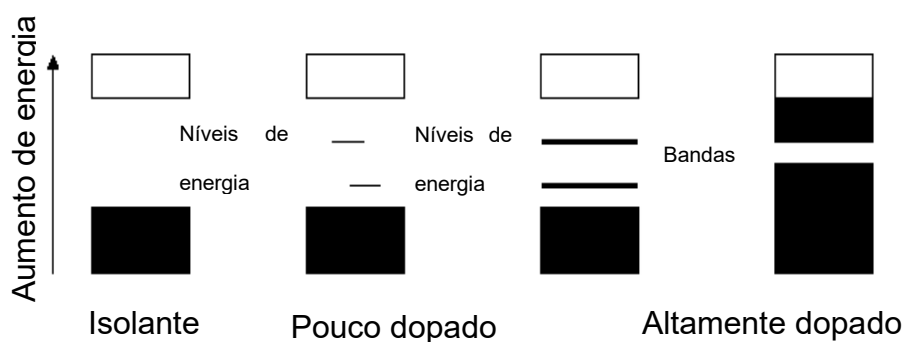


Figura 7. Formação de bipólarons induzindo criação de banda de energia localizada dentro da energia de *gap*. Fonte: (Choi et al. 2002).

2.7 Condutividade da PANi

Um aumento da cristalinidade melhora a organização das cadeias poliméricas e consequentemente uma menor quantidade de defeitos estruturais tornando-as mais lineares. A cristalinidade pode ser controlada por métodos de síntese e processamento (Nastase 2023).

A condutividade da PANi diminui com o aumento da massa molar. Isso ocorre porque as cadeias poliméricas de maior massa molar apresentam maior entrelaçamento e menor mobilidade dos portadores de carga (Choi et al. 2002). A condutividade da PANi depende de vários fatores entre os quais que determinam sua condutividade estão a temperatura, grau de cristalinidade, massa molar, umidade espécies e/ou contra-ions dopantes, nível de dopagem etc. A relação do aumento da condutividade com a temperatura é atribuída à maior mobilidade dos portadores de carga (carregadores de

elétrons e cátions) e à excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução (Choi et al. 2002).

Um aumento da cristalinidade melhora a organização das cadeias poliméricas e consequentemente uma menor quantidade de defeitos estruturais tornando-as mais lineares. A cristalinidade pode ser controlada por métodos de síntese e processamento (Nastase 2023).

A dopagem da PANi apresenta caráter heterogêneo, evidenciado pela coexistência de sítios amina protonados e iminas desprotonados, Essa heterogeneidade estrutural resulta na formação de "ilhas metálicas" condutoras dispersas em uma matriz não condutora, conferindo à PANi dotada características de um sistema semiconductor (Amorim et al. 2020). Outros fatores como condutividade volumétrica da PANi dopada que depende predominantemente da resistência interpartículas, que atua como principal obstáculo ao transporte de carga elétrica entre as ilhas condutoras. Para superar essa barreira energética, os portadores de carga (elétrons e cátions) empregam mecanismos como o tunelamento limitado por barreiras de energia ("energy-limited tunneling") e saltos ("hopping") a longas distâncias (Kandpal et al. 2022). Em geral, a condutividade aumenta com o aumento na temperatura, umidade, nível de dopagem, graus de cristalinidade e de estiramento e na diminuição da massa molar.

2.8 Crosslink e Condução

A condução intercadeia, também conhecida como *hopping* de elétrons, refere-se à transferência de cargas entre cadeias poliméricas vizinhas. Esse processo é particularmente desafiador porque as cadeias, muitas vezes, estão separadas por distâncias consideráveis e não apresentam continuidade estrutural direta. Nessas condições, os elétrons não fluem livremente, mas realizam "saltos" discretos entre as cadeias, um mecanismo influenciado por defeitos, desordem local ou interações de longo alcance. Esse tipo de condução, embora essencial em polímeros semicondutores, pode limitar a eficiência condutiva do material.

Nesse contexto, o *crosslink* (ou reticulação) surge como uma estratégia promissora para superar essas limitações. Trata-se de um processo químico no qual ligações covalentes são formadas entre diferentes cadeias poliméricas, criando uma rede tridimensional interconectada (Waleed e Al-Bermany 2025). Ao impedir que as cadeias

deslizem umas sobre as outras, o crosslink confere estabilidade mecânica e estrutural ao material. Quando realizado de forma controlada, esse entrelaçamento atua como uma "ponte eletrônica", aproximando as cadeias e favorecendo a condução intercadeia. Assim, o crosslink não apenas melhora a integridade física do polímero, mas também pode contribuir para o estabelecimento de caminhos condutores mais eficientes ao longo da matriz polimérica (Hayes, Konkolewicz, e Zanjani 2022).

A Figura 8 ilustra representações tridimensionais de diferentes conformações estruturais da PANi, destacando a disposição espacial das cadeias poliméricas e seus possíveis modos de interação intercadeia. Nas três estruturas (a), (b) e (c), os átomos de carbono são representados em verde, os átomos de nitrogênio em azul e os átomos de hidrogênio em rosa claro.

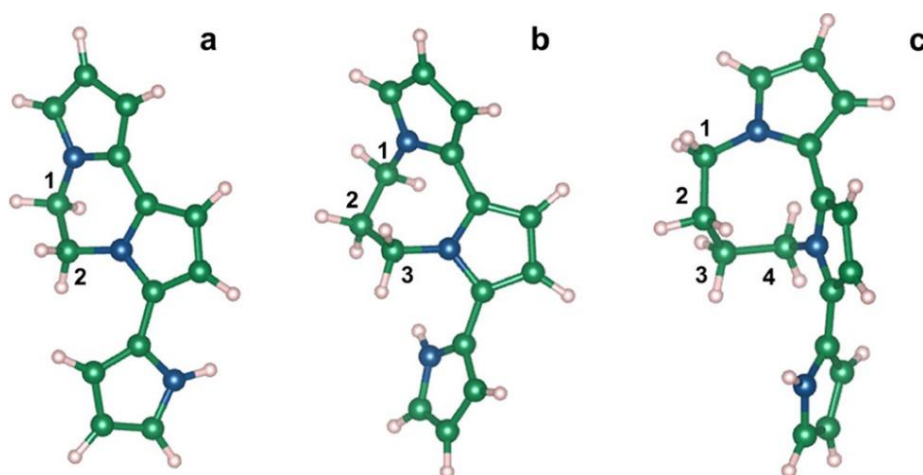


Figura 8. Representações tridimensional da PANi (a) conformação mais linear, (b) conformação levemente torcida e (c) conformação altamente entrelaçado. Fonte: (Gettler et al. 2022)

Na estrutura (a), observa-se uma conformação mais linear e planar da cadeia polimérica, típica de uma PANi em estado menos interativo, com ligações relativamente paralelas entre os segmentos aromáticos. Essa configuração favorece a delocalização eletrônica ao longo da cadeia principal, mas oferece baixa conectividade lateral entre diferentes cadeias.

Já a estrutura (b) revela uma conformação levemente torcida, com aproximação entre diferentes anéis aromáticos de cadeias adjacentes (números 1, 2 e 3), sugerindo a possibilidade de interação por forças de van der Waals ou até mesmo por formação de pontes de hidrogênio e π - π *stacking*. Essa organização intermediária pode facilitar o processo de *hopping* eletrônico entre cadeias, especialmente em regiões onde há empacotamento parcial.

A estrutura (c), por sua vez, apresenta um padrão altamente entrelaçado e tridimensional, com múltiplos pontos de contato entre cadeias (marcados de 1 a 4), caracterizando uma configuração típica de material reticulado (*crosslink*). Essa conformação permite a formação de caminhos contínuos para o transporte de carga entre diferentes segmentos poliméricos, o que contribui significativamente para o aumento da condutividade elétrica e estabilidade mecânica da matriz.

A formação de ligações covalentes entre cadeias poliméricas é um processo conhecido como *crosslink* e tem a função de melhorar a conectividade da rede condutora, criando caminhos mais eficientes para o transporte de portadores de carga em três dimensões. Esse entrelaçamento estrutural favorece a percolação eletrônica ou iônica ao longo do material.

Um estudo investigando o mecanismo de transporte de carga em filmes de PEDOT:PSS reticulados com agentes de crosslink demonstrou que a reticulação pode induzir uma transição do comportamento metálico para isolante, além de promover um aumento expressivo na condutividade elétrica. Em compósitos que estão acima do limiar de percolação, a condução ocorre predominantemente por meio do mecanismo de hopping entre clusters interconectados ricos em PEDOT:PSS (Colucci et al. 2019). Por outro lado, quando os compósitos estão abaixo desse limiar, o transporte de carga é governado por saltos entre domínios isolados, sendo fortemente influenciado pela quantidade de agente reticulante presente. Esses resultados destacam o papel fundamental do crosslink na formação de uma rede percolada eficiente e funcional para o transporte de carga.

Em sistemas poliméricos com cadeias desordenadas ou mal conectadas, a mobilidade dos portadores de carga — como polarons e bipolarons — é severamente

limitada, mesmo que as cadeias individuais possuam alta condutividade. A presença de desordem estrutural, como dobramentos, emaranhados e regiões amorfas, introduz barreiras energéticas e espaciais que dificultam os saltos de carga entre as cadeias, comprometendo a condutividade global do material.

Nesse cenário, o crosslink desempenha um papel importante também na estabilidade mecânica e morfológica do material, ao promover a formação de uma rede tridimensional que impede a agregação excessiva e a separação de fases — fatores que poderiam comprometer a condução elétrica. A reticulação controlada torna a estrutura polimérica mais rígida e interconectada, diminuindo a distância entre as cadeias e favorecendo um contato mais eficiente. Esse arranjo otimizado facilita o mecanismo de hopping entre cadeias, contribuindo para um transporte de carga mais contínuo e eficaz ao longo da estrutura (Colucci et al. 2019).

2.9 Técnica de Sonicação

As metodologias tradicionais de síntese química frequentemente apresentam limitações significativas que afetam negativamente a eficiência dos processos e a qualidade dos materiais obtidos. Essas abordagens convencionais podem estar associadas a tempos de reação prolongados, baixos rendimentos e à necessidade de quantidades substanciais de reagentes tóxicos ou caros. Consequentemente, esses fatores podem aumentar os custos operacionais e aumentar o impacto ambiental, tornando essas metodologias insustentáveis e economicamente desvantajosas a longo prazo (Kažys e Rekuviėnė 2011; Zhang et al. 2017).

Em contraste, a técnica de ultrassonicação surgiu como uma alternativa robusta que oferece inúmeras vantagens. Essa técnica, que utiliza ondas sonoras de alta frequência, demonstrou facilitar reações mais rápidas, promover formas de partículas uniformes, aumentar a pureza dos materiais e reduzir o tamanho das partículas em comparação com os métodos tradicionais. A irradiação ultrassônica demonstrou melhorar a dispersão e a interação entre matrizes poliméricas e componentes orgânicos, resultando em propriedades superiores do material (Frohberg e Ulrich 2014; Wang et al. 2018). Especificamente, a ultrassonicação gera cavitação acústica, caracterizada pela formação e colapso violento de bolhas no meio reacional. Esse fenômeno induz forças de

cisalhamento significativas que promovem reações em nível molecular e melhora distribuição de partículas conforme ilustrado na Figura 9 (Frohberg e Ulrich 2014; Ganguly et al. 2024)

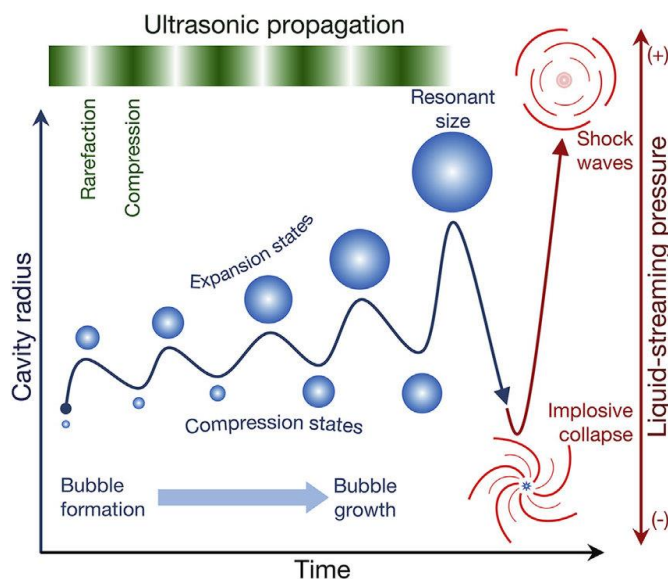


Figura 9. Representação esquemática do processo de cavitação acústica durante a propagação de ondas ultrassônicas em meio líquido. Fonte: (Ganguly et al. 2024)

Apesar de seus benefícios, é fundamental controlar os parâmetros da ultrassonicação, como duração e intensidade, pois o excesso de energia ou a exposição prolongada podem levar à degradação das cadeias poliméricas, comprometendo as características finais dos materiais sintetizados (Castelo-Baz et al. 2017). O uso otimizado da ultrassonicação na síntese de polímeros condutores exemplifica esse equilíbrio (Qiu et al. 2014).

No estudo conduzido por Ali Mohsin, foi investigado o efeito do tempo de ultrassonicação sobre uma mistura condutora de polianilina com amido. Os resultados mostraram que períodos de sonicação superiores a 2 horas levaram à desintegração e à deformação estrutural da mistura, comprometendo sua integridade. No entanto, a estabilidade térmica das amostras manteve-se relativamente constante acima de 200 °C, indicando que a sonicação exerceu apenas impactos marginais sobre essa propriedade.

Estudos adicionais neste domínio demonstram a aplicabilidade da ultrassonicação em vários tipos de polímeros, confirmando seu papel no aprimoramento das propriedades

funcionais e permitindo sínteses escaláveis, mantendo um equilíbrio entre as características aprimoradas do material e a eficiência do processo (Boswell et al. 2020; Tan e Frišćić 2017). Essas vantagens destacam a ultrassonicação como uma técnica promissora para a síntese de materiais modernos, alinhada às metas de sustentabilidade e eficiência em processos de fabricação química.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese da PANi

A anilina foi polimerizada em um meio contendo ácido clorídrico (HCL) 1 mol, sob temperatura ambiente utilizando persulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. A solução 1 foi desenvolvida em um procedimento típico, foi preparado 20 ml do monômero de anilina sendo dissolvido em 500 mL de uma solução de HCL em um becker de 1 L a temperatura ambiente. A solução 2 foi produzida durante esse processo sendo dissolvido 11,5 g de persulfato de amônia $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em 300 mL de ácido clorídrico (HCL) em um becker de 500 mL e levado ao banho ultrassônico para solubilizar por 10 minutos. Após o banho de ultrassom, foi filtrado três vezes a solução de APS em papel filtro (com auxílio de um suporte e funil). A solução 2 filtrada foi gotejada à solução 1 previamente preparada, deixada sob agitação constante durante 3 h para a reação de polimerização. O produto da reação, um precipitado verde escuro, foi filtrado a vácuo e durante a filtração foi usado acetona para tirar os resíduos e as cadeias menores. O material foi colocado no dessecador e após 168 h foi retirado para ser macerado. O esquema na Figura 10 mostra o processo para obtenção da PANI pela rota química.

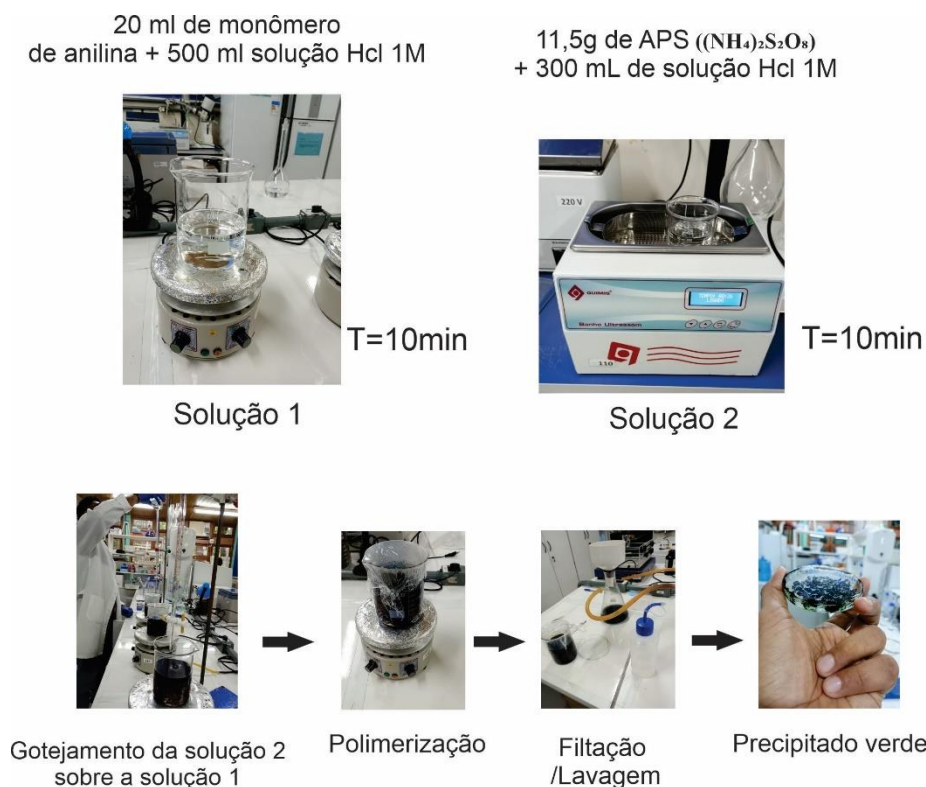


Figura 10. Esquema de síntese da PANI por rota química. Fonte: Próprio autor.

3.2 Processo de sonicação da PANI.

Foram preparadas seis soluções de PANI-ES, sendo três soluções contendo 0,20 g do polímero dissolvido em 50 ml de ácido clorídrico (HCl) a uma concentração de 1 M cada e mais três soluções contendo 0,50 g do polímero dissolvido em 50 ml de água. Cada solução foi submetida a ultrassom por um período de 10 minutos, variando a potência entre 300 W, 450 W e 600 W, respectivamente. Após o processo, foram obtidas duas fases distintas: uma fase líquida de cor esverdeada e uma fase sólida de cor escura. Essas fases foram posteriormente lavadas, filtradas e colocadas para secar em um dessecador a vácuo. Após 168 horas, foram retiradas e maceradas para análise subsequente. A Figura 11 mostra o esquema do processo de sonicação da PANI.

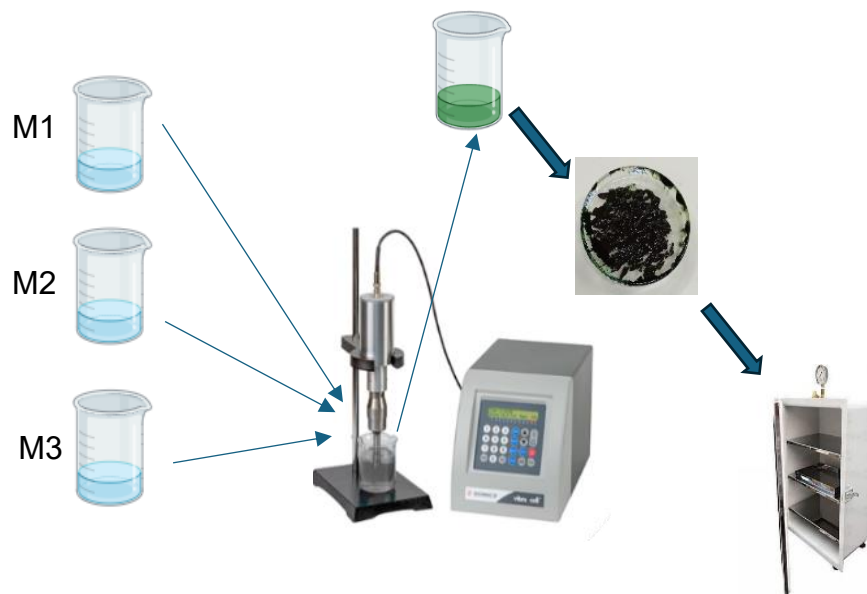


Figura 11. Esquema de processo de sonicação da PANI.
Fonte: Próprio autor.

3.3 Caracterização dos Materiais

3.3.1 Medidas de Difração de raios X e análise de Le Bail

As amostras foram investigadas por meio da técnica de DRX, utilizando um difratômetro Empyrean da Panalytical, operando no modo de reflexão, usando radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) no intervalo de 2θ de 10° a 100° , com um passo de $0,02$. Este difratômetro pertence ao Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Física de Materiais da UFAM. Os padrões de DRX das amostras foram ajustados através do método de Le Bail a fim de obter informações estruturais, como parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho médio de cristalitos isotrópico, usando o programa GSAS-EXPEGUI (Gualtieri 2003; Larson e Dreele 2004).

O percentual de cristalinidade (χ_c) das amostras foram estimadaos usando a equação (1) conforme metodologia descrita por (Pinto, Campelo, e Michielon de Souza 2020).

$$\chi_c = \frac{I_{Total} - I_{BG}}{I_{Total}} \times 100\% \quad (1)$$

3.3.2 Medida de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas FTIR foram realizadas para identificar grupos funcionais presentes nas moléculas das amostras não sonicadas, sonicadas em solução de ácido clorídrico e solução de água, usando um espectrofotômetro FTIR – Cary 360 equipado com módulo de amostragem ZnSe-ATR com range espectral de 5100 a 600 cm^{-1} . Esse equipamento pertence ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NanoPol) do Departamento de Física de Materiais da UFAM.

3.3.3 Medidas de Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia UV-Vis das amostras das PANIs não sonicadas e sonicadas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (mod. Evolution 220 - Thermo Scientific, com feixe duplo e sonda de fibra ótica), na faixa de 190 a 1100 nm, utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Este equipamento pertence ao Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) da Central Analítica da UFAM.

3.3.4 Análise Termogravimetria (TG)

As medidas de termogravimétrica (TG) foram utilizadas para determinar a estabilidade térmica das amostras da PANI não sonicadas (PANI zero), sonicadas com solução de ácido clorídrico e solução de água, analisando as mudanças de massa que ocorrem durante o aquecimento. As alterações nas estruturas dos polímeros foram investigadas a partir do comportamento térmico, a fim de obter informações sobre sua degradação ou estabilidade em diferentes faixas de temperatura. As medidas foram realizadas em um TA Instruments Q600 SDT, na faixa de temperatura que vai de 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera inerte em Nitrogênio. Este equipamento pertence ao Laboratório de Físico-Química de Materiais (LFQM) da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

3.3.5 Medidas de Espectroscopia de Impedância Complexa

Para caracterizar as propriedades elétricas das PANis sonicadas, foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância em temperatura ambiente, empregando um analisador de impedância Solartron 1260. A faixa de frequência utilizada abrangeu de 10

Hz a 1 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV. As amostras em pó foram compactadas em pastilhas utilizando uma prensa EZ-Press 12 Ton Hydraulic Presses, aplicando uma pressão de 2,5 toneladas por 5 minutos. Este experimento foi realizado nas instalações do Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos da Faculdade de Tecnologia da UFAM.

3.3.6 Modelagem Experimental

A análise dos resultados experimentais foi conduzida com o apoio de modelagem computacional, integrando a síntese de polímeros, tratamentos por sonicação, caracterizações experimentais (focadas em mudanças estruturais e propriedades elétricas) e simulações teóricas. A hipótese central adotada foi de que a formação de *crosslinks* induzida por sonicação de alta potência influencia significativamente a estabilidade mecânica, a estrutura eletrônica e a mobilidade de carga na matriz polimérica, afetando, consequentemente, a condutividade elétrica.

Partiu-se dos seguintes pressupostos teóricos:

1. A estrutura tridimensional da rede polimérica e a presença de ligações cruzadas (*crosslinks*) afetam diretamente os caminhos disponíveis para o transporte de carga (Guo et al. 2022).
2. A dopagem química introduz portadores de carga, enquanto os *crosslinks* modificam sua distribuição espacial e a barreira energética associada ao seu deslocamento (Dahlström et al. 2021)
3. A compreensão da geometria molecular e das interações intermoleculares em escala atômica é essencial para elucidar os mecanismos de condução (Dou et al. 2015).

3.3.6.1 Seleção e Preparação dos Modelos Moleculares

- Modelos moleculares representativos das cadeias poliméricas foram construídos com e sem a presença de *crosslinks*, incorporando também os dopantes experimentais.

- **Software utilizado:** Os modelos foram construídos e visualizados por meio do software GaussView 09, sendo os cálculos realizados com o pacote Gaussian 09 (Frisch et al. 2016).
- **Construção das Cadeias Poliméricas:** Os monômeros constituintes do polímero foram selecionados com base na composição experimental, e cadeias oligoméricas foram construídas para simular a estrutura da matriz polimérica.
- **Incorporação de Dopantes:** Os dopantes foram inseridos nos modelos em concentrações compatíveis com as condições experimentais, com posicionamento orientado por dados da literatura ou modelos simplificados.
- **Modelagem dos Crosslinks:** A formação de ligações cruzadas foi simulada por meio da identificação de sítios reativos entre cadeias adjacentes, representando reações de reticulação induzidas por sonicação. Foram formadas ligações covalentes adicionais e analisadas diferentes variações no número e na posição de átomos de cloro, a fim de avaliar os efeitos simultâneos da dopagem e da reticulação.

3.3.6.2 Método Computacional

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Anisimov et al. 1993), com o funcional híbrido B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr) (Becke 1993) e o conjunto de base 6-311G(d,p), apropriado para sistemas poliméricos com estrutura conjugada (Debnath et al. 2018; Wong e Cordaro 2011).

- As geometrias moleculares foram otimizadas sem restrições de simetria.
- As frequências vibracionais foram calculadas para assegurar que os pontos obtidos correspondem a mínimos reais de energia (sem frequências imaginárias).
- modelo de solvente Polarizable Continuum Model (PCM) foi empregado para simular os efeitos da água como meio contínuo (Tomasi, Mennucci, e Cammi 2005).
- As condições termoquímicas foram ajustadas para 298,15 K, e foi utilizada uma grade de integração ultrafina.
- As equações (2) e (3) representam as energias de ligação (ΔE) e energias livres de ligação (ΔG) relativas à formação dos *crosslinks* foram determinadas com base nas equações termodinâmicas convencionais aplicadas aos modelos tetraméricos.

$$\Delta E = E_{total} - \sum E_{tetrâmero, i} \quad (2)$$

$$\Delta G = G_{total} - \sum G_{tetrâmero, i} \quad (3)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise de DRX

A Figura 12 apresenta o padrão de DRX da PAni na forma de sal de esmeraldina, no qual são observados quatro picos definidos nas regiões de 9°, 15°, 20° e 25°, característicos de materiais com ordem de longo alcance, isto é, com regiões cristalinas bem organizadas (Patil et al. 2015). Concomitantemente, nota-se a presença de um halo difuso em torno de 25°, típico de materiais amorfos e/ou com alto grau de desordem estrutural. A largura dos picos mais definidos pode estar relacionada à dimensão nanométrica dos cristalitos, que contribui para o alargamento dos sinais de difração. Dessa forma, o padrão difratométrico da PAni indica uma estrutura semicristalina, conforme também relatado por (Sanches et al. 2015).

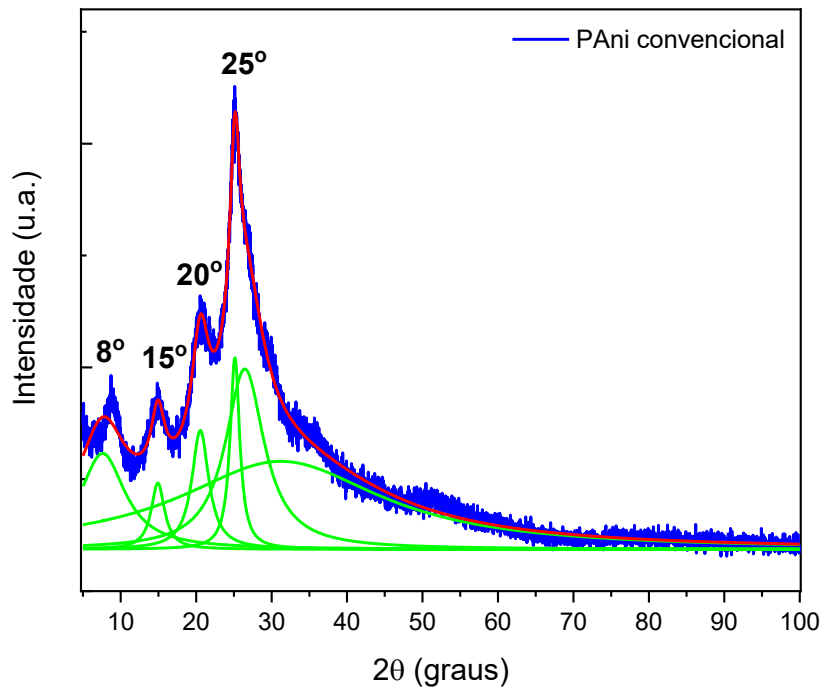


Figura 12. Padrão de DRX da PAni esmeraldina

A partir da PANi na forma de sal de esmeraldina, foram preparadas amostras submetidas à ultrassonicação em diferentes potências, conforme descrito na seção de Metodologia. A Figura 13 (a) apresenta os difratogramas das amostras tratadas com potências de 300 W (40%), 450 W (60%) e 600 W (80%) em meio aquoso. Observa-se uma semelhança geral entre os padrões de difração, indicando a preservação das principais características estruturais da PANi, mesmo após o tratamento ultrassônico. De forma análoga, a Figura 13 (b) exibe os difratogramas das amostras tratadas nas mesmas potências, porém em meio ácido, evidenciando comportamento semelhante quanto à manutenção da estrutura cristalina do material.

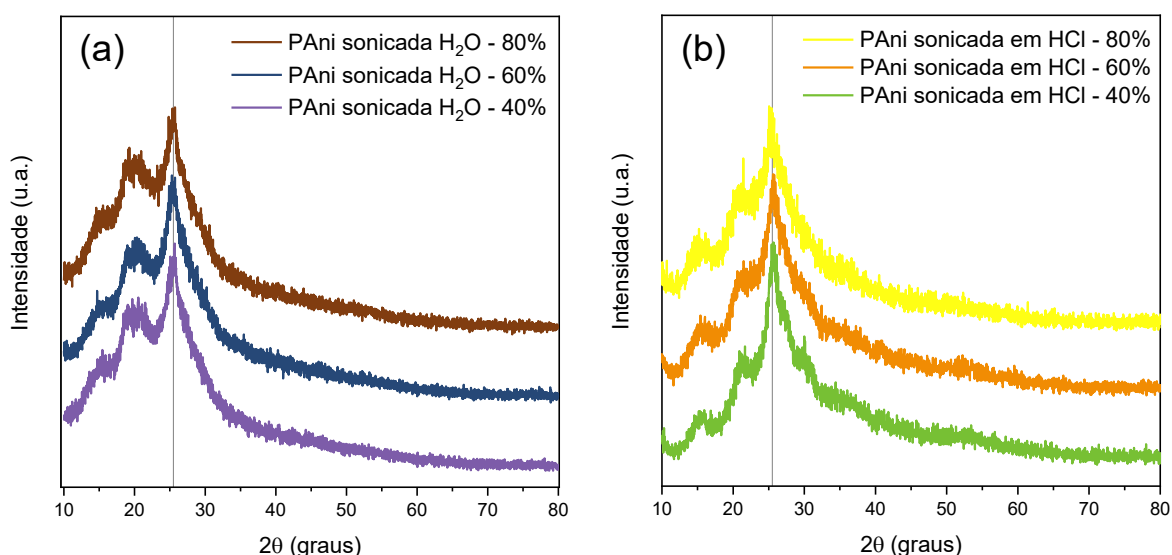


Figura 13. Difratogramas das amostras de PANi sonicadas (a) em meio aquoso e (b) em meio ácido.

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de PANi na forma de sal de esmeraldina, submetidas à ultrassonicação em meio aquoso com diferentes potências: 40% (a), 60% (b) e 80% (c). Os gráficos mostram os dados experimentais (linha preta) e o background ajustado (linha verde), utilizado para estimar o percentual de cristalinidade (χ_c) das amostras utilizando a equação (1). Os valores obtidos foram: 23,1% para a amostra sonicada a 40%, 31,4% para 60%, e 24,5% para 80%.

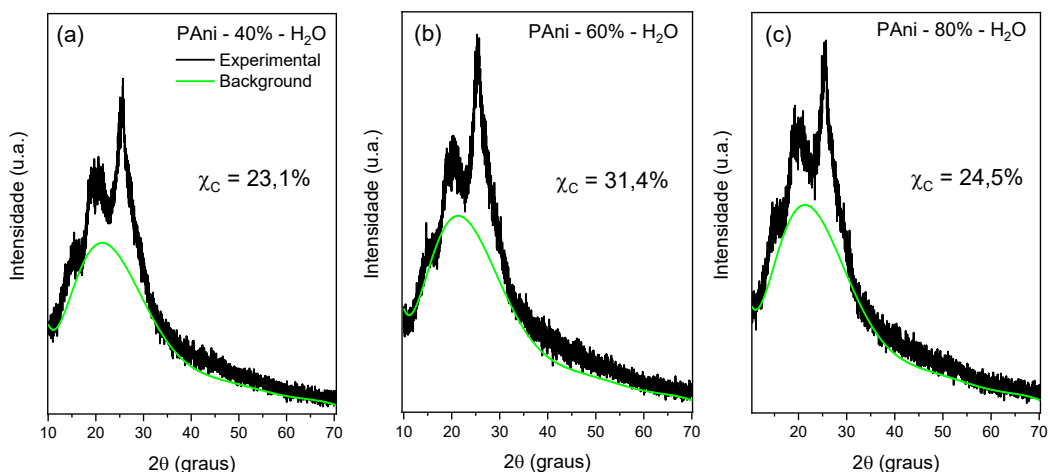


Figura 14. Difratomogramas das amostras de PANi sonicadas com 40%, 60% e 80% da potência de sonicação em meio ácido (HCl).

Observa-se que para a amostra de PANi sonicada com 60% de potência, apresentou maior grau de cristalinidade, sugerindo que essa condição promoveu um empacotamento mais eficiente das cadeias poliméricas, favorecendo os rearranjos estruturais sem induzir danos significativos às cadeias poliméricas, resultando em uma estrutura mais ordenada (Lenhardt et al. 2015). Porém é importante ressaltar que a composição e a configuração das cadeias poliméricas são influenciadas pelas condições de sonicação, onde um aumento excessivo na energia pode levar à fragmentação das cadeias (Mohyuddin, Rami, e Vora 2024).

Além disso, a eficiência do empacotamento das cadeias poliméricas sob sonicação moderada está relacionada à dinâmica de formação de bolhas de cavitação durante o processo de sonicação. A cavitação impacta diretamente na ruptura da cadeia polimérica e pode facilitar a reorganização sem causar degradação significativa (Lee et al. 2015; Lenhardt et al. 2015). Assim, a combinação de um tratamento controlado com sonicação permite a obtenção de uma estrutura mais densa, que é vantajosa para aplicações que exigem alta cristalinidade e robustez (Raeisi et al. 2025).

Por outro lado, as amostras tratadas com 40% e 80% de potência apresentaram menores valores de cristalinidade. No caso da amostra de 40%, a baixa energia ultrassônica pode ter sido insuficiente para induzir uma reorganização significativa das

cadeias poliméricas. Já na amostra de 80%, a elevada intensidade de sonicação pode ter causado degradação parcial, rupturas nas cadeias ou desordem conformacional excessiva, comprometendo a formação de regiões cristalinas. Ambos os casos resultam em estruturas menos ordenadas, o que pode afetar negativamente propriedades como a condutividade elétrica e a estabilidade térmica.

A Figura 15 apresenta o percentual de cristalinidade estimado para as amostras de PANi submetidas à sonicação em meio ácido. Observa-se um aumento progressivo da cristalinidade, com valores variando de aproximadamente 52% a 59%, indicando que a intensificação do tratamento ultrassônico favorece a organização das cadeias poliméricas. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de ligações do tipo crosslinking, que atuam promovendo maior coesão estrutural e alinhamento entre as cadeias. A presença dessas ligações cruzadas contribui para o empacotamento mais eficiente da estrutura, refletindo-se no aumento da cristalinidade observada, impacta diretamente em suas propriedades funcionais, como condutividade elétrica e rigidez mecânica (Kamarudin et al. 2021; Sanches et al. 2015).

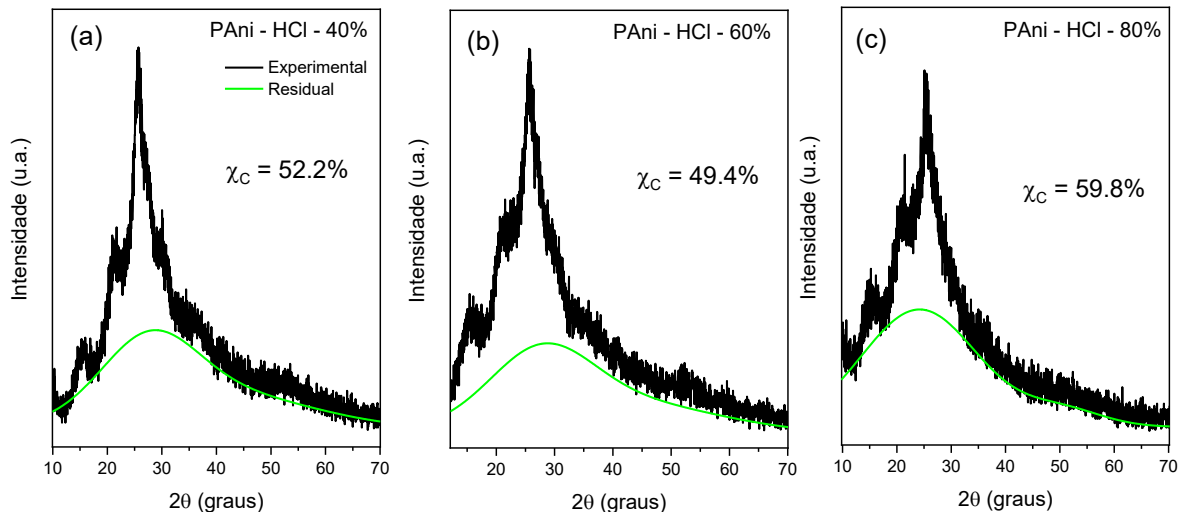


Figura 15. Percentual de cristalinidade para as amostras de PANi sonicadas em meio ácido,

Esse ordenamento estrutural pode favorecer uma maior delocalização eletrônica ao longo das cadeias poliméricas, resultando em melhores propriedades condutoras

(Konoshchuk e Khazieieva 2013). Nesse contexto, a sonicação em alta intensidade atua como um agente facilitador da reorganização conformacional da PANi, promovendo maior mobilidade segmentar e favorecendo tanto a penetração de dopantes quanto a formação de ligações cruzadas (crosslinks) entre as cadeias. Esses crosslinks contribuem para a estabilização da estrutura semicristalina, aumentando a coesão entre as cadeias e permitindo um empacotamento mais eficiente da matriz polimérica.

O tratamento ultrassônico tem sido amplamente associado à melhoria na eficiência de dopagem, ao facilitar a inserção de íons na estrutura e aumentar a densidade estrutural do material (Samuel et al. 2022). A dopagem eficaz, por sua vez, não apenas influencia os parâmetros da célula unitária, mas também tem impacto direto nas propriedades elétricas da PANi, uma vez que o aumento do empacotamento estrutural intensifica a deslocalização de cargas ao longo da estrutura π -conjugada (Alveroglu e Yilmaz 2010).

4.2 Análise das curvas TG

A Figura 16 apresenta as curvas de TG para diferentes amostras de PANi sonicadas. A curva na cor azul representa a PANi sem redopagem e as demais curvas nas cores verde, amarelo, vermelho e marrom, representam as PANi sonicadas em diferentes potências de sonicação. Inicialmente, observa-se que todas as curvas de TG apresentam uma perda de massa inicial até a temperatura de 100°C atribuída à perda de umidade (água adsorvida pela superfície do polímero) (Guerrero et al. 2010).

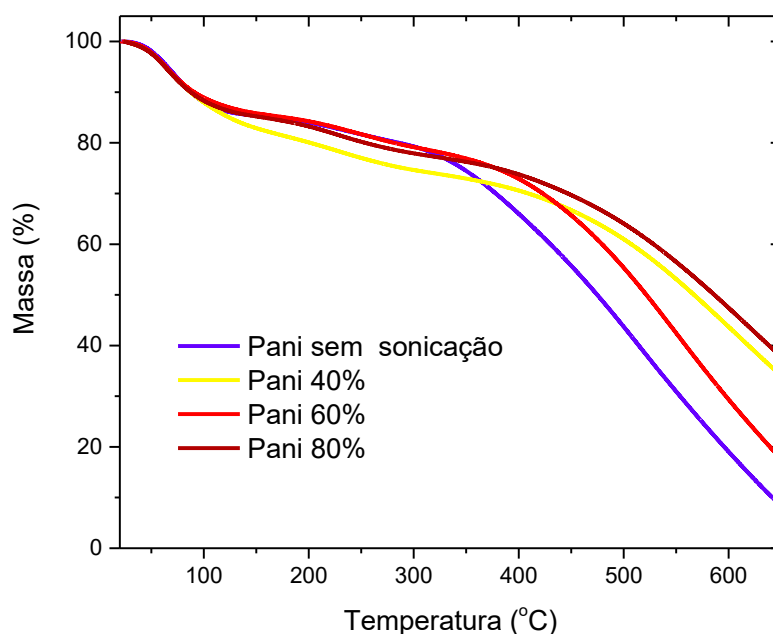


Figura 16. Curva de TG das amostras de PANi sonicadas e não sonicada.

Os eventos térmicos registrados na faixa de temperatura entre 200 °C e 400°C estão relacionados a degradação do polímero, na faixa de 400 °C a 650 °C temos o registro da principal etapa de decomposição e degradação da matriz polimérica com liberação de gases e vapores de fragmentos mais complexos, restando apenas carbonos residuais e/ou cinzas inorgânicas (Silva et al. 2014). Estima-se a perda de massa total para a PANi sem sonicação em 90%, para a PANi sonicada com 40% da potência houve 70% de perda de massa e para PANi com 80% de sonicação em 66% e com isso observa-se que a amostra de PANi sonicada com maior potência apresentou a melhor estabilidade térmica quando comparadas com as demais.

4.3 Análise de espectros UV-Vis

4.3.1 Energia de Gap Direto

A PANi foi investigada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis com o objetivo de obter informações sobre as transições eletrônicas, bem como compreender seu comportamento eletrônico.

Nos espectros apresentados na Figura 17 observa-se uma banda de absorção em 250 nm referente à transição π - π^* do anel de benzeno na estrutura da PANi (Swaruparan et al. 2010), indicando a presença de estruturas aromáticas conjugadas, fundamentais para as propriedades eletrônicas e ópticas da PANi. A transição π - π^* reflete a capacidade da amostra em absorver luz na região ultravioleta, o que está diretamente relacionado à sua condutividade (Bednarczyk et al. 2021).

As bandas em 420 nm para as PANi em meio aquoso e 458 nm para as PANi em meio ácido, resultam das transições eletrônicas entre níveis de energia de diferentes fases, especialmente em sistemas conjugados de ligações π . Esta característica é típica de materiais que apresentam estados eletrônicos conjugados com elétrons entram em movimento facilmente, melhorando as propriedades condutora da amostra. Após 550 nm, observa-se uma elevação na curva, sugerindo a possível presença de uma banda em 840 nm, associada às transições π do polaron, indicando a formação de estados eletrônicos intermediários que facilitam a condução elétrica da amostra.

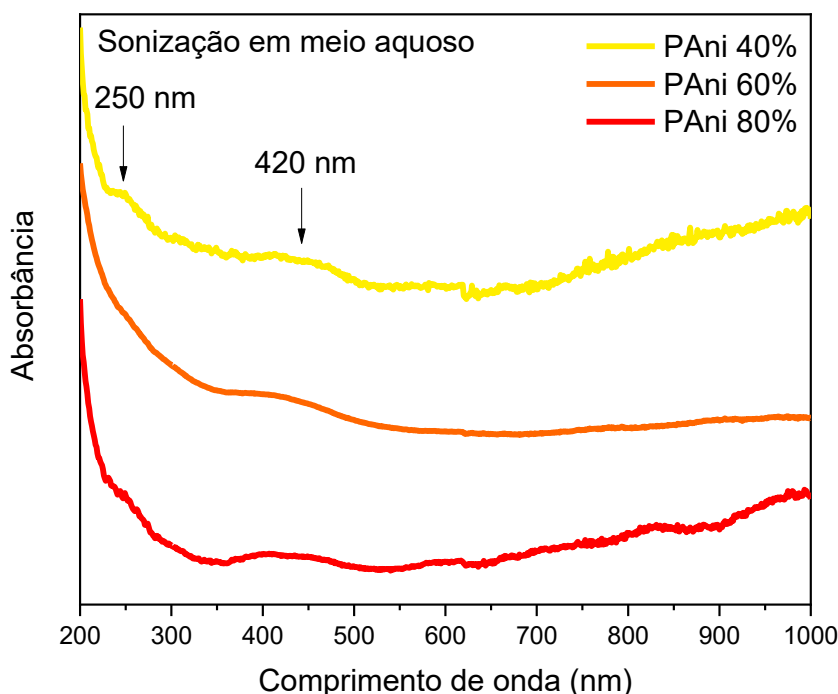


Figura 17. Espectroscopia UV-VIS das amostras de PANi sonificadas em meio aquoso.

A Figura 18 mostra os espectros das PANi sonicadas em meio ácido, onde observa-se a banda em 327 nm referente a excitação de elétrons não-ligantes para orbitais π^* . Esta transição indica a presença de grupos funcionais contendo pares de elétrons não-ligantes, como átomos de nitrogênio na estrutura da PANi, indicando que a amostra possui capacidade de interagir com outras moléculas e íons, influenciando suas propriedades de dopagem e, consequentemente, suas propriedades condutoras.

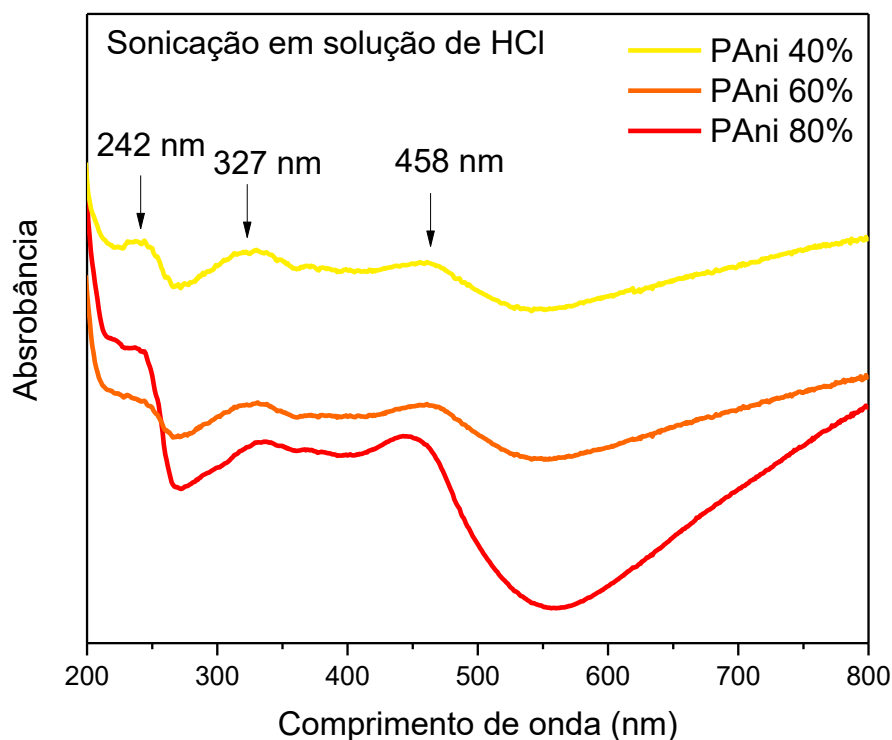


Figura 18. Espectroscopia UV-VIS das amostras de PANi sonicada em meio ácido.

Após a análise dos espectros UV-VIS das PANi sonicadas e o destaque da presença de estados eletrônicos com propriedades condutoras surge a necessidade de investigar o intervalo de energia proibido (band gap) desses materiais (Singh, Goyal, e Devlal 2018).

O método de Tauc é uma abordagem amplamente reconhecida e utilizada para determinar o band gap, seja direto ou indireto, de materiais semicondutores a partir de dados experimentais de absorção óptica (Poffo et al. 2013). O método determina a energia de gap óptico e relaciona com o coeficiente de absorção e a energia do fóton. Para isso é

necessário identificar a região da curva que segue uma reta, correspondendo à absorção óptica direta (Dhineshbabu et al. 2016; Kanchana et al. 2023).

Na Figura 19 temos as curvas de Tauc com o ajuste das retas extrapoladas, revelando os valores de gap direto 1.84 eV para PAni 40%, 2.56 eV para PAni 60% e 3.11 eV para PAni 80% sonicadas em meio aquoso.

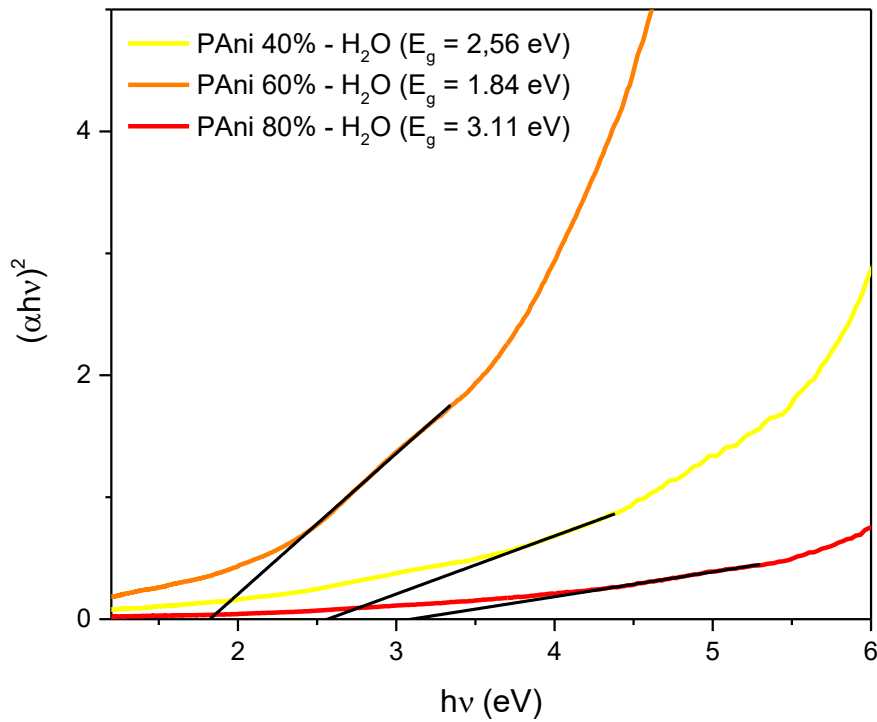


Figura 19. Estimativa da energia de gap direto via método de Tauc para as amostras de PAni sonicadas em meio aquoso.

Para as PAni sonicadas em meio ácido, as curvas de Tauc são mostradas na Figura 19, onde as extrapolações das retas estimam os valores de gap direto de 2.10 eV para a PAni 40%, 1.84 eV para a PAni 60% e 1.83 eV para a PAni 80%.

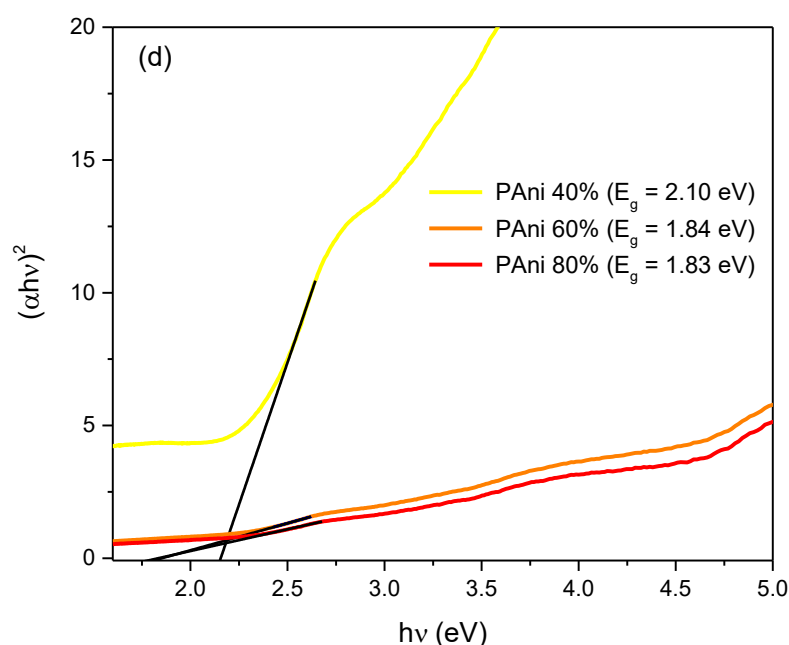


Figura 19. Estimativa da energia de gap direto via método de Tauc para as amostras de PANi sonicadas em meio ácido.

A energia de gap direto indica a quantidade mínima de energia necessária para excitar um elétron de um estado ligado para um estado não ligado estabelecendo uma relação significativa com a condutividade dos materiais, uma vez que o transporte de carga é influenciado pela energia de gap direto (Ahmadov et al. 2022). Quanto menor for a energia de gap direto, maior será a probabilidade de que elétrons na banda de valência sejam excitados para a banda de condução pela absorção de energia térmica ou fótons. Isso resulta em uma maior densidade de elétrons livres na banda de condução, levando a uma condutividade elétrica mais elevada (Song e Choi 2013).

4.3.2 Energia de Urbach

A energia de Urbach está associada à cristalinidade do material, refletindo o grau de ordem estrutural em sua rede. Essa energia corresponde à largura das caudas de banda formadas na borda da banda de valência e da banda de condução, resultantes da presença de imperfeições estruturais. Valores elevados de energia de Urbach indicam menor cristalinidade, sendo associados a defeitos na rede, descontinuidades e irregularidades no

empacotamento dos átomos. Por outro lado, materiais altamente cristalinos apresentam valores mais baixos, caracterizando uma borda de absorção mais abrupta e uma estrutura eletronicamente mais ordenada (Alhashem 2024; Ikhmayies e Ahmad-Bitar 2013; Migliorini et al. 2022; Vanasundari, Mahalakshmi, e Prakasam 2024)

A energia de Urbach está relacionada à largura da cauda exponencial presente na borda de absorção de materiais semicondutores ou isolantes, refletindo a presença de desordem estrutural e eletrônica. Essa energia corresponde à transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução, especialmente em regiões onde ocorrem estados localizados (Ikhmayies e Ahmad-Bitar 2013). Para estimá-la a partir de espectros de absorção UV-Vis, aplica-se a linearização da equação de Urbach na região exponencial da borda de absorção. O coeficiente angular da reta obtida nessa região é então utilizado para o cálculo, sendo a energia de Urbach dada pelo inverso desse coeficiente multiplicado por uma constante.

A quantificação da energia de Urbach é uma ferramenta importante para avaliar o grau de desordem estrutural em materiais, permitindo correlacionar imperfeições locais com suas propriedades ópticas e eletrônicas. No caso da PANi, que apresenta natureza semicristalina, essa análise é particularmente relevante, pois o material possui tanto regiões ordenadas quanto desordenadas em sua matriz polimérica. Valores intermediários de energia de Urbach, geralmente entre 100 e 300 meV, são característicos desse tipo de estrutura híbrida, refletindo a coexistência de domínios cristalinos e segmentos amorfos.

A Figura 20 apresenta os gráficos de $\ln(\alpha)$ em função da energia fotônica ($h\nu$, em eV) utilizados para a determinação da energia de Urbach das amostras de PANi sonicadas em meio aquoso nas potências de 40%, 60% e 80%. Os valores do coeficiente angular e energia de Urbach dispostos na Tabela 2.

A Figura 20 (a) mostra o comportamento geral da absorção óptica, destacando a região da borda exponencial entre aproximadamente 2,3 e 2,8 eV, onde ocorre a chamada cauda de Urbach, associada à presença de estados localizados em materiais desordenados. Na Figura 20 (b) temos a região ampliada e sobre ela foram traçadas as retas que representam os ajustes lineares aplicados às curvas experimentais, conforme a forma logarítmica da equação de Urbach. A inclinação dessas retas é inversamente proporcional à energia de Urbach, sendo que inclinações mais suaves indicam maior desordem eletrônica.

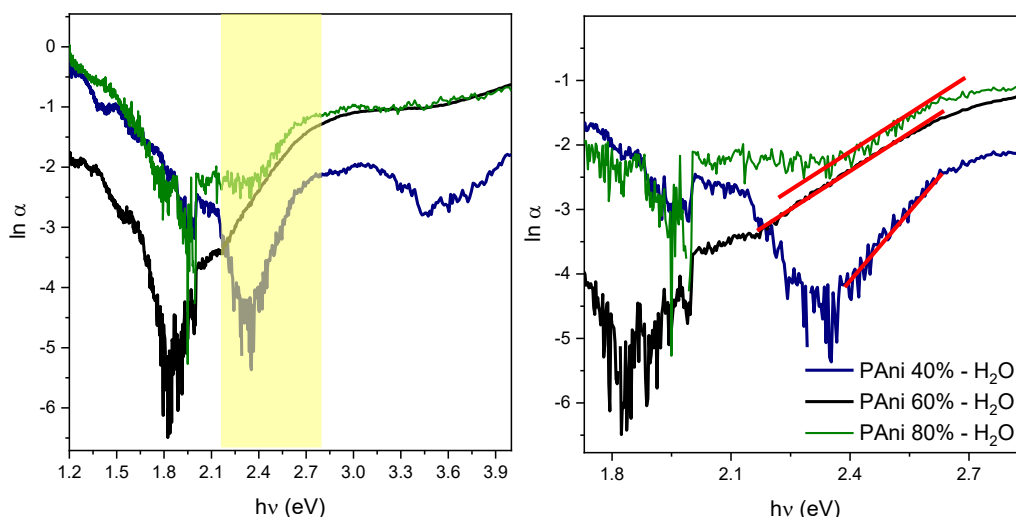


Figura 20. Cálculo da energia de Urbach a partir de espectros UV-Vis de PANis sonicadas em meio aquoso para diferentes percentuais de potência.

Os resultados mostram que a amostra tratada com 60% de potência apresentou o maior valor de Energia de Urbach (E_U), evidenciando o maior grau de desorganização estrutural entre as amostras analisadas. Em contraste, a amostra de 80% exibiu a menor inclinação e, portanto, menor E_U , sugerindo uma estrutura ligeiramente mais ordenada. Já a amostra de 40% apresentou comportamento intermediário. Tais resultados, indicam que a sonicação em meio aquoso influencia de forma não linear a organização da matriz polimérica da PANi, sendo a condição de 60% a mais crítica em termos de aumento da desordem, enquanto a sonicação mais intensa (80%) pode ter favorecido algum grau de reorganização estrutural.

A Figura 21 apresenta os espectros de $\ln(\alpha)$ em função da energia fotônica ($h\nu$, em eV) utilizados para a determinação da energia de Urbach (E_U) das amostras de PANi sonicadas em meio ácido (HCl), nas potências de 40%, 60% e 80%.

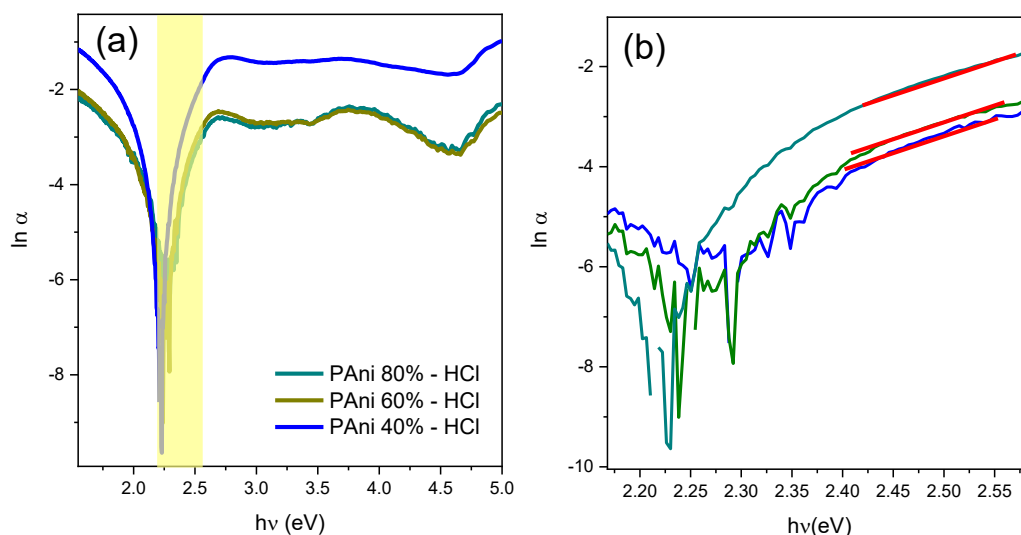


Figura 21. Cálculo da energia de Urbach a partir de espectros UV-Vis de PANIs sonicadas em meio ácido para diferentes percentuais de potência.

No gráfico 21 (a), observa-se a resposta espectral ampla, com destaque para a região da borda de absorção exponencial entre aproximadamente 2,25 e 2,55 eV (sombreada), característica da cauda de Urbach, associada à presença de desordem estrutural em materiais semicondutores. Já a Figura 21 (b) mostra a região ampliada onde foram realizados os ajustes lineares (em vermelho) sobre os trechos exponenciais das curvas, conforme a equação logarítmica de Urbach.

Os resultados indicam que a amostra tratada com 60% de potência apresenta a maior inclinação e, portanto, o maior valor de E_U , sugerindo um grau mais elevado de desordem estrutural. Em contrapartida, a amostra de 80% apresenta menor inclinação e menor E_U , indicando uma estrutura mais organizada em relação às demais, possivelmente favorecida pela maior energia de sonicação aliada à ação do meio ácido, que pode ter promovido reestruturação conformacional e empacotamento mais eficiente das cadeias poliméricas. A amostra de 40% apresentou comportamento intermediário, mas ainda com valores elevados de E_U , refletindo que, embora o HCl atue favorecendo a cristalinidade, a baixa energia de sonicação foi insuficiente para induzir reorganização estrutural significativa.

Com os valores do coeficiente angular das retas é calculado a Energia de Urbach e os seus valores estão dispostos da Tabela 2. Observa-se que para as amostras tratadas

em meio aquoso, os valores de Energia de Urbach exibiram maiores valores, com $E_U = 256,32$ meV e $251,82$ meV, respectivamente, indicando um elevado grau de desordem eletrônica e estrutural. Isso sugere que, mesmo com o aumento da energia de sonicação, o meio aquoso não favoreceu a organização da matriz polimérica, podendo até ter intensificado a fragmentação das cadeias ou a geração de estados eletrônicos desordenados. A amostra de 40% apresentou um E_U menor ($165,02$ meV), refletindo um nível de desordem mais moderado, provavelmente por não ter energia suficiente para causar danos estruturais significativos.

Tabela 1. Valores do coeficiente angular da reta, energia de Urbach e energia de gap direto das amostras de PAni sonicadas em meio aquoso e/ou ácido em percentuais de potência de sonicação.

Amostra	Meio de sonicação	Coeficiente angular da reta	E_U (meV)	E_g (eV)
PAni não sonicada		32.02	31.22	3.8
PAni 40%	H₂O	6.05951	165.02	1.84
PAni 60%		3.90137	256.32	2.56
PAni 80%		3.97109	251.82	3.11
PAni 40%	HCl	9.22679	108.38	2.21
PAni 60%		8.89396	112.43	1.89
PAni 80%		9.621	103.93	1.83

Já as amostras tratadas em HCl apresentaram valores significativamente menores de E_U em comparação às amostras em água, indicando uma estrutura mais ordenada e coerente com a natureza semicristalina da PAni. Os valores variaram entre $103,93$ meV (80%) e $112,43$ meV (60%), com a menor desordem observada na amostra de 80%, sugerindo que a combinação de alta potência e meio ácido promoveu reorganização estrutural e empacotamento mais eficiente das cadeias poliméricas. A amostra de 40% também apresentou um E_U relativamente baixo ($108,38$ meV), o que indica que o meio ácido, mesmo com baixa energia ultrassônica, auxilia na estabilização estrutural.

Esses dados apontam para a influência conjunta da potência de sonicação e do meio ácido na modulação da desordem estrutural da PANi, sendo a condição de 80% a mais favorável à obtenção de uma estrutura eletronicamente mais ordenada.

4.4 Análise de espectros FTIR

A análise dos espectros FTIR das amostras de PANi, tanto na forma não sonicada quanto após tratamento por sonicação em meio aquoso e ácido, revela a presença de grupos funcionais característicos da estrutura polimérica. A Figura 22 ilustra as principais bandas identificadas nos espectros, juntamente com suas respectivas atribuições (Banjar et al. 2023).

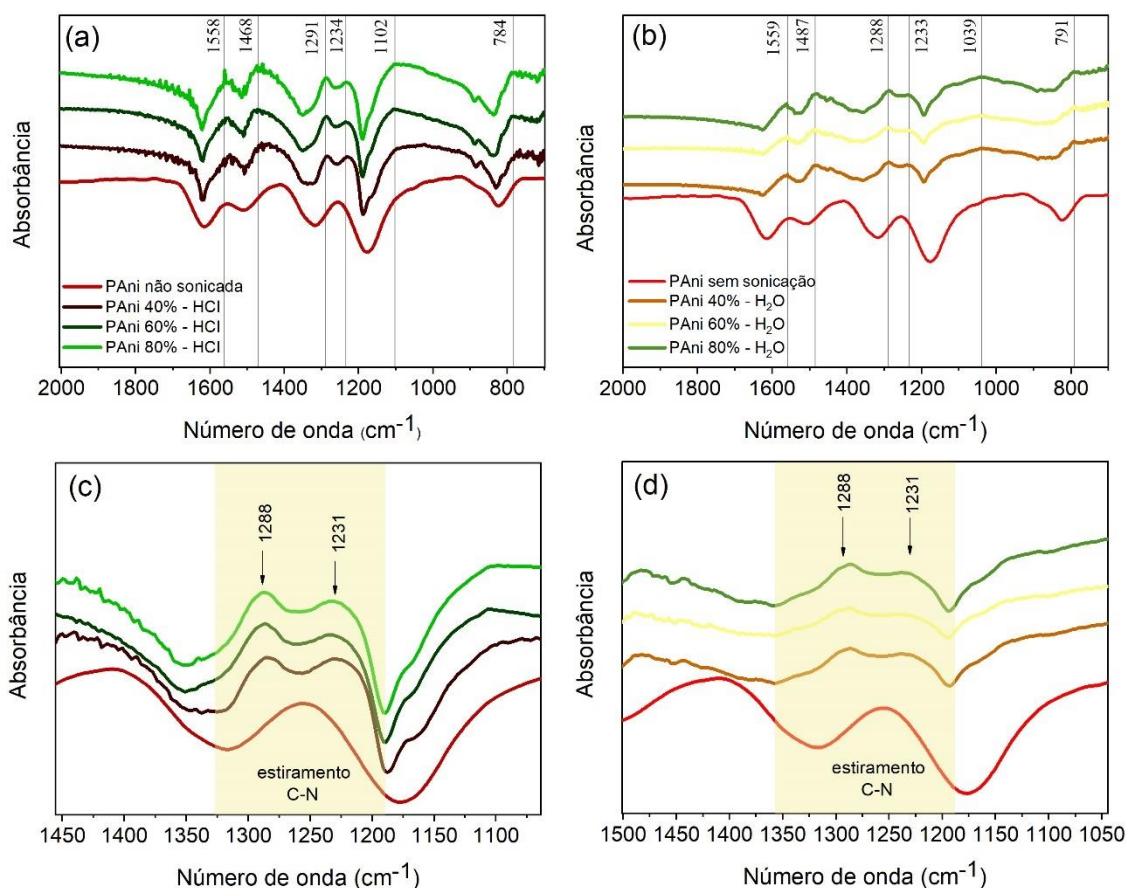


Figura 22. FTIR das amostras de PANis sonicadas em diferentes percentuais de potencial de sonicação (a) em meio ácido e (b) em água. Figuras 22 (c) e 22 (d) apresentam os espectros FTIR ampliados na região entre 1450 e 1100 cm^{-1} para as amostras de PANi sonicadas em meio ácido e em água consecutivamente.

As Figuras 22 (a) e 22 (b) apresentam os espectros normalizados das amostras tratadas em meio ácido e meio aquoso respectivamente, destacando bandas que oferecem informações relevantes sobre a organização estrutural da cadeia.

A banda em 1558 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=N dos anéis quinoides, sugere a preservação de segmentos parcialmente oxidados, indicando a estabilidade de unidades estruturais da cadeia mesmo após o processo de sonicação (Cardoso, Lima, e Lenz 2007). Já a banda em 1468 cm^{-1} , relacionada ao estiramento C=C nos anéis benzenoides, aponta para a coexistência de domínios aromáticos, característica da natureza semicristalina da PANi (Tomšík et al. 2023). A presença simultânea dessas duas bandas reforça a configuração estrutural heterogênea da amostra, composta por domínios com diferentes graus de oxidação.

As bandas localizadas em 1180 , 1221 e 1314 cm^{-1} são de particular interesse, pois estão associadas às vibrações de estiramento das ligações C–N em anéis aromáticos. O aumento de intensidade nessas bandas pode estar relacionado à formação de crosslinks entre as cadeias poliméricas, fenômeno favorecido pela ação mecânica da sonicação em meio ácido (Banjar et al. 2023). Essa reorganização conformacional contribui para um empacotamento mais eficiente das cadeias, promovendo maior coesão estrutural e estabilidade físico-química. Adicionalmente, os picos observados em 883 cm^{-1} e 832 cm^{-1} , atribuídos à estrutura do anel quinoide 1,4-dissubstituído, indicam uma organização regular dos segmentos quinoides, sugerindo que a sonicação não comprometeu a integridade dessas unidades estruturais (Tomšík et al. 2023).

Apesar de as amostras de PANi sonicadas em meio ácido e aquoso apresentarem os mesmos grupos funcionais característicos da estrutura polimérica, observam-se diferenças significativas nas intensidades das bandas nos espectros de FTIR, o que reflete alterações importantes em suas propriedades estruturais. As bandas atribuídas às ligações C=N quinoides, C=C benzenoides e C–N aromáticas estão presentes em todas as amostras, indicando a manutenção das unidades estruturais fundamentais da PANi. No entanto, as amostras tratadas em meio ácido exibem bandas mais intensas e bem definidas, especialmente na região entre 1180 e 1314 cm^{-1} , o que sugere maior organização molecular e possível formação de crosslinks entre as cadeias. Em contraste, as amostras sonicadas em água apresentam bandas menos intensas e alargadas, o que pode estar

associado à maior desordem estrutural ou à fragmentação parcial das cadeias poliméricas. Essas diferenças nas intensidades das bandas não apenas evidenciam o efeito do meio de sonicação sobre a estrutura da PANi, mas também indicam impactos diretos em suas propriedades físico-químicas, como estabilidade, empacotamento da cadeia e potencial condutivo.

As Figuras 22 (c) e 22 (d) apresentam os espectros FTIR ampliados na região entre 1450 e 1100 cm^{-1} para as amostras de PANi sonicadas. O foco da análise está na banda em torno de 1256–1262 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C–N em anéis aromáticos, que pode refletir tanto a presença de ligações estruturais na cadeia polimérica quanto a formação de crosslinks resultantes de rearranjos conformacionais.

A Figura 22 (c) mostra as amostras sonicadas em meio ácido, e observa-se a presença de uma banda bem definida em 1256 cm^{-1} nas amostras tratadas com diferentes potências de sonicação (40%, 60% e 80%). A intensidade dessa banda tende a aumentar com o tratamento, principalmente na amostra sonicada com 60%, sugerindo que a sonicação em meio ácido favorece a formação de ligações C–N, possivelmente associadas a estruturas mais compactas e reticuladas. Já a amostra não sonicada (linha vermelha) apresenta uma absorbância significativamente menor nessa região, indicando ausência ou baixa intensidade de ligações C–N, o que sugere que essas ligações são promovidas ou intensificadas apenas após o tratamento por sonicação.

A Figura 22 (d), referente às amostras tratadas em meio aquoso, a banda correspondente aparece em 1262 cm^{-1} , levemente deslocada em relação às amostras em HCl. As intensidades são, no entanto, consideravelmente menores, mesmo nas amostras tratadas com potências mais elevadas. Isso indica que a sonicação em água é menos eficiente na promoção de ligações C–N, sugerindo que o meio aquoso contribui menos para a organização ou reticulação da cadeia polimérica. A diferença entre os dois meios reforça que o meio ácido proporciona um ambiente mais favorável à reorganização estrutural da PANi, intensificando as ligações C–N e possivelmente promovendo a formação de uma rede polimérica mais coesa, enquanto o meio aquoso tende a manter ou aumentar o grau de desordem da estrutura.

A seguir, faremos uma análise do índice de reticulação (I_R) das amostras de PANi com base nos espectros de FTIR, utilizando as áreas das bandas atribuídas às unidades quinoides e benzenoides. A razão entre essas áreas fornece uma estimativa da proporção relativa entre segmentos oxidados e reduzidos na cadeia polimérica, permitindo avaliar o grau de organização estrutural e a possível formação de crosslinks entre as cadeias.

A Figura 23 apresenta os espectros FTIR das amostras de PANi na faixa de 1450 a 1050 cm^{-1} , com destaque para as regiões atribuídas às ligações C–N em unidades benzenoides e C–N em unidades quinoides, utilizadas para o cálculo do índice de reticulação, a fim de mostrar os efeitos da sonicação nas amostras de PANi em dois meios distintos: meio ácido na Figura 20 (a) e meio aquoso na Figura 20 (b).

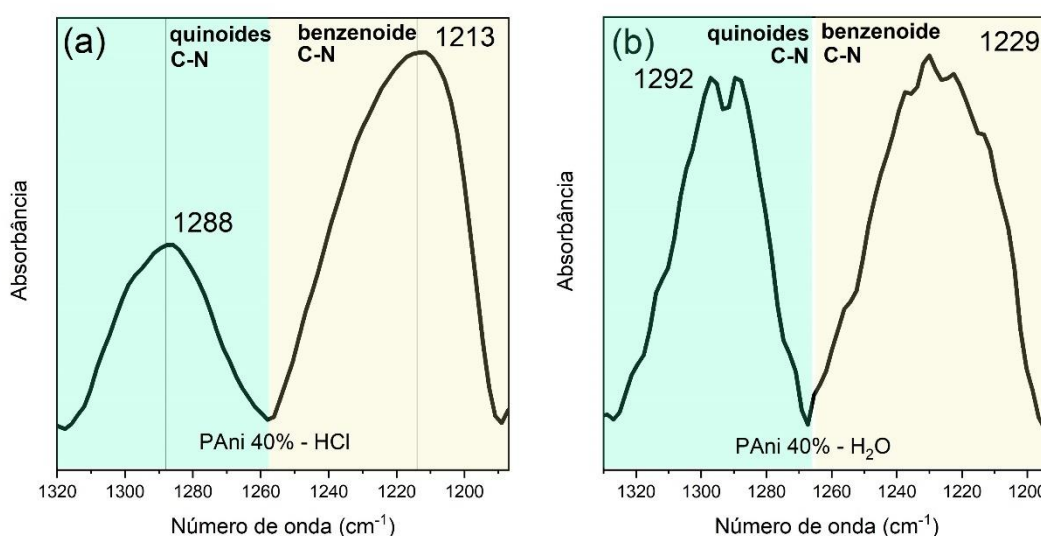


Figura 23. Espectros FTIR ampliados na região de 1320 a 1180 cm^{-1} para as amostras de PANi, destacando as bandas atribuídas ao estiramento das ligações C–N em unidades quinoides e benzenoides. (a) Amostras sonicadas em meio ácido (HCl). (b) Amostras sonicadas em meio aquoso.

Na Figura 23 (a), observa-se que a banda centrada em 1288 cm^{-1} e em 1213 cm^{-1} e que as intensidades e áreas dessas bandas variam conforme a condição de sonicação. De modo geral, percebe-se que nas amostras sonicadas em HCl há uma modificação progressiva nas proporções relativas entre as duas regiões, sugerindo alterações no

equilíbrio entre segmentos benzenoides e quinoides, possivelmente relacionadas à formação de crosslinks entre as cadeias poliméricas.

Já a Figura 23 (b), referente às amostras tratadas em meio aquoso, a banda dos benzenoides aparece ligeiramente deslocada para 1229 cm^{-1} e a quinoide em 1292 cm^{-1} . As bandas apresentam menor intensidade e definição em comparação com o meio ácido, o que indica uma menor organização estrutural e menor evidência de reticulação. A sobreposição e redução de nitidez das bandas dificultam a separação clara entre os dois tipos de unidade, o que pode indicar maior desordem molecular nas amostras tratadas com água.

Essas regiões espectrais foram utilizadas para o cálculo do índice de reticulação, determinado pela razão entre as áreas das bandas atribuídas às unidades quinoides e benzenoides (Q/B). As informações referentes a todas as amostras estão organizadas na Tabela 3. As áreas das bandas foram obtidas com o auxílio do software Origin 2018, a partir de espectros previamente corrigidos por meio do ajuste da linha de base, seguido da integração dos picos correspondentes a cada região de interesse. Valores de Q/B próximos de 1 indicam uma proporção equilibrada entre as unidades quinoides e benzenoides, o que sugere uma estrutura mista bem distribuída e organizacionalmente estável.

Tabela 2. Intensidades relativas áreas integradas dos quinoides e benzenoides, razão Q/B e crosslink.

Amostras	Q	B	Q/B	Crosslink
PAni 40% (H ₂ O)	13.3253117	21.0961617	0.631646264	28.0157022
PAni 60% (H ₂ O)	9.77061455	14.1305089	0.69145525	19.36139545
PAni 80% (H ₂ O)	17.4728182	23.2585128	0.751243999	33.40441416
PAni 40% (HCl)	21.8315762	22.7302441	0.960463783	56.9884752
PAni 60% (HCl)	21.7284936	24.1840272	0.898464652	69.01938322
PAni 80% (HCl)	25.0869249	25.0010478	1.003434941	71.58553229

A Tabela 2 apresenta os valores das áreas espectrais atribuídas às unidades quinoides (Q) e benzenoides (B), bem como a razão entre essas áreas (Q/B) e o correspondente índice de Crosslink para amostras de PANi sonicadas.

Para as amostras tratadas em meio aquoso, observa-se que os valores de Q/B são consistentemente menores, variando de 0,63 a 0,75, com os respectivos índices de crosslink situados entre 19,36% e 33,40%. Isso indica uma menor proporção de unidades quinoides em relação às benzenoides, refletindo uma estrutura mais reduzida e com menor grau de reticulação. A amostra sonicada a 60% em água apresentou o menor índice de reticulação (19,36%), sugerindo que, nesta condição, a sonicação em meio aquoso pode ter promovido maior desorganização ou até mesmo degradação parcial das unidades oxidativas da PANi.

Em contraste, as amostras tratadas em meio ácido apresentaram valores de Q/B significativamente mais altos, próximos ou até superiores a 1, indicando uma proporção equilibrada ou ligeiramente predominante de unidades quinoides. O índice de reticulação também foi muito superior, variando de 56,98% a 71,58%, com destaque para a amostra tratada com 80% de potência, que alcançou o maior valor. Esses dados sugerem que a sonicação em HCl favoreceu a reorganização da cadeia polimérica e a formação de crosslinks, promovendo maior coesão estrutural e estabilidade da matriz.

Em linhas gerais, os resultados indicam que o meio de sonicação exerce influência decisiva sobre a estrutura química da PANi. O meio ácido promove maior oxidação controlada, intensifica a presença de unidades quinoides e favorece a formação de uma estrutura mais reticulada e organizada. Já o meio aquoso, embora mantenha a presença dos grupos funcionais característicos, resulta em menor grau de reticulação, possivelmente devido à menor eficiência na reorganização estrutural e maior suscetibilidade à desordem.

4.5 Análise da Condutividade

A Figura 24 (a), referente às amostras tratadas em meio ácido, revela que a condutividade elétrica das amostras PANi 40% (pontos azuis) e PANi 80% (pontos verdes)

é ligeiramente superior à da PANi 60% (pontos laranja) ao longo do espectro de frequência. Essa diferença de desempenho pode estar associada à conformação estrutural mais favorável dessas amostras, relacionada ao maior grau de reticulação entre cadeias poliméricas — ou crosslink — promovido pela sonicação em condições mais intensas ou menos severas. A presença de um sistema mais reticulado tende a conferir maior conectividade entre domínios condutores, facilitando o transporte de carga e resultando em condutividade elétrica aprimorada.

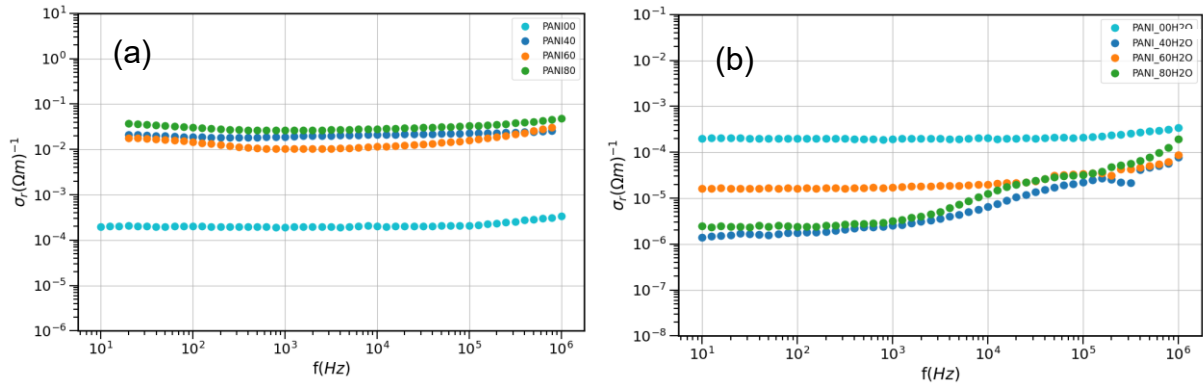


Figura 24. Representação gráfica a condução do sistema PANi sonicada (a) em meio ácido e (b) em meio aquoso.

Além disso, todas as amostras tratadas em HCl apresentam condutividade relativamente estável em baixas e médias frequências, com um leve aumento acima de 10^5 Hz, comportamento típico de polímeros condutores com estruturas parcialmente ordenadas. Esse padrão está geralmente relacionado à presença de crosslinks que estabilizam a conformação da cadeia, mantendo caminhos contínuos para o fluxo de portadores de carga, mesmo diante de variações frequências (El-naggar et al. 2024; Essalah et al. 2025). A análise da Figura 24(a) mostra que a amostra de PANi não sonicada (pontos ciano) possui baixa condutividade, entre 10^{-4} e $10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$, enquanto as amostras sonicadas em HCl atingem valores significativamente maiores, entre 10^{-2} e $10^{-1} (\Omega \cdot m)^{-1}$. Esse aumento expressivo pode ser atribuído à intensificação da interação entre as cadeias, promovida pela energia ultrassônica, que favorece a reorganização conformacional e o aumento da densidade de crosslinks estruturais (Uddhab KalitaKumar et al. 2023).

Esse comportamento é reforçado pelas variações de condutividade entre as amostras: a PANi 60% apresenta condutividade inferior às outras amostras tratadas em meio ácido, o que sugere que há uma janela ideal de intensidade de sonicação que maximiza a formação de ligações cruzadas sem comprometer a continuidade eletrônica (Krimmel et al. 2024). Já a Figura 24 (b) mostra que as amostras sonicadas em meio aquoso apresentam condutividades significativamente mais baixas (10^{-6} a 10^{-4} ($\Omega \cdot m$)⁻¹), e um aumento mais acentuado somente em altas frequências, indicando que, embora a sonicação em água possa induzir algum grau de reorganização estrutural, a ausência de dopantes efetivos prejudica a formação de uma rede condutora robusta e bem reticulada (Ghazali e Samsudin 2025). Assim, a maior eficácia da condutividade observada nas amostras tratadas em HCl está diretamente ligada à conformação estrutural promovida pela combinação entre sonicação e dopagem ácida, que favorece a criação de caminhos percolativos e aumenta a densidade de reticulação entre cadeias.

4.6 Estrutura Otimizada

A análise experimental do espectro FTIR da PANi revelou um desdobramento característico na região de 1320 a 1200 cm⁻¹, atribuído à formação crosslinks entre cadeias poliméricas. Esse desdobramento espectral é compatível com a presença de interações covalentes entre o carbono 29 do anel III da cadeia A e o nitrogênio 4 da cadeia B, bem como entre o carbono 78 do anel III da cadeia B e o nitrogênio 4 da cadeia A na figura 26.

Com o objetivo de investigar teoricamente a formação de crosslinks em PANI, foram construídos quatro modelos moleculares. O primeiro modelo, representado na Figura 25, corresponde a uma cadeia de PANi dopada com 50% de cloro (Cl₂), simulando a forma dopada da esmeraldina. A estrutura modelada é composta por um oligômero contendo quatro anéis aromáticos (denominados I, II, III e IV), com átomos de cloro (indicados pelas esferas verdes) interagindo com a cadeia polimérica. As distâncias médias de ligação observadas neste modelo são: C-C = 1,40884125 Å, C-H = 1,082395 Å e C-N = 1,3520775 Å. Adicionalmente, os ângulos diédricos entre os anéis benzênicos são: I e II = 172,812°, II e III = 151,15347°, e III e IV = 179,87835° conforme descritos na Tabela 5.

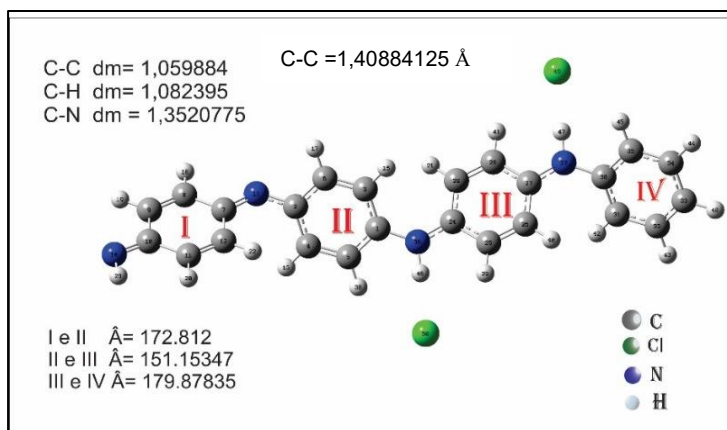


Figura 25. Modelo de polianilina dopada com 50 % de cloro (Cl_2). Fonte: (Imagem própria)

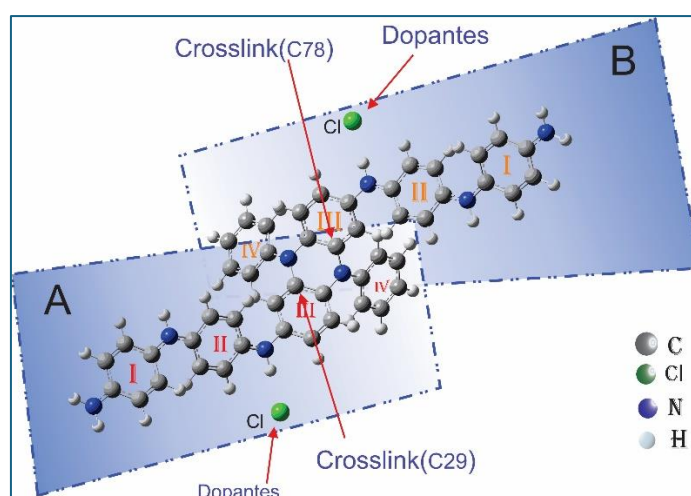


Figura 26. Representação do modelo da PAni com crosslinks dopadas com Cl. Fonte: (Imagem própria).

A Figura 26 apresenta um dos modelos contendo *crosslink*, a partir do qual foram geradas variações na concentração de íons cloreto (Cl^-). A partir do modelo otimizado de PAni dopada com 50% de cloro, foram construídos três modelos adicionais contendo *crosslinks* entre duas cadeias poliméricas (designadas A e B). As ligações cruzadas foram

estabelecidas entre o carbono 29 do anel III da cadeia A e o nitrogênio 4 da cadeia B, bem como entre o carbono 78 do anel III da cadeia B e o nitrogênio 4 da cadeia A.

Essa abordagem computacional foi adotada para investigar a influência dos dopantes sobre a estrutura eletrônica e a estabilidade das redes poliméricas reticuladas, especialmente em relação ao intervalo de energia entre os orbitais HOMO e LUMO (gap eletrônico). Ambas as cadeias (A e B) foram consideradas na forma esmeraldina e dopadas com diferentes teores de cloro, conforme representado nos modelos da Figura 26. A variação na dopagem permitiu avaliar a relação entre o teor de Cl^- , a formação de *crosslinks* e a modificação das propriedades eletrônicas, fornecendo subsídios teóricos para compreender o papel da sonicação no aumento da condutividade elétrica observado experimentalmente em sistemas de PANI.

A Figura 26 ilustra modelo computacional compostos por duas cadeias de PANi, denominadas A e B, conectadas por duas ligações cruzadas (*crosslinks*), indicadas por setas vermelhas. Em todas as representações, os anéis aromáticos de cada cadeia estão numerados de I a IV, e os íons dopantes de cloreto (Cl^-) são indicados por esferas verdes. As cores dos átomos seguem a convenção: carbono (cinza), cloro (verde), nitrogênio (azul) e hidrogênio (branco claro).

Na Figura 27, o modelo apresenta quatro íons Cl^- distribuídos igualmente entre as duas cadeias (dois em A e dois em B). Já a Figura 28 representa o modelo sem dopantes, permitindo a análise comparativa essencial para compreensão da influência dos íons dopantes sobre o gap eletrônico e a estabilidade das estruturas reticuladas, permitindo correlacionar esses parâmetros com o aumento da condutividade elétrica observado experimentalmente após o tratamento por sonicação.

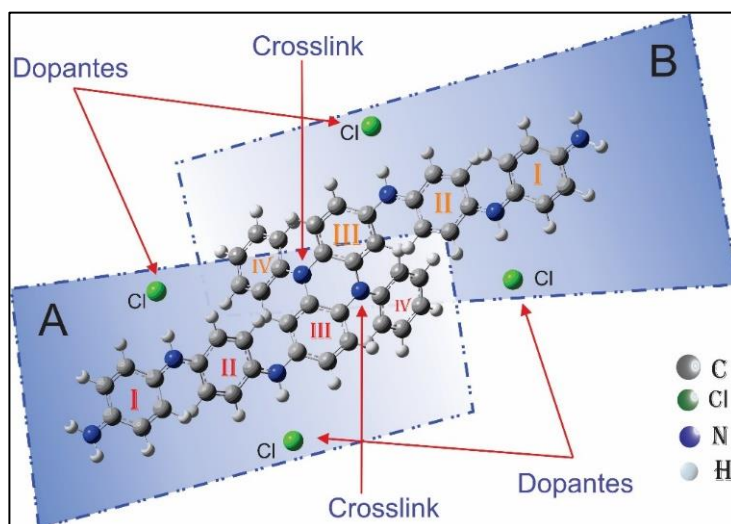


Figura 27. Representação do modelo da PAni com crosslinks dopadas com 4 átomos de Cl. Fonte: (Imagem própria).

A dopagem com íons Cl^- promove modificações significativas na estrutura da PAni, resultando no encurtamento das ligações C–N e no aumento da conjugação eletrônica ao longo da cadeia. Esse fenômeno está associado à maior delocalização de elétrons π , condição essencial para a condução elétrica. Além disso, a presença de dopantes, ou seja, estados oxidados, leva a um aumento no comprimento médio das cadeias (de 16,7 Å para 17,7 Å), favorecendo uma conformação mais estendida e contínua para o transporte de cargas. Em nível supramolecular, os íons Cl^- contribuem também para o empacotamento estrutural do polímero por meio de interações eletrostáticas, o que pode induzir reticulações espontâneas e aumentar a densidade de contato entre cadeias adjacentes. Como consequência, observa-se uma possível transição no comportamento elétrico do material, de um estado semicondutor para um estado mais próximo do metálico, conforme relatado na literatura (Bridges et al. 2016; Schwartz 2003).

Observa-se que as geometrias resultantes das diferentes condições estruturais indicam que a combinação de dopagem e entre cruzamento é determinante para a estabilidade conformacional. Por exemplo na Figura 25, a cadeia A dopada com dois íons Cl^- , mas sem crosslink, apresenta regiões planas intercaladas com torções, revelando certa flexibilidade estrutural, com a introdução de crosslinks, a cadeia se torna mais estável e adota uma geometria predominantemente quase planar como se observa na Figura 26.

Quando a dopagem é elevada para quatro íons Cl^- , a cadeia A exibe planicidade praticamente total, sugerindo que a dopagem intensa, quando combinada à reticulação, favorece a sobreposição dos orbitais π , condição desejável para maximizar a condutividade elétrica.

A Figura 28 reforça a relação entre a conformação molecular e o comportamento eletrônico. Cadeias altamente planas, como a cadeia B dopada e reticulada, favorecem o transporte eficiente de cargas devido à maior sobreposição de orbitais π . Já cadeias com torções localizadas, ainda que parcialmente planas, apresentam limitações nesse transporte. Pesquisas indicam que o grau de deslocalização do elétron π é influenciado pela configuração eletrônica e pelo arranjo geométrico das cadeias poliméricas, o que se correlaciona diretamente com os resultados de condutividade (Liu et al. 2023; Mikie et al. 2021).

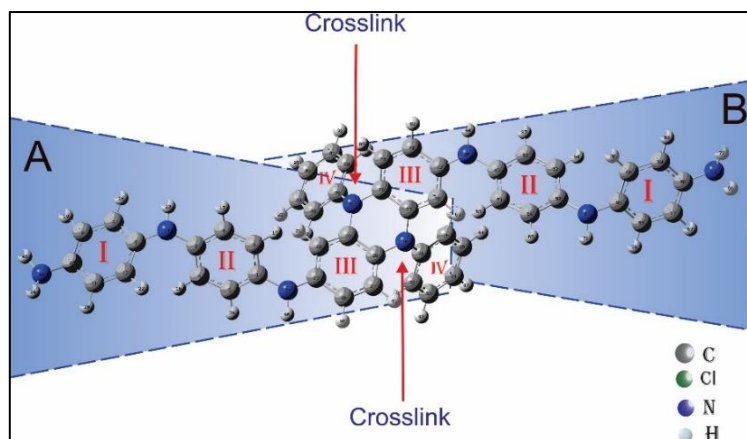


Figura 28. Representação do modelo da PAni com crosslinks sem dopante. Fonte: (Imagem própria).

A Tabela 5 apresenta um resumo comparativo das características estruturais das cadeias A e B da PAni, obtidas por modelagem computacional sob diferentes condições de dopagem com íons cloreto e presença ou ausência de pontos de entrecruzamento (crosslinks). São destacadas as principais distâncias de ligação (C–C, C–H e C–N), bem como as variações conformacionais entre os anéis aromáticos. Essa sistematização revela como a dopagem (PAni oxidada) e a reticulação afetam diretamente a planificação ou torção das cadeias poliméricas, aspectos estruturais fundamentais para a estabilidade do sistema e seu desempenho eletrônico.

Do ponto de vista eletrônico, a compactação estrutural promovida pelos dopantes e a consequente aproximação das cadeias favorecem mecanismos de condução elétrica intercadeia. Em polímeros conjugados, como a PANi, a planicidade e o empacotamento denso permitem a sobreposição efetiva dos orbitais π , elevando o grau de deslocalização das cargas (Mikie et al. 2021; Schwartz 2003). A introdução de dopantes como Cl^- não apenas estabiliza estruturalmente essas conformações compactadas, mas também atua como facilitador de transferência de carga, criando vias contínuas e eficientes para o transporte eletrônico (Bridges et al. 2018; Schwartz 2003).

Esse conjunto de evidências sugere que a transição para um comportamento eletrônico de tipo metálico pode ocorrer em função do aumento da delocalização eletrônica e do arranjo geométrico otimizado. Tal comportamento tem implicações diretas em aplicações como transistores orgânicos de efeito de campo, dispositivos fotovoltaicos e sensores eletrônicos (Lin et al. 2022). À medida que a estrutura eletrônica da PANi é aprimorada por meio da dopagem controlada e de estratégias de reticulação, abre-se espaço para o desenvolvimento de materiais funcionais de alto desempenho para eletrônica orgânica.

Tabela 5. Informações referente as cadeias A e B como, tamanhos das cadeias (T), distâncias atômicas, ângulos diédricos e geometria das cadeias referentes ao modelo de PANi com e sem dopantes e com e sem crosslink.

Cadeia (sem crosslink com dopante (2 átomos de Cl) T=17.64519 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.40885725 Å	I e II: $\hat{A} = 172.812^\circ$	quase planar
C-H	1.082395 Å	II e III: $\hat{A} = 151.15347^\circ$	Torcida
C-N	1.3520775 Å	III e IV: $\hat{A} = 179.87835^\circ$	Planar
Cadeia A (com crosslink com dopante (2 átomos de Cl) T=17.78248 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.399912325 Å	I e II: $\hat{A} = 176.29540^\circ$	quase planar
C-H	1.082353 Å	II e III: $\hat{A} = 139.02804^\circ$	Torcida
C-N	1.3948775 Å	III e IV: $\hat{A} = 163.88576^\circ$	parcialmente torcida
Cadeia B (com crosslink com dopante (2 átomos de Cl) T=17.75332 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.3999305 Å	I e II: $\hat{A} = 176.45183^\circ$	quase planar
C-H	1.082370825 Å	II e III: $\hat{A} = 176.16666^\circ$	quase planar
C-N	1.358369625 Å	III e IV: $\hat{A} = 176.66280^\circ$	quase planar
Cadeia A (com crosslink com dopante (4 átomos de Cl) T = 17.76246 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.40202765 Å	I e II: $\hat{A} = 176.78505^\circ$	quase planar
C-H	1.0816682 Å	II e III: $\hat{A} = 175.07342^\circ$	quase planar
C-N	1.3830294 Å	III e IV: $\hat{A} = 177.04821^\circ$	quase planar
Cadeia B (com crosslink com dopante (4 átomos de Cl) T=17.76226 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.40202765 Å	I e II: $\hat{A} = 153.21493^\circ$	(torcida)
C-H	1.0816682 Å	II e III: $\hat{A} = 155.84379^\circ$	(quase planar)
C-N	1.3830294 Å	III e IV: $\hat{A} = 177.10181^\circ$	(quase planar)
Cadeia A (com crosslink e sem dopante) T=16.69104 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.398405 Å	I e II: $\hat{A} = 176.97092^\circ$	quase planar
C-H	1.083502 Å	II e III: $\hat{A} = 147.17830^\circ$	Torcida
C-N	1.410498 Å	III e IV: $\hat{A} = 170.83815^\circ$	quase planar
Cadeia B (com crosslink e sem dopante) T=16.69143 Å			
	Distância atômica	Ângulos Diédricos	geometria das cadeias
C-C	1.3984107 Å	I e II: $\hat{A} = 176.98312^\circ$	quase planar
C-H	1.083500525 Å	II e III: $\hat{A} = -147.17831^\circ$	Torcida
C-N	1.4168865 Å	III e IV: $\hat{A} = -170.83783^\circ$	quase planar

Fonte: (Tabela própria)

A Figura 29 apresenta uma comparação entre o espectro FTIR experimental (linha preta) e o teórico (DFT) (linha roxa) para a PANi sem crosslink dopada com 2 átomos de Cl (Vê Figura 27) considerando a região espectral de 1200 a 1450 cm^{-1} . A presença de duas escalas sugere que os espectros foram sobrepostos com diferentes intensidades para facilitar a comparação qualitativa das bandas vibracionais.

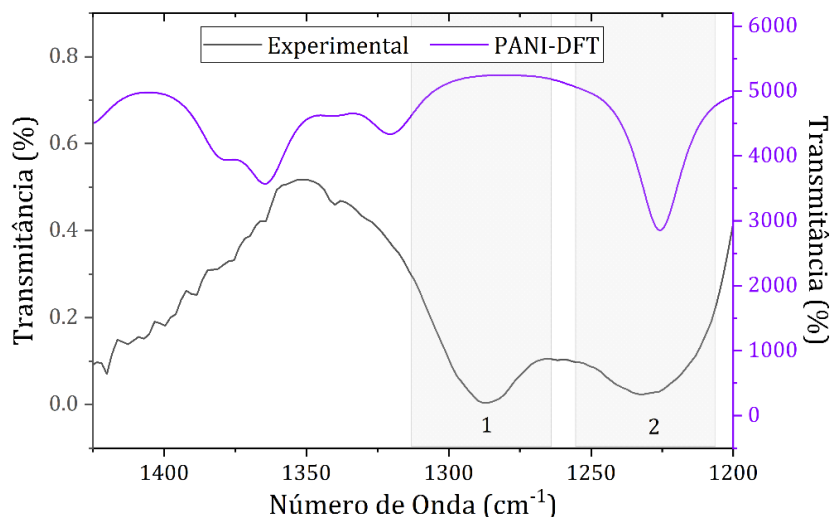


Figura 29. Espectro experimental e teórico para PANi, sem crosslink e dopada com 2 átomos de Cl.

Observa-se no espectro experimental a presença de uma banda em 1290 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento da ligação C–N na cadeia polimérica da PANi, e uma banda em 1240 cm^{-1} , relacionada ao anel aromático dopado, característica da forma esmeraldina da PANi. Apesar das diferenças de escala e intensidade (ajustadas no eixo y), o espectro teórico (DFT) apresenta picos que coincidem em posição relativa com o espectro experimental, confirmando a validade do modelo computacional utilizado.

Observa-se no espectro experimental temos a presença da banda 1290 cm^{-1} , atribuída à vibração relacionada à reticulação (crosslink) entre as cadeias da PANi, característica da forma esmeraldina. Notavelmente, no espectro teórico obtido por DFT, não se observa a banda em 1290 cm^{-1} , o que pode ser explicado pela ausência de fatores estruturais complexos, como interações intermoleculares, efeitos de dopagem e entrelaçamento de cadeias, que não são plenamente representados nos modelos computacionais.

A Figura 30 apresenta o espectro de FTIR da PANi com estrutura reticulada (crosslinkada) e sem dopante, comparando os dados experimentais (curva preta) com o espectro teórico calculado por DFT (curva verde, identificado como PANI-DFT-0). A análise concentra-se na faixa espectral de 1200 a 1450 cm^{-1} , região caracteristicamente associada às vibrações da cadeia principal da PANi.

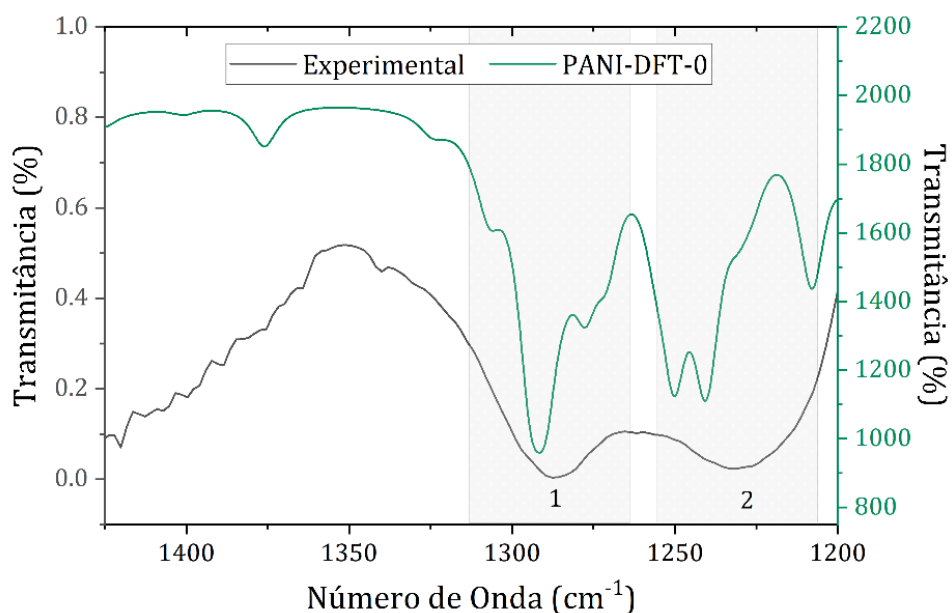


Figura 30. Espectro experimental e teórico para PANi, com crosslink e sem dopagem.

Destaca-se a presença da banda em 1290 cm^{-1} (indicada como região 1) no espectro experimental, atribuída à vibração de estiramento da ligação C–N, diretamente relacionada à formação de reticulações entre as cadeias poliméricas. Notavelmente, essa mesma banda também é observada no espectro teórico, indicando que o modelo computacional, embora não inclua efeitos de dopagem, consegue representar esse modo vibracional característico da reticulação local na estrutura da PANi.

Já a banda localizada em 1240 cm^{-1} está associada à vibração de estiramento do grupo C-N^+ no anel aromático dopado da PANi. Essa banda é uma das principais assinaturas espectroscópicas da forma esmeraldina dopada da polianilina, indicando a presença de centros carregados (poláronicos ou bipolarônicos) resultantes da protonação da cadeia polimérica. No entanto, considerando que a amostra analisada é sem dopante, a presença desse pico no espectro experimental pode indicar resquícios de estados dopados residuais, efeitos de reorganização eletrônica induzidos pela reticulação, ou até modos vibracionais intrínsecos da cadeia aromática que coincidem com essa região espectral. Já no espectro teórico (PANI-DFT-0), embora não haja dopagem modelada, observa-se uma banda próxima a essa região, porém com intensidade e forma diferentes, refletindo a ausência de cargas móveis ou efeitos de polarização eletrônica que seriam induzidos pela dopagem real.

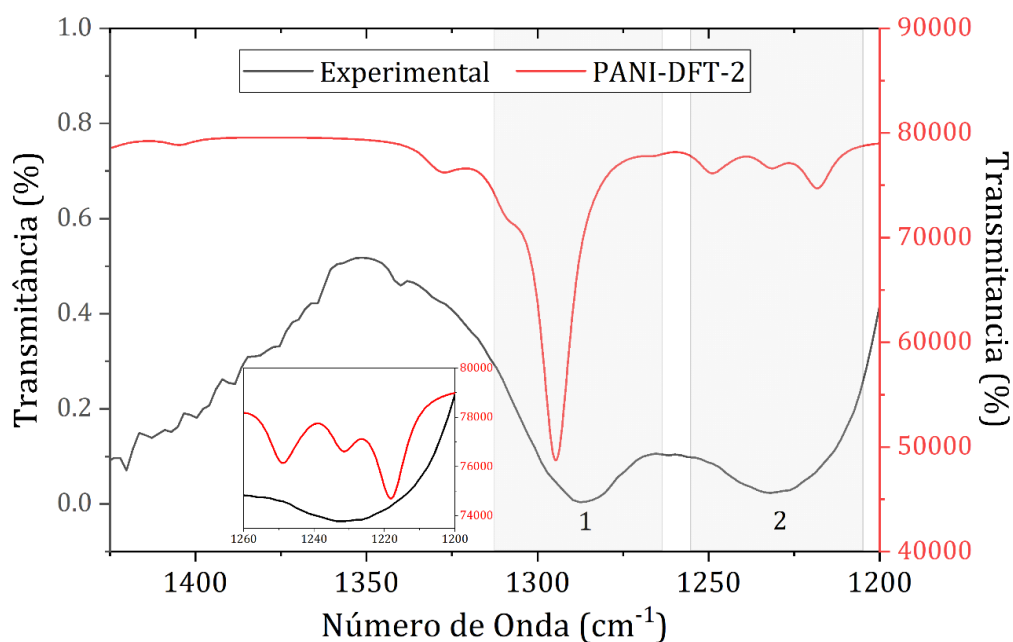


Figura 31. Espectro experimental e teórico para PANi, com crosslink e dopada com 2 átomos de Cl.

A Figura 31 apresenta o espectro de FTIR da PANi dopada com dois átomos de cloro e com estrutura crosslinkada, onde os dados experimentais (curva preta) com o espectro teórico calculado por DFT (curva vermelha, rotulada como PANI-DFT-2).

A banda centrada em 1290 cm^{-1} , aparece com alta intensidade tanto no espectro experimental quanto no teórico. Ela está associada à vibração de estiramento da ligação C-N , típico de reticulação (crosslink) entre as cadeias da PANi. A boa correspondência

entre os espectros demonstra que o modelo DFT com dopagem por cloro foi capaz de reproduzir esse modo vibracional, mesmo em uma estrutura computacional simplificada, o que reforça a confiabilidade da simulação na representação de interações estruturais locais promovidas pela reticulação.

No entanto, a banda marcada como 2, localizada em $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ no espectro experimental, não é reproduzida no espectro teórico. A ausência dessa vibração no modelo DFT, mesmo após a inclusão de dois átomos de cloro, indica que a simulação não capturou plenamente os efeitos eletrônicos associados à protonação da cadeia. Isso pode estar relacionado a limitações na descrição explícita da dopagem ou à ausência de solvente e interações supramoleculares no modelo, que são importantes para estabilizar os estados polarônicos responsáveis por essa vibração. Portanto, o modelo DFT-2 foi eficiente em representar a reticulação estrutural, porém, ele não reproduziu adequadamente os efeitos vibracionais da dopagem.

A Figura 32 mostra o espectro de FTIR da PANi dopada com quatro átomos de cloro e contendo estrutura reticulada, comparando os dados experimentais (curva preta) com o espectro teórico obtido via DFT (curva laranja, identificada como PANI-DFT-4).

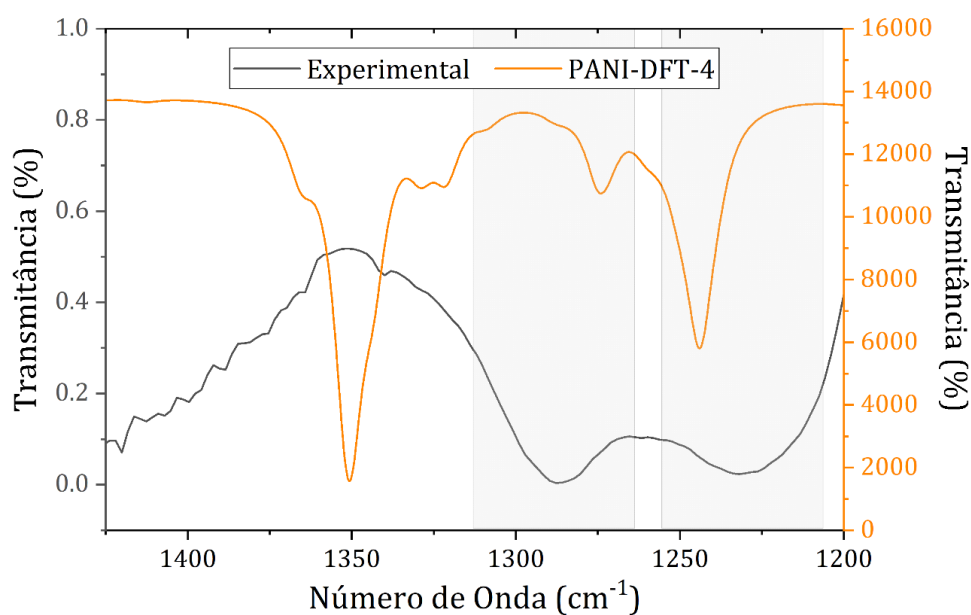


Figura 32. Espectro experimental e teórico para PANi, com crosslink e dopada com 4 átomos de Cl.

Observa-se uma correspondência entre o espectro experimental e o teórico em torno de 1290 cm^{-1} , indicando que o modelo DFT-4 foi capaz de simular adequadamente a vibração de estiramento da ligação aminas associada à reticulação da PANi, reforçando que a estrutura computacional inclui elementos suficientes para representar essa modificação estrutural.

Apesar de o modelo conter quatro átomos de Cl^- como dopantes, não se observa claramente no espectro teórico um pico correspondente ao experimental em 1240 cm^{-1} , que é característico do modo $\text{C}-\text{N}^+$ de anel aromático dopado (forma esmeraldina). A ausência ou baixa intensidade dessa banda no cálculo DFT indica que, embora a dopagem tenha sido introduzida, o modelo teórico ainda não capturou plenamente os efeitos eletrônicos da protonação, que são críticos para a condução elétrica e ativação desse modo vibracional.

A curva teórica apresenta um pico intenso em torno de 1350 cm^{-1} , ausente ou pouco evidente no espectro experimental. Essa discrepância pode estar relacionada a superestimação de certas vibrações pelo modelo DFT, possivelmente por não considerar efeitos de fase condensada, contra-íons ou ambiente intercadeia.

4.6 Análise de bandas de energias e orbitais

A banda de energia de um polímero condutor é formada pela sobreposição dos orbitais moleculares dos átomos que compõem sua estrutura, e o intervalo entre o HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), orbital ocupado de mais alta energia e o LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), orbital desocupado de mais baixa energia que constitui um parâmetro fundamental para a avaliação de sua condutividade eletrônica.

A Figura 33 apresenta os orbitais HOMO e LUMO da PANi dopada com dois átomos de cloro e interligada por crosslinks, evidenciando visualmente a influência dos dopantes sobre a distribuição da densidade eletrônica nos orbitais de fronteira. Observa-se uma deslocalização eletrônica contínua ao longo do crosslink e nas proximidades dos dopantes, indicando uma integração eficiente entre estrutura e dopagem.

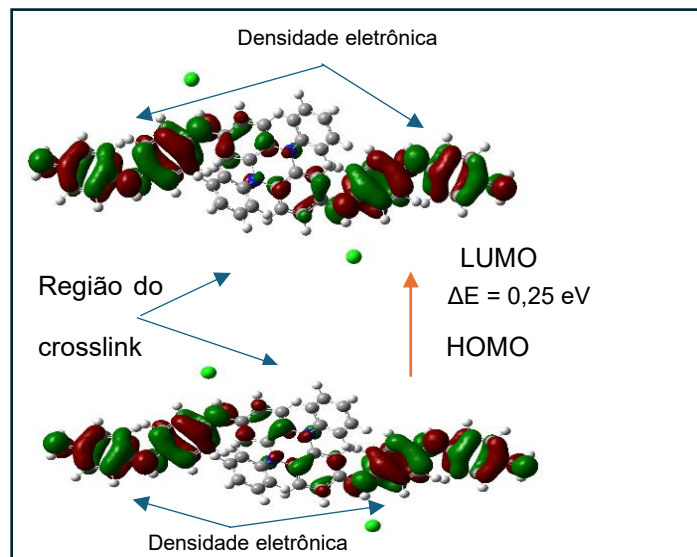


Figura 33. Densidade eletrônica da PANi dopada com 2 átomos de Cl e cadeia com crosslink. Fonte: (Imagem própria).

Na Figura 34, a inserção de quatro átomos de cloro provoca uma reconfiguração mais pronunciada da densidade eletrônica, especialmente na região do crosslink no estado HOMO, enquanto o LUMO também exibe uma distribuição eletrônica significativamente alterada.

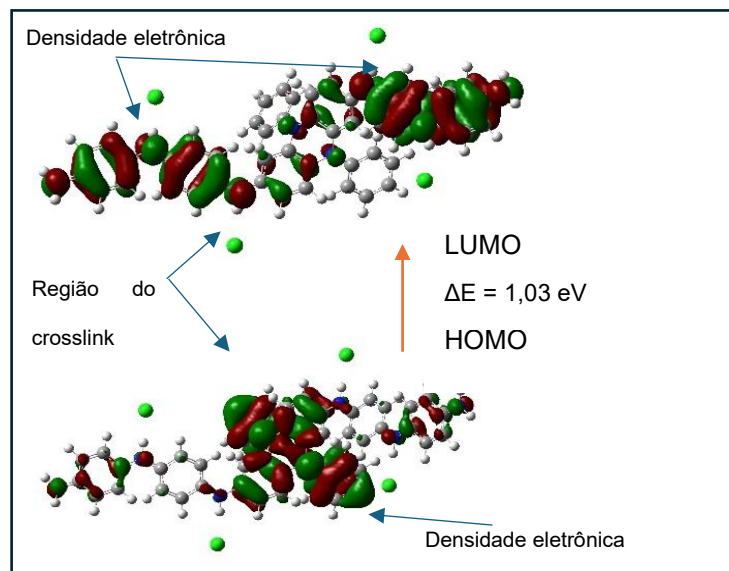


Figura 34. Densidade eletrônica da PANi dopada com 4 átomos de Cl e cadeia com crosslink. Fonte: (Imagem própria).

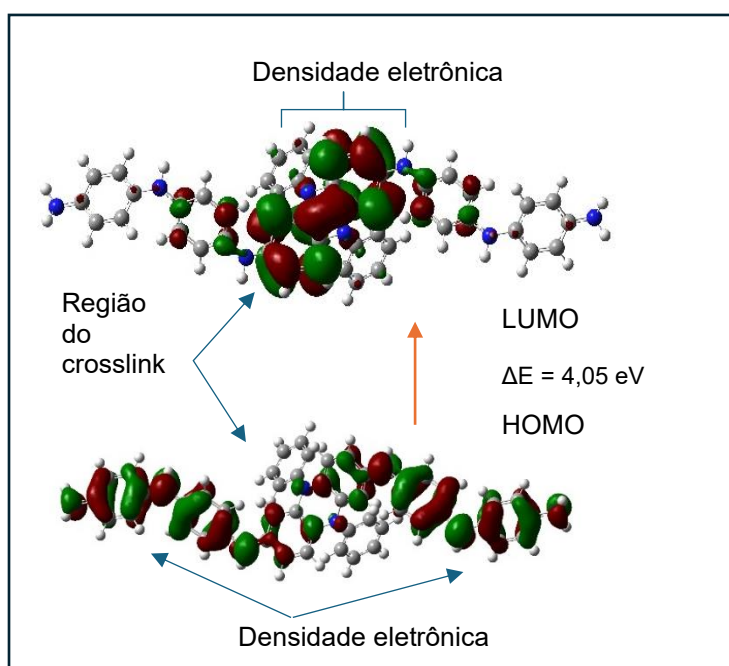


Figura 35. Densidade eletrônica da PANi dopada sem átomos de Cl e cadeia com crosslink. Fonte: (Imagem própria).

A Figura 35 mostra que, no estado HOMO, a densidade eletrônica está amplamente deslocalizada pelas duas cadeias poliméricas e pelo crosslink. No estado LUMO, entretanto, essa densidade se concentra predominantemente na região do crosslink, sugerindo que esta área atua como sítio preferencial para a aceitação de elétrons.

A análise combinada das visualizações dos orbitais HOMO e LUMO com os valores calculados de gap de energia revela o impacto expressivo da dopagem com cloro sobre a arquitetura eletrônica da PANi reticulada. A configuração com dois cloros demonstra um ajuste ideal, promovendo uma redução acentuada no gap (ΔE 0,25 eV), o que indica uma maior propensão à condução eletrônica. Por outro lado, a introdução de quatro átomos de cloro, embora também reduza o gap ($\Delta E = 1,03 \text{ eV}$), não apresenta o mesmo nível de eficiência, sugerindo que o excesso de dopantes pode comprometer a mobilidade de carga ao introduzir distorções estruturais desfavoráveis.

A PAni dopada com 2 Cl e ligações cruzadas, cuja estrutura está representada na Figura 27 e no espectro FTIR, reúne diversas características que favorecem a condução. Suas cadeias A e B, interligadas por crosslinks, apresentam comprimento semelhante ($\sim 17,75$ Å), mas é a Cadeia B que se destaca por sua elevada planaridade (ângulos diédricos próximos de 176°) e pelas ligações C–N mais curtas ($1,358$ Å), características associadas a um alto grau de conjugação eletrônica. A Cadeia A, embora apresente uma torção acentuada (139°), não compromete significativamente o desempenho, graças à compensação estrutural promovida pela conformação otimizada da Cadeia B.

O espectro FTIR DFT da PAni com átomos Cl confirma sua condição dopada por meio de bandas intensas características de estados de polaron, reforçando sua natureza condutora. Em contraste, a estrutura não dopada (PAni sem átomos de Cl) exibe o maior gap de energia ($\Delta E = 4,05\text{eV}$), além de ligações aminas mais longas e maiores torções conformacionais, refletindo uma estrutura isolante ou com baixa condutividade. Essa condição é corroborada pela ausência de bandas de dopagem no espectro FTIR correspondente.

Já para o sistema da PAni dopado com 4 átomos de Cl, apesar de apresentar um gap reduzido, não supera a eficiência eletrônica da configuração com 2 átomos de Cl. A análise sugere que a condutividade não depende exclusivamente da quantidade de dopantes, mas também da conformação estrutural resultante. A reticulação via crosslinks, ao induzir maior planaridade e melhor deslocalização eletrônica, parece desempenhar papel determinante nesse contexto.

Os dados computacionais via DFT e experimentais via FTIR se mostram consistentes, validando os modelos utilizados e reforçando a confiabilidade das medidas de distância de ligação, ângulos diédricos, extensão das cadeias e energia de gap. A combinação entre dopagem moderada e conformação otimizada, com destaque para a ação dos crosslinks, revela-se essencial para promover caminhos de condução mais eficientes mesmo em sistemas com pequenas torções localizadas.

A modelagem baseada em DFT proporcionou uma visão aprofundada das múltiplas dimensões que governam a condutividade da PAni. A dopagem com íons cloreto encurta ligações aminas, intensifica a conjugação eletrônica e afeta a extensão e a

planaridade da cadeia polimérica. A introdução de ligações cruzadas adiciona um nível extra de controle estrutural, permitindo ajustes finos na arquitetura do material e, conseqüentemente, em suas propriedades eletrônicas. Esses resultados destacam o potencial da PANi dopada e reticulada como material condutor com propriedades moduláveis para aplicações em dispositivos eletrônicos e sensores avançados.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstram que o tratamento ultrassônico desempenha um papel fundamental na modulação da cristalinidade da PANi na forma de sal de esmeraldina, afetando diretamente sua organização estrutural e propriedades funcionais. A sonicação moderada (60% de potência em água) favoreceu um rearranjo eficiente das cadeias, resultando no maior grau de cristalinidade sem provocar degradações significativas. Em contrapartida, potências muito baixas ou elevadas levaram a estruturas menos ordenadas. No meio ácido, os efeitos foram ainda mais expressivos, com a formação de estruturas altamente cristalinas (acima de 50%), atribuída à presença de crosslinks, que aumentam a coesão e estabilidade da cadeia polimérica.

A espectroscopia UV-Vis confirmou a presença de transições π - π^* e bandas polarônicas, associadas aos sistemas conjugados da PANi e ao transporte de carga. A análise do gap óptico (método de Tauc) revelou que as amostras tratadas em meio ácido, especialmente com 80% de potência, apresentaram menores valores de gap, refletindo maior densidade de portadores de carga e melhor condutividade. Já na água, o aumento da potência levou à ampliação do gap, indicando reorganização eletrônica menos favorável. A energia de Urbach reforçou essa conclusão: os maiores valores nas amostras em água indicam maior desordem e presença de defeitos estruturais, enquanto os menores valores em meio ácido refletem uma estrutura mais estável e organizada.

A análise por FTIR evidenciou alterações conformacionais relevantes causadas pela sonicação. Embora as bandas associadas às ligações C=C, C=N e C-N estejam presentes em todas as amostras, suas intensidades e formas variaram conforme o meio, refletindo diferentes níveis de organização. O índice de reticulação (Q/B), calculado a partir das áreas das bandas quinoides e benzenoides, confirmou maior grau de

reorganização estrutural e densidade de crosslinks nas amostras tratadas com HCl. Tais amostras apresentaram valores de Q/B próximos ou superiores a 1, indicando uma estrutura mais coesa e estável. Já as amostras sonicadas em água apresentaram menor reticulação e desorganização da matriz polimérica, mesmo preservando seus grupos funcionais básicos.

As medidas de condutividade reforçaram a influência direta do grau de reticulação na eficiência elétrica da PANi. As amostras tratadas em meio ácido apresentaram condutividade significativamente maior devido à presença de ligações cruzadas que favorecem caminhos contínuos para o transporte de carga. Em comparação, as amostras sonicadas em água exibiram condutividades reduzidas, evidenciando que a ausência de dopantes eficazes compromete a reorganização estrutural necessária para o desempenho elétrico ideal. Assim, a escolha adequada do meio de tratamento e da intensidade de sonicação é essencial para a otimização das propriedades condutoras da PANi.

A modelagem computacional contribuiu para elucidar a relação entre dopagem, conformação estrutural e condutividade. A introdução de íons Cl^- encurtou as ligações de amina, favorecendo a conjugação eletrônica e reduzindo expressivamente o gap HOMO–LUMO, alcançando valores tão baixos quanto 0,25 eV em estruturas dopadas com dois íons Cl^- e com ligações cruzadas. Além disso, a planaridade da cadeia se mostrou um fator determinante: cadeias mais planas apresentaram maior delocalização eletrônica, enquanto torções estruturais comprometem a condução. A dopagem também resultou no alongamento da cadeia polimérica, o que pode favorecer o transporte de carga em longas distâncias.

A análise integrada dos resultados experimentais e teóricos permitiu concluir que a combinação de sonicação controlada com dopagem ácida favorece a formação de crosslinks, melhora a cristalinidade, estabiliza a estrutura e potencializa a condutividade da PANi. A sonicação promove, por meio da cavitação, a quebra de ligações covalentes e a subsequente formação de ligações intercadeias. Esse fenômeno, corroborado por simulações baseadas em dinâmica browniana, evidencia como forças de cisalhamento induzidas por ultrassom podem modificar profundamente a estrutura polimérica.

As análises complementares de DRX confirmaram maior cristalinidade nas amostras tratadas em HCl, com aumento proporcional à potência de sonicação. As curvas de TG indicaram melhorias na estabilidade térmica em todas as amostras sonicadas. Já os dados de UV-Vis revelaram menor desordem estrutural nas amostras em meio ácido. Por fim, os espectros FTIR apresentaram bandas de crosslink mais evidentes nas amostras em HCl, reforçando a importância da sinergia entre sonicação e dopagem ácida na modulação da estrutura.

Em suma, este trabalho propõe uma abordagem inovadora para aumentar a condutividade em polímeros condutores, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais com propriedades aprimoradas.

6 CRONOGRAMA DE EXECUÇÃO

ATIVIDADES	2023/01	2023/02	2024/01	2024/02	2025/01
Levantamento bibliográfico	X	X	X	X	X
Realização das disciplinas	X				
Exame de Qualificação			X		
Síntese química da PANi redopada por sonicação		X			
Caracterização de amostras de PANi		X	X		
Análise de Dados			X	X	
Cálculo DFT da estrutura da PANi e suas variações e análise					X
Discussão de Resultados				X	X
Defesa de dissertação de Mestrado					X

REFERÊNCIAS

- Ahmadizadegan, Hashem, e Sheida Esmailzadeh. 2018. “Investigating the effect of ultrasonic irradiation on preparation and properties of conductive nanocomposites”. *Solid State Sciences* 85(August):9–20. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2018.08.012.
- Ahmadov, G. M., H. B. Ibrahimov, M. A. Jafarov, e Baku State Universitu. 2022. “G. M. Ahmadov”. 19(1):55–60.
- Alhashem, Zakia H. 2024. “Ni-doped ZnO nanoparticles derived by the sol–gel method: structural, optical, and magnetic characteristics”. *Arabian Journal of Chemistry* 17(5). doi: 10.1016/j.arabjc.2024.105701.
- Alveroglu, E., e Y. Yilmaz. 2010. “Synthesis of p-and n-type gels doped with ionic charge carriers”. *Nanoscale Research Letters* 5(3):559–65. doi: 10.1007/s11671-010-9550-0.
- Amorim, Daniel R. B., Iran da Silva Guimarães, Lucas Fugikawa-Santos, Maria L. Vega, e Helder N. da Cunha. 2020. “Effect of temperature on the electrical conductivity of polyaniline/cashew gum blends”. *Materials Chemistry and Physics* 253:123383. doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123383.
- Anisimov, V. I., I. V. Solov'ev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, e G. A. Sawatzky. 1993. “Density-functional theory and NiO photoemission spectra”. *Physical Review B* 48(16929). doi: 10.1103/PhysRevB.48.16929.
- Ashcroft, Neil W., e N. David Mermim. 1976. *Solid State*. Vol. 1.
- Banjar, Mohd Faizar, Fatin Najwa Joynal Abedin, Ahmad Noor Syimir Fizal, Norazilawati Muhamad Sarih, Md Sohrab Hossain, Hakimah Osman, Nor Afifah Khalil, Ahmad Naim Ahmad Yahaya, e Muzafar Zulkifli. 2023. “Synthesis and Characterization of a Novel Nanosized Polyaniline”. *Polymers* 15(23). doi: 10.3390/polym15234565.
- De Barros, Robson A. 2011. *Tese de Doutorado Tese de Doutorado Síntese Não-Convencional para Polianilina*.
- Becke, Axel D. 1993. “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange”. *Journal of Chemical Physics* 98:5648–5652. doi: 10.1063/1.464913.
- Bednarczyk, Katarzyna, Wiktor Matysiak, Tomasz Tański, Henryk Janeczko, Ewa Schab-Balcerzak, e Marcin Libera. 2021. “Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites”. *Scientific Reports* 11(1):1–11. doi: 10.1038/s41598-021-86950-4.
- Beygisangchin, Mahnoush, Suraya Abdul Rashid, Suhaidi Shafie, Amir Reza Sadrolhosseini, e Hong Ngee Lim. 2021. “Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films—A Review”. *Polymers* 13(12):1–46. doi: 10.3390/polym13122003.
- Bharati, B., B. T. Vijaykumar, N. Ramabai, e S. Basavaraj. 2023. “Synthesis, characterizations, and physical properties of magnesium oxide with polyaniline nanocomposites”. *Materials Today Proceedings* 92:1640–45.
- Bhattacharyya, A. S. 2010. “Conducting polymers in biosensors: A review”. *Doct-Us* 2(December 2023):77–83. doi: 10.1016/j.chphi.2024.100642.
- Boswell, Benjamin R., Carl M. F. Mansson, Jordan M. Cox, Zexin Jin, Joseph A. H. Romaniuk, Kurt P. Lindquist, Lynette Cegelski, Yan Xia, Steven Lopez, e Noah Z. Burns. 2020. “Mechanochemical Synthesis of Elusive Fluorinated Polyacetylene”. *Nature Chemistry* 13(1). doi: 10.26434/chemrxiv.11338712.v1.

- Bridges, Colin R., Michael J. Ford, Bhooshan C. Popere, Guillermo C. Bazan, e Rachel A. Segalman. 2016. "Formation and Structure of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophases in Donor-Acceptor Semiconducting Polymers". *Macromolecules* 49(19):7220–29. doi: 10.1021/acs.macromol.6b01650.
- Bridges, Colin R., Michael J. Ford, Elayne M. Thomas, Christian Gomez, Guillermo C. Bazan, e Rachel A. Segalman. 2018. "Effects of Side Chain Branch Point on Self Assembly, Structure, and Electronic Properties of High Mobility Semiconducting Polymers". *Macromolecules* 51(21):8597–8604. doi: 10.1021/acs.macromol.8b01906.
- Capdevila-Cortada, Marçal, e Núria López. 2017. "Entropic contributions enhance polarity compensation for CeO₂(100) surfaces". *Nature Materials* 16(3):328–34. doi: 10.1038/nmat4804.
- Cardoso, Mara Joelma Raupp, Martha Fogliato Santos Lima, e Denise Maria Lenz. 2007. "Polyaniline synthesized with functionalized sulfonic acids for blends manufacture". *Materials Research* 10(4):425–29. doi: 10.1590/S1516-14392007000400017.
- Castelo-Baz, Pablo, Purificación Varela-Patiño, Manuel Ruíz-Piñón, Francesc Abella, Ramón Miguéns-Vila, e Benjamín Martín-Biedma. 2017. "Continuous Apical Negative-Pressure Ultrasonic Irrigation (CANUI): A new concept for activating irrigants". *Journal of Clinical and Experimental Dentistry* 9(6):e789–93. doi: 10.4317/jced.53836.
- Choi, Donguk, Kitae Song, e Jun Young Lee. 2002. "Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Thermoplastic Polymer/Polyaniline Blend". *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 377(1):365–68. doi: 10.1080/713738531.
- Colucci, Renan, Gregório Couto Faria, Lucas Fugikawa Santos, e Giovani Gozzi. 2019. "On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30(18):16864–72. doi: 10.1007/s10854-019-01474-y.
- Dahlström, Staffan, Sebastian Wilken, Yadong Zhang, Christian Ahläng, Stephen Barlow, Mathias Nyman, Seth R. Marder, e Ronald Österbacka. 2021. "Cross-Linking of Doped Organic Semiconductor Interlayers for Organic Solar Cells: Potential and Challenges". *ACS Applied Energy Materials* 4(12):14458–14466. doi: 10.1021/acs.aem.1c03127.
- Debnath, Sashi, Connor J. Boyle, Dongming Zhou, Bryan M. Wong, Kevin R. Kittilstved, e D. Venkataraman. 2018. "Persistent radical anion polymers based on naphthalenediimide and a vinylene spacer". *RSC Advances* 8(27):14760–64. doi: 10.1039/C8RA02417K.
- Dhineshababu, N. R., V. Rajendran, N. Nithyavathy, e R. Vetumperumal. 2016. "Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles". *Applied Nanoscience (Switzerland)* 6(6):933–39. doi: 10.1007/s13204-015-0499-2.
- Dou, Jin-Hu, Yu-Qing Zheng, Ze-Fan Yao, Zhi-Ao Yu, Ting Lei, Xingxing Shen, Xu-Yi Luo, Junliang Sun, Shi-Ding Zhang, Yi-Fan Ding, Guangchao Han, Yuanping Yi, Jie-Yu Wang, e Jian Pei. 2015. "Fine-Tuning of Crystal Packing and Charge Transport Properties of BDOPV Derivatives through Fluorine Substitution". *Journal of the American Chemical Society* 137(50):15947–15956. doi: 10.1021/jacs.5b11114.
- Ducheyne, , Healy, Hutmacher, Grainger, Kirkpatrick. 2015. *Comprehensive Biomaterials*. Vol. I.
- El-naggar, A. M., Nourah Alhaqbani, Mohamed Bakr Mohamed, A. M. Kamal, A. A. Albassam, e G. Lakshminarayana. 2024. "Structural, optical, dielectric and electrical

- characteristics of flexible blended polymers based on PMMA/PVAc/TBAI and milled PANI for energy storage applications and optoelectronic devices”. *Journal of Molecular Liquids* 414(9):126131. doi: 10.1016/j.molliq.2024.126131.
- Essalah, G., H. Guermazi, S. Guermazi, B. Duponchel, e G. Leroy. 2025. “Conduction mechanisms and dielectric relaxations in ternary ZnO/Zn₂SiO₄/SiO₂ composites for energy storage systems”. *Physica B: Condensed Matter* 696(1):416605. doi: 10.1016/j.physb.2024.416605.
- Faez, Roselena, Cristiane Reis, Scandiucci De Freitas, Oscar Kosima, Giacomo Ruggeri, e Marco Paoli. 2000. “Polímeros condutores”. *Química nova* 1:1–6.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, N. Rega J. Gao, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr. J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Milla, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, e Gaussian D. J. Fox. 2016. “Gaussian 09 Citation”.
- Frohberg, Patrick, e Joachim Ulrich. 2014. “Single-Frequency Ultrasonic Crystallization Monitoring (UCM): Innovative Technique for In-Line Analyzing of Industrial Crystallization Processes”. *Organic Process Research & Development* 19(1):84–88. doi: 10.1021/op400362f.
- Ganguly, Mahima, Devangshi Debraj, Nirmal Mazumder, Jitendra Carpenter, Sivakumar Manickam, e Aniruddha Bhalchandra Pandit. 2024. “Impact of Ultrasonication on the Oxidative Stability of Oil-in-Water Nanoemulsions: Investigations into Kinetics and Strategies to Control Lipid Oxidation”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 63(23):10212–10225. doi: 10.1021/acs.iecr.4c00506.
- Gettler, Ryan C., Naresh Alaal, Kurt R. Brorsen, e Matthias J. Young. 2022. “Effects of Interchain Crosslinking by Alkyl Dihalides on the Electrochemical Performance of Nanoscale Polypyrrole Films”. *Chemistry of Materials* 34(17):8065–8076. doi: 10.1021/acs.chemmater.2c02225.
- Ghazali, N. M., e A. S. Samsudin. 2025. “Correlated barrier hopping and ionic conduction mechanism in glycolic acid-doped Alginate-PVA biopolymer electrolytes”. *Current Applied Physics* 71:48–56. doi: 10.1016/j.cap.2024.12.005.
- Goel, Mahima, e Mukundan Thelakkat. 2021. “Conjugated Polymers: From electrically conducting plastics up to opto-electronics”. *ResearchGate* 2–6.
- Gualtieri, Af. 2003. “A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI”. *GSAS Tutorials and Examples* 748.
- Guerrero, P., A. Retegi, N. Gabilondo, e K. de la Caba. 2010. “Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression”. *Journal of Food Engineering* 100:145–51.
- Guo, Hao-xuan, Hiroshi Takahara, Yusuke Imai, e Hiroyuki Aota. 2022. “Electrical Conductivities of Narrow-Bandgap Polymers with Two Types of π -Conjugated Post-Crosslinking”. *Polymers* 14(12):2472. doi: 10.3390/polym14122472.
- Hayes, Peter J., Dominik Konkolewicz, e Mehdi B. Zanjani. 2022. “Tuning mechanical

- behavior of polymer materials via multi-arm crosslinked network architectures”. *Phys. Rev. Materials* 6:125602. doi: 10.1103/PhysRevMaterials.6.125602.
- Holze, R. 2009. “Conducting Polymers”. *Journal of Applied Electrochemistry* 39(6):953–54. doi: 10.1007/s10800-008-9728-7.
- Hu, Xuze, Changjun Zou, e Hanxiang Huang. 2021. “Preparation and characterization of self-supported conductive nanocables based on polyaniline and linear carboxymethyl β -cyclodextrin polymer functionalized carbon nanotubes”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 608. doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.125573.
- Hwang, J., D. B. Tanner, I. Schwendeman, e J. R. Reynolds. 2003. “Optical properties of nondegenerate ground-state polymers: Three dioxothiophene-based conjugated polymers”. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 67(11):10. doi: 10.1103/PhysRevB.67.115205.
- Ikhmayies, Shadia Jamil, e Riyad N. Ahmad-Bitar. 2013. “A study of the optical bandgap energy and Urbach tail of spray-deposited CdS:In thin films”. *Journal of Materials Research and Technology* 2(3):221–27. doi: 10.1016/j.jmrt.2013.02.012.
- Ilić, Zoran S., e Elazar Fallik. 2017. “Light quality manipulation improves vegetable quality at harvest and postharvest: A review”. *Environmental and Experimental Botany* 139:79–90. doi: 10.1016/j.envexpbot.2017.04.006.
- Kamarudin, Sabariah, Mohd Saiful Asmal Rani, Masita Mohammad, Nor Hasimah Mohammed, Mohd Sukor Su’ait, Mohd Adib Ibrahim, Nilofar Asim, e Halim Razali. 2021. “Investigation on size and conductivity of polyaniline nanofiber synthesised by surfactant-free polymerization”. *Journal of Materials Research and Technology* 14:255–61. doi: 10.1016/j.jmrt.2021.06.057.
- Kanchana, S. ., N. Vanitha, R. B. Basavaraj, e M. Shivaraj. 2023. “Structural and optical properties of polyvinyl alcohol/copper oxide (PVA/CuO) nanocomposites”. *Solid State Communications* 370:115221. doi: 10.1016/j.ssc.2023.115221.
- Kandpal, Rahul, Mohammad Shahadat, Rohana Adnan, Syed Wazed Ali, e Shaikh Ziauddin Ahammad. 2022. “Polyaniline-Based Flexible Nanocomposite Materials”. P. 367–95 in Vol. 1. American Chemical Society.
- Kažys, R., e R. Rekuviene. 2011. “Viscosity and density measurement methods for polymer melts”. *Ultrasonic and Acoustic Measurements* 66(4). doi: 10.5755/j01.u.66.4.1022.
- Khan, e Abas. 2011. “Comparative study of energy saving light sources”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(1):296–309. doi: 10.1016/j.rser.2010.07.072.
- Khelifi, Wissem, e Christine K. Luscombe. 2023. “Advances in polymerized small-molecule acceptors for improved performance in all-polymer solar cells”. *Chemical Physics Reviews* 4(4). doi: 10.1063/5.0169728.
- Kittel, Charles. 2005. *Introduction to Solid State Physics Charles Kittel*.
- Konoshchuk, N. V., e A. A. Khazieieva. 2013. “Effect of sonication on the structure and properties of polyaniline doped with organic sulfonic acids”. *Theoretical and Experimental Chemistry* 49(4):241–47. doi: 10.1007/s11237-013-9322-x.
- Krimmel, Samuel, Richard Otis, Jian Luo, e Yu Zhong. 2024. “Charge-dependent CALPHAD analysis of defect chemistry and carrier concentration for space charge layers”. *Calphad* 87:102726. doi: 10.1016/j.calphad.2024.102726.
- Larson, Allen C., e Robert B. Von Dreele. 2004. “General Structure Analysis System (GSAS)”. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* 86:748. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- Lee, Bobin, Zhenbin Niu, Junpeng Wang, Carla Slebodnick, e Stephen L. Craig. 2015.

- “Relative Mechanical Strengths of Weak Bonds in Sonochemical Polymer Mechanochemistry”. *Journal of the American Chemical Society*. doi: 10.1021/jacs.5b06937.
- Lenhardt, Jeremy M., Ashley L. Black Ramirez, Bobin Lee, Tatiana B. Kouznetsova, e Stephen L. Craig. 2015. “Mechanistic Insights into the Sonochemical Activation of Multimechanophore Cyclopropanated Polybutadiene Polymers”. doi: 10.1021/acs.macromol.5b01677.
- Lin-Qing, Qiu, Lv Qiang, e Xue-Dong Wang. 2024. “Advances in white light-emitting organic crystals”. *Luminescence* 39(1). doi: 10.1002/bio.4585.
- Lin, Hongrui, Haotian Bai, Zhiwen Yang, Qi Shen, Mingyu Li, Yiming Huang, Fengting Lv, e Shu Wang. 2022. “Conjugated polymers for biomedical applications”. *Chemical Communications* 58(52):7232–44. doi: 10.1039/D2CC02177C.
- Liu, Yamei, Heng Zhang, Hongde Yu, Zhongquan Liao, Silvia Paasch, Shunqi Xu, Ruyan Zhao, Eike Brunner, Mischa Bonn, Hai I. Wang, Thomas Heine, Mingchao Wang, Yiyong Mai, e Xinliang Feng. 2023. “A Thiophene Backbone Enables Two-Dimensional Poly(arylene vinylene)s with High Charge Carrier Mobility”. *Angewandte Chemie International Edition* 62(35):e202305978. doi: 10.1002/anie.202305978.
- Liu, Yongqiang, Zhao Chen, Junwu Chen, Feng Wang, e Yong Cao. 2007. “Synthesis and Optoelectronic Properties of Random Copolymers Derived from Fluorene and 2,5-Bis(2,1,3-benzothiadiazolyl)silole”. *Polymer Bulletin* 59(1):31–44. doi: 10.1007/s00289-007-0736-2.
- MacDiarmid, Alan G. 2001. “‘Synthetic Metals’: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)”. *Angewandte Chemie International Edition* 40(14):2581–90. doi: 10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2581::AID-ANIE2581>3.0.CO;2-2.
- Mattoso, Luiz Henrique. 1996. “Revisão Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades”. *Química Nova* (19(4)):388–89.
- Migliorini, Francesca, Silvia Belmuso, Roberto Dondè, Silvana De Iuliis, e Igor Altman. 2022. “To optical properties of carbon nanoparticles: A need in comprehending Urbach energy”. *Carbon Trends* 8. doi: 10.1016/j.cartre.2022.100184.
- Mikie, Tsubasa, Masahiro Hayakawa, Kenta Okamoto, Keitaro Iguchi, Shuhei Yashiro, Tomoyuki Koganezawa, Masatomo Sumiya, Hiroyuki Ishii, Shigehiro Yamaguchi, Aiko Fukazawa, e Itaru Osaka. 2021. “Extended π -Electron Delocalization in Quinoid-Based Conjugated Polymers Boosts Intrachain Charge Carrier Transport”. *Chemistry of Materials* 33(21):8183–8193. doi: 10.1021/acs.chemmater.1c02072.
- Miranda, Ivan de Paula. 2021. “Estrutura eletrônica e dinâmicas de spins aplicadas a multicamadas metálicas e sistemas nanoestruturados”. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Mohsin, Mohammed Ehtesham Ali, Agus Arsad, Azman Hassan, Nilesh K. Shrivastava, e Mohammad Abbas Ahmad Zaini. 2019. “Sonication time a salient parameter in shaping the conductivity and morphology of polyaniline”. *Chemical Engineering Transactions* 72(October 2018):421–26. doi: 10.3303/CET1972071.
- Mohyuddin, Maradiya, Gaurang Rami, e Jabali Vora. 2024. “Enhancing the Formulation of Chemically Modified Starch Bionanoparticles Through Ultrasonic Assisted Emulsification: A Parameter Study”. *Starch* 76(7–8):2300160. doi: 10.1002/star.202300160.
- Morais, João Pedro Lemos, Douglas Viana Bernardino, Beatriz da Silva Batista, Walajhone Oliveira Pereira, Filipe Miguel Borges Amaral, Marcelo Cristiano Meneses Pedra Branca, Fabiano Perin Gasparin, Adenilson Oliveira dos Santos,

- Antônio Sérgio Bezerra Sombra, Fernando Mendes, e Ana Angélica Mathias Macêdo. 2023. “Conductive polymer blend based on polyaniline and galactomannan: Optical and electrical properties”. *Synthetic Metals* 295:117346. doi: 10.1016/j.synthmet.2023.117346.
- Nastase, Florin. 2023. *Trends and Developments in Modern Applications of Polyaniline*. organizado por F. Nastase. IntechOpen.
- Patil, Rahul B., Aviraj A. Jatratar, Rupesh S. Devan, Yuan Ron Ma, R. K. Puri, Vijaya Puri, e J. B. Yadav. 2015. “Effect of pH on the properties of chemical bath deposited polyaniline thin film”. *Applied Surface Science* 327:201–4. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.128.
- Pinto, Camila Costa, Pedro Henrique Campelo, e Sérgio Michielon de Souza. 2020. “Rietveld-based quantitative phase analysis of B-type starch crystals subjected to ultrasound and hydrolysis processes”. *Journal of Applied Polymer Science* 137(47):1–9. doi: 10.1002/app.49529.
- Poffo, C. M., J. C. De Lima, S. M. Souza, D. M. Trichês, T. A. Grandi, e R. S. De Biasi. 2013. “Structural, thermal, optical and photoacoustic study of nanostructured FeSb₂ prepared by mechanical alloying”. *Physica B: Condensed Matter* 413:47–54. doi: 10.1016/j.physb.2012.12.037.
- Pohl, Anna, e Sven Stafström. 1999. *Studies of Polaron and/or Bipolaron Formation in Short Segments of Polymers*. Vol. 101.
- Qiu, Yongqiang, Han Wang, Christine E. M. Demore, David A. Hughes, Peter Glynne-Jones, Sylvia Gebhardt, Aleksandrs Bolhovitins, Romans Poltarjonoks, Kees Weijer, Andreas Schönecker, Martyn Hill, e Sandy Cochran. 2014. “Acoustic Devices for Particle and Cell Manipulation and Sensing”. *Sensors* 14(8):14806–38. doi: 10.3390/s140814806.
- Raeisi, Amirmohammad, Ismat Ara, Greg Holt, e Dilpreet Bajwa. 2025. “Unveiling the Role of Ultrasonication Variables on Lignin-Containing Cellulose Nanocrystal Dispersion in Poly(ethylene oxide)-Based Suspension and Resulting Morphology and”. *ACS Omega* 10:9018–9027. doi: 10.1021/acsomega.4c06854.
- Samuel, Jibin J., Ashutosh Garudapalli, Chandrasekhar Gangadharappa, Smruti Rekha Mahapatra, Satish Patil, e Naga Phani B. Aetukuri. 2022. “Charge polarity-dependent ion-insertion asymmetry during electrochemical doping of an ambipolar π -conjugated polymer”. *Nature Communications* 13(1):1–10. doi: 10.1038/s41467-022-35408-w.
- Sanches, Anthony Sérgio Martins. 2020. “Módulo fotovoltaico ativado por polímetros condutores”. Universidade Federal do Paraná.
- Sanches, Edgar A., Sérgio M. De Souza, Ana Paola L. Carvalho, Graziella Trovati, Edson G. R. Fernandes, e Yvonne P. Mascarenhas. 2015. “Nanocomposite based on polyaniline emeraldinebase and α -Al₂O₃: A structural characterization”. *International Journal of Materials Research* 106(10):1094–1100. doi: 10.3139/146.111280.
- Santos, Lucas Fugikawa. 2003. “Estudos de processos de transporte em dispositivos poliméricos emissores de luz”. Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Schwartz, Benjamin J. 2003. “Conjugated Polymers As Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions”. *Annual Review of Physical Chemistry* 54(3):141–72. doi: 10.1146/annurev.physchem.54.011002.103811.
- Shirakawa, Hideki, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, e Alan J. Heeger. 1977. “Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen

- derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (16):578. doi: 10.1039/c39770000578.
- Silva, Ariana. 2015. "Desenvolvimento de Materiais de Cátodo para Baterias de Íon Lítio à base de Polímeros Condutores com Dopagem PseudoCatiônica". Universidade de Lisboa.
- Silva, G. M. E., e P. H. Acioli. 2001. "Dynamical effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers". *Molecular structure* 45–53.
- Silva, M. J., A. O. Sanches, E. S. Medeiros, L. H. C. Mattoso, C. M. McMahan, e J. A. Malmonge. 2014. "Nanocomposites of natural rubber and polyaniline-modified cellulose nanofibrils". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117(1):387–92. doi: 10.1007/s10973-014-3719-1.
- Singh, Madan, Monika Goyal, e Kamal Devlal. 2018. "Size and shape effects on the band gap of semiconductor compound nanomaterials". *Journal of Taibah University for Science* 12(4):470–75. doi: 10.1080/16583655.2018.1473946.
- Skotheim, Terje A. 2006. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. 3ª. CRC Press.
- Song, Edward, e Jin Woo Choi. 2013. "Conducting polyaniline nanowire and its applications in chemiresistive sensing". *Nanomaterials* 3(3):498–523. doi: 10.3390/nano3030498.
- Streetman, Ben G., • Sanjay, e Kumar Banerjee. 2015. *Global edition Solid State electronic devices Seventh edition*.
- Swaruparan, H., S. Basavaraja, C. Basavaraja, Do Sung Huh, e A. Venkataraman. 2010. "A New Approach to Soluble Polyaniline and Its Copolymers with Toluidines". *Journal of Applied Polymer Science* 116(5):2658–67. doi: 10.1002/app.
- Sze, S. M., Timing Li, e Kwok K. Ng. 2006. *Physics of semiconductor devices*. 4ª.
- Tan, Davin, e Tomislav Friščić. 2017. "Mechanochemistry for Organic Chemists: An Update". *European Journal of Organic Chemistry* 2018(1):18–33. doi: 10.1002/ejoc.201700961.
- Tantawy, Hesham Ramzy, Andrew T. Weakley, e D. Eric Aston. 2014. "Chemical Effects of a Solvent-Limited Approach to HCl-Doped Polyaniline Nanopowder Synthesis".
- Tkach, Volodymyr V., Marta V. Kushnir, Yana G. Ivanushko, Lyudmyla V. Romaniv, Sílvia C. De Oliveira, Oleksandra V. Ahafonova, Nataliia S. Serhata, e Petro I. Yagodynets'. 2020. "O estudo teórico do desempenho dos polímeros condutores dos corantes azoicos na detecção eletroquímica de indigo-carmin". *Revista Colombiana de Ciencias Químico-Farmacéuticas* 49(3). doi: 10.15446/rcciquifa.v49n3.91338.
- Tomasi, Jacopo, Benedetta Mennucci, e Roberto Cammi. 2005. "Quantum Mechanical Continuum Solvation Models". *American Chemical Society* 105(8). doi: 10.1021/cr9904009.
- Tomšík, Elena, Daniil R. Nosov, Iryna Ivanko, Václav Pokorný, Magdalena Konefał, Zulfiya Černochová, Krzysztof Tadyszak, Daniel F. Schmidt, e Alexander S. Shaplov. 2023. "A New Method to Prepare Stable Polyaniline Dispersions for Highly Loaded Cathodes of All-Polymer Li-Ion Batteries". *Polymers* 15(11). doi: 10.3390/polym15112508.
- Uddhab KalitaKumar, Arunjunai R. S. Santha, Amrishkumar Padmakumar, Uddhab Kalita, Sarthik Samanta, Anshul Baral, Nikhil K. Singha, Muthupandian Ashokkumar, e Greg G. Qiao. 2023. "Ultrasonics in polymer science: applications and challenges". *Progress in Materials Science* 136:101113. doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101113.

- Vanasundari, K., G. Mahalakshmi, e A. Prakasam. 2024. “Impact of Mg 2 + substitution on the band gap energy , urbach energy , structure , and optical behavior of copper chromites nanoparticles”. 4(February).
- Veras, Tiago Neves. 2020. “Influência de Diferentes Ácidos Dopantes nas Propriedades Estruturais, Morfológicas, Térmicas e Elétricas da Poli(m-anisidina)”.
- Vishwanatha, Chandrashekar C. 2015. “Electrochemical Studies of Dopamine, Ascorbic Acid and Uric Acid at Lignin Modified Carbon Paste Electrode by Cyclic Voltammetric”. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* 6(2). doi: 10.4172/2155-9872.1000237.
- Waleed, Rand, e Ehssan Al-Bermamy. 2025. “Impact of GO and ITO nanostructures’ performance on the nanostructure and optical behavior of a newly fabricated blended-PPY conductive polymer for antibacterial applications”. *Journal of Biosafety and Biosecurity* 7(2):79–90. doi: 10.1016/j.jobb.2025.06.002.
- Wallace, Gordon G., Peter R. Teasdale, Geoffrey M. Spinks, e Leon A. P. Kane-Maguire. 2002. *Conductive Electroactive Polymers*. 2^a. organizado por G. Wallace, G. Spinks, L. Maguire, e P. Teasdale. CRC Press.
- Wang, Zhenhua, Zhanhua Wang, Xiangcheng Pan, Liye Fu, Sushil Lathwal, Mateusz Olszewski, Jiajun Yan, Alan E. Enciso, Zongyu Wang, Hesheng Xia, Hesheng Xia, e Krzysztof Matyjaszewski. 2018. “Ultrasonication-Induced Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization”. *ACS Macro Letters* 7(3):275–280. doi: 10.1021/acsmacrolett.8b00027.
- Wong, Bryan M., e Joseph G. Cordaro. 2011. “Electronic Properties of Vinylene-Linked Heterocyclic Conducting Polymers: Predictive Design and Rational Guidance from DFT Calculations”. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(37):18333–18341. doi: 10.1021/jp204849e.
- Ying, Lei, Fei Huang, e Guillermo C. Bazan. 2017. “Regioregular narrow-bandgap-conjugated polymers for plastic electronics”. *Nature Communications* 8.
- Zhang, Jinglin, Huidi Liu, Zhimin Wu, Weibing Xiang, Shuiping Wen, Xiang Cai, Shaozao Tan, e Ting Wu. 2017. “Preparation of organic vermiculite/polymethylmethacrylate nanocomposite featuring excellent mechanical and thermal properties via ultrasonic in situ polymerisation”. *Plastics, Rubber and Composites: Macromolecular Engineering* 46(8). doi: 10.1080/14658011.2017.1356053.