

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

ADRIANO DE SOUZA SILVA

**ESTUDO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DE
NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR POLIPIRROL E
ÓXIDOS METÁLICOS**

**Manaus - AM
2016**



ADRIANO DE SOUZA SILVA

**ESTUDO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DE
NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR POLIPIRROL E
ÓXIDOS METÁLICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Manaus - AM
Dezembro, 2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586e Silva, Adriano de Souza
Estudo estrutural e morfológico de nanocompósitos formados por polipirrol e óxidos metálicos / Adriano de Souza Silva. 2016
70 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Nanocompósitos. 2. Polipirrol. 3. Estrutura. 4. Morfologia. 5. Condutividade Elétrica DC. I. Sanches, Edgar Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ADRIANO DE SOUZA SILVA

**ESTUDO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICO DE
NANOCOMPÓSITOS FORMADOS POR POLIPIRROL E
ÓXIDOS METÁLICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches
Universidade Federal do Amazonas (UFAM) - Presidente



Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro



Prof. Dr. Sérgio Michielon de Souza
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)- Membro

Aprovado em 14 de dezembro de 2016.

Local da defesa: Auditório Prof. José Leitão, Bloco do Departamento de Física, Setor Norte, Campus da Universidade Federal do Amazonas - Manaus.

*A minha mãe, mulher guerreira e simples, pelo incentivo e apoio em todas
minhas escolhas.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, pelo tempo dispensado, paciência, amizade, discussões oportunas e por ser modelo de coragem e determinação que inspiram. Obrigado pela convivência amigável durante mais esses dois anos e, que me desculpem os outros, mas meu orientador é o melhor.

A minha mãe, padrasto, irmãs e sobrinhos, pelo amor e carinho, investimentos estes que fizeram grande diferença em minha vida. Aproveito aqui o espaço para pedir sinceras desculpas pelas ausências em reuniões familiares e crises, mas obrigado por acreditarem e não desistirem de mim.

Aos amigos que trago desde a graduação e que já são parte de mim: Adriano Carolino, Adriane Reis, Joelma Maria e Meg Caroliny. Tantos sufocos vividos ein? Ah, a quântica (J.R. #feelings)! Aos também mais recentes e que tornaram a convivência durante esses anos mais suportável e menos séria: Douglas Gonçalves, Katrine Paiva e Bruna Caroline.

Aos colaboradores em São Carlos do IFSC-USP.

À FAPEAM e ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

So, that's all folks!

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados o Polipirrol (PPy), PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂ nanocompósitos via síntese química convencional na presença de persulfato de amônio (APS). As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Medidas de Condutividade Elétrica DC. O perfil de DRX do polímero mostrou que se trata de uma estrutura semicristalina com aproximadamente 17 ($\pm$ 3)% de cristalinidade. Através do método Le Bail foi possível identificar que o polímero sintetizado apresentou estrutura de um dímero e que a cela unitária é composta por apenas uma molécula dimérica. Já os perfis dos nanocompósitos mostraram que a concentração de óxidos metálicos utilizados nas sínteses favoreceu a fase metálica, mas sendo ainda possível visualizar a contribuição polimérica, mostrando que as estruturas das duas fases coexistem na forma de nanocompósito. A morfologia das amostras foi avaliada via MEV, evidenciando a morfologia *cauliflower* do PPy, a qual é constituída por esferas incompletas que formam um aglomerado de nanopartículas. Já os nanocompósitos apresentaram morfologia do tipo *core-shell*, podendo-se observar que o polímero recobriu as partículas dos óxidos metálicos através de uma fina camada polimérica. As imagens de MEV também permitiram a identificação das fases e matrizes nos nanocompósitos. As medidas térmicas via DSC possibilitaram verificar o caráter hidrofóbico da fase inorgânica, promovendo a repulsão das moléculas de água de hidratação interna do polímero. Este fato fez com que a temperatura inicial de decomposição dos nanocompósitos se tornasse menor. Corroborando com esses dados de DSC, foi observada que a condutividade elétrica do polímero é menor que a dos nanocompósitos. Esse fato pode ser interpretado com relação à presença da água de hidratação no PPy. Os nanocompósitos apresentaram condutividade elétrica 80% superior quando comparada ao polímero puro. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo estrutural e morfológico do PPy e dos nanocompósitos PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂ e a correlação desses resultados com os valores de condutividade elétrica DC.

Palavras-chave: **nanocompósitos, polipirrol, estrutura, morfologia, condutividade elétrica DC.**

ABSTRACT

In this work were synthesized the Polypyrrole (PPy), PPy/ α -Al₂O₃ and PPy/CeO₂ nanocomposites via conventional chemical synthesis using ammonium persulfate (APS). The samples were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and DC Conductivity Measurements. The XRD profile of the polymer showed that it is a semicrystalline structure with approximately 17 ($\pm$ 3)% of crystallinity. Through the Le Bail method was possible to identify that the synthesized polymer had dimeric structure and that its cell unit is composed of only one dimeric molecule. The nanocomposites profiles showed that the concentration of metal oxides used in the synthesis favored the metal phase, but it was still possible to visualize the polymer contribution, showing that the structure of the two phases coexist in the form of a nanocomposite. The morphology of the samples was evaluated via SEM, evidencing cauliflower morphology of the polymer, which consists of incomplete spheres that form a cluster of nanoparticles. The nanocomposites showed core-shell morphology, and it can be observed that the polymer covered the particles of the metallic oxides through a thin polymer layer. SEM images also allowed the identification of phases and matrices in nanocomposites. The thermal measurements via DSC allowed to verify the hydrophobic character of the inorganic phase, promoting the repulsion of water molecules of internal hydration of the polymer. This fact caused the initial decomposition temperature of the nanocomposites to become smaller. Corroborating with these DSC data, it was observed that the electrical conductivity of the polymer is lower than of the nanocomposites. This fact can be interpreted in relation to the presence of hydration water in PPy. The nanocomposites presented 80% higher electrical conductivity when compared to the pure polymer. Thus, the goals of this work to carry out a structural and morphological study of PPy, PPy/ α -Al₂O₃ and PPy/CeO₂ nanocomposites and the correlation of these results with the values of DC electrical conductivity.

Keywords: nanocomposites, polypyrrole, structure, morphology, DC electrical conductivity.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Orbital s (a) em termos das densidades de elétrons (região sombreada), (b) superfície de contorno de um orbital s dentro da qual há 90 – 95% de se encontrar o elétron.	7
1.2	Superfície de contorno dos orbitais p	8
1.3	Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$	9
1.4	Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp^3 e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.	9
1.5	Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp^2 e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.	10
1.6	Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.	10
1.7	Formação da ligação σ e π no átomo de carbono.	11
1.8	Diagrama de energia de um material semiconductor.	12
1.9	Nomes, fórmulas estruturais e valores de gap de alguns polímeros conjugados.	12
1.10	Formas aromática e quinóide do polipirrol segundo Dias e Silva (2012) e Wallace et al. (2009).	13
1.11	Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron buraco.	13
1.12	Diagrama esquemático da estrutura de bandas do bipólaron.	14
1.13	Diagrama de níveis de energia para excitações em semicondutores orgânicos.	14
1.14	(a) Monômero pirrol mostrando posições α e β e (b) polímero polipirrol com acoplamento $\alpha - \alpha$	15
1.15	Conformação do polipirrol mostrando acoplamentos $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$	15

1.16	Cela unitária do α -Al ₂ O ₃ obtida a partir do arquivo .cif proposto por Maslen et al. (1993) e simulada no programa <i>Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization</i>	17
1.17	Cela unitária do CeO ₂ obtida a partir do arquivo .cif proposta por Artini et al. (2015) e simulada no programa <i>Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization</i>	18
2.1	Síntese química do polímero PPy.	20
2.2	Síntese química do nanocompósito.	20
3.1	Modelo esquemático de micela franjada.	23
3.2	Perfil de difração para o polipirrol não dopado.	24
3.3	Cela unitária do polipirrol proposta por Sanches et al. (2015) a partir de cálculos baseados em DFT (<i>Density Functional Theory</i>).	25
3.4	(a) perfil de difração do nanocompósito PPy/ α -Al ₂ O ₃ e (b) região ampliada para visualização da fase polimérica.	26
3.5	(a) perfil de difração do nanocompósito PPy/CeO ₂ O e (b) região ampliada para visualização da fase polimérica.	27
3.6	Deconvolução dos picos para o PPy.	29
3.7	Mapa de visualização do formato dos cristalitos do PPy em 2D ao longo do eixo <i>c</i>	31
3.8	Micrografias do polipirrol com aumento de (a) 40.000x, (b) 60.000x e (c) 100.000x.	34
3.9	Micrografias do nanocompósito PPy/ α -Al ₂ O ₃ com aumento de (a) 2.500x, (b) 5.000x, (c) 10.000x, (d) 20.000x, (e) 40.000x, (f) 60.000x e (g) 70.000x.	39
3.10	Micrografia do nanocompósito PPy/CeO ₂ com aumento de (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x.	41
3.11	Curvas de DSC para o PPy e nanocompósitos.	42
3.12	Comportamento gráfico de $i = i(U)$ para o (a) PPy, (b) PPy/ α -Al ₂ O ₃ e (c) PPy/CeO ₂	46

LISTA DE TABELAS

3.1	Método Le Bail aplicado ao PPy usando o programa FullProf: parâmetros de cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância.	30
-----	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

APS - Persulfato de Amônio

DFT - *Density Functional Theory*

DRX - Difração de Raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*

LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

PA - Poliacetileno

Py - Pirrol

PPy - Polipirrol

SUMÁRIO

1	NANOCOMPÓSITOS	3
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	3
1.2	POLÍMEROS CONJUGADOS	4
1.2.1	Estrutura Atômica Molecular	4
1.2.2	Estrutura Eletrônica	11
1.2.3	Polipirrol (PPy)	15
1.3	ÓXIDOS METÁLICOS	16
1.3.1	Óxido de Alumínio: α -Al ₂ O ₃	16
1.3.2	Óxido de Cério: CeO ₂	17
2	MATERIAIS E MÉTODOS	19
2.1	SÍNTESES QUÍMICAS DO POLÍMERO E NANOCOMPÓSITOS	19
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	21
2.2.1	Estimativa do Percentual de Cristalinidade	21
2.2.2	Refinamento Estrutural pelo Método Le Bail	21
2.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	21
2.4	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	22
2.5	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DC	22
3	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	23
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	23
3.1.1	DRX do Polipirrol (PPy)	23
3.1.2	DRX do PPy/ α -Al ₂ O ₃ e PPy/CeO ₂	25
3.1.3	Estimativa do Percentual de Cristalinidade	28

3.1.4	Refinamento Estrutural	30
3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
3.2.1	MEV do PPy	31
3.2.2	MEV do PPy/ α -Al ₂ O ₃ e PPy/CeO ₂	35
3.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	42
3.4	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DC	43
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	47
	REREFÊNCIAS	48

INTRODUÇÃO

Nanomateriais e nanocompósitos sempre existiram na natureza. Sua caracterização e controle estruturais em escala nanométrica têm atraído interesse para investigação de inovadoras aplicações tecnológicas, representando um campo de estudo multidisciplinar que envolve Química, Física, Ciências e Engenharia de Materiais.

A partir da década de 60 do século passado, a introdução de materiais compósitos com fases poliméricas começou a despertar interesse industrial e, desde então, tornaram-se materiais comuns de engenharia [1]. Como consequência direta do avanço industrial, muitas das tecnologias existentes atualmente exigem materiais que tenham combinação de propriedades que dificilmente são encontradas em um material convencional. O nanocompósito é criado com o intuito de suprir essa necessidade, agregando propriedades de dois ou mais materiais em apenas um composto e uma vez sendo um novo material, possui características novas e específicas. O comportamento multifuncional para qualquer propriedade específica do material é, muitas vezes, mais que a soma dos componentes individuais [1–3].

A utilização de polímeros conjugados nanoestruturados como fase polimérica em nanocompósitos vem ganhando destaque nos últimos anos e têm sido objeto de diversas pesquisas devido ao seu potencial emprego em aplicações tecnológicas. Estes conduzem corrente elétrica sem a incorporação de impurezas, representando uma classe de materiais com propriedades mecânicas, processabilidade e comportamento elétrico, óptico e magnético semelhantes aos dos metais e semicondutores inorgânicos.

O baixo custo do monômero, facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química em condições ambiente e facilidade de polimerização fazem com que o Polipirrol (PPy) seja um dos polímeros mais estudados nos últimos anos [4, 5], assim como polianilinas e substituídas [6–8].

Atualmente, muitos nanocompósitos formados por PPy, micro e nanopartículas de óxidos metálicos ou nanofase têm sido preparados através de várias metodologias, resultando nas mais variadas sugestões de aplicações, assim como o polímero, a saber: absorção de fases micro sólidas dispersas de drogas antidepressivas a partir de fluidos biológicos [9], remoção de substâncias tóxicas em soluções aquosas [10–13], proteção contra corrosão [14–18], sensores [19–23], fotocatalisadores [24], músculos artificiais [25], capacitores [26–30], redução *in situ* de atividade bacteriana [31], baterias [32–36] e etc.

A investigação estrutural e morfológica de polímeros conjugados nanoestruturados e nanocompósitos representa um tópico importante de pesquisa em muitas áreas.

Ainda que o PPy e nanocompósitos formados a partir dessa fase polimérica possuam uma lista diversificada de aplicações, a compreensão estrutural destes materiais é, essencialmente, importante. Portanto, tendo por base propostas existentes em literatura e considerando a importância desses materiais, é objetivo desse trabalho realizar um estudo da estrutura e morfologia do polipirrol e de nanocompósitos formados por polipirrol e óxidos metálicos via Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Medidas de Condutividade Elétrica DC; bem como avaliar modificações em propriedades físicas de interesse do polímero com a incorporação do óxido de alumínio: α -Al₂O₃; e óxido de cério: CeO₂; na fase polimérica.

NANOCOMPÓSITOS

Neste capítulo serão apresentados conceitos introdutórios sobre materiais compósitos, nanocompósitos e polímeros conjugados. Também, são apresentados tópicos relacionados à estrutura atômica molecular e estrutura eletrônica de polímeros conjugados de modo a estabelecer uma melhor compreensão a respeito das propriedades eletrônicas de interesse destes materiais.

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Compósitos correspondem a uma classe de materiais criada pela combinação de dois ou mais constituintes, resultando na formação de um material com propriedades e características específicas. Embora os constituintes atuem em conjunto em um único material, ambos componentes e a interface entre eles podem ser fisicamente identificadas. Esses constituintes caracterizam fases distintas: matriz e reforço. A fase matriz é de natureza primária e contínua e o reforço são os elementos que são dispersos na fase matriz de forma descontínua [1, 37, 38].

Os materiais compósitos são classificados com base na fase matriz e reforço. Em relação à fase matriz podem ser: compósitos de matriz metálica, cerâmica e polimérica. Agora, em relação aos elementos constituintes da fase reforço : particulados, fibrosos e laminados [37].

Ainda que possuam uma vasta aplicabilidade e grande interesse industrial, os materiais compósitos vêm cedendo espaço aos nanocompósitos que são materiais híbridos obtidos através da dispersão de fases com dimensões nanométricas. Assim, um nanocompósito é definido como sendo um material compósito, onde pelo menos, um de seus constituintes apresenta dimensão nanométrica e, em geral, podem exibir diferentes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas, magnéticas, eletroquímicas, catalíticas e etc, superior aos dos componentes individuais [1, 37–39].

Nanocompósitos com fase polimérica vêm sendo extensivamente estudados nos últimos anos. Em particular, a utilização de polímeros conjugados nanoestruturados como fase polimérica caracteriza materiais híbridos de alta performance, resultado da combinação de propriedades e características específicas de ambas fases envolvidas.

1.2 POLÍMEROS CONJUGADOS

As bases moleculares da pesquisa em polímeros foram desenvolvidas a partir dos trabalhos de Herman Staudinger, na década de 20 do século passado, com a formulação do conceito de macromoléculas como princípio estrutural para essa classe [40] e, partir de então, passaram a ser estudados como ciência, propiciando um rápido desenvolvimento desta área.

Durante muito tempo os polímeros foram considerados isolantes em virtude de suas características estruturais relacionadas à conformação de cadeia e saturação. Entretanto, em 1977 Shirakawa e colaboradores descobriram que a oxidação do filme de Poliacetileno (PA) com vapor cloro, bromo ou iodo o tornava 10^9 vezes mais condutor. Com isso, um significativo passo para o aproveitamento dos materiais poliméricos foi iniciado e, então, desde os primeiros experimentos com o PA, muitos polímeros conjugados foram sintetizados química ou eletroquimicamente a partir das mais variadas metodologias, resultando em materiais com propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais potencialmente interessantes [41].

Nos polímeros conjugados, os quatro elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^2 , o que possibilita que cada átomo de carbono se ligue a outros três. Desse modo, três dos quatro elétrons são localizados e estão envolvidos na formação da ligação do tipo σ e o quarto elétron de valência permanece em um orbital não híbrido do tipo p_z , permitindo a formação da ligação do tipo π [40].

Em geral, o comprimento da conjugação, interação intra e inter cadeia e a extensão da desordem são alguns parâmetros importantes que governam as propriedades físicas nesses sistemas [42].

1.2.1 Estrutura Atômica Molecular

A estrutura atômica molecular de polímeros conjugados remete, fundamentalmente, ao estudo do átomo de carbono. Para análise das propriedades de interesse, faz-se necessário, inicialmente, uma breve revisão dos tipos de orbitais e funções de onda associadas descritas em mecânica quântica e usadas na teoria dos orbitais moleculares.

A equação de Schrödinger independente do tempo descreve o comportamento de um elétron no átomo. Para um sistema atômico simples, o átomo de hidrogênio, em coordenadas esféricas é dada por:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi(r,\theta,\phi) + U(r)\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi) \quad (1.1)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , μ é a massa reduzida do sistema núcleo-elétron dada por $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}$, onde m_e é a massa do elétron e m_p a massa do próton, ∇ é o operador laplaciano em coordenadas esféricas, Ψ é a função de onda associada e U é o potencial de interação núcleo-elétron. A equação (1.1) descreve a energia total do sistema como soma da energia cinética (primeiro termo) com a energia potencial coulombiana (segundo termo), dada por:

$$U(r) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad (1.2)$$

onde e é a carga do elétron e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. A equação (1.1) para o potencial coulombiano pode ser resolvida através do método de separação de variáveis onde $\Psi(r, \theta, \phi)$ é escrita como produto de três funções dadas por:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)F(\theta)G(\phi) \quad (1.3)$$

Substituindo (1.3) em (1.1) encontramos três equações diferenciais ordinárias para $R(r)$, $F(\theta)$ e $G(\phi)$:

$$\frac{d^2 G(\phi)}{d\phi^2} = -m_l^2 \phi \quad (1.4)$$

$$-\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left[\sin(\theta) \frac{dF(\theta)}{d\theta} \right] + \frac{m_l^2 F(\theta)}{\sin^2(\theta)} = l(l+1)F(\theta) \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right] + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_n - U(r)] R(r) = l(l+1) \frac{R(r)}{r^2} \quad (1.6)$$

A equação (1.4) descreve a parte azimutal, a (1.5) a parte angular e a (1.6) a parte radial. A solução das equações (1.4), (1.5) e (1.6) por métodos apropriados permite concluir que para $G(\phi)$ só existe solução para certos valores de m_l . Usando os valores de m_l na equação para $F(\theta)$, obtêm-se soluções aceitáveis para certos valores de l . E, finalmente, substituindo os valores de l na equação para $R(r)$, verifica-se que essas equações só têm soluções aceitáveis para certos valores de energia E_n .

A existência de soluções restritivas para a parte radial da equação (1.1) estabelece que a energia de sistemas atômicos é quantizada. As funções de ondas associadas a $\Psi(r, \theta, \phi)$ representem três números quânticos dependentes entre si, são eles: n , l e m_l . Os valores desses números quânticos determinam a forma geométrica dos orbitais atômicos associados.

O tamanho do orbital, bem como os níveis energéticos permitidos no átomo estão relacionados ao número quântico principal n , onde n assume valores inteiros e diferentes de zero.

A forma do orbital e o seu momento angular é definido pelo número quântico azimutal l , assumindo valores inteiros indo de zero à $n - 1$. A orientação espacial do orbital sujeito a um campo magnético externo está associada ao número quântico magnético m_l , onde o número de orientações possíveis que pode assumir é de $2l + 1$.

Assim, a função de onda dada por (1.3), pode, portanto, ser reescrita como:

$$\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (1.7)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a parte radial e $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ a parte angular dada por:

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = P_{lm_l}[\cos(\theta)]G_{m_l}(\phi) \quad (1.8)$$

em que o termo $P_{lm_l}[\cos(\theta)]$ na equação (1.8) são os polinômios de Legendre.

Com as funções de onda $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$, pode-se calcular:

- i. o autovalor de energia E_n associado a cada estado estacionário do elétron;
- ii. a probabilidade de encontrar um elétron em uma região do espaço quando o sistema encontra-se em um estado estacionário caracterizado por n , l e m_l , dada por:

$$|\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)|^2 = |R_{nl}(r)|^2 |Y_{lm_l}(\theta, \phi)|^2 \quad (1.9)$$

A representação da densidade de probabilidade dada pela equação (1.9) gera a forma geométrica dos orbitais atômicos s , p , d e f , que, de acordo com a notação espectroscópica:

- i. $l = 0$, orbitais s ;
- ii. $l = 1$, orbitais p ;
- iii. $l = 2$, orbitais d ;
- iv. $l = 3$, orbitais f .

Entretanto, apenas os orbitais s e p são importantes para descrever a estrutura eletrônica de polímeros conjugados.

1.2.1.1 Orbital s

O orbital s é uma função de onda $\Psi_{n,0,0}(r, \theta, \phi)$ real e a superfície obtida pela variação de θ e ϕ , com r fixo possui simetria esférica centrada na origem, Figura (1.1).

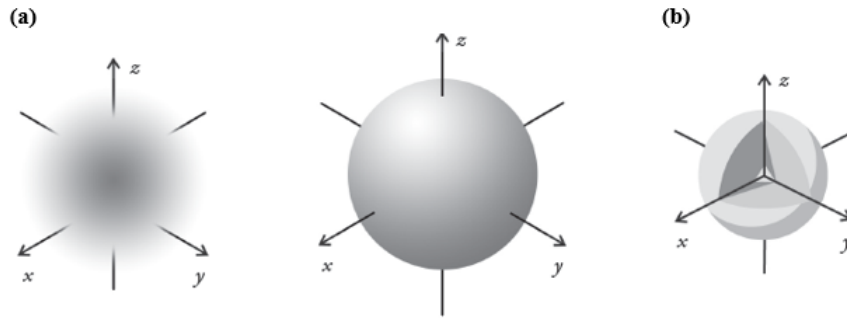


Figura 1.1 - Orbital s (a) em termos das densidades de elétrons (região sombreada), (b) superfície de contorno de um orbital s dentro da qual há 90 – 95% de se encontrar o elétron.

A função de onda que define um orbital $1s$ é dada por:

$$\Psi_{1,0,0} = \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/a_0) \quad (1.10)$$

onde Z é o número atômico e a_0 é o raio de Bohr.

1.2.1.2 Orbital p

O orbital p é uma função de onda $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ complexa, obtida pela superposição linear de $\Psi_{n,l,m_l}(r, \theta, \phi)$ e $\Psi_{n,l,-m_l}(r, \theta, \phi)$. A forma geométrica dos orbitais é de duas esferas achatadas, Figura (1.2).

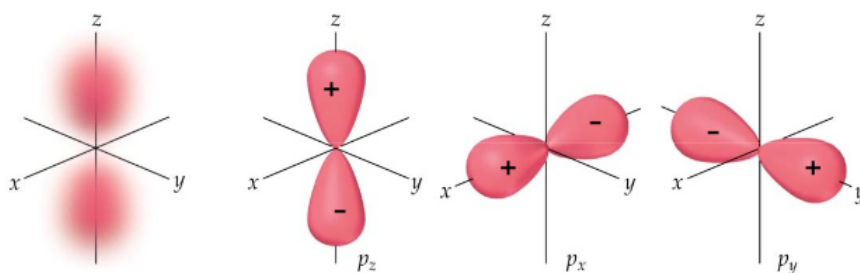


Figura 1.2 - Superfície de contorno dos orbitais p .

As funções de onda que definem um orbital p são dadas por:

$$\Psi_{2,1,0} = \left(\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \exp(-Zr/2a_0) \cos(\theta) \quad (1.11)$$

$$\Psi_{2,1,\pm 1} = \left(\frac{1}{8\sqrt{2\pi}} \right) \left(\frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} \exp(-Zr/2a_0) \sin(\theta) \exp(\phi) \quad (1.12)$$

1.2.1.3 Hibridização

O carbono, assim como muitos elementos químicos, se liga covalentemente e pode estabelecer até quatro ligações. A ligação entre os átomos de carbono é descrita por duas etapas: promoção e hibridização. O processo de promoção [43] é ilustrado na Figura (1.3).

O estado fundamental do átomo de carbono apresenta configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Os seis elétrons são distribuídos nos orbitais atômicos obedecendo ao princípio da exclusão de Pauli. Um elétron do orbital $2s$ ganha energia e é promovido ao orbital $2p_z$ deixando o átomo em um estado excitado e em uma configuração onde existem quatro elétrons desemparelhados e com menor energia.

A partir deste estado excitado ocorre o processo de hibridização que é a formação de novos orbitais, chamados híbridos, resultados da combinação linear das funções de onda dos orbitais puros $2s$ e $2p$, resultando em três possíveis hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp .

Existem quatro orbitais híbridos do tipo sp^3 , três sp^2 e dois sp . Os quatro orbitais híbridos sp^3 , Figura (1.4), são formados a partir da sobreposição dos orbitais $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ e estão simetricamente dispostos nos vértices de um tetraedro formando ângulos entre si de $109,5^\circ$. A hibridização sp^3 ocorre em átomos de carbono

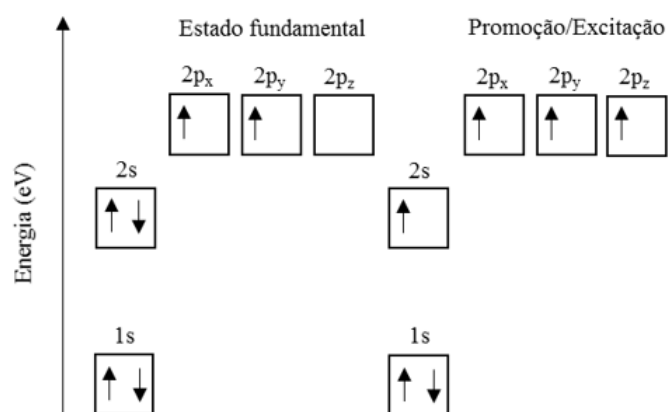


Figura 1.3 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental e após a promoção de um elétron do orbital 2s para o orbital 2p_z.

que estabelecem exclusivamente ligações simples e, segundo este modelo, pode formar quatro ligações [43].

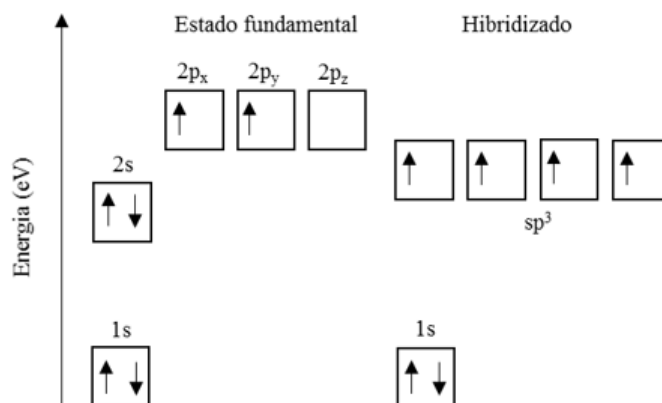


Figura 1.4 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp³ e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.

Os três orbitais híbridos do tipo sp², Figura (1.5), formados pela sobreposição dos orbitais 2s + 2p_x + 2p_z, restando o orbital puro 2p_y, situam-se em um mesmo plano formando ângulos de 120°. A hibridização sp² é a que ocorre com átomos de carbono que estabelecem uma ligação dupla [43].

Os dois orbitais híbridos sp, Figura (1.6) [43], formados pela sobreposição dos orbitais 2s + 2p_z, restando os orbitais puros 2p_x e 2p_y, alinham-se ao longo do eixo z formando um ângulo de 180°, enquanto que os dois orbitais puros restantes situam-se em um plano perpendicular aos orbitais híbridos.

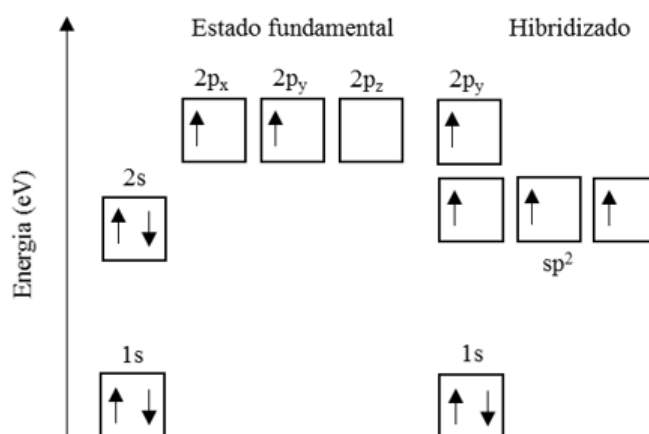


Figura 1.5 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp^2 e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.

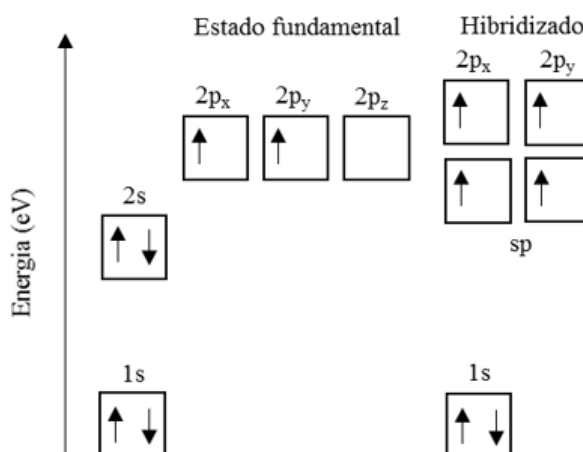


Figura 1.6 - Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, após a hibridização do tipo sp e a distribuição eletrônica dos orbitais no átomo de carbono após hibridização.

Portanto, a excitação do átomo de carbono e a consequente promoção de um elétron do orbital 2s para um orbital 2p induz a formação de três orbitais com hibridizações diferentes. Nos polímeros conjugados, o carbono com hibridização sp^2 apresenta quatro possibilidades de ligações, com três orbitais híbridos sp^2 e um orbital puro 2p_z.

1.2.2 Estrutura Eletrônica

A sobreposição dos orbitais $sp^2 + 2p_z$ descreve a estrutura eletrônica de polímeros conjugados. A interpenetração frontal dos orbitais híbridos sp^2 dá origem a ligação σ que une os átomos de carbono à cadeia polimérica principal, caracterizando uma ligação fortemente localizada. Os orbitais puros $2p_z$ sofrem uma atração de eixos paralelos formando a ligação π , mais deslocalizada, Figura (1.7).

A interação entre os orbitais $2p_z$ induz a formação de orbitais ocupados π e desocupados π^* , que se abrem obedecendo à instabilidade de Peierls [44]. Essa instabilidade faz com que esses orbitais apresentem características semelhantes às bandas de valência e condução em semicondutores inorgânicos.

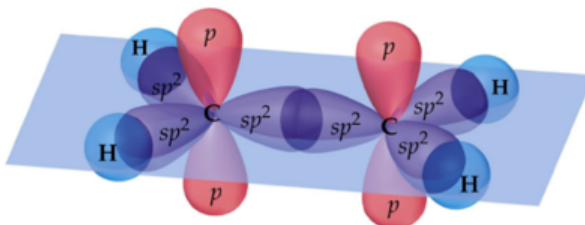


Figura 1.7 - Formação da ligação σ e π no átomo de carbono.

O orbital de mais alta energia ocupada π é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital de mais baixa energia desocupada π^* LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO caracteriza um *gap*, Figura (1.8), que varia, de modo geral, de 1,5 a 3,2 eV, fornecendo a esses materiais propriedades eletrônicas importantes. Na Figura (1.9) é apresentado os nomes, fórmulas estruturais e valores de *gap* de alguns polímeros conjugados relatados em literatura.

Polímeros conjugados heterocíclicos que apresentam um elemento substituinte do carbono no anel, como o polipirrol, não apresentam degenerescência no estado fundamental. A Figura (1.10) mostra as formas aromática e quinóide do polipirrol.

O mecanismo de condução nesses materiais é explicado por deformações provocadas na estrutura polimérica devido a interação do dopante com a macromolécula. Tais deformações estruturais são chamadas de defeitos conformacionais e podem ser do tipo: sólitons, pólarons, bipólarons e éxcitons. Para o polipirrol, especificamente, envolve a formação de estados bipólarons.

Quando uma molécula está em seu estado excitado apresenta configuração polarônica. Se o processo de excitação for resultado de uma oxidação é chamado pólaron buraco, se redução, pólaron elétron. Pólarons são quasi-partículas de spin 1/2 formadas pelo conjunto carga-deformação de rede.

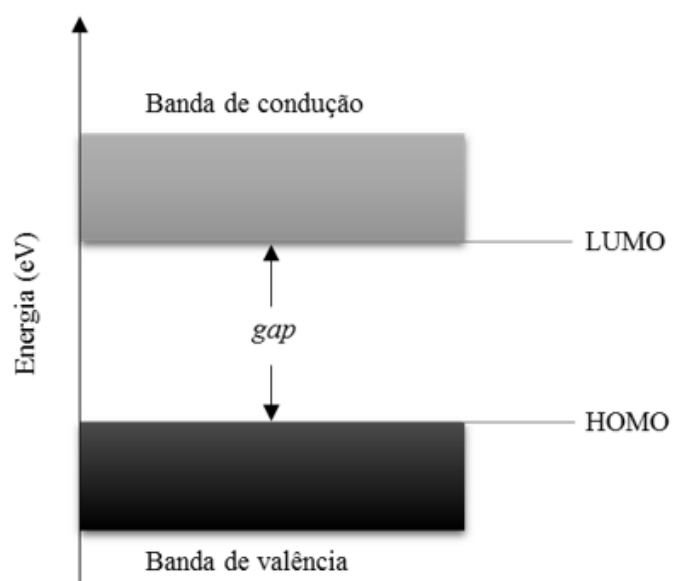


Figura 1.8 - Diagrama de energia de um material semiconductor.

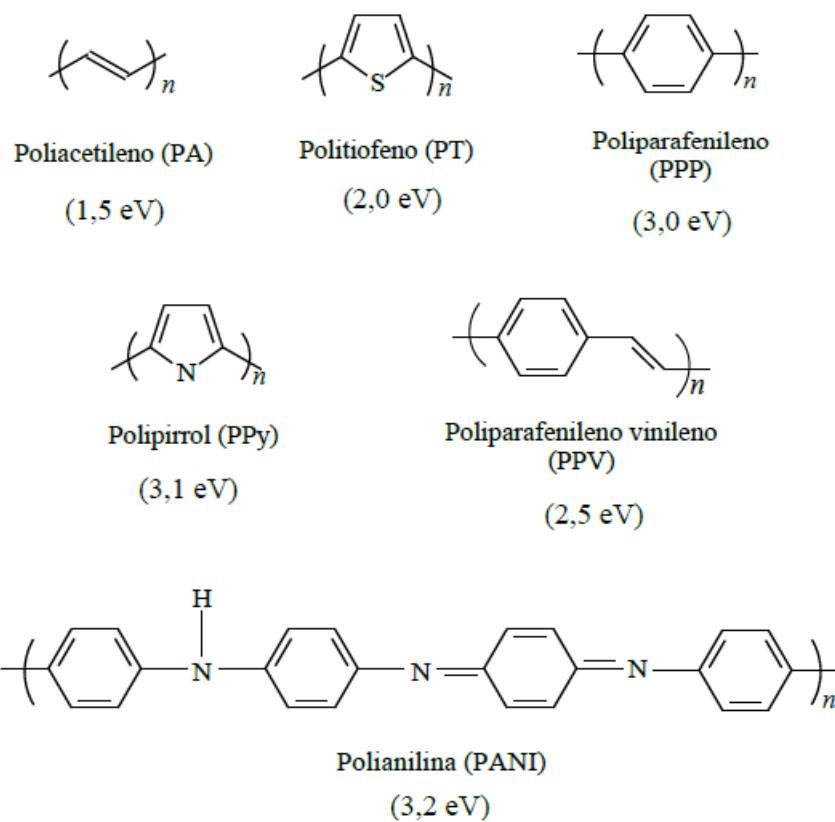


Figura 1.9 - Nomes, fórmulas estruturais e valores de *gap* de alguns polímeros conjugados.

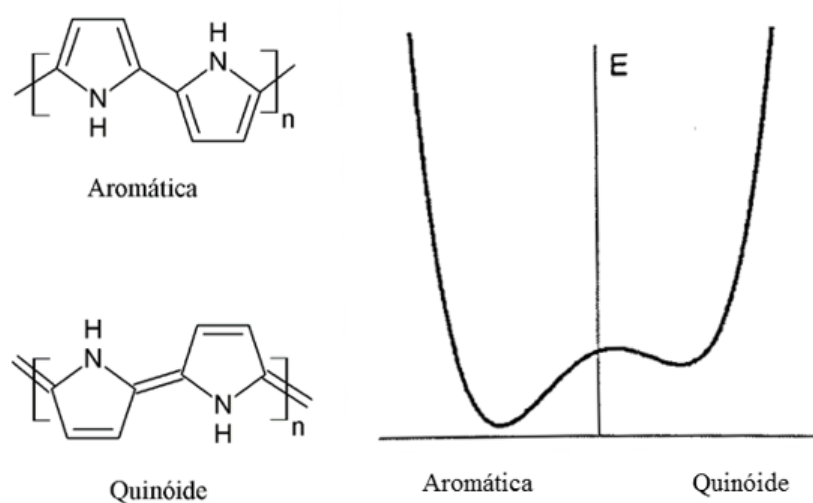


Figura 1.10 - Formas aromática e quinóide do polipirrol segundo Dias e Silva (2012) e Wallace et al. (2009).

No estado pólaron, o polímero não apresenta simetria estrutural e as ligações σ e π sofrem alterações com gasto de energia. Isso induz a formação de novos estados de energia bem definidos dentro do *gap*, Figura (1.11).

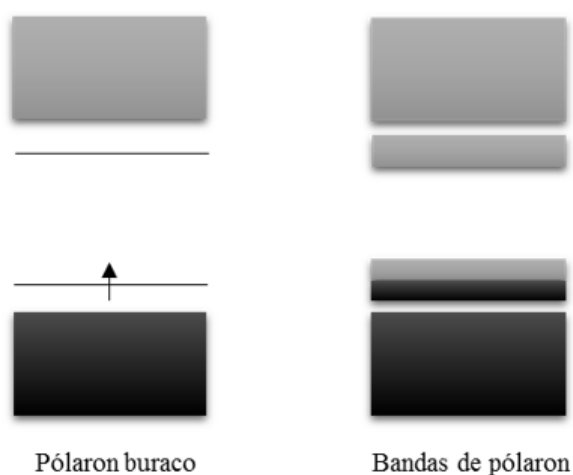


Figura 1.11 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do pólaron buraco.

A formação do estado bipólaron envolve duas cargas similares, com spin igual a zero, ocasionando uma forte distorção da cadeia. Defeitos conformacionais polarônicos apresentam bandas de energia próximas aos orbitais HOMO e LUMO, já os bipolarônicos apresentam bandas de energia próximas ao centro do *gap*, Figura (1.12).

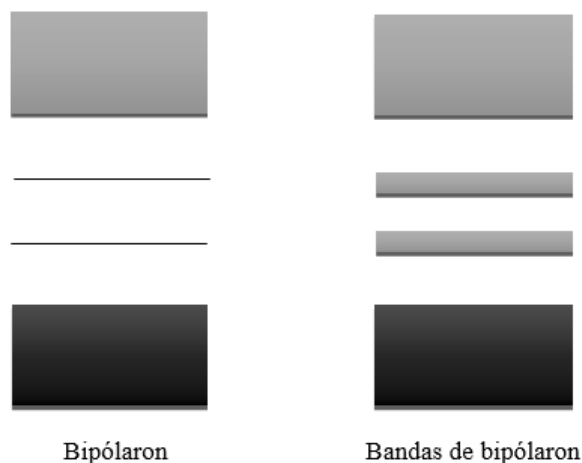


Figura 1.12 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas do bipólaron.

O estado bipólaron é, energeticamente, mais favorável uma vez que o ganho de energia de duas cargas interagindo com a macromolécula é maior que a repulsão coulombiana para o caso de duas cargas confinadas em um mesmo local, o que configura formação de um estado de dois pólarons.

Na Figura (1.13) é mostrada uma representação esquemática do estado fundamental eletrônico, pólaron elétron, pólaron buraco, dois pólarons e bipólaron.

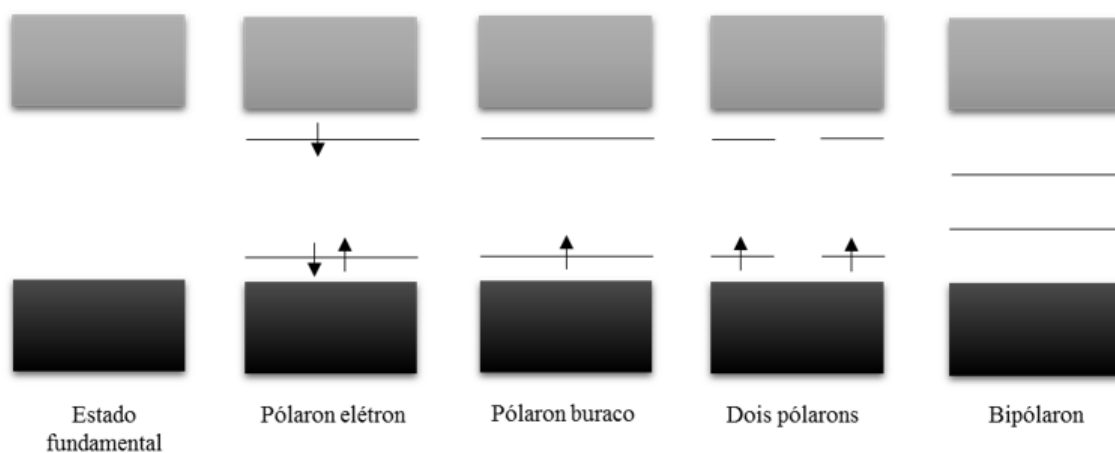


Figura 1.13 - Diagrama de níveis de energia para excitações em semicondutores orgânicos.

1.2.3 Polipirrol (PPy)

O Polipirrol é um homopolímero orgânico de cadeia heterogênea formado pela polimerização oxidativa do monômero Pirrol (Py) em meio reacional, Figura (1.14). Um dos primeiros relatos do PPy foi feito em 1963 por McNeill e colaboradores em uma série de trabalhos sobre estrutura química e eletrônica de polipirróis [45–48].

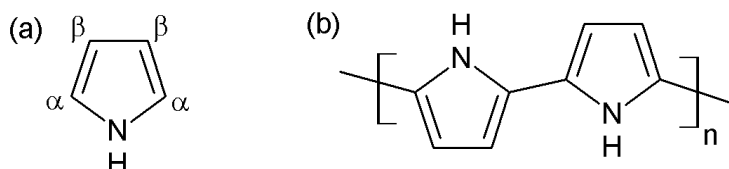


Figura 1.14 - (a) Monômero pirrol mostrando posições α e β e (b) polímero polipirrol com acoplamento $\alpha - \alpha$.

As configurações conformacionais do PPy são apresentadas na Figura (1.15). A mais comum obtida é a com acoplamento $\alpha - \alpha$, muito embora o acoplamento $\alpha - \beta$ seja previsto, caracterizando *cross-linking*, sua evidência é rara. Estudos de RMN ^{15}N mostram o acoplamento $\alpha - \alpha$ e evidências para o $\alpha - \beta$ [49]. Mais recentes, através de métodos téóricos, estimam a probabilidade da formação da estrutura para as duas conformações durante a polimerização do monômero pirrol.

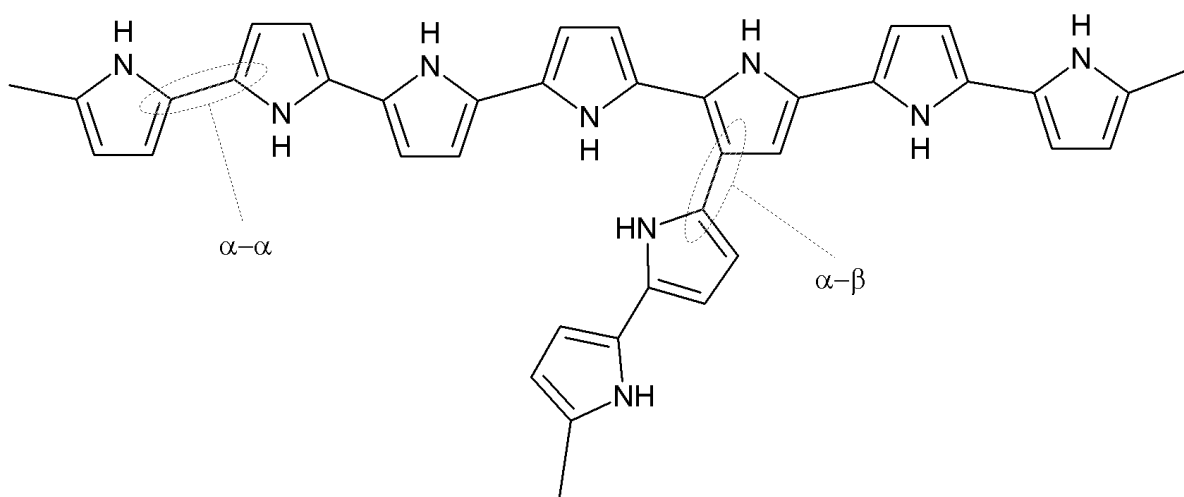


Figura 1.15 - Conformação do polipirrol mostrando acoplamentos $\alpha - \alpha$ e $\alpha - \beta$.

A presença de pequenas quantidades de água no processo de polimerização afeta diretamente os valores de condutividade, entretanto, meios reacionais iônicos têm mostrado aumento na condutividade do material sintetizado [50].

Os valores de condutividade para o PPy variam de acordo com o método, condições de síntese e reagentes utilizados na sua obtenção, podendo variar de 10^{-9} a 10^2 S/cm [5, 51–57].

Nas últimas duas décadas, o PPy tem sido submetido as mais variadas aplicações, entre elas: células combustíveis [58], proteção contra corrosão [59], monitores de computador, instrumentos de microcirurgia [58], biossensores, mecanismos de liberação controlada de fármacos [60, 61], biomaterial em tecido neural de engenharia [62], sondas neurais, guias de nervos [63, 64], condutos de sangue [65] entre outras. Possui ainda propriedades de estímulo e resposta que o torna um biomaterial muito promissor [66, 67] e, além disso, possui biocompatibilidade *in vitro* e *in vivo* [68–70] adequadas a aplicações biomédicas [64, 69, 71–73], possuindo condutividade razoavelmente elevada sob condições fisiológicas [69, 71, 74, 75].

1.3 ÓXIDOS METÁLICOS

Óxidos metálicos são estruturas mais comumente conhecidas como cerâmicas, formadas por, pelo menos, dois elementos químicos distintos onde apresentam ligação atômica puramente iônica, totalmente covalente ou ambas. O caráter iônico de uma estrutura cerâmica tem dependência direta da eletronegatividade dos átomos envolvidos [76].

Dentro desta classe existem óxidos que são considerados como sendo os mais importantes para o campo, como o Al_2O_3 , ZrO_2 , bem como TiO_2 , ZnO , Y_2O_3 e CeO_2 , que se tornaram recentemente foco de interesse devido suas propriedades e possibilidades em diversas aplicações.

1.3.1 Óxido de Alumínio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

O óxido de alumínio [77] apresenta-se comumente na fase alfa, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo a única termodinamicamente estável com estrutura cristalina hexagonal, Figura (1.16), muito embora exista em outras fases. Na figura abaixo, as esferas em vermelho e cinza, representam, respectivamente, os íons O^{2-} e cátions Al^{3+} .

Possui parâmetros de cela $a = 4,7540$ (5) Å, $c = 12,9820$ (6) Å e $V = 254,09$ (6) Å³. Os íons O^{2-} estão dispostos em um arranjo hexagonal com os cátions Al^{3+} ocupando 2/3 das posições intersticiais octaédricas [78]

É um material dielétrico de ocorrência natural e é amplamente aplicado como preenchedores, elemento de catálise, purificação, abragimento, proteção contra corrosão, entre outros [78].

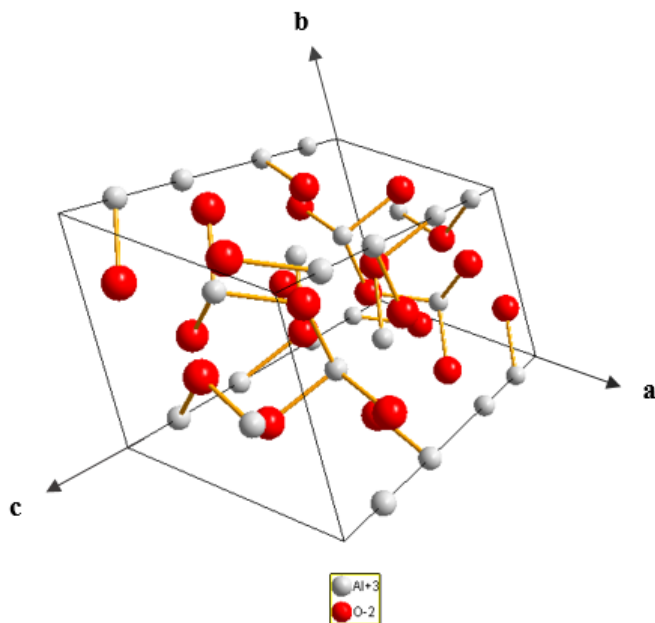


Figura 1.16 - Cella unitária do α - Al_2O_3 obtida a partir do arquivo .cif proposto por Maslen et al. (1993) e simulada no programa *Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization*.

1.3.2 Óxido de Cério: CeO_2

O óxido de cério [79] é obtido a partir do processo de calcinação do hidróxido de cério, apresentando estrutura cristalina cúbica de face centrada com constante de rede 5,4097 (1) Å, Figura (1.17). Na figura abaixo, as esferas em vermelho e cinza, representam, respectivamente, os átomos de oxigênio e cério.

Sob altas condições de temperatura e pressão apresenta estequiometria $\text{CeO}_{(2-x)}$, onde $x = x(p, T)$, podendo assumir valores entre 0 a 0,28. Apresenta condutividade elétrica variável de acordo com o tamanho dos grãos, temperatura e pressão e por conta disso é comumente aplicado em vidros fotossensíveis, catalisadores, eletrólito em células de combustíveis, antioxidantes, entre outros [80].

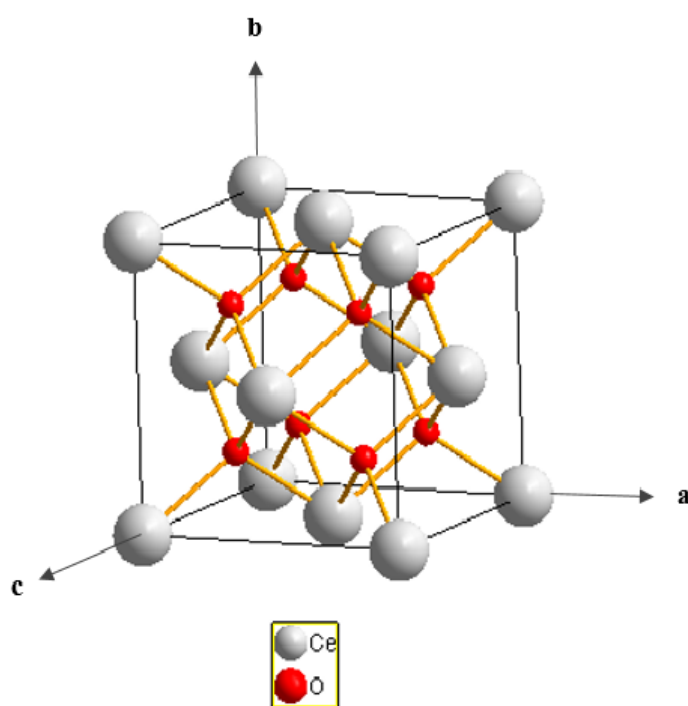


Figura 1.17 - Cella unitária do CeO₂ obtida a partir do arquivo .cif proposta por Artini et al. (2015) e simulada no programa *Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization*.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os procedimentos metodológicos que vão desde a obtenção das amostras em estado sólido até caracterização por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Medidas de Condutividade Elétrica DC.

2.1 SÍNTESES QUÍMICAS DO POLÍMERO E NANOCOM-PÓSITOS

As sínteses químicas do polímero e nanocompósitos foram realizadas de acordo com procedimentos descritos em literatura, com algumas modificações [81], no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) do Departamento de Física, da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). A razão molar entre monômero pirrol (Py) e agente oxidante, persulfato de amônio (APS), foi de 1:1 e a quantidade de óxido metálico (α -Al₂O₃ e CeO₂) utilizado foi de 15% da massa do monômero.

Os sistemas permaneceram em constante agitação por 3 h e os materiais obtidos foram filtrados a vácuo, lavados com água destilada e metanol e submetidos à secagem por 72 h em temperatura ambiente para obtenção de amostras na forma de pó. Esquematicamente, o procedimento das sínteses poliméricas pode ser observado nas figuras (2.1) e (2.2):

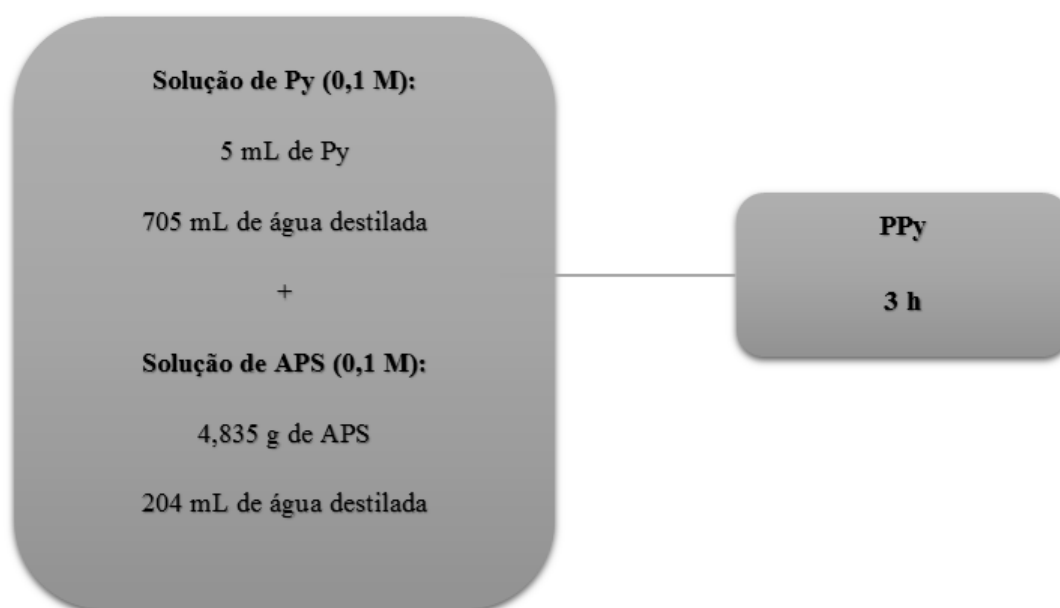


Figura 2.1 - Síntese química do polímero PPy.

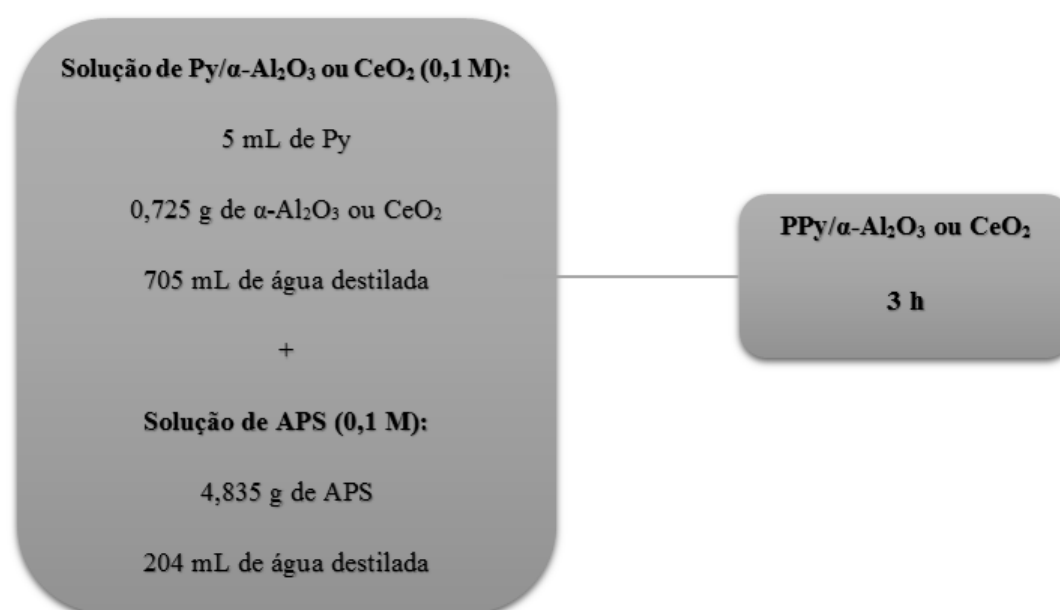


Figura 2.2 - Síntese química do nanocompósito.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A coleta de dados de DRX foi realizada no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se um difratômetro Rigaku, K_{α} Cu, operado a 50 kV e 100 mA. O modo de varredura das medidas foi o *stepscanning*, com incremento angular de $0,02^{\circ}$ e 5 segundos/passo, no intervalo de 5 a 50° em 2θ .

2.2.1 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

O percentual de cristalinidade do PPy foi estimado a partir dos dados de DRX utilizando-se o pacote *Peak Fitting Module* [82] incluso no programa Microcal Origin 7.5 [83], aplicando-se o método de decomposição das áreas dos picos presentes no difratograma.

2.2.2 Refinamento Estrutural pelo Método Le Bail

O método de Le Bail foi realizado através do pacote de programas FullProf [84]. Utilizou-se a função de perfil pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings [85]. Os parâmetros que constituem a função de resolução instrumental $(U, V, W)_{inst.}$ foram obtidos através do padrão LaB_6 . Foram utilizados como dados de entrada o modelo teórico proposto por Sanches et al. (2015) [5], para o tetrâmero do polipirrol: estrutura monoclínica, grupo espacial P 21/c, $a = 7,1499$ (2) Å, $b = 13,9470$ (2) Å, $c = 17,3316$ (2) Å, $\alpha = \gamma = 90^{\circ}$ e $\beta = 61,5640^{\circ}$ (2). O tamanho dos cristalitos foi determinado anisotropicamente em termos dos esféricos harmônicos [86]. A visualização das formas dos cristalitos foi obtida através do programa GFourier [87].

2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para análise da morfologia do polímero e nanocompósitos em estado sólido, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo Sigma equipado com canhão de elétrons por emissão de campo, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). As amostras foram depositadas em fitas de carbono e recobertas por ouro. A obtenção das imagens foi realizada em temperatura ambiente, 27°C .

2.4 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

O comportamento térmico da amostra do polímero e nanocompósitos foi avaliado via calorimetria exploratória diferencial através do equipamento NETZSCH DSC 3500, no intervalo de 40 a 400 °C, sob fluxo de calor com taxa de 10 °C/min, atmosfera de ar, no Laboratório de Termociências, Faculdade de Tecnologia (FT) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

2.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DC

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) do Departamento de Física, da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). O polímero e nanocompósitos sob a forma de pó foram transformados em pastilhas com 2,00 mm de espessura e 21,00 mm de diâmetro, utilizando-se uma prensa hidráulica Shimadzu a 40 kN. As pastilhas obtidas foram revestidas em ambos os lados com cola condutora a base de carbono grafite. Nas faces foram feitas conexões elétricas com fios metálicos. As medidas das resistividades elétricas foram obtidas utilizando-se um eletrômetro Keithley Model 2612, com tensões aplicadas no intervalo de 0,07 a 0,60 V. A partir do comportamento de $i = i(U)$, no limite de baixas tensões, foi possível obter a condutividade das amostras com base em suas resistividades e dimensões das pastilhas.

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos.

3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.1.1 DRX do Polipirrol (PPy)

A difração de raios X é uma técnica essencialmente eficaz para a avaliação da estrutura cristalina de materiais bem cristalizados. No entanto, também vem sendo amplamente aplicada para a extração de informações estruturais de curto e médio alcances de materiais não cristalinos e semicristalinos. Este último entende-se por materiais que possuem regiões cristalinas que coexistem com regiões não cristalinas na forma de *bulk*. Dessa forma, a DRX é capaz de detectar estas regiões cristalinas, mesmo que em pequeno percentual, já que os átomos organizados tridimensionalmente, os quais compõem as regiões cristalinas, formam uma rede de difração capaz de difratar raios X coerentes e, assim, permitir a análise desta estrutura organizada de curto alcance. O modelo estrutural que considera a coexistência entre essas duas regiões é conhecido como modelo de micela franjada [88], Figura (3.1).



Figura 3.1 - Modelo esquemático de micela franjada.

Uma definição moderna para a difração de raios X propõe que um material apresenta alguma estrutura cristalina em sua constituição se exibir um perfil de difração, mesmo que essencialmente discreto [89]. É o que observamos na Figura (3.2), que mostra o perfil de DRX do polipirrol. Observa-se que este perfil transita entre os perfis de materiais semicristalinos e de materiais não cristalinos. Poderia ser considerado um material não cristalino se não fosse a existência do halo alargado localizado entre 5 e 15° em 2θ . Essa característica sutil em seu perfil de DRX o caracteriza como um material semicristalino, de muito baixa cristalinidade. Assim, o PPy apresentou em seu difratograma dois picos alargados, o primeiro centrado em $2\theta = 10^\circ$, e o segundo centrado em $2\theta = 24^\circ$.

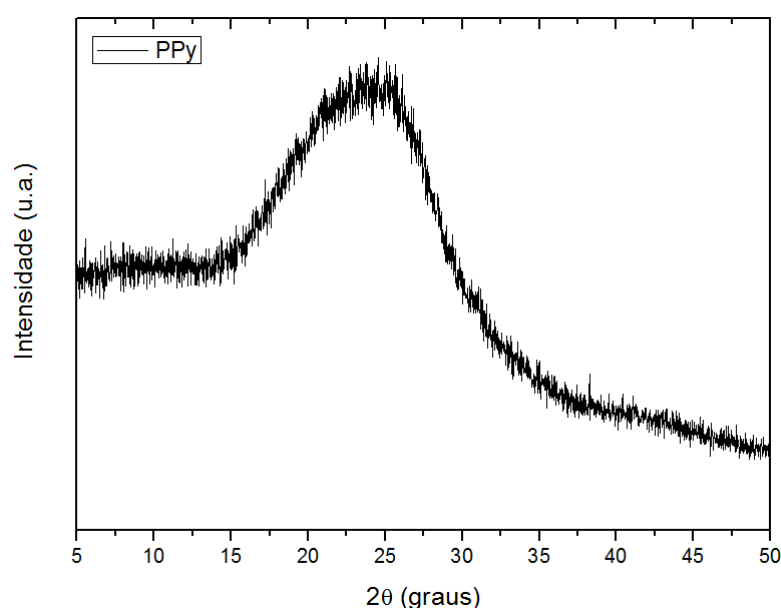


Figura 3.2 - Perfil de difração para o polipirrol não dopado.

Como trata-se de um material de baixíssima cristalinidade, esses picos podem ser atribuídos ao espalhamento assimétrico entre as cadeias moleculares a partir da distribuição atômica dos primeiros vizinhos. Cheah, Forsyth e Truong (1998) [90] foram os primeiros a relatarem essa característica de espalhamento assimétrico e, mais recentemente Ramesan (2013) [91].

Em geral, polímeros semicristalinos de mais baixa cristalinidade pertencem à classe de materiais em que a estrutura atômica é caracterizada por um ordenamento químico de curto alcance, apresentando distâncias e números de coordenação bem definidos entre os primeiros vizinhos [92]. Uma vez que os picos largos observados são resultado da distribuição atômica das distâncias da estrutura com alto grau de desordem, a distância interatômica r pode ser estimada utilizando a fórmula de Ehrenfest [93]:

$$2r \sin(\theta) = 1,23\lambda \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o meio ângulo de difração do pico. Então, de acordo com a fórmula de Ehrenfest, as distribuições livres de distância interatômicas observadas para o PPy em relação aos ângulos de 10 e 20° em 2θ foram de 10,86 e 4,55 Å, respectivamente.

Outra questão interessante para discussão é a terminologia relacionada ao difratograma polimérico. O termo utilizado aqui é sempre **perfil** de DRX, e não **padrão** de DRX. No caso de polímeros, é muito difícil definirmos um padrão, já que suas rotas de síntese são extremamente numerosas, e qualquer mudança de parâmetro de síntese resulta em variações estruturais e, conseqüentemente, de cristalinidade, para um mesmo polímero. Assim, não podemos dizer que este difratograma obtido é um padrão do PPy, mas sim um perfil de DRX do PPy para estas condições utilizadas, dentre tantos outros perfis já reportados para este mesmo material.

Estudos iniciais de DRX aplicados ao PPy sugerem que seus domínios cristalinos apresentam estrutura monoclinica [94], e que seus dímeros e trímeros podem possuir estrutura ortorrômbica [95], com valor de cristalinidade entre 15 e 19%. Uma pesquisa recente propõe que a estrutura cristalina do tetrâmero do polipirrol seja monoclinica e que a cadeia do polímero cresce ao longo da direção c [5] na cela unitária, Figura (3.3). A proposta de cela para o material foi baseada em cálculos quânticos de primeiros princípios e comparados a resultados experimentais de difração de raios X.

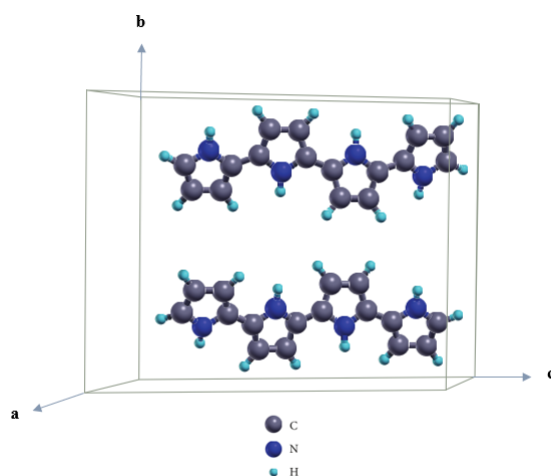


Figura 3.3 - Cela unitária do polipirrol proposta por Sanches et al. (2015) a partir de cálculos baseados em DFT (*Density Functional Theory*).

3.1.2 DRX do PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂

Os perfis de difração dos nanocompósitos sintetizados PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂ são apresentados a seguir nas Figuras (3.4) e (3.5).

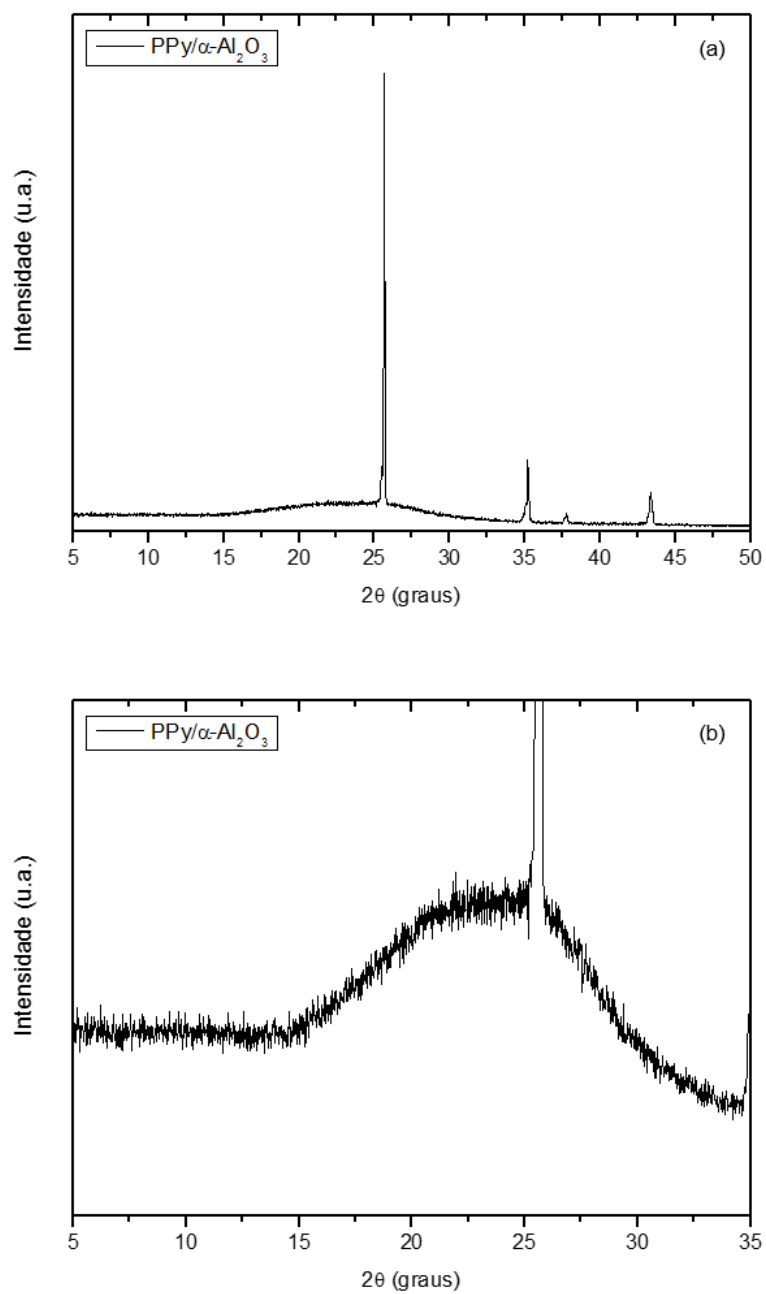


Figura 3.4 - (a) perfil de difração do nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃ e (b) região ampliada para visualização da fase polimérica.

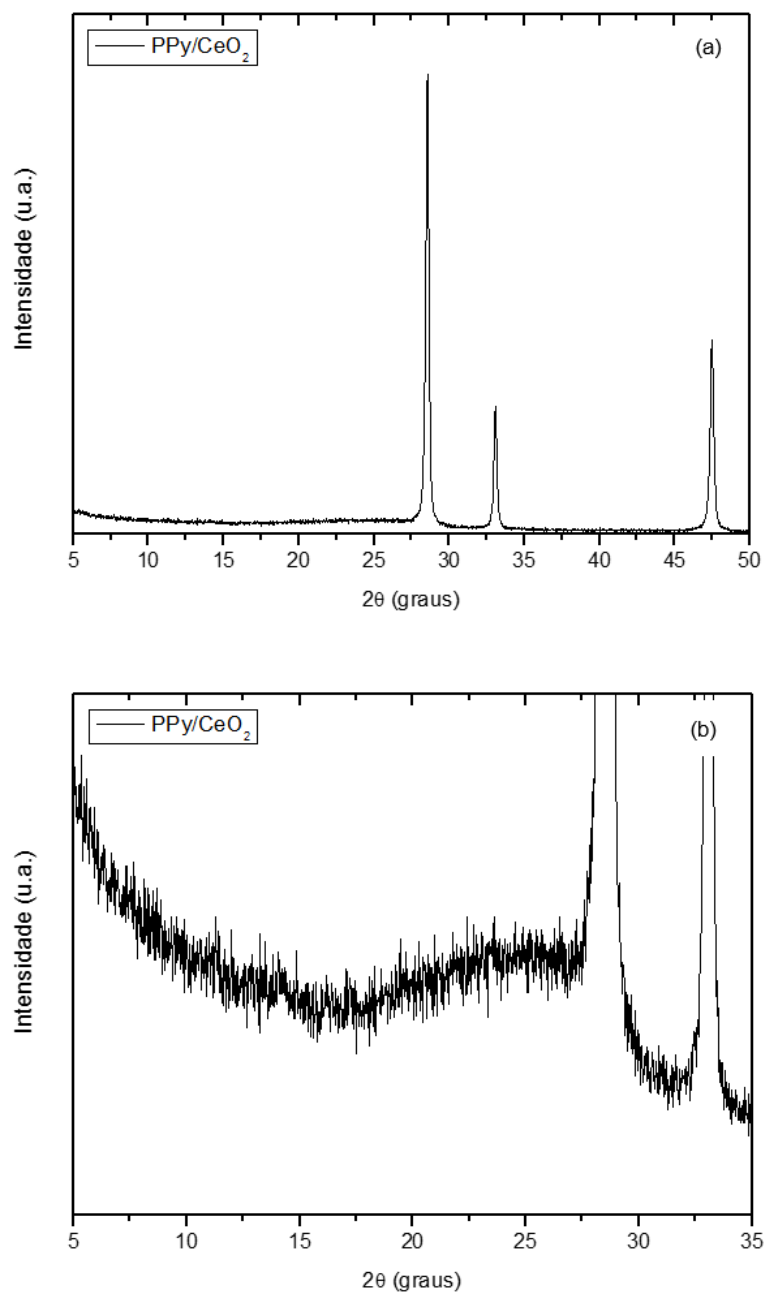


Figura 3.5 - (a) perfil de difração do nanocompósito PPy/CeO₂O e (b) região ampliada para visualização da fase polimérica.

A escolha do percentual de 15% em massa de material inorgânico no nanocompósito se deu devido a uma média dos percentuais em massa dos óxidos metálicos reportados em literatura, para a obtenção de compósitos constituídos por materiais orgânicos e inorgânicos [96–98]. Como descrito anteriormente nos objetivos deste trabalho, a intenção não era a busca por materiais com propriedades específicas, mas sim avaliar a estrutura obtida como resultado desta metodologia de síntese sob o ponto de vista estrutural e morfológico.

Observa-se que a metodologia de síntese proposta favoreceu a fase cristalina em termos de difração de raios X, uma vez que há a predominância das reflexões dos óxidos metálicos nos difratogramas obtidos para os nanocompósitos PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂ mostrados nas Figuras (3.4) e (3.5), respectivamente. As intensidades das reflexões de Bragg para as fases dos óxidos são muito maiores que as da fase polimérica, não sendo possível observar os halos alargados do DRX do polímero com a mesma eficiência daquele visualizado anteriormente. No entanto, é possível verificar a presença da fase polimérica no nanocompósito quando o difratograma é melhor avaliado, através da ampliação de algumas regiões. A presença da fase semicristalina fez com que a linha de base dos difratogramas fosse levemente deslocada verticalmente para cima. Desta forma, conclui-se que a estrutura dos materiais sintetizados é dependente tanto da fase cristalina quanto da fase semicristalina e as duas coexistem nos nanocompósitos.

Na Figura (3.4) (b) é possível visualizar a ampliação da fase polimérica entre 5 e 35° em 2θ no nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃. Observa-se que este perfil é semelhante com o perfil do polímero mostrado na Figura (3.2), o que leva a sugerir que o polímero manteve sua estrutura de baixa cristalinidade quando sintetizado na presença da fase inorgânica. O mesmo foi observado na Figura (3.5) (b) para o nanocompósito PPy/CeO₂, com a diferença de que se observa um possível espalhamento do ar na região entre 5 e 15° em 2θ . Assim, os perfis de DRX dos nanocompósitos evidenciam a presença de duas fases que coexistem no material.

Considerando o nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃, o perfil obtido apresentou picos da fase cristalina localizados em 25,60, 35,18, 37,81 e 43,39° em 2θ . Já para o nanocompósito PPy/CeO₂, os picos da fase cristalina estão localizados em 28,55, 33,09 e 47,50° em 2θ . A identificação das fases cristalinas foi feita através arquivos de informações cristalográficas obtidas no ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), e estão de acordo com as estruturas do α -Al₂O₃ e CeO₂ reportadas por Maslen et al. (1993) [77] e Artini et al. (2015) [79], respectivamente.

3.1.3 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A estrutura cristalina de um polímero em estado sólido consiste em como as cadeias poliméricas estão tridimensionalmente distribuídas. Essa distribuição pode ser ordenada, regular e repetitiva, definindo a região cristalina, e desordenada, constituindo a região não cristalina, onde ambas coexistem. O requisito geral para que seja observada a cristalinidade em materiais poliméricos é a regularidade na constituição química e na configuração sequencial de longas unidades monoméricas [99]. Muitas

vezes este grau de organização das cadeias poliméricas é intrínseco do material, e está relacionado aos graus de liberdade do elemento carbono, principal constituinte do esqueleto polimérico. No entanto, várias metodologias têm sido desenvolvidas para melhorar a cristalinidade destes materiais através de mudanças em parâmetros de síntese, como temperatura, tempo de polimerização, presença ou ausência de agitação magnética, tipo de síntese (química, eletroquímica ou interfacial), diferentes tipos de agentes dopantes e oxidantes e etc. Muitas vezes essa melhora é obtida, porém, em outras a natureza do polímero é predominante, e não se consegue melhorias significativas na cristalinidade [6].

Uma vez que o perfil de DRX do PPy mostrou que sua estrutura está relacionada a um material semicristalino de mais baixa cristalinidade, foi possível estimar o percentual destas regiões cristalinas no material, fazendo uso dos dados de DRX e da metodologia de deconvolução de picos de difração. Como observado na Figura (3.6), um bom ajuste foi obtido apenas quando o pico localizado em $2\theta = 10^\circ$ foi deconvoluído com uma Gaussiana, evidenciando a presença de regiões cristalinas na estrutura do PPy, mesmo que em baixos percentuais. Vale a pena ressaltar que metodologias diferentes resultam em valores de cristalinidades diferentes, ficando aqui apenas uma proposição do percentual obtido pela metodologia de deconvolução de picos de difração. O polipirrol apresentou percentual de cristalinidade estimado em $17 (\pm 3)\%$ e, consequentemente, $83 (\pm 3)\%$ não cristalino. A cristalinidade do polímero é expressa em termos da fração cristalina da amostra. O resultado estimado concorda com relatos em literatura [5,100].

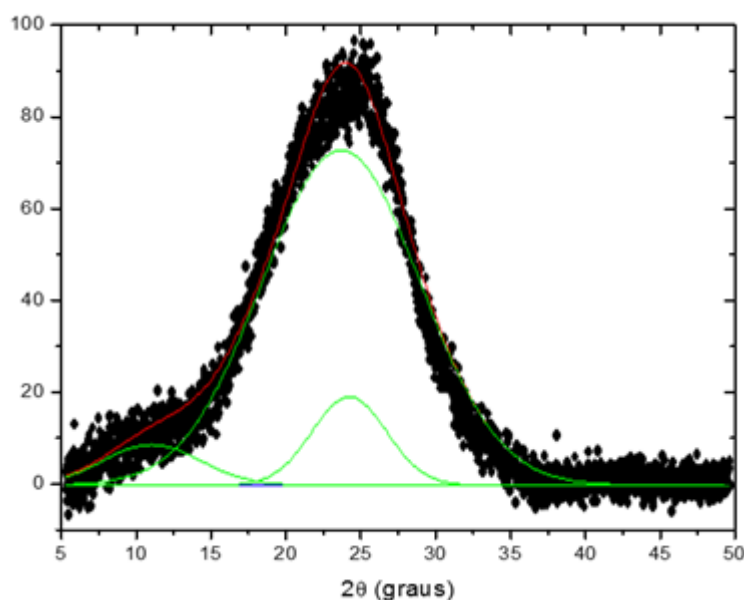


Figura 3.6 - Deconvolução dos picos para o PPy.

3.1.4 Refinamento Estrutural

Uma vez que o perfil de DRX do PPy apresentou características de material com baixa cristalinidade, foi realizado o refinamento estrutural através do método Le Bail para a obtenção de informações estruturais sobre as regiões cristalinas que coexistem com as regiões não cristalinas, como previsto pelo modelo de Micela Franjada [88].

Basicamente, o refinamento estrutural é feito através do ajuste de um difratograma teórico sobre um difratograma experimental através de um programa computacional utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Para o refinamento, é preciso apenas parâmetros de cela razoáveis e grupo espacial adequado, para que se possa obter informação como parâmetros de cela e tamanho médio e anisotrópico de cristalitos.

A Tabela (3.1) mostra os parâmetros refinados para o PPy, em comparação com os dados teóricos de entrada [5].

Tabela 3.1 - Método Le Bail aplicado ao PPy usando o programa FullProf: parâmetros de cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância.

Parâmetros refinados	Sanches et al. (2015) [5]	PPy
a (Å)	7,1499	9,0173
b (Å)	13,9470	7,1641
c (Å)	17,3316	6,4184
α (°)	90,00	90,00
β (°)	61,56	117,66
γ (°)	90,00	90,00
Tamanho médio do cristalino (anisotropia) (Å)	20 (3)	9 (5)
Tamanho do cristalito na direção [100] (Å)	21	9
Tamanho do cristalito na direção [010] (Å)	15	10
Tamanho do cristalito na direção [001] (Å)	18	8
R_{wp} (%)	2,74	2,72
R_p (%)	2,16	1,86

A primeira observação a ser feita sobre os parâmetros obtidos através do refinamento é com relação aos parâmetros de cela. Sanches et al. (2015) [5] verificaram a partir de cálculos baseados em DFT (*Density Functional Theory*) que o tetrâmero de PPy encontra-se posicionado ao longo da direção c . No refinamento realizado, este valor diminuiu de 17,3 para 6,4 Å. Estes resultados sugerem fortemente que a síntese proposta aqui favoreceu a formação de dímeros, e não de tetrâmeros. Por outro lado, a diminuição em b à metade do valor inicial sugere também que a cela unitária é composta por apenas uma molécula dimérica.

Com relação à análise microestrutural, o tamanho médio dos cristalitos ficou em torno de 9 Å, corroborando com a baixa cristalinidade prevista anteriormente por DRX. A Figura (3.7) mostra o mapa de visualização em 2D do cristalito do PPy ao

longo do eixo c , obtida através do programa GFourier [87]. Os cristalitos apresentaram um tamanho da ordem de 8 Å na direção [001], mostrando que as regiões cristalinas nesta direção são de curto alcance e compostas por apenas um cristalito. As direções [010] e [100] apresentam cristalitos com tamanhos de, respectivamente, 10 e 9 Å. É válido ressaltar que o valor apresentado entre parênteses na Tabela (3.1) para o tamanho médio dos cristalitos representa o grau de anisotropia, e não o erro estimado. O PPy obtido pelo método descrito aqui gerou cristalitos levemente mais anisotrópicos quando comparados com os dados de entrada.

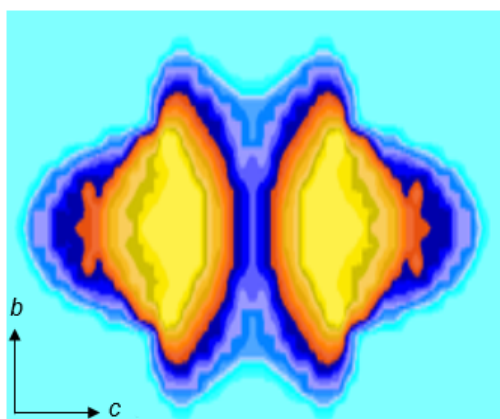


Figura 3.7 - Mapa de visualização do formato dos cristalitos do PPy em 2D ao longo do eixo c .

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

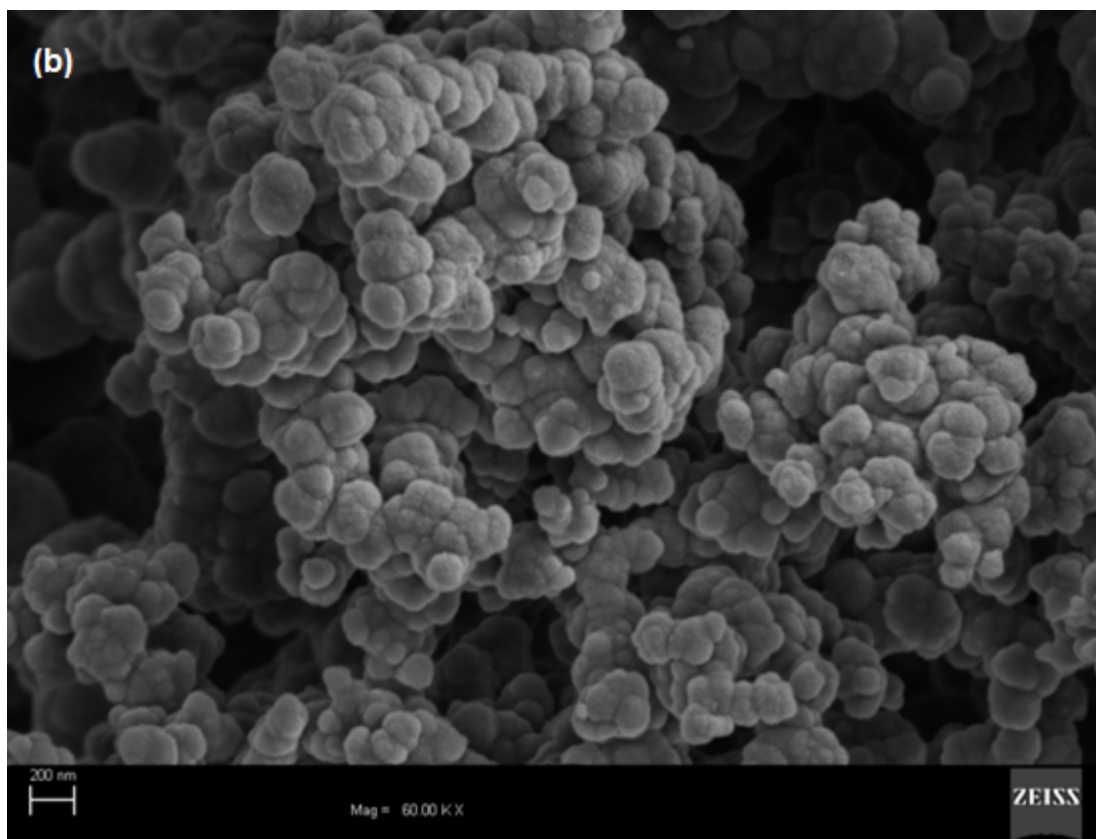
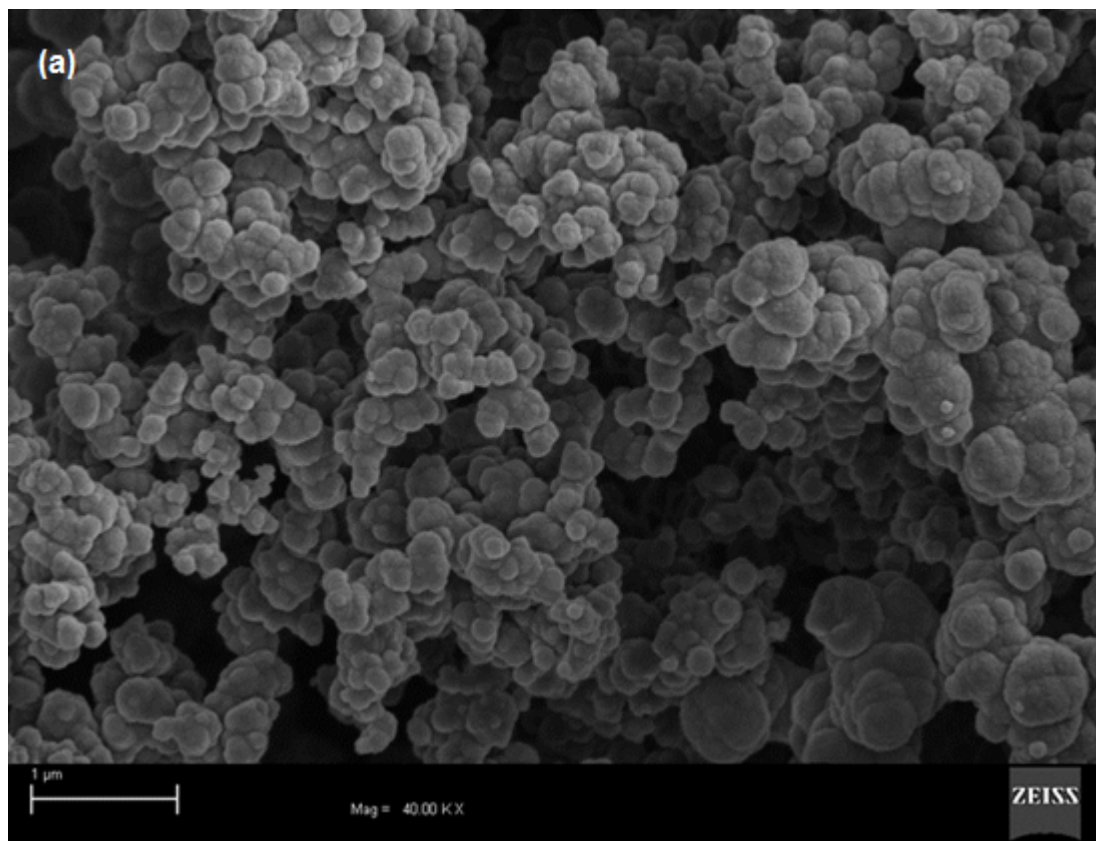
3.2.1 MEV do PPy

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para verificar as morfologias do polímero e nanocompósitos e observar possíveis mudanças na morfologia do polímero com a inserção dos óxidos metálicos. Além disso, uma grande questão que o MEV pode responder é qual fase exerce o papel de matriz ou reforço nos nanocompósitos. Existem casos em que as fases dos nanocompósitos são muito bem definidas antes mesmo da sua síntese ou preparação. A exemplo, quando fibras naturais são inseridas em uma massa polimérica, é compreensível o papel de cada uma das fases, e o polímero representará a matriz deste compósito [101]. Porém, no presente estudo, não é fácil prever o papel de cada uma das fases antes da polimerização. Por isso, o MEV é uma ferramenta importante que vem sendo aplicada também para a identificação de matrizes e reforços em materiais compósitos.

A interação entre as fases será conduzida de acordo com a natureza de cada ma-

terial. Há casos em que o polímero simplesmente se deposita na superfície do óxido metálico, configurando o seu papel de reforço polimérico e, sugerindo, portanto, interações físicas entre matriz e reforço [102]. Porém, em outros, o polímero age como um recobrimento externo das partículas da segunda fase, resultando no que é chamado de estrutura *core-shell*, uma vez que não se trata apenas de um tipo de morfologia, mas geralmente vem acompanhada de interações químicas a nível molecular, o que pode resultar em diferentes estruturas [103].

As micrografias do polipirrol são apresentadas na Figura (3.8) (a-c). As características morfológicas do PPy sintetizado quimicamente são semelhantes aos resultados obtidos via síntese eletroquímica relatados em literatura [81]. A Figura (3.8) (a-c) mostra uma morfologia do tipo *cauliflower*, na qual os aglomerados são constituídos por esferas incompletas de tamanhos variados que se unem para formar **couve-flores**. Essa morfologia também é relatada em literatura [5, 81]. Nesse sentido, pode-se fazer uma associação entre a estrutura cristalina e morfologia: nota-se que as esferas que constituem os aglomerados não possuem a sua forma completa. Não é possível observar em nenhum ponto uma esfera inteira e isolada. Isso corrobora com a baixa cristalinidade observada via DRX, uma vez que o fato das esferas serem incompletas pode estar relacionado à má cristalização do polímero.



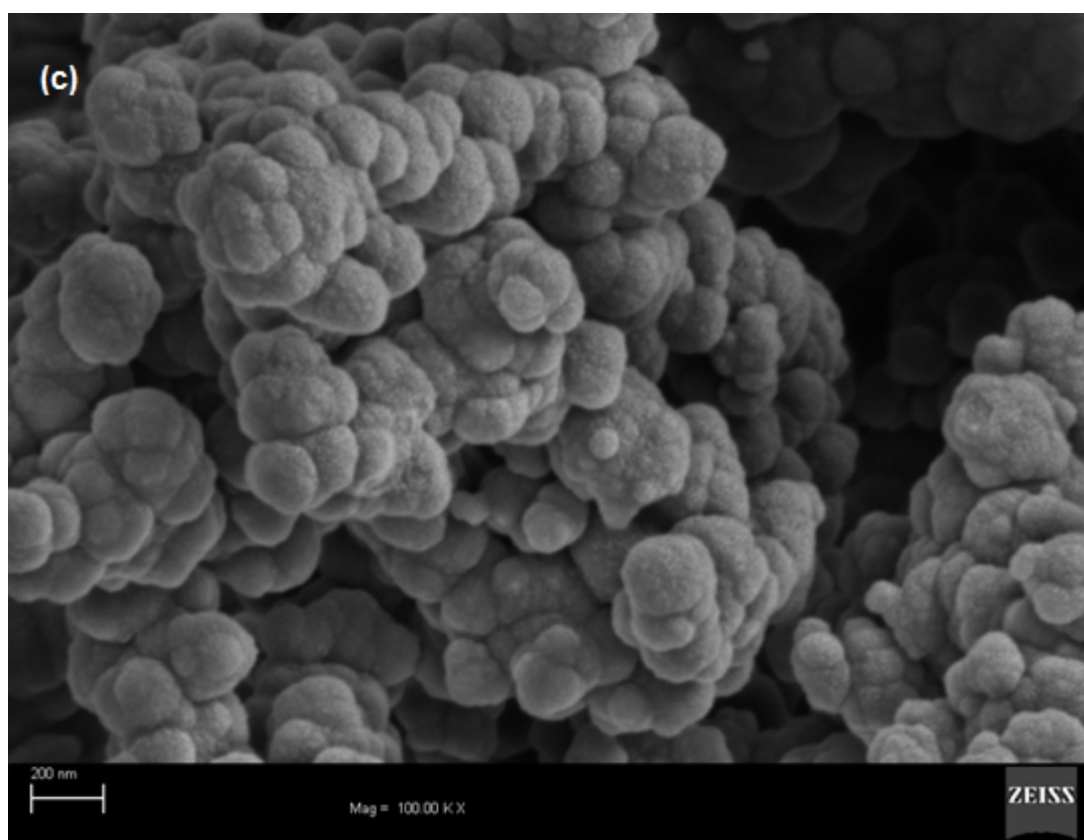


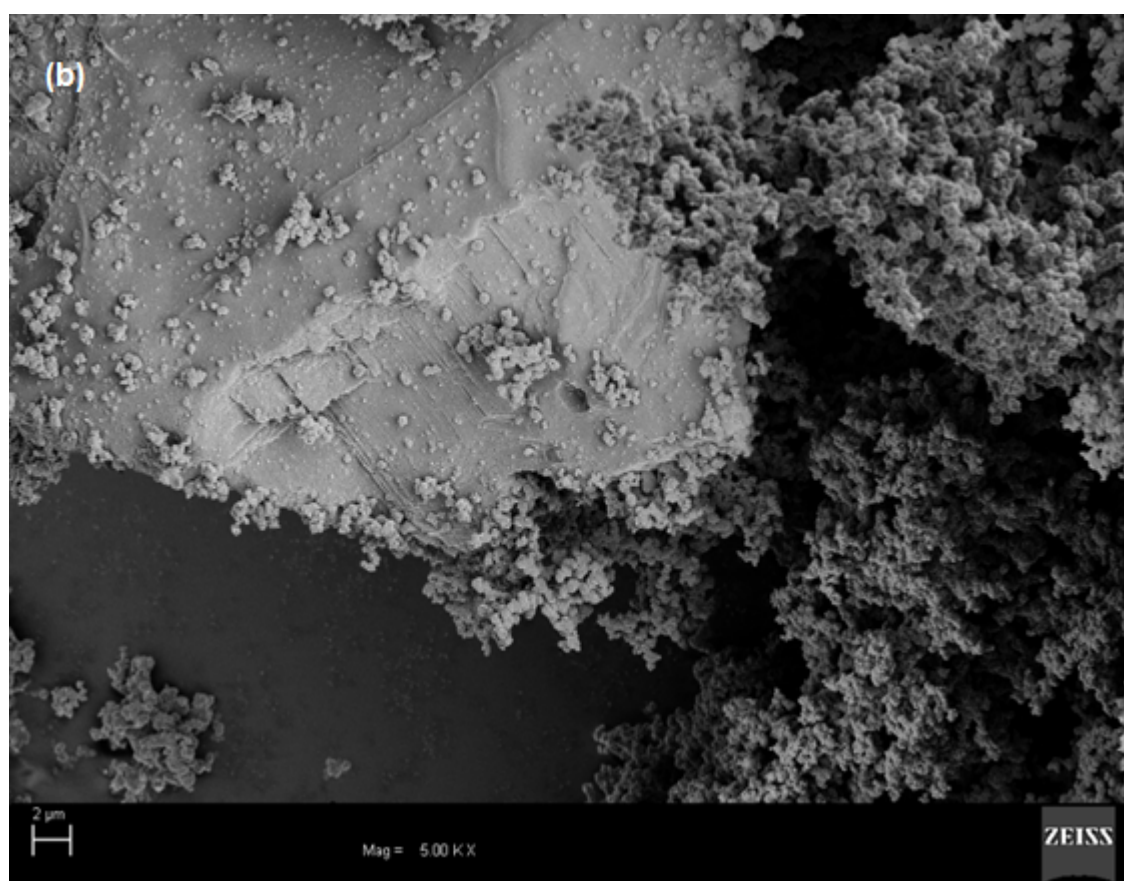
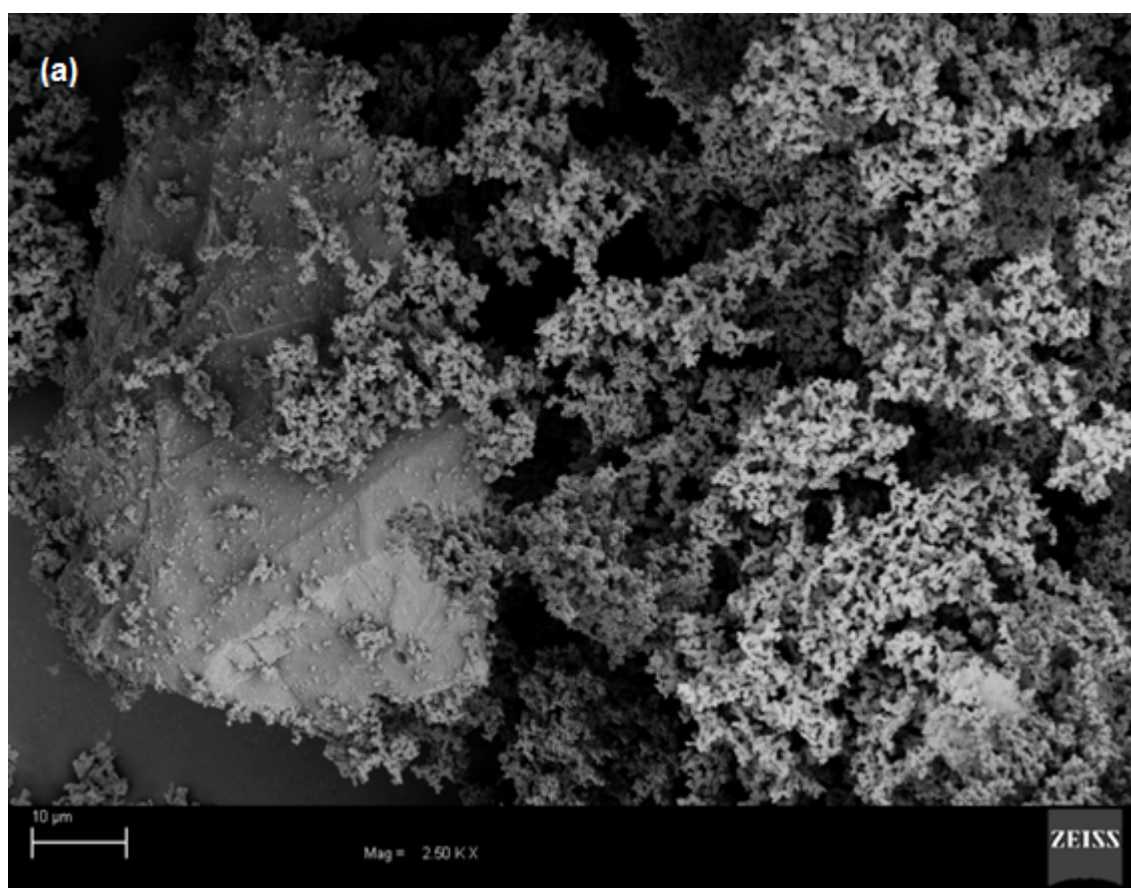
Figura 3.8 - Micrografias do polipirrol com aumento de (a) 40.000x, (b) 60.000x e (c) 100.000x.

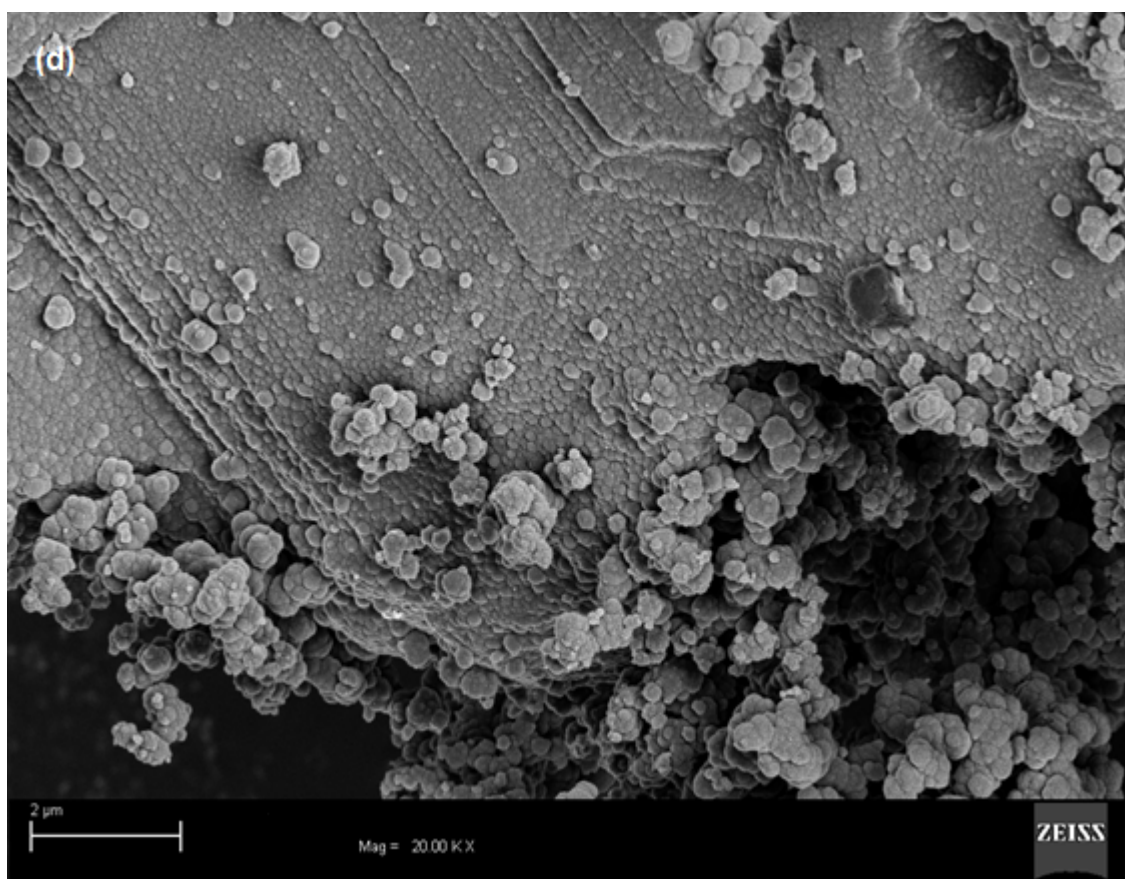
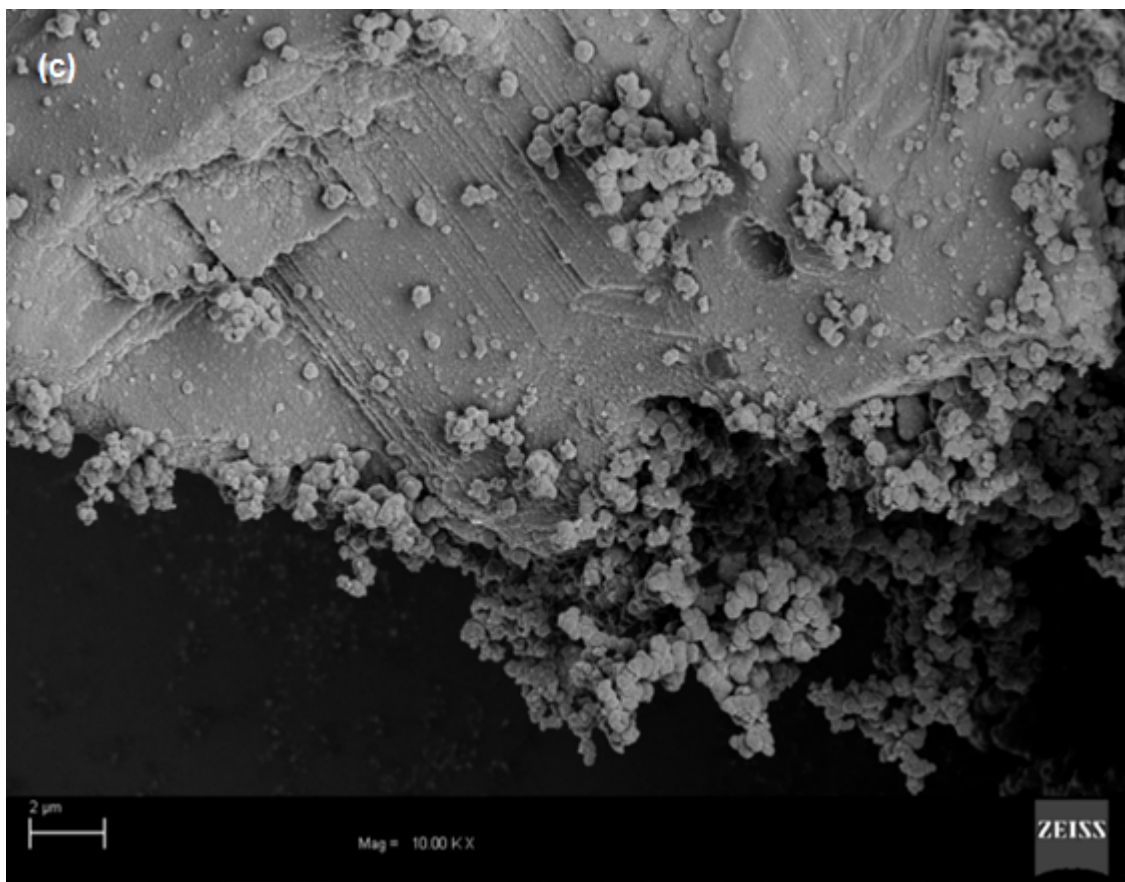
3.2.2 MEV do PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂

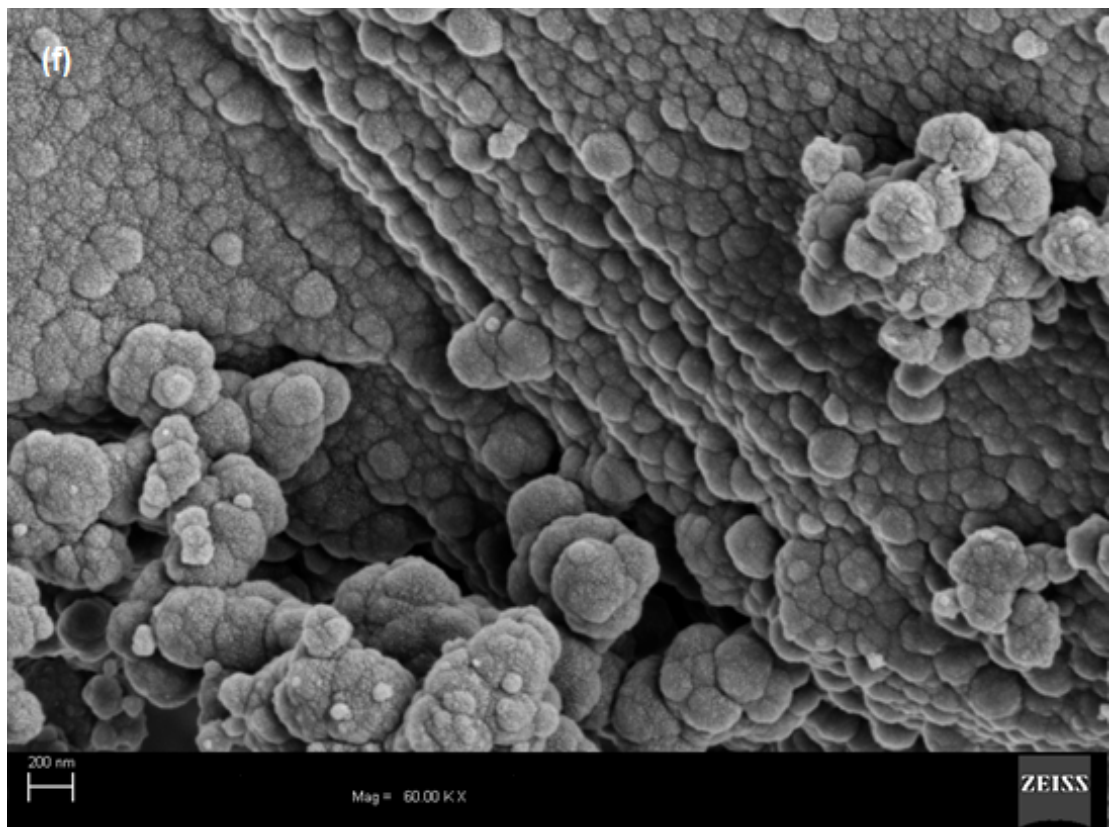
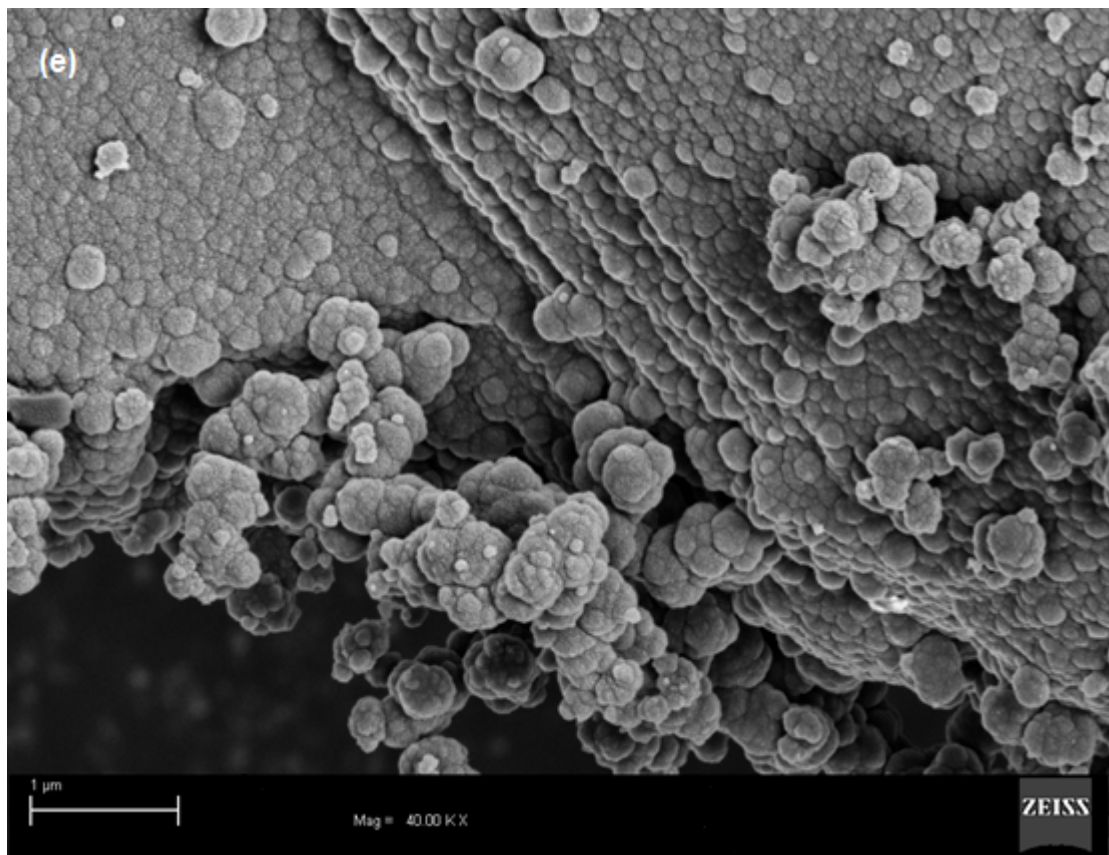
As micrografias dos nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂ são mostradas nas figuras (3.9) (a-g) e (3.10) (a-c), respectivamente.

A imagens de MEV para o nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃ possibilitaram uma identificação eficaz das fases matriz e reforço. É possível observar que uma partícula de alumina foi recoberta completamente pela fase polimérica. Neste caso, a alumina atua como matriz recoberta pelo reforço polimérico. Observa-se que o polímero age como uma fina camada sobre as partículas do óxido metálico, e que a deposição das partículas poliméricas segue uma disposição quase regular, onde as esferas incompletas se acomodam lado a lado até preencher toda a superfície da partícula do óxido metálico. É possível concluir então que o tipo de estrutura encontrado aqui é a *core-shell*, composto pelo núcleo alumina e envólucro polimérico.

A morfologia do nanocompósito PPy/CeO₂ também sugere que a polimerização do PPy ocorreu sobre as partículas de CeO₂, recobrindo-a com uma fina camada de esferas incompletas, conferindo-lhe o formato *core-shell*. Recentemente, um nanocompósito a base de polianilina e CeO₂ foi sintetizado e analisado também sob o ponto de vista estrutural e morfológico [103]. A estrutura *core-shell* foi observada e a polianilina agiu como um fino filme que recobriu as partículas do CeO₂. Este tipo de interação reportada em literatura através deste trabalho se mostrou bastante semelhante com os resultados apresentados aqui. No entanto, não foram encontrados em literatura nanocompósitos formados por PPy e CeO₂ para que comparações pudessem ser realizadas.







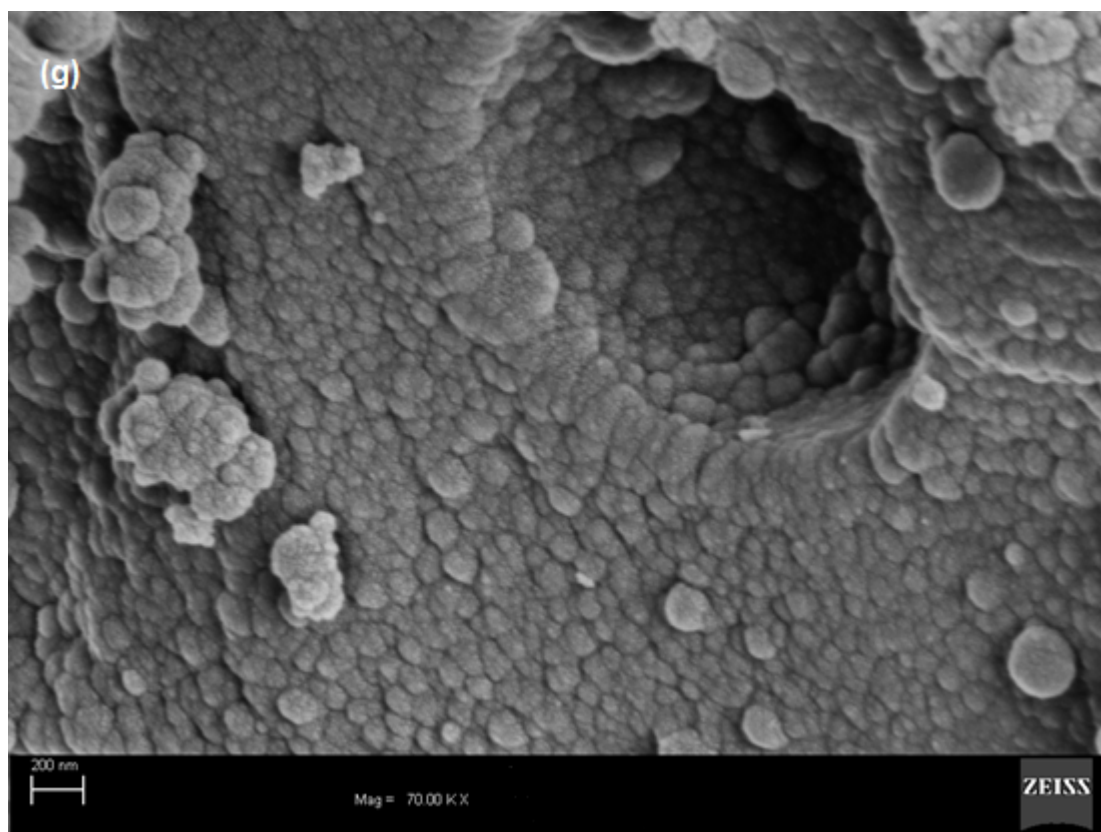
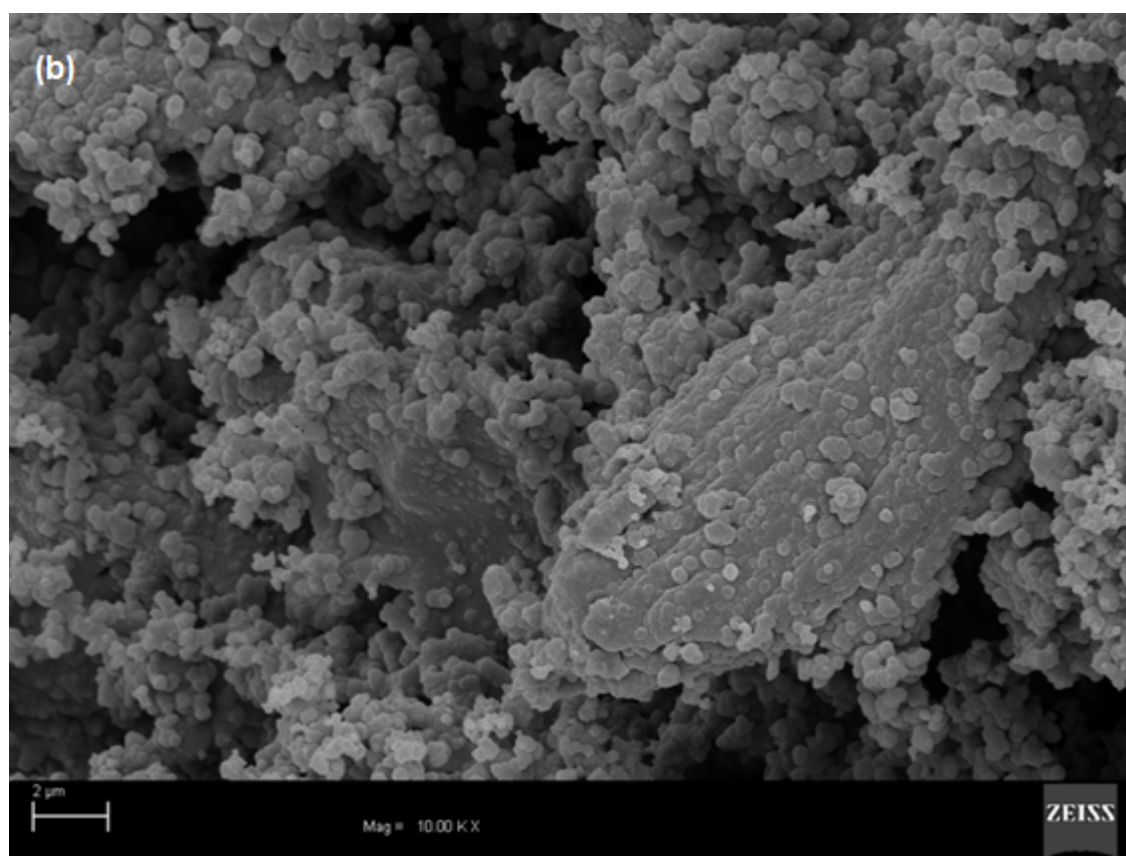
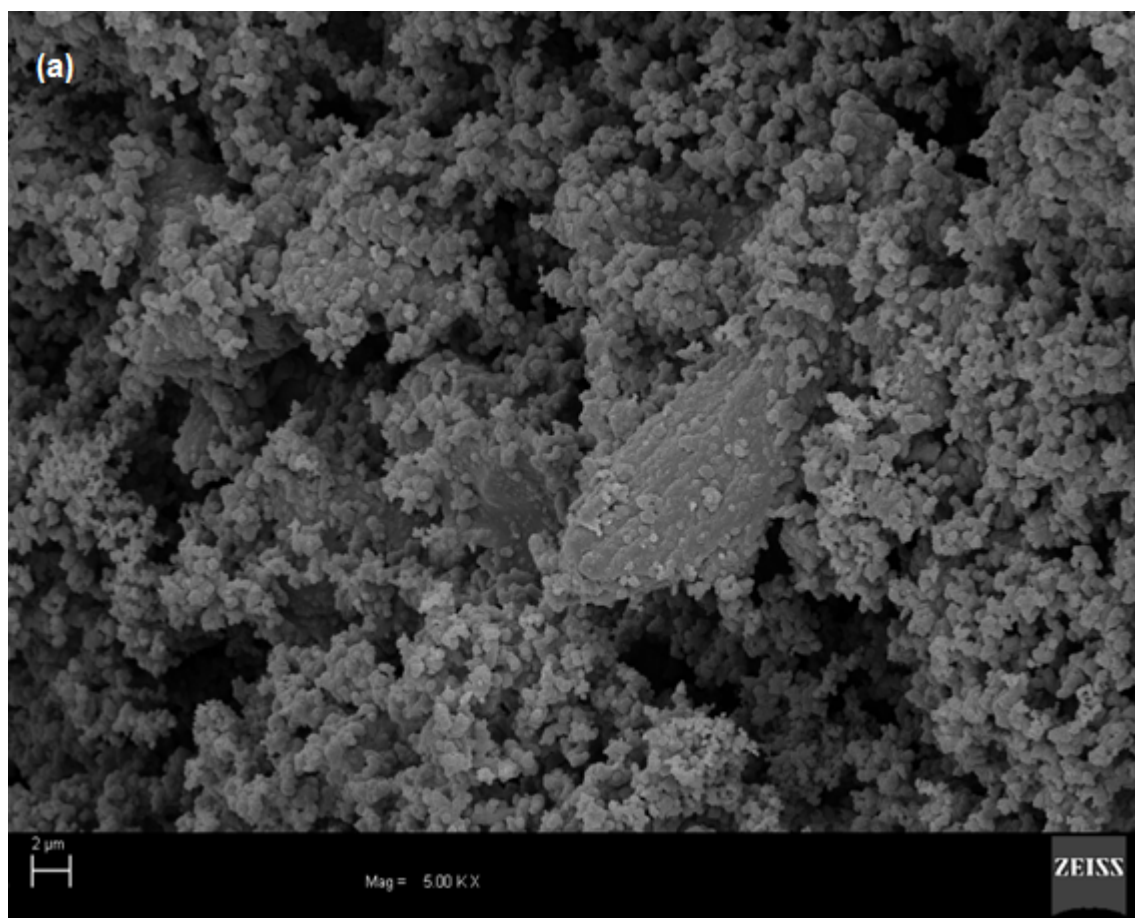


Figura 3.9 - Micrografias do nanocompósito PPy/ α -Al₂O₃ com aumento de (a) 2.500x, (b) 5.000x, (c) 10.000x, (d) 20.000x, (e) 40.000x, (f) 60.000x e (g) 70.000x.



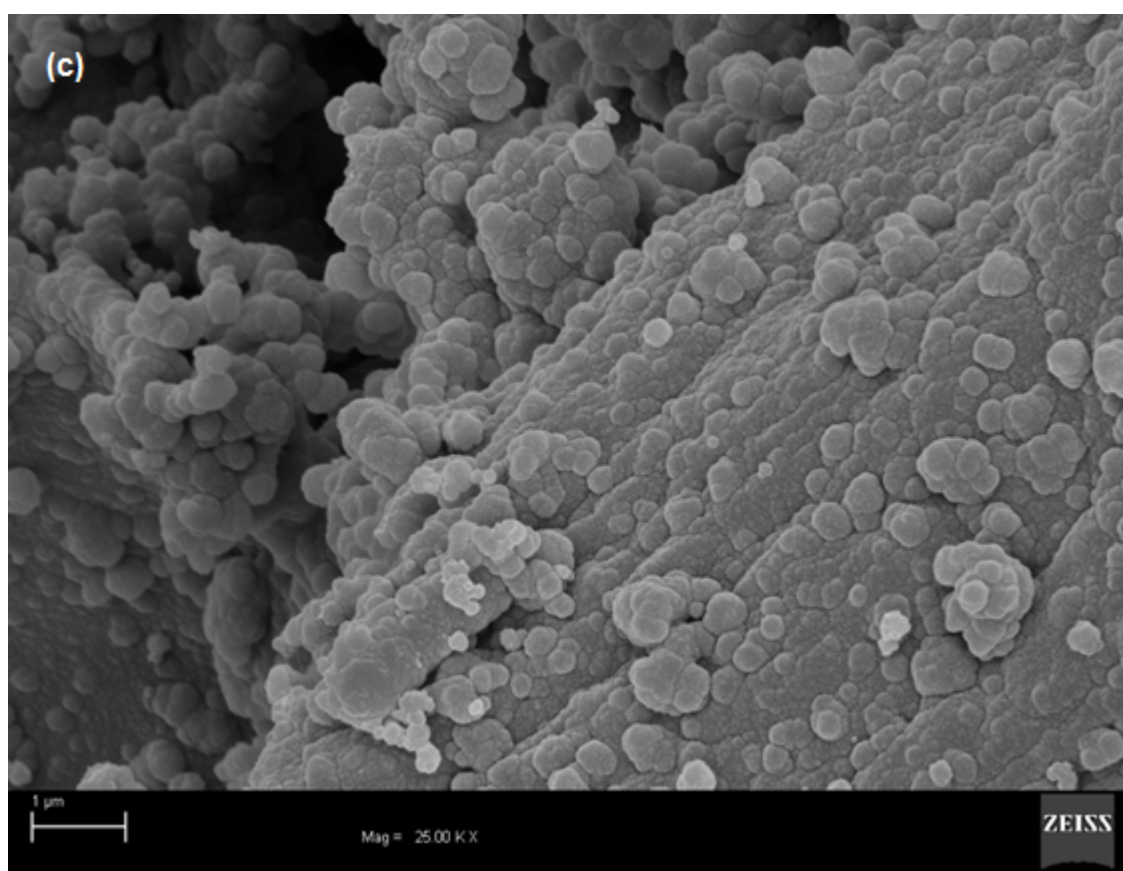


Figura 3.10 - Micrografia do nanocompósito PPy/CeO₂ com aumento de (a) 5.000x, (b) 10.000x e (c) 25.000x.

3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Figura (3.11) apresenta o comportamento térmico das amostras de polímero puro e dos nanocompósitos no intervalo de 40 a 400°C, submetidas a um fluxo de calor de 10°C por minuto.

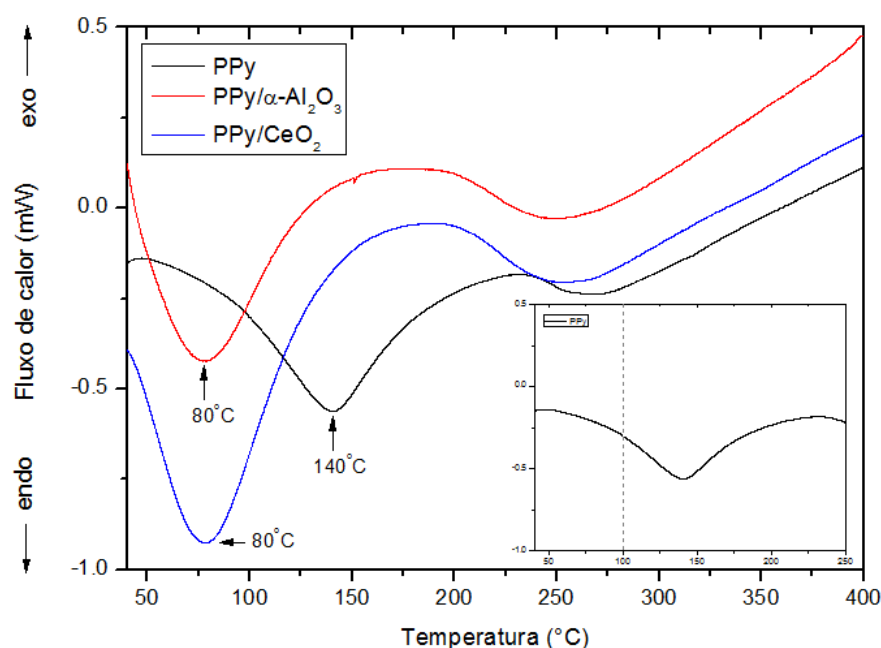


Figura 3.11 - Curvas de DSC para o PPY e nanocompósitos.

É possível observar na curva de DSC do polímero que dois estágios endotérmicos acontecem desde a temperatura ambiente até 140°C: um deles está relacionado à liberação de água superficial em torno de 100°C, o qual é muito sutilmente evidenciado na curva, correspondente à temperatura de transição vítrea T_g [91,104] e o segundo relacionado à liberação de água de hidratação, que resulta em um pico endotérmico intenso em 140°C. A partir de 140°C, também é possível observar dois eventos térmicos para o polímero. O primeiro evento resulta em uma banda exotérmica entre 140 e 270°C e está relacionado à quebra de ligações moleculares mais fracas, como as ligações simples da cadeia polimérica. A partir de 270°C é possível interpretar a curva exotérmica ascendente como o resultado de grande liberação de energia, estando relacionado às quebras de ligações mais fortes, como ligações duplas conjugadas e quebra de anéis poliméricos. Este resultado sugere a decomposição polimérica, uma vez que resulta da degradação do polímero devido à quebra de suas ligações [105].

No caso dos nanocompósitos, o primeiro evento térmico observado para as duas amostras é um forte pico endotérmico em 80°C. Este pico está relacionado à liberação de água superficial. Não se observam nas curvas de DSC dos nanocompósitos picos endotérmicos relacionados à liberação de água de hidratação, como foi observado no polímero. Esse fato se deve a presença dos óxidos metálicos nos nanocompósitos que

fez com que os mesmos apresentassem forte ação hidrofóbica no sistema, repelindo as águas de hidratação polimérica para a superfície. Isto se dá devido à repulsão eletrostática entre os centros eletrofílicos dos átomos de oxigênio localizados tanto nos óxidos metálicos quanto nas moléculas de água. A repulsão entre as nuvens eletrônicas densamente carregadas dos átomos de oxigênio fez com que acontecesse a repulsão entre as matrizes e as moléculas de água de hidratação.

Uma vez que as moléculas de água de hidratação foram repelidas das regiões mais internas do material, a decomposição de suas ligações mais simples aconteceu em uma temperatura menor nos nanocompósitos, sendo possível observar nos nanocompósitos um pico endotérmico entre 115 e 240°C. Este fato sugere que a água de hidratação presente no polímero parece agir como um protetor à degradação polimérica, elevando sua temperatura de início de degradação. Por isso, quando o polímero possui água de hidratação, resiste mais à ação da temperatura.

Estudos foram reportados sugerindo que a estrutura do tipo *cauliflower* está relacionada a efeitos hidrofóbicos, uma vez a presença de água no processo de polimerização limita a taxa de crescimento do polímero [50]. No entanto, os resultados reportados nesta pesquisa mostram exatamente o oposto, uma vez que o polímero apresenta forte caráter hidrofílico. No entanto, quando está na presença de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e CeO_2 , torna-se hidrofóbico devido às repulsões entre as cargas negativas localizadas nos átomos de oxigênio presentes nos óxidos e na água.

3.4 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DC

Dependendo do método de síntese e agentes oxidantes, o PPy pode apresentar uma natureza semicondutora ou isolante. Este último estado está relacionado à estrutura não dopada do polímero, onde na ausência do contra-íons os valores de condutividade podem apresentar ordem de até 10^{-10} S/cm, pois a condutividade se dá, neste caso, apenas aos elétrons π deslocalizados nas ligações conjugadas das cadeias poliméricas do PPy.

Chakrabarti et al. (1999) [52] sintetizaram quimicamente o PPy na presença três agentes oxidantes para verificar modificações nos valores de condutividades com o aumento da razão monômero:agente oxidante e obtiveram valores entre 10^2 e 10^1 S/cm para os dopantes sulfato férrico de amônio $[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, persulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ e dicromato de potássio $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$.

Long et al. (2005) [54] estudaram o transporte eletrônico em nanotubos de polipirrol isolados e concluíram que, com a diminuição do diâmetro dos nanotubos, sua condutividade aumentava de 0,13 a 73 S/cm. O aumento no valor da condutividade indica que os nanotubos de menor diâmetro têm uma proporção maior de cadeias ordenadas, assim quando o diâmetro do nanotubo diminui, a ordem das cadeias aumenta e, conseqüentemente, sua condutividade. Ainda, Chronakis, Grapenson e Jakob (2006) [53] sintetizaram nanofibras de PPy com diâmetros na faixa de 70 a 300 nm e obtiveram valores de condutividade entre $4,9 \cdot 10^{-8}$ e $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm, respectivamente.

Bufon e Heinzel (2007) [51] sintetizaram quimicamente filmes finos de PPy dopados com vapor de ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2$) em solução, variando a temperatura e obtiveram valores condutividades expressivos de 10 a 20 S/cm para 300 K.

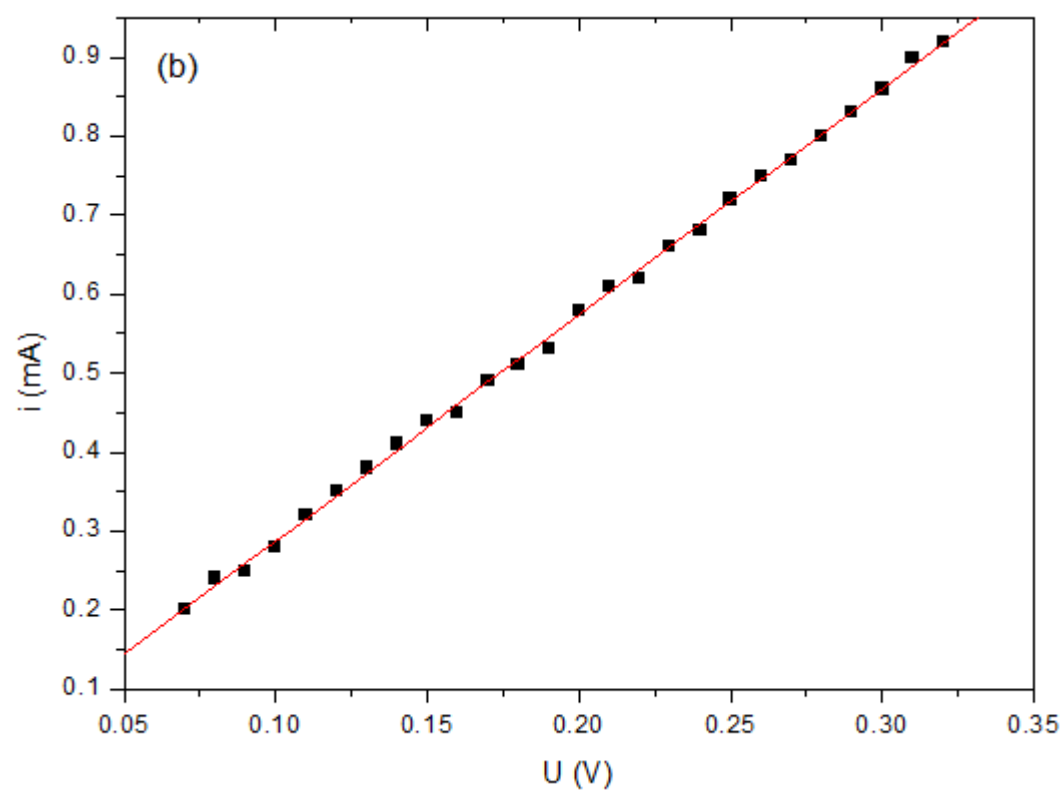
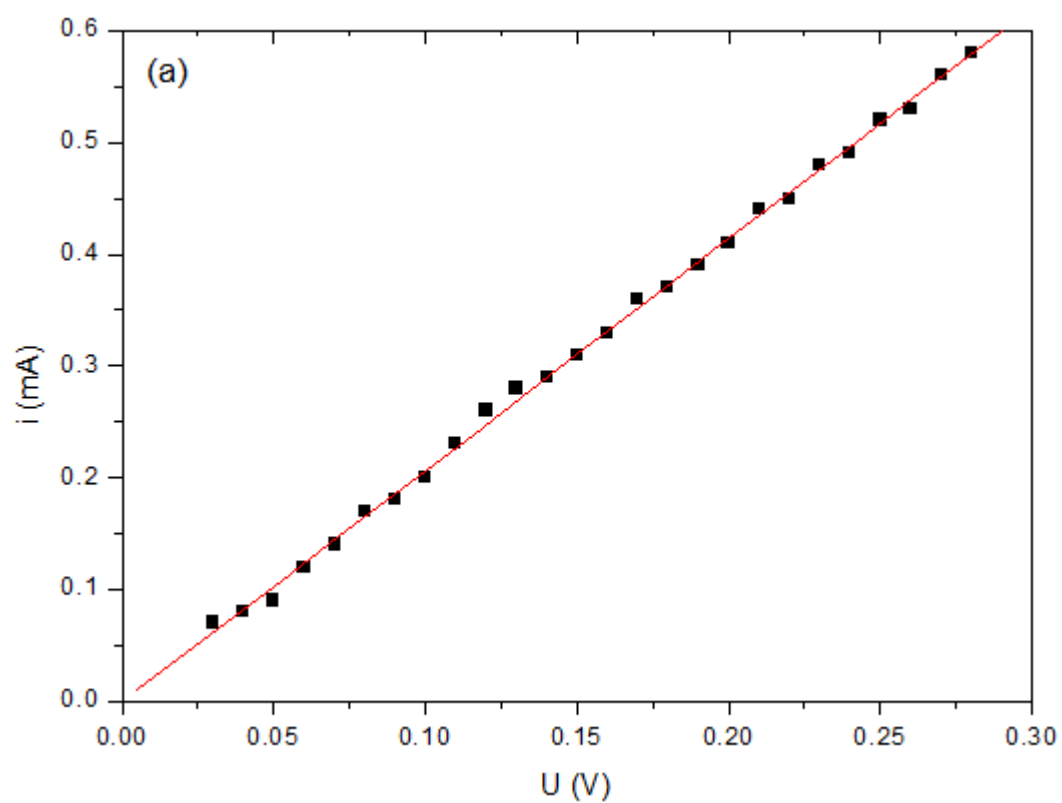
Estudos recentes vêm confirmando que o método de síntese, agentes oxidantes e demais parâmetros envolvidos na síntese do PPy resultam em polímeros com diferentes valores de condutividade. Tabaciarová et al. (2015) [56] obtiveram 4,2, 4,1, 0,42 e 0,53 S/cm para (FeCl_3), ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) e ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), como agentes oxidantes, respectivamente. Sanches et al. (2015) [5] obtiveram $9,33 \cdot 10^{-9}$ S/cm para síntese química convencional utilizando (FeCl_3).

O comportamento elétrico das amostras aqui estudadas pode ser observado nas Figuras (3.12) (a-c), nas quais observa-se o comportamento ôhmico no limite de baixas tensões.

Através do ajuste linear obtém-se R^{-1} , Figura (3.12) (a), definida pela 1ª lei de Ohm. Com as dimensões da pastilha é possível obter a resistividade elétrica ρ a partir da 2ª lei de Ohm e, sabendo que a relação existente entre condutividade e resistividade elétricas é de $\rho = 1/\sigma$, então a condutividade elétrica DC do polímero obtida foi de $2,78 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

As Figuras (3.12) (b) e (c) apresentam o comportamento elétrico dos nanocompósitos. O ajuste linear das curvas nos fornece o valor de R^{-1} e, assim, foi possível determinar o valor de suas condutividades elétricas. Para os nanocompósitos, os valores obtidos foram de $1,54 \cdot 10^{-4}$ e $1,65 \cdot 10^{-4}$ S/cm, para PPy/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e PPy/ CeO_2 , respectivamente.

A ausência de água de hidratação discutida na seção (3.3) (DSC), pode justificar o aumento da condutividade elétrica nos nanocompósitos. Esse aumento foi verificado em torno de 80% quando comparado à condutividade elétrica do polímero. Aliado a este fato, a disposição mais regular das cadeias poliméricas que compõem o filme que reveste as partículas dos óxidos metálicos também pode ter contribuído para a melhor mobilidade dos portadores de carga *interchain*, *intrachain* e *hopping*. Nota-se que o valor da condutividade elétrica nos nanocompósitos são similares pois somente o polímero é o responsável pela condutividade elétrica nestes materiais, uma vez que o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um cerâmica avançada isolante e o CeO_2 possui baixa condutividade elétrica. Desta forma, este método de síntese sugere o aumento da condutividade elétrica do PPy pela remoção de água de hidratação através da presença de uma fase inorgânica rica em sítios ativos de oxigênio.



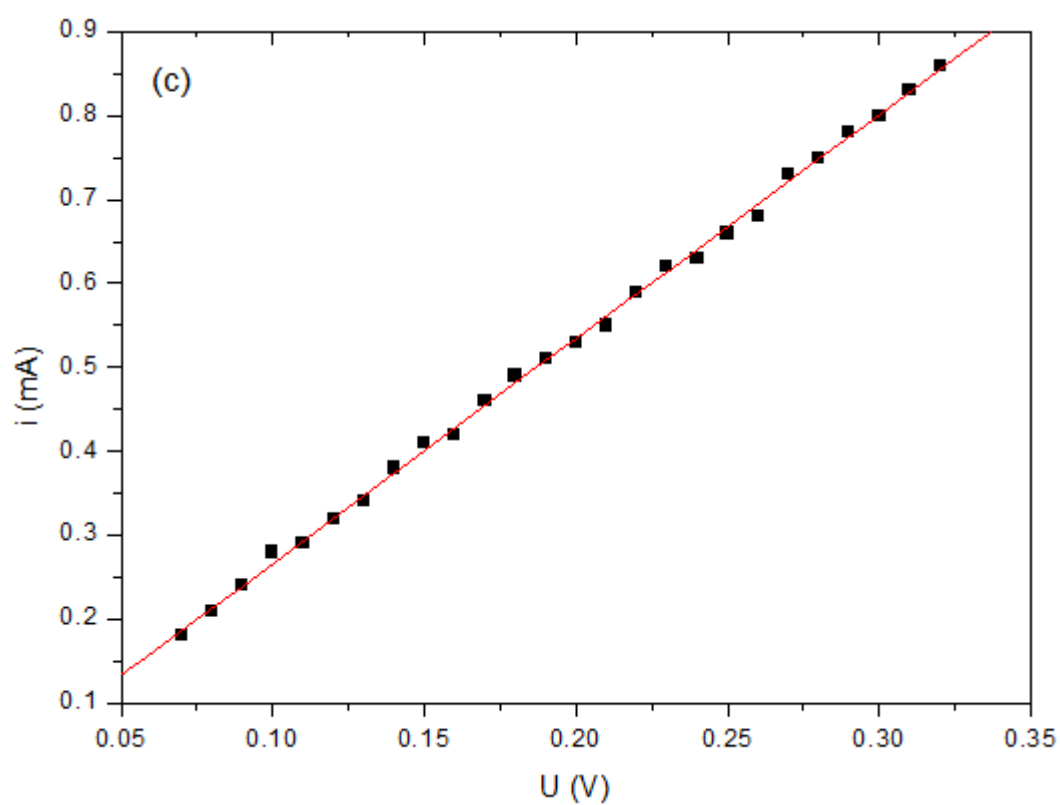


Figura 3.12 - Comportamento gráfico de $i = i(U)$ para o (a) PPy, (b) PPy/ α -Al₂O₃ e (c) PPy/CeO₂.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho apresentou o estudo estrutural, morfológico e comportamento elétrico DC do polímero polipirrol e de nanocompósitos formados por ele e óxidos metálicos (PPy/ α -Al₂O₃ e PPy/CeO₂). Através da DRX, foi possível observar que o polímero apresenta estrutura semicristalina de baixa cristalinidade, com percentual de cristalinidade estimado em 17%. A partir do método Le Bail foi possível identificar que a síntese realizada favoreceu a formação de dímeros e não de tetrâmeros e que a cela unitária do material é composta por apenas uma molécula dimérica. Nos perfis de DRX dos nanocompósitos foi possível ainda identificar a fase polimérica, mostrando que as duas estruturas, da matriz e do reforço, coexistem nos nanocompósitos.

As micrografias do PPy mostraram que o polímero é constituído por esferas incompletas de tamanhos variados, formando aglomerados do tipo *cauliflower*. As imagens dos nanocompósitos mostraram que o polímero revestiu eficientemente as partículas dos óxidos metálicos, sendo possível visualizar estruturas do tipo *core-shell* para ambos os nanocompósitos. A análise das imagens de MEV também permitiram a identificação de qual fase faz papel de matriz ou reforço e, para os dois nanocompósitos, o polímero age como o reforço que recobre as partículas de óxido metálico através de uma fina camada polimérica.

Os resultados de DSC foram norteadores para a análise de alguns resultados. As curvas de DSC mostraram que a presença dos óxidos metálicos nos nanocompósitos fez com que os mesmos apresentassem forte ação hidrofóbica no sistema, repelindo as águas de hidratação polimérica para a superfície. Isto se dá devido à repulsão eletrostática entre os centros eletrofílicos dos átomos de oxigênio localizados nos óxidos metálicos e nas moléculas de água. Este fato sugere que a água de hidratação presente no polímero parece agir como um protetor à degradação polimérica.

O valor de condutividade encontrado para o polipirrol é da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em literatura, porém, é maior para os nanocompósitos. Os valores das condutividades elétricas dos nanocompósitos são similares uma vez que a α -Al₂O₃ é uma cerâmica avançada isolante e o CeO₂ possui baixa condutividade elétrica, sugerindo que o aumento da condutividade elétrica do PPy ocorre pela remoção de água de hidratação promovida pela presença das fases inorgânicas ricas em sítios de oxigênio com alta densidade eletrônica.

Desta forma, esta pesquisa foi importante para avaliar os materiais sintetizados sob o ponto de vista estrutural e morfológico, permitindo a correlação entre os resultados para que se pudesse entender algumas propriedades encontradas. O DSC foi

uma ferramenta importante que deu respaldo aos valores de condutividade elétrica, uma vez observada a ausência de água de hidratação. Por outro lado, esta metodologia promoveu a síntese de nanocompósitos desidratados e com maior condutividade elétrica. Isso pode ser um indício para novas aplicações que poderão surgir quando estes materiais forem estudados sob outros de vista. Em linhas gerais, este trabalho apresentou produtividade e gerou resultados importantes para a área, principalmente porque ainda não foram encontrados em literatura nanocompósitos formados por PPy e CeO_2 .

REFERÊNCIAS

- 1 SHAFFER, M. S. P.; SANDLER, J. K. W. Carbon nanotube/nanofiber polymer composites. In: ADVANI, S. G. (Ed.). **Processing and Properties of Nanocomposites**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2007. cap. 1, p. 1–59.
- 2 PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187–3204, 2008.
- 3 AJAYAN, P. Bulk metal and ceramic nanocomposites. In: AJAYAN, P. M.; SCHA-DLER, L. S.; BRAUN, P. V. (Ed.). **Nanocomposite Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. cap. 1, p. 1–2.
- 4 BALINT, R.; CASSIDY, N. J.; CARTMELL, S. H. Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. **Acta Biomaterialia**, v. 10, p. 2341–2353, 2014.
- 5 SANCHES, E. A. et al. Nanostructured polypyrrole powder: A structural and morphological characterization. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1–8, 2015.
- 6 SANCHES, E. A. et al. Structural characterization of chloride salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121–126, 2013.
- 7 SANCHES, E. A. et al. Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(*o*-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. **Journal of Molecular Structure**, v. 1039, p. 167–173, 2013.
- 8 SILVA, A. S. et al. Structural and morphological characterization of Poly(*o*-ethoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, Le Bail method and SEM. **Journal of Molecular Structure**, v. 1071, p. 1–5, 2014.
- 9 ASGHARINEZHAD, A. A. et al. Polypyrrole/magnetic nanoparticles composite as an efficient sorbent for dispersive micro-solid-phase extraction of antidepressant drugs from biological fluids. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 494, p. 102–112, 2015.
- 10 CHANDRA, V.; KIM, K. S. Highly selective adsorption of Hg^{2+} by a polypyrrole-reduced graphene oxide composite. **Chemical Communications**, v. 47, p. 3942–3944, 2011.

- 11 CHAUKE, V. P.; MAITY, A.; CHETTY, A. High-performance towards removal of toxic hexavalent chromium from aqueous solution using graphene oxide-alpha cyclodextrin-polypyrrole nanocomposites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 71–77, 2015.
- 12 KARTHIK, R.; MEENAKSHI, S. Removal of hexavalent chromium ions from aqueous solution using chitosan/polypyrrole composite. **Desalination and Water Treatment**, p. 1–14, 2014.
- 13 LI, S. et al. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide composite nanosheets and their applications for Cr(VI) removal in aqueous solution. **PLoS ONE**, v. 7, p. 1–7, 2012.
- 14 FLAMINI, D. O.; SAUGO, M.; SAIDMAN, S. B. Electrodeposition of polypyrrole on nitinol alloy in the presence of inhibitor ions for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 81, p. 36–44, 2014.
- 15 GERGELY, A. et al. Corrosion protection of cold-rolled steel by zinc-rich epoxy paint coatings loaded with nano-size alumina supported polypyrrole. **Corrosion Science**, v. 53, p. 3486–3499, 2011.
- 16 GRARI, O. et al. Multilayered polypyrrole-SiO₂ composite for functionalization of stainless steel: Characterization and corrosion protection behavior. **Progress in Organic Coatings**, v. 88, p. 48–53, 2015.
- 17 LEI, Y. et al. Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper from phytic solution for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 76, p. 302–309, 2013.
- 18 RYU, H. et al. Polypyrrole film on 55% Al-Zn-coated steel for corrosion prevention. **Corrosion Science**, v. 56, p. 67–77, 2012.
- 19 HASSAN, H. S. et al. Development of polypyrrole coated copper nanowires for gas sensor application. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 5, p. 50–54, 2015.
- 20 LI, X. et al. Magnetic titania-silica composite-polypyrrole core-shell spheres and their high sensitivity toward hydrogen peroxide as electrochemical sensor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 387, p. 39–46, 2012.
- 21 NAMBIAR, S.; YEOW, J. T. W. Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 1825–1832, 2011.
- 22 NOWICKA, A. M. et al. Polypyrrole-Au nanoparticles composite as suitable platform for DNA biosensor with electrochemical impedance spectroscopy detection. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 65–71, 2014.
- 23 SULKA, G. D.; HNIDA, K.; BRZÓZKA, A. pH sensors based on polypyrrole nanowire arrays. **Electrochimica Acta**, v. 104, p. 536–541, 2013.
- 24 MACEDO, E. R.; OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, H. P. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 307–308, p. 108–114, 2015.

- 25 SMELA, B. Conjugated polymer actuators for biomedical applications. **Advanced Materials**, v. 15, p. 481–494, 2003.
- 26 DING, B. et al. One-step electrochemical composite polymerization of polypyrrole integrated with functionalized graphene/carbon nanotubes nanostructured composite film for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 62, p. 132–139, 2012.
- 27 FU, Q. et al. Novel non-covalent sulfonated multiwalled carbon nanotubes from *p*-toluenesulfonic acid/glucose doped polypyrrole for electrochemical capacitors. **Synthetic Metals**, v. 161, p. 373–378, 2011.
- 28 LEI, W. et al. One-step triple-phase interfacial synthesis of polyaniline-coated polypyrrole composite and its application as electrode materials for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 266, p. 347–352, 2014.
- 29 RAICOPOL, M.; PRUNA, A.; PILAN, L. Supercapacitance of single-walled carbon nanotubes-polypyrrole composites. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–7, 2013.
- 30 SU, Y.; ZHITOMIRSKY, I. Asymmetric electrochemical supercapacitor, based on polypyrrole coated carbon nanotube electrodes. **Applied Energy**, v. 153, p. 48–55, 2015.
- 31 UPADHYAY, J. et al. Antibacterial and hemolysis activity of polypyrrole nanotubes decorated with silver nanoparticles by an *in-situ* reduction process. **Materials Science and Engineering C**, v. 54, p. 8–13, 2015.
- 32 CHOU, S.-L. et al. Tin/polypyrrole composite anode using sodium carboxymethyl cellulose binder for lithium-ion batteries. **Dalton Transactions**, v. 40, p. 12801–12807, 2011.
- 33 FU, Y.; MANTHIRAM, A. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite cathodes for lithium-sulfur batteries. **RSC Advances**, v. 2, p. 5927–5929, 2012.
- 34 LIU, B. et al. Three-dimensional hierarchical ternary nanostructured for high-performance Li-ion battery anodes. **Nano Letters**, v. 13, p. 3414–3419, 2013.
- 35 NUNES-PEREIRA, J.; COSTA, C. M.; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Polymer composites and blends for battery separators: State of the art, challenges and future trends. **Journal of Power Sources**, v. 281, p. 378–398, 2015.
- 36 ZHANG, Y. et al. Synthesis of hierarchical porous sulfur/polypyrrole/multiwalled carbon nanotube composite cathode for lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 49–55, 2014.
- 37 JOSE, J. P. et al. Advances in polymer composites: Macro- and microcomposites - state of the art, new challenges, and opportunities. In: THOMAS, S. et al. (Ed.). **Polymer Composite: Macro- and Microcomposites**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2012. v. 1, cap. 1, p. 3–4.
- 38 SCHADLER, L. S. Polymer-based and polymer-filled nanocomposites. In: AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. (Ed.). **Nanocomposite Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2003. cap. 2, p. 77–151.

- 39 VOLLATH, D. Introduction. In: VOLLATH, D. (Ed.). **Nanoparticles-Nanocomposites-Nanomaterials: An Introduction for Begginers**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013. cap. 1, p. 1–4.
- 40 DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. Introdução. In: DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. (Ed.). **Polímeros Semicondutores**. São Paulo: Livraria da Física, 2012. cap. 1, p. 11–19.
- 41 SCOTT, J. C. History of conductive polymers. In: EFTEKHARI, A. (Ed.). **Nanostructured Conductive Polymers**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2010. v. 1, cap. 1, p. 3–17.
- 42 KIEBOOMS, R.; MENON, R.; LEE, K. Synthesis, electrical and optical properties of conjugated polymers. In: NALWA, H. S. (Ed.). **Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices**. Londres: Academic Press, 2001. v. 8, cap. 1, p. 1–86.
- 43 DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. A química do carbono. In: DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. (Ed.). **Polímeros Semicondutores**. São Paulo: Livraria da Física, 2012. cap. 2, p. 23–37.
- 44 DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. P. Modelagem e estrutura eletrônica de polímeros conjugados. In: DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. P. (Ed.). **Polímeros Semicondutores**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012. cap. 6, p. 71–81.
- 45 MACNEILL, R. et al. Electronic conduction in polymers. I. The chemical structure of polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1056–1075, 1963.
- 46 BOLTO, B. A.; WEISS, D. E. Electronic conduction in polymers. II. The electrochemical reduction of polypyrrole at controlled potential. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1076–1089, 1963.
- 47 BOLTO, B. A.; MCNEILL, R.; WEISS, D. E. Electronic conduction in polymers. III. Electronic properties of polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, v. 16, p. 1090–1103, 1963.
- 48 MCNEILL, R.; WEISS, D. E.; WILLIS, D. Electronic conduction in polymers. IV. Polymers from imidazole and pyridine. **Australian Journal of Chemistry**, v. 18, p. 477–486, 1965.
- 49 WALLACE, G. G. et al. Assembly of polypyrroles. In: WALLACE, G. G. et al. (Ed.). **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. cap. 2, p. 59–96.
- 50 WALLACE, G. G. et al. Properties of polypyrroles. In: WALLACE, G. G. et al. (Ed.). **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**. Florida: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. cap. 3, p. 103–132.
- 51 BUFFON, C. C. B.; HEINZEL, T. Transport properties of chemically synthesized polypyrrole thin films. **Physical Review B**, v. 76, p. 2452061–2452066, 2007.
- 52 CHAKRABARTI, S. et al. Bipolaron saturation in polypyrrole. **Physical Review B**, v. 60, p. 7691–7694, 1999.

- 53 CHRONAKIS, I. S.; GRAPENSON, S.; JAKOB, A. Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties. **Polymer**, v. 47, p. 1597–1603, 2006.
- 54 LONG, Y. et al. Electronic transport in single polyaniline and polypyrrole microtubes. **Physical Review B**, v. 71, p. 1–7, 2005.
- 55 ORGAZALL, I. et al. Thermopower and high-pressure electrical conductivity measurements of template synthesized polypyrrole. **Physical Review B**, v. 54, p. 16654–16658, 1996.
- 56 TABACIAROVA, J. et al. Study of polypyrrole aging by XPS, FTIR and conductivity measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 392–401, 2015.
- 57 ZHANG, X. et al. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 1158–1165, 2006.
- 58 LEE, J.-W. et al. Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion. **Biomacromolecules**, v. 7, p. 1692–1695, 2006.
- 59 CASTANO, H. et al. Polypyrrole thin films formed by admicellar polymerization support the osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 785–794, 2004.
- 60 AOKI, T. et al. Secretory function of adrenal chromaffin cells cultured on polypyrrole films. **Biomaterials**, v. 17, p. 1971–1974, 1996.
- 61 GHASEMI-MOBARAKEH, L. et al. Application of conductive polymers, scaffolds and electrical stimulation for nerve tissue engineering. **Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine**, v. 5, p. e17–e35, 2011.
- 62 BETTINGER, C. J. et al. Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering. **Biomaterials**, v. 30, p. 3050–3057, 2009.
- 63 GEORGE, P. M. et al. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. **Biomaterials**, v. 26, p. 3511–3519, 2005.
- 64 GOMEZ, N. et al. Micropatterned polypyrrole: A combination of electrical and topographical characteristics for the stimulation of cells. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 1645–1653, 2007.
- 65 ALIKACEM, N. et al. Tissue reactions to polypyrrole-coated polyesters: A magnetic resonance relaxometry study. **Artificial Organs**, v. 23, p. 910–919, 1999.
- 66 GARNER, B. et al. Human endothelial cell attachment to and growth on polypyrrole-heparin is vitronectin dependent. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 10, p. 19–27, 1999.
- 67 GARNER, B. et al. Polypyrrole-heparin composites as stimulus-responsive substrates for endothelial cell growth. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 44, p. 121–129, 1999.
- 68 GEORGE, P. M. et al. Electrically controlled drug delivery from biotin-doped conductive polypyrrole. **Advanced Materials**, v. 18, p. 577–581, 2006.

- 69 LI, Y.; NEOH, K. G.; KANG, E.-T. Plasma protein adsorption and thrombus formation on surface functionalized polypyrrole with and without electrical stimulation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 488–495, 2004.
- 70 MENG, S. et al. Heparin dopant increases the electrical stability cell adhesion, and growth of conducting polypyrrole/poly(L,L-lactide) composites. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 87, p. 332–344, 2008.
- 71 AKKOUCHE, A. et al. Bioactivating electrically conducting polypyrrole with fibronectin and bovine serum albumin. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 92, p. 221–231, 2009.
- 72 CUI, X. et al. Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PPS on multichannel neural probes. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 93, p. 8–18, 2001.
- 73 SONG, H. K. et al. Micropatterns of positive guidance cues anchored to polypyrrole doped with polyglutamic acid: A new platform for characterizing neurite extension in complex environments. **Biomaterials**, v. 27, p. 473–484, 2006.
- 74 FERRAZ, N. et al. *In vitro* and *in vivo* toxicity of rinsed and aged nanocellulose-polypyrrole composites. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 100 A, p. 2128–2138, 2012.
- 75 ZHANG, X.; MANOHAR, S. K. Bulk synthesis of polypyrrole nanofibers by a seeding approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 12714–12715, 2004.
- 76 CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An introduction**. 7th. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007.
- 77 MASLEN, E. N. et al. Synchrotron x-ray study of the electron density in α -Al₂O₃. **Acta Crystallographica B**, B49, p. 973–980, 1993.
- 78 GALUSEK, D.; CHILLÁNYOVÁ, K. Ceramic oxides. In: RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. (Ed.). **Ceramic Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. v. 2, cap. 1, p. 4–13.
- 79 ARTINI, C. et al. Structural features of Sm- and Gb-doped ceria studied by synchrotron x-ray diffraction and μ -Raman spectroscopy. **Inorganic Chemistry**, v. 54, p. 4126–4137, 2015.
- 80 GALUSEK, D.; CHILLÁNYOVÁ, K. Ceramic oxides. In: RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. (Ed.). **Ceramic Science and Technology**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. v. 2, cap. 1, p. 43–48.
- 81 CHOUGULE, M. A. et al. Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. **Soft Nanoscience Letters**, v. 1, p. 6–10, 2011.
- 82 PEAK FITTING module. Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, 2002.

- 83 MICROCAL origin software (version 7.5). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse, 2002.
- 84 RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. An introduction to the program FullProf. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 2001.
- 85 THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 79–83, 1987.
- 86 POPA, N. C. The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, p. 176–180, 1998.
- 87 RODRIGUEZ-CARVAJAL, R. Study of micro-structural effects by powder diffraction using the programa FullProf. Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS), 2004.
- 88 HALARY, J. L.; LAUPRÊTRE, F.; MONNERIE, L. Semicrystalline polymers. In: HALARY, J. L.; LAUPRÊTRE, F.; MONNERIE, L. (Ed.). **Polymer Materials: Macroscopic Properties and Molecular Interpretations**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. cap. 6, p. 110–111.
- 89 ROSA, C.; AURIEMMA, F. Methods in crystal structure determination from x-ray diffraction. In: ROSA, C.; AURIEMMA, F. (Ed.). **Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. cap. 3, p. 123–124.
- 90 CHEAH, K.; FORSYTH, M.; TRUONG, V. Ordering and stability in conducting polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 94, p. 215–219, 1998.
- 91 RAMESAN, M. T. Synthesis, characterization, and conductivity studies of polypyrrole/cooper sulfide nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, p. 1–7, 2013.
- 92 STACHURSKI, Z. H. Elementary theory of amorphousness. In: STACHURSKI, Z. H. (Ed.). **Fundamentals of Amorphous Solids: Structure and Properties**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. cap. 1, p. 59–64.
- 93 EHRENFEST, P. On interference phenomena to be expected when Roentgen rays pass through a diatomic gas. **Proceedings**, v. 17, p. 1184–1190, 1915.
- 94 VERNITSKAYA, T. V.; EFIMOV, O. N. Polypyrrole: A conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v. 66, p. 43–457, 1997.
- 95 STREET, G. B. et al. The structure and mechanical properties of polypyrrole. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 118, p. 137–148, 1985.
- 96 TALLMAN, D. E. et al. Nanocomposites of polypyrrole and alumina nanoparticles as a coating filler for the corrosion protection of aluminium alloy. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5452–5459, 2008.

- 97 DIMITRIJEVIC, N. M. et al. Nanostructured TiO₂/polypyrrole for visible light photocatalysis. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 15540–15544, 2013.
- 98 HUSSEIN, M. A. et al. Electrodeposition and corrosion protection performance of polypyrrole composites on aluminum. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 3938–3951, 2016.
- 99 ROSA, C.; AURIEMMA, F. Configuration and conformation of macromolecules in polymer crystals. In: ROSA, C.; AURIEMMA, F. (Ed.). **Crystals and Crystallinity in Polymers: Diffraction Analysis of Ordered and Disordered Crystals**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. cap. 1, p. 3–4.
- 100 JEEJU, P. P. et al. Novel polypyrrole films with excellent crystallinity and good thermal stability. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, p. 803–808, 2012.
- 101 SRINIVASAN, R.; HIHARA, L. H. Utilization of hydrophobic coatings on insulative skirts to attenuate galvanic corrosion between mechanically-fastened aluminum alloy and carbon-fiber reinforced polymer-matrix composites. **Electrochemistry Communications**, v. 72, p. 96–99, 2016.
- 102 SANCHES, E. A. et al. The use of Le Bail Method to analyze the semicrystalline pattern of nanocomposite based on polyaniline emeraldine-salt form and α -Al₂O₃. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–8, 2015.
- 103 SILVA, J. S. M. et al. Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO₂: Structural analysis of the core-shell nanocomposite. **Journal of Molecular Structure**, v. 1127, p. 337–344, 2017.
- 104 ABBASI, A. M. R.; MARSALKOVA, M.; MILITKY, J. Conductometry and size characterization of polypyrrole nanoparticles produced by ball milling. **Journal of Nanoparticles**, v. 2013, p. 1–4, 2013.
- 105 FARBOD, M.; MOBINI, N. Physical properties, thermal stability, and glass transition temperature of multi-walled carbon nanotube/polypyrrole nanocomposites. **Composites Interfaces**, v. 21, p. 737–747, 2014.