

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**MULTIMORFOLOGIAS DE POLIANILINAS  
HIDROCLORADAS OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA  
CONVENCIONAL E INTERFACIAL**

**ANDRÉ ANDRADE FERREIRA**

Manaus/AM

Março/2017

ANDRÉ ANDRADE FERREIRA

**MULTIMORFOLOGIAS DE POLIANILINAS  
HIDROCLORADAS OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA  
CONVENCIONAL E INTERFACIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Edgar A. Sanches

Manaus/AM

Março/2017

## Ficha Catalográfica

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

F383m      Ferreira, André Andrade  
Multimorfologias de Polianilinas Hidrocloradas Obtidas por Síntese Química Convencional e Interfacial : Multimorfologias de Polianilinas Hidrocloradas Obtidas por Síntese Química Convencional e Interfacial / André Andrade Ferreira. 2017  
79 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Polianilina. 2. Polimerização química. 3. Polimerização interfacial. 4. Morfologia. 5. Condutividade elétrica. I. Sanches, Edgar Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

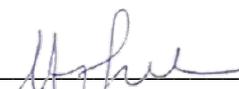
ANDRÉ ANDRADE FERREIRA

**MULTIMORFOLOGIAS DE POLIANILINAS  
HIDROCLORADAS OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA  
CONVENCIONAL E INTERFACIAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Polímeros.

Aprovado em 17 de Março de 2017.

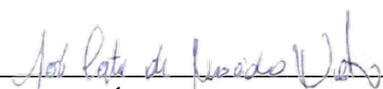
BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Dr. EDGAR APARECIDO SANCHES

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



---

Prof. Dr. JOSÉ COSTA DE MACEDO NETO

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. ÂNGELA MARI DOS SANTOS COSTELLA

Universidade Federal do Amazonas – UFAM (Membro Externo)

*Ao meu pai, à minha mãe, aos meus irmãos, ao meu companheiro, à minha cunhada e sobrinhos pelo incentivo para a realização deste trabalho.*

## AGRADECIMENTOS

A **Deus** pela dádiva da vida;

Ao meu pai (*José Ferreira*), à minha mãe (*Irisneide Ferreira*), aos meus irmãos (*Adam Ferreira e Isabelle Ferreira*), ao meu companheiro (*Sidney Azevedo*), à minha cunhada (*Wilmara Abreu*) e sobrinhos (*Pedro e Valentina*) por todo o amor que me preencheu ao longo dessa caminhada;

Ao meu orientador, *Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches*, pelos ensinamentos, acompanhamento constante, pelas dicas e sugestões, pela amizade e principalmente por acreditar na minha capacidade;

À *Universidade Federal do Amazonas – UFAM* e a todos os funcionários da instituição pela atenção e dedicação para conclusão deste trabalho;

Ao *Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM* pela oportunidade concedida;

Ao *Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL* pela estrutura oferecida e pelo ambiente acolhedor e agradável;

Ao *Grupo de Cristalografia de São Carlos – IFSC* pela disponibilidade sempre que requisitado;

Ao técnico do Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – *NANOPOL*, *Sidney Gomes Azevedo*, pelo acompanhamento técnico durante as sínteses e técnicas de caracterização;

Aos amigos e colegas de trabalho, *JÉSSICA MONTENEGRO, VÂNIA SOUZA, LÍLIAN DE OLIVEIRA, LAIANE SOUZA, JOSIANA MAR, ABRAMES GÓES, SUZAN XAVIER, LARISSA MEDEIROS, HELOÍSA PÉREZ, LÍVIA VASCONCELOS, ADRIANO ZEFERINO, LEANDRO FRANÇA, ELIÉZER COSTA, GEICILENE SOARES, ADRIANO CAROLINO, ADRIANO SILVA e ÍTALO SERRÃO* pelo apoio, força emanada e momentos de descontração;

A *CAPES*, pelo amparo financeiro.

*Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.*

*Chico Xavier*

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é analisar estrutura e morfologia de polianilinas na forma Sal de Esmeraldina (PANI-ES) obtidas por síntese convencional (PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/C<sub>2</sub>) e interfacial (PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>) usando 1 e 2M de HCl. Os padrões de difração de raios X (DRX) das PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram maiores cristalinidades ( $55 \pm 2$  e  $63 \pm 2\%$ ) enquanto PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/C<sub>2</sub> apresentaram cristalinidade em torno de  $50 \pm 2\%$ . PANI-ES/C<sub>1</sub> apresentou parâmetros de cela unitária semelhantes aos relatados na literatura. No entanto, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram maior valor do parâmetro de célula unitária “b”, que passou de 8.9021 para 16.2931 Å, devido à dopagem mais eficiente pelos íons cloreto. A técnica de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi útil para avaliar as alterações nas bandas quinóide (Q) e benzenóide (B): PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/C<sub>2</sub> apresentaram a razão Q/B = 0,6, indicando que o nível de dopagem por exposição a uma concentração de dopante mais elevada aumentou. Verificou-se uma ação dopante ainda mais intensa em PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentando razões Q/B de 0,7 e 0,9, respectivamente. Estes resultados revelam o nível de dopagem mais eficiente proporcionado pela polimerização interfacial. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que PANI-ES/C<sub>1</sub> apresentou nanofibras curtas, enquanto que PANI-ES/C<sub>2</sub> apresentou comprimento e diâmetro de nanofibras respectivamente, cerca de 61 e 13% superiores aos encontrados para a PANI-ES/C<sub>1</sub>. No entanto, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram quatro tipos diferentes morfologias (nanoplacas, nanobastões, nanofibras e nanoflores) devido à peculiaridade deste método de polimerização. A diferença de comprimento e diâmetro entre as nanofibras de PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> atingiu 64 e 52%, respectivamente. A análise termogravimétrica (TGA) mostrou que o evento relacionado à liberação de dopante ocorreu para PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> em temperaturas mais elevadas e maior faixa de temperatura, sugerindo maior quantidade de dopante e melhor nível de dopagem. Além disso, PANI-ES/C<sub>1</sub> foi a amostra menos estável, enquanto que a amostra mais estável foi PANI-ES/I<sub>2</sub>. A PANI-ES/C<sub>1</sub> apresentou a menor condutividade elétrica,  $0,48 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram, respectivamente, valores de condutividade elétrica em torno de  $0,75 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $0,90 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  e  $1,20 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ , as quais podem ter sido favorecidas pelo método de polimerização devido ao melhor transporte de carga ao longo das nanofibras e também às diferentes morfologias.

**Palavras-chave:** polianilina, polimerização química, polimerização interfacial, morfologia, condutividade elétrica.

## ABSTRACT

The aim of this paper is to analyze the structure and morphology of Polyaniline Emeraldine-salt form (PANI-ES) by conventional (PANI-ES/C<sub>1</sub> and PANI-ES/C<sub>2</sub>) and interfacial (PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub>) polymerization using HCl 1M and 2M. The X-ray diffraction patterns (XRD) of PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> have presented higher crystallinity. Furthermore, the peak located at  $2\theta = 18.3^\circ$  has not been reported in scientific literature. PANI-ES/C<sub>1</sub> and PANI-ES/C<sub>2</sub> presented closed crystallinity percentage around  $50 (\pm 2) \%$ , while PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> presented, respectively,  $55 (\pm 2) \%$  and  $63 (\pm 2) \%$  of crystallinity. PANI-ES/C<sub>1</sub> showed cell parameters similar to those reported in literature. However, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> have presented larger “*b*” unit cell parameter, from 8.9021 Å (PANI-ES/C<sub>1</sub>) to ~16.2931 Å, due to the more efficient doping of the chloride ions. Fourier-transform Infrared Spectroscopy technique (FTIR) was useful to evaluate significant changes in the quinoid (Q) and benzenoid (B) bands: PANI-ES/C<sub>1</sub> and PANI-ES/C<sub>2</sub> presented the ratio Q/B, respectively, 0.4 and 0.6, indicating that the doping level by exposure to a higher dopant concentration has increased. An even more intense dopant action was verified in PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub>, presenting Q/B ratios of 0.7 and 0.9, respectively. These results reveal the more efficient doping level provided by the interfacial polymerization. Scanning Electron Microscopy (SEM) images showed that PANI-ES/C<sub>1</sub> presented short nanofibers, while PANI-ES/C<sub>2</sub> showed nanofibers length and diameter, respectively, around 61% and 13% higher than those found in PANI-ES/C<sub>1</sub>. However, PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> presented four different types of morphologies (nanoplates, nanorods, nanofibers and nanoflowers) due to the peculiarity of this polymerization method as well as to the lower dopant concentration. The difference of length and diameter between PANI-ES/C<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> nanofibers reaches 64% and 52%, respectively. Thermogravimetric Analysis (TGA) showed that the event related to the dopant release occurred for PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> in higher temperatures and larger temperature range, suggesting larger amount of dopant and better doping level. In addition, PANI-ES/C<sub>1</sub> was the lesser stable sample, while the more stable sample was PANI-ES/I<sub>2</sub>. The PANI-ES/C<sub>1</sub> presented the lowest electrical conductivity,  $0.48 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Thus, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> and PANI-ES/I<sub>2</sub> have presented, respectively, electrical conductivity values around  $0.75 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $0.90 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  and  $1.20 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . Furthermore, the interfacial polymerization methodology may favored higher electrical conductivity due to the better charge transport along the larger nanofibers.

**Key words:** Polyaniline, chemical polymerization, interfacial polymerization, morphology, electrical conductivity.

## LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b>	- Estruturas moleculares e condutividades elétricas dos PIC's	17
<b>Figura 2</b>	- Classificação da PANi em uma escala de condutividade elétrica dos materiais.	18
<b>Figura 3</b>	- Esquema da <i>band-gap</i> entre as bandas de condução e de valência.	19
<b>Figura 4</b>	- Mecanismo de formação de pólarons e bipólarons.	20
<b>Figura 5</b>	- Estrutura geral da PANI.	22
<b>Figura 6</b>	- Interconexão dos estados de oxidação da PANI.	24
<b>Figura 7</b>	- Mecanismo de polimerização da PANI.	25
<b>Figura 8</b>	- Esquema da dopagem por protonação da PANI: PANI-EB (antes da protonação) (a); depois de 50% protonada (PANI-ES) (b); formação do bipólaron(c) e pólaron em estrutura semiquinônica (d).	26
<b>Figura 9</b>	- Esquema do mecanismo de acoplamento e produtos iniciais "nucleates"	27
<b>Figura 10</b>	- Resumo esquemático dos parâmetros que influenciam a morfologia da PANI.	28
<b>Figura 11</b>	- Ilustração da morfologia nanogrânulos.	29
<b>Figura 12</b>	- Ilustração da morfologia nanofibras.	30
<b>Figura 13</b>	- Ilustração da morfologia nanotubos.	31
<b>Figura 14</b>	- Dinâmica da síntese química Convencional dos polímeros PANI-ES/C <sub>1</sub> e PANI-ES/C <sub>2</sub> .	33
<b>Figura 15</b>	- Esquema da dinâmica da síntese química Interfacial dos polímeros PANI-ES/I <sub>1</sub> e PANI-ES/I <sub>2</sub> .	34
<b>Figura 16</b>	- Fenômeno da difração de Bragg.	35
<b>Figura 17</b>	- Difrátômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.	36
<b>Figura 18</b>	- Difratogramas da polianilina esmeraldina em diferentes temperaturas	37
<b>Figura 19</b>	- Modelo de miscela franjada.	38
<b>Figura 20</b>	- Ajuste Le Bail da resina de poliuretano rígido	42
<b>Figura 21</b>	- Difratogramas das PANI-ES sintetizadas pelo método (a) químico Convencional e (b) Interfacial.	44
<b>Figura 22</b>	- Deconvolução dos picos dos perfis difratométricos da (a) PANI-ES/C <sub>1</sub> , (b) PANI-ES/C <sub>2</sub> , (c) PANI-ES/I <sub>1</sub> e (d) PANI-ES/I <sub>2</sub> .	49
<b>Figura 23</b>	- Gráfico das estimativas dos percentuais de cristalinidade das amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais.	50
<b>Figura 24</b>	- Refinamento final. Ajustes entre as curvas calculada ( $y_{cal}$ ) e observada ( $y_{obs}$ ) para a PANI-ES/C <sub>1</sub> (a) e PANI-ES/C <sub>2</sub> (b).	51
<b>Figura 25</b>	- Refinamento final. Ajustes entre as curvas calculada ( $y_{cal}$ ) e observada ( $y_{obs}$ ) para a PANI-ES/I <sub>1</sub> (a) e PANI-ES/I <sub>2</sub> (b).	52
<b>Figura 26</b>	- Modelo especulativo de cela unitária para as amostras de PANI-ES refinadas com $b = 8.9 \text{ \AA}$ (a) e $b = 16.3 \text{ \AA}$ .	53
<b>Figura 27</b>	- Visualização dos cristalitos: (a) PANI-ES/C <sub>1</sub> ; (b) PANI-ES/C <sub>2</sub> .	55

<b>Figura 28</b>	- Visualização dos cristalitos: (a) PANI-ES/I <sub>1</sub> ; (b) PANI-ES/I <sub>2</sub> .	55
<b>Figura 29</b>	- Espectros FT-IR das amostras de PANI-ES/C <sub>1</sub> , PANI-ES/C <sub>2</sub> , PANI-ES/I <sub>1</sub> e PANI-ES/I <sub>2</sub> .	56
<b>Figura 30</b>	- Microscopias eletrônicas e histogramas da PANI-ES/C <sub>1</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 70KX; (c) 100KX.	59
<b>Figura 31</b>	- Microscopias eletrônicas da PANI-ES/C <sub>2</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 70KX; (c) 100KX.	61
<b>Figura 32</b>	- Microscopias eletrônicas da PANI-ES/I <sub>1</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 100KX; (c) 50KX; (d) 50KX.	63
<b>Figura 33</b>	- Microscopias eletrônicas da PANI-ES/ I <sub>2</sub> em diferentes magnitudes: (a) 25KX; (b) 20 KX; (c) 30 KX; (d) 50KX	66
<b>Figura 34</b>	- Gráfico das estimativas de condutividade das amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais.	69
<b>Figura 35</b>	- Mecanismo de movimentação dos portadores de carga na estrutura molecular da PANI.	70

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** - Curvas termogravimétricas (TG) das amostras de PANI-ES/C<sub>1</sub>, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>. 45
- Tabela 2** - Ajuste Le Bail das polianilinas PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/C<sub>1</sub>, e PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>. 52
- Tabela 3** - Eventos de decomposição das amostras de PANI-ES analisadas. 67

## LISTA DE ABREVIATURAS

B	Benzenóides
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de raios – X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier ( <i>Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy</i> )
IFSC	Instituto de Física de São Carlos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NANOPOL	Laboratório de Polímeros Nanoestruturados
PANI	Polianilina
PANI- EB	Polianilina-Base Esmeraldina
PANI-ES/C	Polianilina-Sal Esmeraldina Convencional
PANI-ES/I	Polianilina-Sal Esmeraldina Interfacial
PEC's	Polímeros Extrinsicamente Condutores
PEC's	Polímeros Extrinsicamente Condutores
PFM	<i>Peak Fitting Module</i>
PIC's	Polímeros Intrinsecamente Condutores
Q	Quinóides
TGA	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
UFAM	Universidade Federal do Amazonas

## LISTA DE SÍMBOLOS

$S/cm^{-1}$	Siemens por centímetro
$\Omega^{-1}.M^{-1}$	Ohm - metro
$\lambda$	Comprimento de Onda
nm	Nanometros
$M$	Molar
h	Horas
$\theta$	Ângulo de Incidência
$n$	Ordens de Reflexão
$hkl$	Índices de Miller
$d$	Distância Interplanar
$2\theta$	Ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado
$p, p_1, p_2$	Planos Atômicos
kV	kilovolts
Å	Angstrons

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 Objetivos Gerais.....	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores.....	18
3.1.1 Condutividade dos Polímeros Conjugados.....	20
3.2 Polianilina.....	22
3.2.1 Morfologias da Polianilina.....	27
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	33
4.1 Materiais Utilizados.....	33
4.2 Métodos Experimentais.....	33
4.2.1 Síntese Química Convencional da Polianilina Sal de Esmeraldina.....	33
4.2.2 Síntese Química Interfacial da Polianilina Sal de Esmeraldina.....	34
4.2.3 Difração de Raios – X. ....	35
4.2.3.1 Amostras Policristalinas.....	36
4.2.3.2 Estimativa do Percentual de Cristalinidade.....	39
4.2.3.3 Método Le Bail.....	40
4.2.3.4 Coleta e Tratamento de Dados.....	42
4.2.4 Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier....	43
4.2.5 Análise Termogravimétrica.....	43
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	44
4.2.7 Condutividade Elétrica.....	44
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	45
5.1 Difração de Raios – X.....	45
5.1.1 Análise dos Difractogramas Obtidos pela Metodologia Convencional.....	46
5.1.2 Análise dos Difractogramas Obtidos pela Metodologia Interfacial.....	48
5.2 Estimativa do Percentual de Cristalinidade.....	50
5.3 Ajuste Le Bail.....	51
5.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.....	57
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	59
5.6 Análise Termogravimétrica.....	67
5.7 Condutividade Elétrica.....	70
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	72
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	74

## 1. INTRODUÇÃO

A palavra polímero origina-se da junção dos radicais gregos *poli* e *mero* que significam, respectivamente, muitos e unidades de repetição. Assim, ao se utilizar a definição polímero, refere-se a uma macromolécula composta por milhares de unidades de repetição denominadas *meros*, os quais se encontram ligados por ligações covalentes responsáveis pela maior parte das propriedades desses materiais, como plasticidade, ductilidade, processabilidade, biocompatibilidade, entre outras <sup>[1]</sup>.

No entanto, em relação à condutividade elétrica, as ligações covalentes fortes e direcionais entre os átomos que compõem as moléculas e cadeias moleculares dos polímeros não permitiam a mobilidade necessária dos portadores de carga para a condução elétrica. Dessa forma, a condutividade elétrica dos polímeros foi considerada insignificante durante muitos anos e, então, foram classificados como materiais isolantes e dielétricos <sup>[2]</sup>.

A inexistência de condução elétrica em materiais poliméricos, considerada cientificamente como impossível, perdurou até meados dos anos 70 do século passado quando uma nova etapa nos estudos dos materiais poliméricos foi iniciada com a descoberta dos chamados metais sintéticos. O avanço nas pesquisas continuou e então os polímeros intrinsecamente condutores (PIC's) foram descobertos <sup>[2,3]</sup>.

Considerados como uma nova classe de polímeros, os PIC's possuem propriedades condutoras intrínsecas, antes restritas aos materiais metálicos, sem necessidade de incorporação de portadores de carga externos, podendo, dessa forma, exibir desejáveis combinações entre propriedades de materiais metálicos e poliméricos <sup>[3,4]</sup>.

Integrando a classe dos polímeros intrinsecamente condutores, a Polianilina (PANI) tornou-se entre a comunidade científica, nos últimos anos, um dos PIC's mais investigados, devendo-se esse interesse a junção de fatores, como o baixo custo, alto rendimento e maiores condutividades elétricas com sínteses relativamente simples. Devido esses fatores, muitos métodos de sínteses da PANI foram desenvolvidos, dentre eles estão os eletroquímicos e os químicos. Com isso, características distintas como alterações na cristalinidade, estabilidade térmica, condutividade elétrica, e morfologia passaram a ser obtidas dependendo dos reagentes e métodos de sínteses utilizados. Assim, estudos comparativos entre diferentes métodos de sínteses da PANI ganharam importante relevância ao esclarecerem as melhores alternativas na obtenção das propriedades desse polímero <sup>[4,5]</sup>.

Diante dessa problemática, este trabalho propõe a síntese, caracterização química, morfológica e estrutural de polianilinas hidrocloreadas obtidas no estado condutor (Polianilinas - Sal de Esmeraldinas) através dos métodos químicos oxidativos Convencional e Interfacial.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos Gerais

Avaliar estrutura e a morfologia das Polianilinas-Sal de Esmeraldina (PANI-ES), produzidas pelos métodos químicos oxidativos Convencional e Interfacial, e correlacionar suas características estruturais e morfológicas com as propriedades elétricas do polímero.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar as PANI-ES através dos métodos químicos oxidativos Convencional e Interfacial;
- Realizar medidas de Difração de Raios – X (DRX);
- Estimar os percentuais de cristalinidade através dos perfis de difração utilizando o programa *Peak Fitting Module* (PFM);
- Realizar o refinamento estrutural pelo método de Le Bail através do programa FULLPROF;
- Realizar medidas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy* - FTIR) para a análise das bandas quinóide e benzenóide;
- Realizar medidas de Análise Termogravimétrica (*Thermogravimetric Analysis* - TGA) para avaliar a estabilidade térmica das amostras;
- Caracterizar morfologicamente as amostras através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar medidas de Condutividade Elétrica e correlacioná-las com os demais dados;

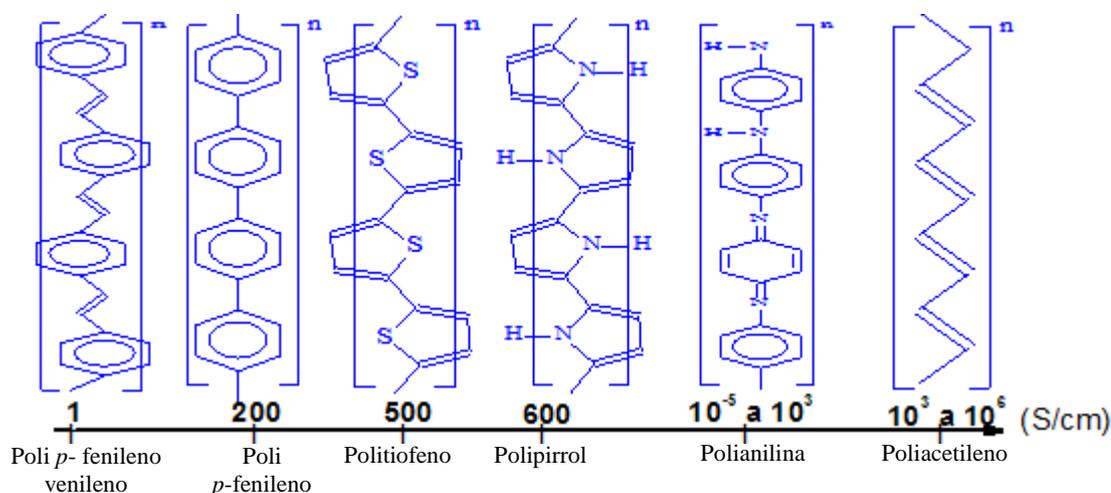
### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Polímeros Intrinsecamente Condutores

Por muitos anos os polímeros foram considerados materiais que não conduziam corrente elétrica, eram exclusivamente isolantes. Porém, propriedades poliméricas exclusivas e desejáveis aos materiais condutores estimularam experimentos na tentativa de se obter polímeros que pudessem conduzir corrente elétrica [2]. A intenção era produzir um material que unisse às propriedades mecânicas dos polímeros a condutividade elétrica dos metais. Então, por volta de 1950, cargas condutoras oriundas do negro de fumo, fibras metálicas e fibras de carbono foram incorporadas aos polímeros, obtendo-se materiais conhecidos como Polímeros Extrinsecamente Condutores (PEC's)<sup>[6]</sup>.

A descoberta dos PEC's desafiou os cientistas da época e o interesse em produzir polímeros que conduzissem corrente elétrica sem a necessidade de incorporação de cargas, ou seja, polímeros que fossem intrinsecamente condutores (PIC's) tornou-se a motivação de uma gama de pesquisas científicas. Então, em 1977, Hideki Shirakawa e Alan Heeger no laboratório de Alan MacDiarmid, na Pensilvânia, verificaram que a condutividade do poliacetileno aumentava 10 ordens de grandeza após dopagem por íons de cloro, bromo ou por vapor de iodo. Assim, estava provada a possibilidade de existência desse tipo de material polimérico. Desde então, uma variedade de novos PIC's foram sintetizados por vários grupos de pesquisa, dando origem a métodos de sínteses característicos e diferentes formas de condução [6,7].

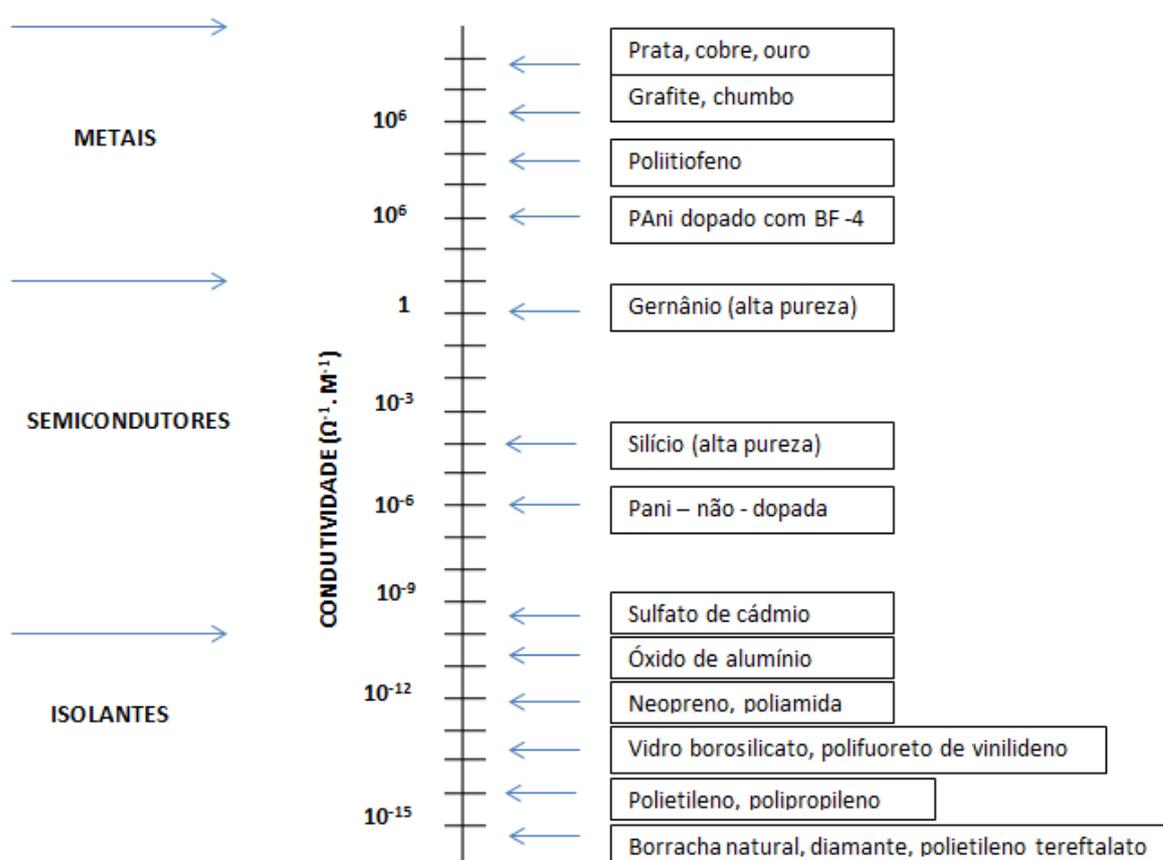
Na **figura 1** são mostrados alguns PIC's, bem como, suas estruturas moleculares básicas e condutividades elétricas em ordem crescente de condução.



**Figura 1** – Estruturas moleculares e condutividades elétricas dos PIC's.

Diante de toda a variedade de PIC's existentes, a magnitude de suas condutividades elétricas pode ser comparada às dos materiais condutores e semicondutores dentro de uma faixa de condução.

A **Figura 2** ilustra através de uma escala, um comparativo entre as condutividades elétricas dos PIC's com as de vários materiais destacando a condutividade elétrica da PANI em dois diferentes estados de oxidação (dopado e não dopado) <sup>[7]</sup>.



**Figura 2** – Classificação da PANI em uma escala de condutividade elétrica dos materiais.

Na escala apresentada, pode-se verificar a condutividade da polianilina variando entre  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  no estado não dopada e  $10^6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  ao ser dopada com íons provenientes do tetrafluorborato (BF-4)<sup>[8]</sup>. No entanto, valores de condutividades na ordem  $10^6 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  raramente são relatados em literatura, sendo assim, outra faixa de referência mais frequente em trabalhos científicos,  $10^{-5} - 10^3 S/cm^{-1}$ , passou a ser considerada para a PANI no seu estado de oxidação mais condutor <sup>[9,10]</sup>.

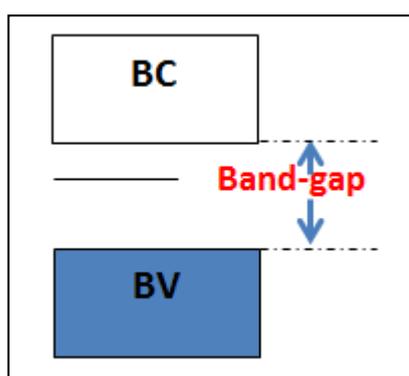
### 3.1.1 Condutividade dos Polímeros Conjugados

Os PIC's, por serem polímeros conjugados, têm como característica a alternância de ligações simples e duplas ao longo da extensão de suas cadeias poliméricas. Essas ligações são originadas a partir das combinações dos orbitais híbridos  $sp$  e  $p$  dos átomos de carbono, os quais formam, respectivamente, ligações sigmas fortes ( $\sigma$ ) e ligações pi ( $\pi$ ) consideradas fracas <sup>[11]</sup>.

A alternância de ligações  $\sigma$  e  $\pi$  nesses polímeros possibilita a condução de corrente elétrica mediante a criação de um defeito em meio a esse sistema, que pode correr através da remoção ou adição de elétrons por meio do fenômeno da dopagem <sup>[11]</sup>.

Na dopagem, os elétrons  $\pi$  da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um “íon polimérico”. A formação desse íon possibilita a transferência de carga elétrica tornando o polímero condutor ou semicondutor <sup>[12]</sup>.

A condução elétrica conferida aos polímeros conjugados foi inicialmente explicada com base no “modelo de bandas”. Nesse modelo, a condução é tratada de forma semelhante aos semicondutores inorgânicos, pois atribui à interação da cela unitária do polímero com todos os seus vizinhos a formação de bandas, nas quais níveis eletrônicos ocupados (mais alta energia) constituem a Banda de Valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios (menor energia), a Banda de Condução (BC). Esse sistema possui uma região considerada proibida que determina as propriedades elétricas intrínsecas do material de acordo com sua extensão, o *band-gap*, como mostra a **Figura 3** <sup>[6]</sup>.



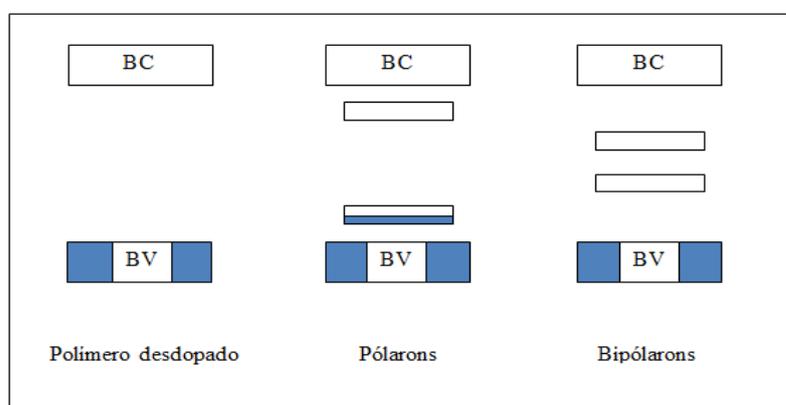
**Figura 3** - Esquema da *band-gap* entre as bandas de condução e de valência.

No entanto, o modelo de bandas se mostrou ineficaz ao ser utilizado para explicar a condutividade do poliacetileno, pois não esclarecia o fato da condutividade desse polímero estar associada aos portadores de cargas com spin zero e não aos elétrons desemparelhados

[13]. Sendo assim, na tentativa de elucidar essa questão, outro modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia do polímero originados durante a polimerização, com formação de radicais no estado não dopado, foi proposto. Nesse modelo, o defeito deslocalizado que ocorre no trans-poliacetileno é chamado “sóliton neutro” e leva ao aparecimento de um nível eletrônico semipreenchido (1 elétron) no meio do “*gap*”. De maneira que uma oxidação ou redução é capaz de retirar ou adicionar um elétron, formando sólitons carregados com spin zero, totalmente preenchido no estado fundamental, tornando o polímero capaz de conduzir corrente elétrica [14,15].

Esse modelo, entretanto, é limitado apenas a sistemas que apresentem degenerescência do estado fundamental. Não podendo assim, explicar a condutividade dos polímeros que apresentam estruturas aromáticas na cadeia polimérica. Esse é o caso dos poli-aromáticos, pois a mudança Benzenóides/Quinóides, mediante a retirada de elétrons  $\pi$  dos orbitais  $\pi$ -ligantes presentes, acarreta a diminuição do carácter aromático dessas estruturas. Devido isso, o sistema pólarons e bipólarons foi proposto [14,15,16].

Baseado na formação de dois novos tipos de defeitos estruturais, pólarons e bipólarons, o modelo, mostrado na **Figura 4**, tem o seguinte princípio: primeiramente há a remoção de um elétron do sistema conjugado, o qual, por sua vez, origina uma carga localizada na cadeia polimérica, caracterizando um pólaron. Por conseguinte, dois novos níveis de energia são criados na região do *band-gap*, um estado ligante semipreenchido localizado acima da Banda de Valência e outro antiligante vazio abaixo da Banda de Condução. Com a retirada de um segundo elétron da cadeia polimérica, um bipólaron é criado, este, por sua vez, move-se pela cadeia polimérica do polímero conjugado e ao ser exposto a um campo elétrico, confere ao polímero propriedades condutoras [14,17].



**Figura 4** – Mecanismo de formação de pólarons e bipólarons.

### 3.2 Polianilina

A Polianilina (PANI) é o polímero intrinsecamente condutor que atualmente mais tem sido estudado pelos grupos de pesquisa. Estabilidade em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e condutividade elevada são algumas das características intrínsecas que garantem o empenho dos cientistas na busca por cada vez mais explorar o potencial que esse material oferece<sup>[5]</sup>.

Devido todas essas propriedades, a PANI tem encontrado ampla aplicabilidade na fabricação de dispositivos eletrônicos desempenhando funções variadas, algumas delas são: baterias recarregáveis, blindagem de interferência eletromagnética, radar de materiais absorventes, sensores óticos, dispositivos emissores de luz, indicadores químicos, catalisadores, transistores de efeito de campo, diodos, dispositivos de memória digital, membranas, capacitores eletroquímicos (supercapacitores), dispositivos eletrocromáticos e eletroquímicos, revestimentos anti-corrosão, células combustíveis e solares<sup>[18]</sup>.

Assim como suas aplicações, a polianilina pode ser sintetizada através de variados tipos de sínteses, dentre os métodos, podemos citar os químicos e eletroquímicos, *templates*, enzimáticos, por plasma, entre outros métodos especiais. Alguns tem subdivisões, como no caso da polimerização química que pode ser realizada a partir de heterofase, solução Convencional, Interfacial, *seeding* (semeação), auto-montagem e sonoquímicos. Os métodos de sínteses mais comuns são os químicos por via de solução Convencional e os eletroquímicos<sup>[19]</sup>.

A escolha do método de síntese da PANI deve ser feita de forma cuidadosa, pois, dependendo da forma na qual foi sintetizada, pode ser obtida na forma de pó com no método químico, ou como filmes finos, através do método eletroquímico<sup>[20]</sup>.

No método químico, a polimerização da anilina ocorre utilizando-se um agente dopante e um agente oxidante, os quais são necessários, respectivamente, para dopar o polímero, dar funcionalidade ao monômero e desencadear a polimerização<sup>[21]</sup>.

Já na oxidação eletroquímica, o monômero anilina é oxidado sobre eletrodos de materiais inertes após uma corrente elétrica ser passada através de uma solução de eletrólito que contém o monômero. Essa técnica apresenta algumas vantagens em relação à química, entre elas estão o fato de não necessitar de agente oxidante nem de catalisador e ser de fácil caracterização por técnicas espectroscópicas<sup>[21, 22]</sup>.

Apesar das vantagens do método eletroquímico, a oxidação química “Convencional” é a mais escolhida para sintetizar polianilina. Deve-se essa preferência às características do polímero obtido através dessa síntese, como, por exemplo, baixo custo, alto peso molecular,

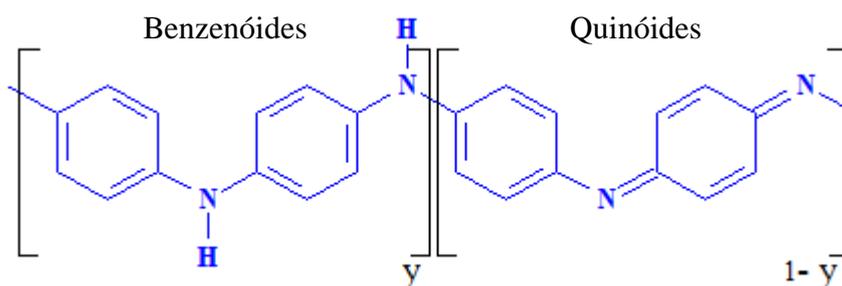
elevada pureza do polímero final e obtenção da PANI diretamente no estado dopado (PANI-ES) <sup>[18,19,20]</sup>.

Outro método de síntese que oferece condições similares à oxidação Convencional é o método químico Interfacial. Nesse método a polimerização, assim como a dopagem, ocorre na interface de um sistema bifásico formado por uma fase orgânica e uma fase aquosa. A fase orgânica é composta pela anilina solubilizada em um solvente orgânico, enquanto a fase aquosa contém o agente oxidante solubilizado numa solução aquosa ácida <sup>[21,22]</sup>.

Em todas as sínteses descritas, geralmente, os dopantes utilizados, são ácidos minerais, do tipo HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, poliácidos como poli(vinilssulfônico), poli(estirenosulfônico) e ácidos funcionalizados como canforssulfônico e dodecilbenzenossulfônico. Os agentes oxidantes comumente empregados são (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, MnO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e KClO<sub>3</sub> <sup>[21,22]</sup>.

Depois de sintetizada, a polianilina possa a apresentar uma estrutura polimérica geral, como mostrada na **Figura 5**. Trata-se do tetrâmero da PANI na sua forma básica (não dopada), conhecida como base esmeraldina (PANI-EB) <sup>[23]</sup>.

A base esmeraldina é um dos estados de oxidação da PANI, tem por características além de não conduzir corrente elétrica, a coloração azulada e possuir unidades repetitivas compostas por uma porção reduzida que contém dois anéis aromáticos Benzenóides e uma porção oxidada composta por um anel Benzenóide e um Quinoide <sup>[22,23]</sup>.

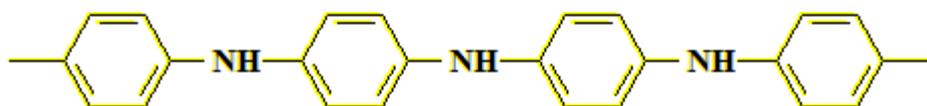


**Figura 5** – Estrutura geral da PANI.

As porções Benzenóides e Quinóides, que constituem a PANI-EB, estão presentes também em outros estados de oxidação da polianilina, como na PANI-Sal Esmeraldina (PANI-ES). No entanto, a quantidade dessas unidades pode variar de acordo com a ação do agente oxidante e dos ácidos dopantes.

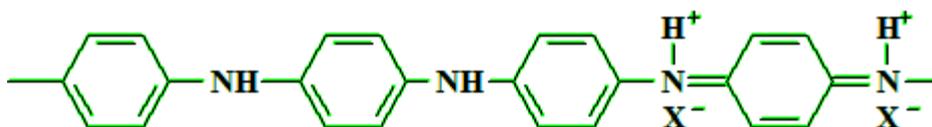
Cada estado de oxidação possui propriedades características e podem ser representados em função das porções Benzenóides ( $y$ ) e Quinóides ( $1-y$ ), como mostrada na **Figura 5**. Os três principais estados de oxidação da PANI são:

- Leucoesmeraldina ( $y = 1$ ): é a forma completamente reduzida da polianilina, contém exclusivamente anéis aromáticos Benzenóides, e sua coloração característica é o amarelo ( $(\lambda) = 310$  nm). Em relação à condutividade é considerada como material polimérico isolante.



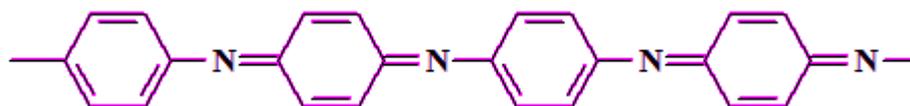
Leucoesmeraldina

- Sal Esmeraldina ( $y = 0,5$ ): é a forma parcialmente oxidada da PANI, contém anéis aromáticos Benzenóides e Quinóides e coloração verde escuro ( $(\lambda) = 320, 420$  e  $800$  nm). Essa é a forma condutora da PANI, apresenta condutividade comparada às de materiais metálicos e semicondutores.



Sal - Esmeraldina

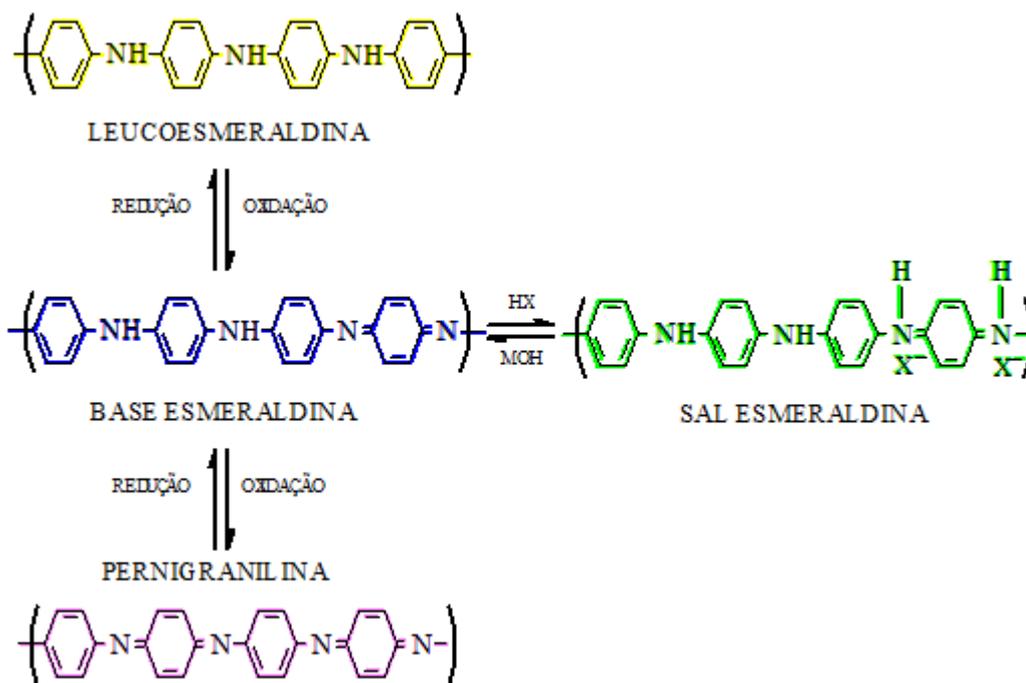
- Pernigranilina ( $y = 0$ ): é a forma totalmente oxidada da PANI, contém apenas anéis aromáticos quinoides, não conduz corrente elétrica e sua coloração característica é púrpura ( $\lambda = 320, 530$  nm).



Pernigranilina

Todos os estados de oxidação da PANI são totalmente reversíveis entre si, logo a interconexão entre os mesmos é possível, e ocorre submetendo-se o polímero à oxidação ou

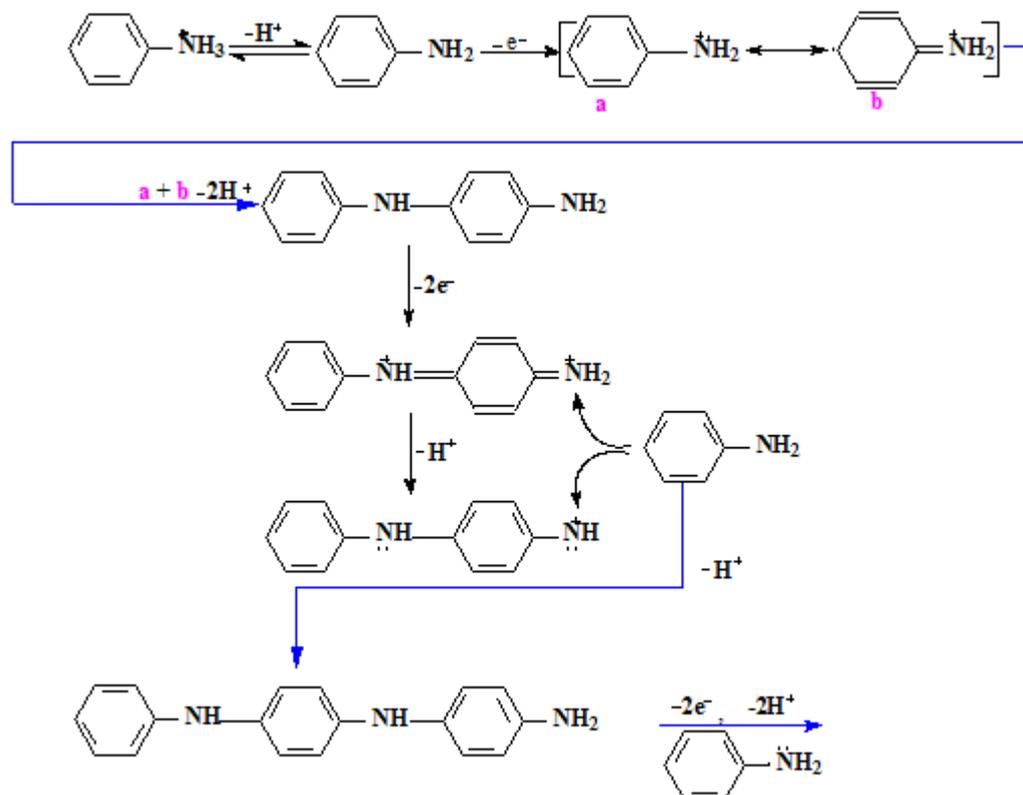
redução mediante exposição a ácidos protônicos ou reagentes básicos <sup>[23]</sup>. Na **Figura 6** a relação entre os estados de oxidação é mostrada.



**Figura 6** – Interconexão dos estados de oxidação da PANI.

A PANI para ser obtida em diferentes estados de oxidação, necessita primeiramente ter a polimerização dos monômeros anilina desencadeada, esse processo é resumido em um mecanismo de polimerização oxidativo da PANI mostrado, em etapas, na **Figura 7** <sup>[24]</sup>.

A primeira etapa do mecanismo envolve a oxidação da anilina neutra a um cátion radical, o qual leva à formação de espécies diméricas. Depois de obtidas, as espécies diméricas são oxidadas, imediatamente após sua formação, originando íons diminium correspondentes. Em seguida, ataques eletrofílicos dos monômeros anilina, tanto por íons diminium como por íons nitrenium, iniciam a etapa de crescimento do polímero. É importante ressaltar que, assim como as espécies diméricas, oligômeros subsequentes também têm menor potencial de oxidação que a anilina. Dessa maneira, a reação prossegue conduzindo a formação do polímero final, o qual dependendo do método de síntese utilizado pode ser obtido diretamente na forma condutora, PANI-ES <sup>[23,24]</sup>.

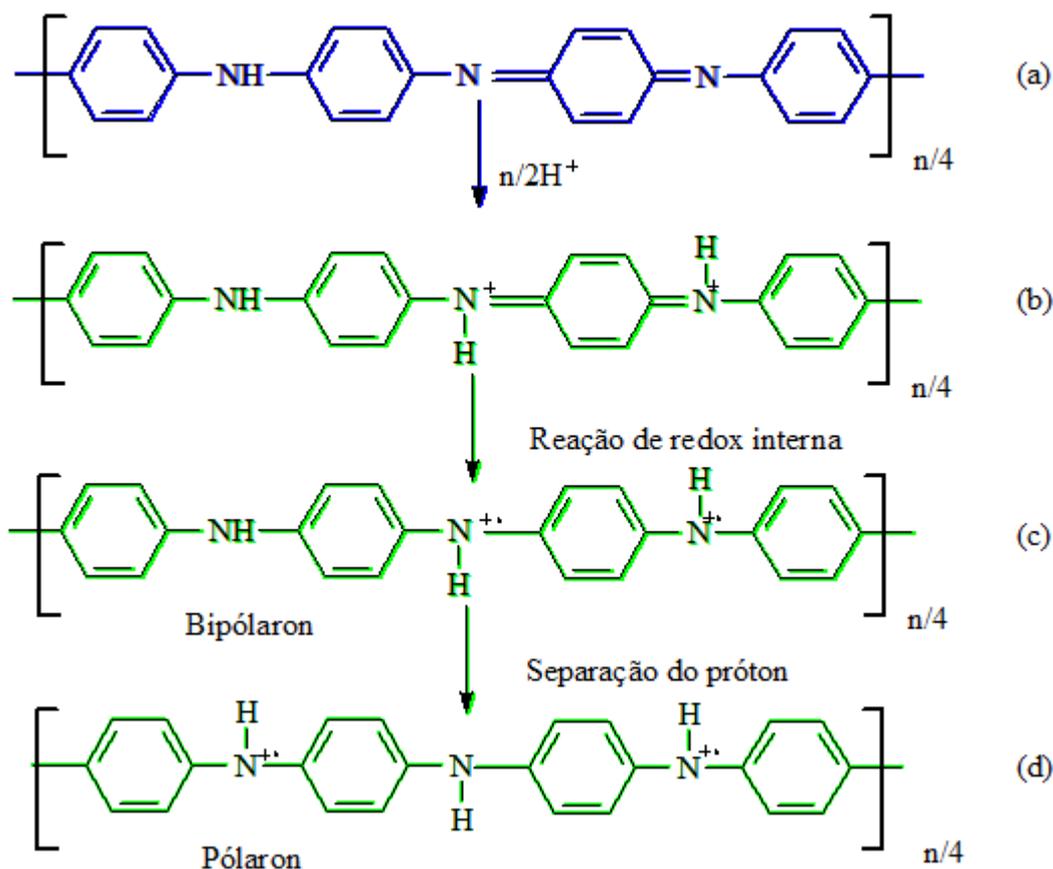


**Figura 7** – Mecanismo de polimerização da PANI.

A condução elétrica realizada pela PANI-ES envolve um novo conceito em dopagem de polímeros condutores, a protonação. Trata-se do único polímero condutor que pode ser dopado sem alterar o número de elétrons associados à cadeia polimérica <sup>[25]</sup>.

Iniciada a partir da PANI-EB ( $y = 0,5$ ), o processo de dopagem por protonação resulta no estado de oxidação sal esmeraldina que estabelece um regime altamente condutor relacionado às propriedades ácido-base do polímero <sup>[4,19,25]</sup>. O fenômeno ocorre da seguinte maneira: Quando PANI-EB (**Fig. 8a**) é dopada através da ação de ácidos, um pólaron é formado (**Fig. 8b**). Com o prosseguimento da dopagem, bipólarons são criados (**Fig. 8c**). Os bipólarons, por serem menos estáveis energeticamente, se reorganizam ao longo da cadeia polimérica e apresentam-se novamente como pólarons em uma estrutura definida como semiquinônica, na qual não se trata de quinônica nem benzênica, porém ainda no estado Sal Esmeraldina (**Fig. 8d**). A estrutura de pólarons é responsável pela condução elétrica através do mecanismo de saltos na região cristalina podendo se movimentar intra-cadeia ou inter-cadeias. Essa dinâmica na estrutura pólarons ocorre devido os cátions radicais de nitrogênio atuarem como buracos portadores de carga. De maneira que o elétron do nitrogênio adjacente (neutro) salta para o buraco portador de carga tornando-o neutro. Em seguida,

consequentemente, os buracos começam a se mover ao longo da cadeia do polímero conduzindo corrente elétrica [23,25,26].



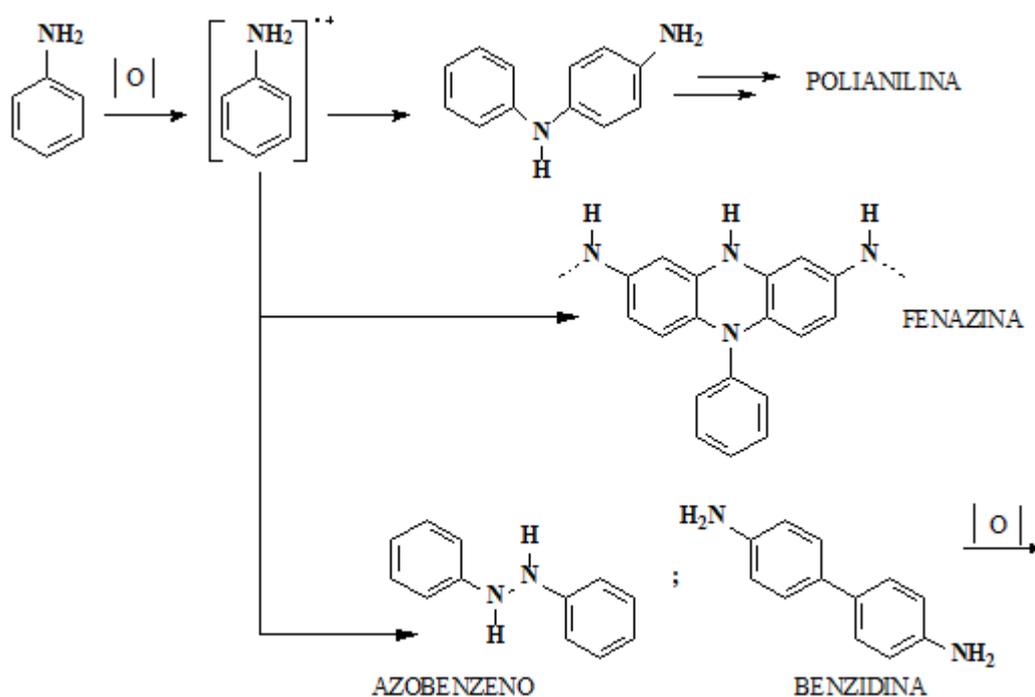
**Figura 8** – Esquema da dopagem por protonação da PANI: PANI-EB (antes da protonação) (a); depois de 50% protonada (PANI-ES) (b); formação do bipólaron (c) e pólaron em estrutura semiquinônica (d).

### 3.2.1 Morfologias da Polianilina

A morfologia da polianilina é uma característica de particular interesse para o entendimento das propriedades intrínsecas desse material. Servem como sistemas modelos para elucidar as relações estrutura-propriedade, e ajudam a abordar o papel dos domínios macro, micro e nanoestruturais [27].

A definição do tipo de morfologia que a polianilina assumirá, é consequência da forma com que suas unidade diméricas se acoplarão para compor sua cadeia polimérica após a fase de oxidação. Dependendo do acoplamento, diferentes produtos iniciais (*nucleates*) podem dar origem à propagação das ligações do polímero [27,28].

O mecanismo de acoplamento e os produtos iniciais ocorrem da seguinte maneira: inicialmente com a oxidação da anilina o cátion radical nitrenium  $[(PhNH_2)^{+\cdot}]$  é formado e pode reagir com outra molécula de anilina através da posição *para* em um acoplamento do tipo cabeça-cauda produzindo polianilina. Porém, reações nas posições *orto* e *meta*, mesmo com menor probabilidade, também podem ocorrer originando substâncias como a fenazina, ou, quando o acoplamento for do tipo cauda-cauda, a benzidina<sup>[28]</sup>. O azobenzeno será produzido quando a forma de acoplamento for cabeça-cabeça. Todo esse mecanismo segue ilustrado no resumo esquemático da **Figura 9**.

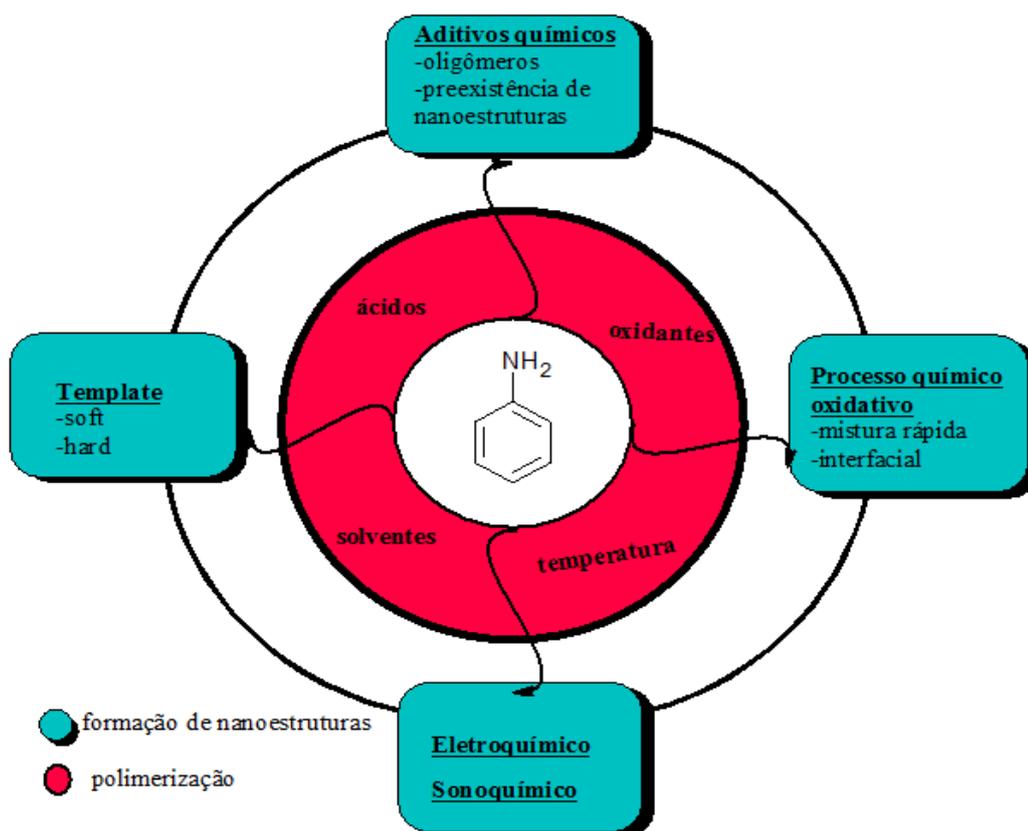


**Figura 9.** Esquema do mecanismo de acoplamento e produtos iniciais “*nucleates*”<sup>[28]</sup>.

O percurso que a reação leva até a obtenção dos produtos iniciais que desencadearão a formação do polímero e conseqüentemente da morfologia é crucialmente dependente dos parâmetros da reação. O acoplamento sofre, por exemplo, influência direta da acidez do meio, pois em pH muito baixo, compostos como a benzidina decorrentes do acoplamento cauda-cauda são encontrados e sua proporção aumenta conforme o pH diminui. Outros fatores, como a concentração dos reagentes, temperatura de reação, tipo de oxidante e agitação também têm impacto sobre a morfologia final do polímero<sup>[22]</sup>.

Alguns dos parâmetros cruciais determinantes da morfologia e propriedades finais da PANI estão relacionados na **Figura 10**. A região central (círculo vermelho) apresenta os parâmetros que podem ser modificados a fim de oxidar a anilina, e os retângulos verdes citam

alguns métodos de sínteses. Esses parâmetros podem ser otimizados no intuito de promover o acoplamento cabeça-cauda que é mais favorável à polimerização da polianilina sem produção de subprodutos em meio a cadeia da PANI. [22,28]. No caso específico deste trabalho de pesquisa, a maioria dos fatores foi mantida constante, sendo o método de síntese, a agitação e concentrações diferentes de HCl as únicas variáveis distintas nas reações.



**Figura 10** – Resumo esquemático dos parâmetros que influenciam a morfologia da PANI.

Mudanças nas condições de sínteses podem induzir a ocorrência de muitos tipos diferentes de estruturas em micro e nanoescalas. Essas, por sua vez, respondem pelos mais variados tipos de morfologias, podendo ser: nanogrânulos e nanoplacas, nanofibras, nanofios, nanotubos, nanobastões e, em combinação com suportes (*template*), estruturas mais complexas, como as que possuem forma de escova (*nanobrushes*) e aquelas que têm semelhança de flores (*nanoflower*) [27].

Com os métodos de sínteses químicos oxidativos convencional e interfacial, utilizados para sintetizar polianilina condutora nesse trabalho, geralmente obtém-se grânulos e placas, nanofibras, nanobastões e nanotubos como morfologia. Nesses dois métodos, a rápida interação entre anilina e agente oxidante proporciona a formação de nanofibras primárias com

crescimento alongado em uma direção. Porém, havendo variação nessa interação, poderá ocorrer crescimento secundário e surgimento de estruturas e superestruturas em meio às nanofibras <sup>[28]</sup>. Sendo assim, dá-se destaque para esses quatro tipos de morfologias:

- Nanogrânulos

A estrutura nanogranular, mostrada em um esquema na **Figura 11**, é uma das mais típicas morfologias da polianilina. Costuma ser obtida por polimerização oxidativa convencional ou em meio aos produtos da síntese interfacial, deve ser realizada em meio médio a fortemente ácido ( $\text{pH} < 2,5$ ) e, por apresentar limite globular, tem sido usada como sinônimo do tipo nanogranular <sup>[28,29]</sup>

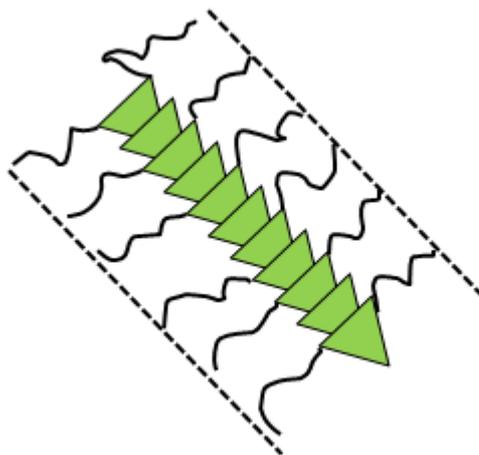


**Figura 11**- Ilustração da morfologia nanogrânulos.

A formação dos nanogrânulos ocorre devido à alta concentração dos *nucleates* que se agregam de forma aleatória. Essa agregação dá início ao crescimento do primeiro nanogrânulo, o qual tem sua superfície adsorvida de novos nucleates que dão prosseguimento ao fenômeno formando a morfologia nanogranular <sup>[27,29]</sup>.

- Nanofibras

Antes de iniciar a definição de nanofibras, é necessário distingui-las dos nanofios. Nanofibras são estruturas unidimensionais que se apresentam como um emaranhado de nanofios, enquanto nanofios são estruturas unidimensionais que não se referem a um emaranhado, um esquema de nanofibras é mostrado na **Figura 12** <sup>[27,29]</sup>.



**Figura 12** – Ilustração da morfologia nanofibras.

As nanofibras configuram entre as nanoestruturas dos polímeros condutores mais frequentemente observadas. Possuem diâmetros entre 20 a 100 nm, podendo se estender a micrometros, e raio diretamente proporcional ao comprimento da cadeia que, por sua vez, são ramificadas e produzem redes e matrizes, as quais começam a se formar partir dos *nucleates* de anilina <sup>[29]</sup>.

Os *nucleates* produzem pilhas que se estabilizam através das interações  $\pi - \pi$  entre oligômeros contendo fenazina e proporcionam crescimento perpendicular das cadeias produzindo um corpo de nanofibras. Após a formação das primeiras nanofibras, novos nucleates adsorvidos na parte dianteira das mesmas causam a propagação da cadeia estendendo sua estrutura unidimensional. Se novos *nucleates* se adsorverem na superfície das nanofibras de forma aleatória (livre) as ramificações surgirão <sup>[27,29]</sup>.

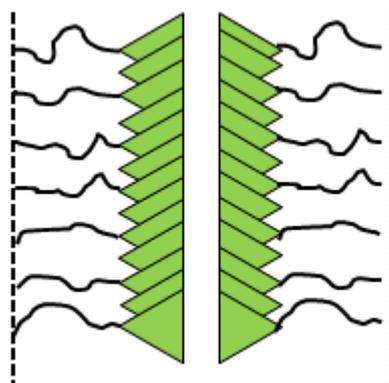
Os métodos mais comuns de preparação de nanofibras por oxidação química da anilina são: por diluição, síntese Convencional, Polimerização Interfacial e por sementeação (seeding) <sup>[27,29]</sup>.

- Nanotubos

Nanotubo é um dos objetos mais interessantes entre as nanoestruturas produzidas por polímeros condutores. Trata-se de estruturas unidimensionais que se diferenciam das nanofibras e nanofios por possuírem uma cavidade interna com diâmetro que varia dentro do intervalo igual a 10-150 nm, podendo mudar abrupta ou periodicamente. Além disso, é constituída por paredes que têm morfologias próprias, a qual pode apresenta-se como granulares ou compactas (**Figura 13**) <sup>[5,28]</sup>.

Os nanotubos se estendem por muitos micrometros de comprimento, são retos ou apenas ligeiramente curvados, podem ser excepcionalmente ramificados e por vezes acompanhados por nanobastões (nanorods) sem qualquer cavidade visível [5,28].

As sínteses de formação são aquelas que utilizam algum tipo de suporte que orientem a produção dessa morfologia, os tipos mais frequentes são: suporte micelar macio (*soft micellar template*), crescimento helicoidal (*Helicoidal growth*), auto-ondulação (*self-curling*), nanotubos retangulares, modelo de auto-degradação (*self-degraded template*) dissolução do núcleo (*core dissolution*) e modo de fluxo (*flowing template*).



**Figura 13** – Ilustração da morfologia nanotubos.

- Nanobastões

Nanobastões são objetos em nanoescala que possuem dimensões em torno de 1 a 100 nm e razões comprimento largura que variam entre 3 e 5. Os nanobastões podem ser sintetizados a partir de materiais semicondutores e costumam ser obtidos através de síntese química direta. Combinações e ligações entre nanoestruturas diferentes podem dar origem aos nanobastões permitindo o crescimento dessa nanoestrutura em diferentes taxas de crescimento favorecendo o alongamento direcional [4,5,28].

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Materiais Utilizados

Os materiais utilizados nas sínteses químicas convencionais e interfaciais foram fornecidos pelo Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) localizado na Universidade Federal do Amazonas (UFAM):

- Anilina hidrocloreada com pureza  $\geq 99\%$  adquirida da empresa SIGMA ALDRICH Ltda.;
- Ácido clorídrico (HCl) teor 38% adquirido da empresa LABSYNTH Ltda.
- Persulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) com teor de 98% adquirido da empresa LABSYNTH Ltda.;
- Clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) teor 99,8% adquirido da empresa CAQ Ltda.;
- Acetona ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO) teor 99,5 % adquirida da empresa LABSYNTH Ltda.;
- Metanol (CH<sub>3</sub>OH) teor 99,8% adquirido da empresa LABSYNTH Ltda.

### 4.2 Métodos Experimentais

#### 4.2.1 Síntese Química Convencional da Polianilina Sal de Esmeraldina

A síntese da Polianilina-Sal Esmeraldina pelo método químico Convencional (PANI-ES/C) foi realizada baseada no modelo descrito por BHADRA *et al.* (2009a)<sup>[26]</sup> com algumas modificações. Foram realizadas duas sínteses: na síntese I, uma solução aquosa contendo 1M de HCl foi utilizada, enquanto na síntese II a concentração de HCl foi aumentada para 2M. Um esquema da dinâmica da realização das sínteses é mostrado na **Figura 14**.

##### Síntese Convencional

Inicialmente duas soluções de ácido clorídrico foram preparadas: a primeira com volume igual 50 mL (solução A) e a segunda 30 mL (solução B).

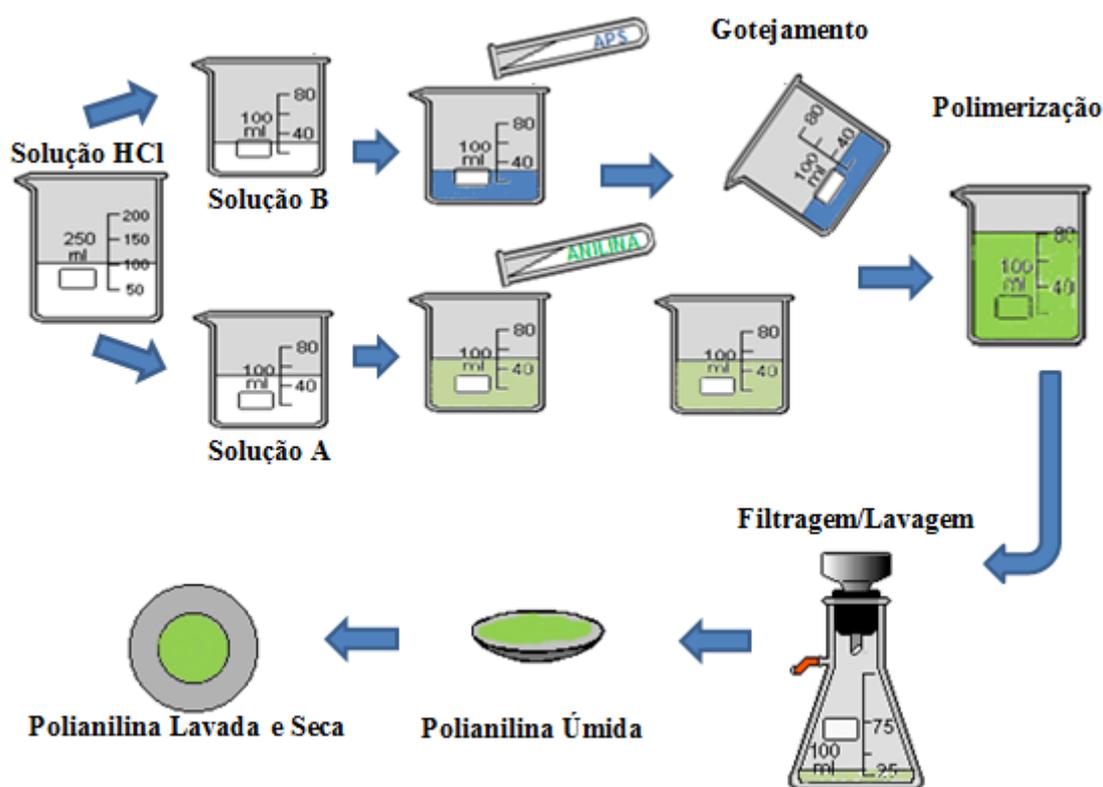
Na solução A foi adicionado 0,72g do monômero anilina, enquanto na solução B foi acrescentado 1,14g de Persulfato de Amônio (APS).

Depois de adicionadas de reagentes, ambas as soluções permaneceram sob agitação constante, então realizou-se o gotejamento (gota a gota) da solução B na A, permanecendo sob agitação pelo período de 3 h.

Terminado o período de agitação, a dispersão foi filtrada a vácuo, lavada com acetona, mantida em dessecador até que sua massa permanecesse constante e, então, macerada com

auxílio de pistilo e cadinho de ágata. Ao final dessas etapas obteve-se PANI-ES/C de coloração verde escura em forma de pó.

A reação foi repetida duas vezes para sintetizar PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/C<sub>2</sub>.



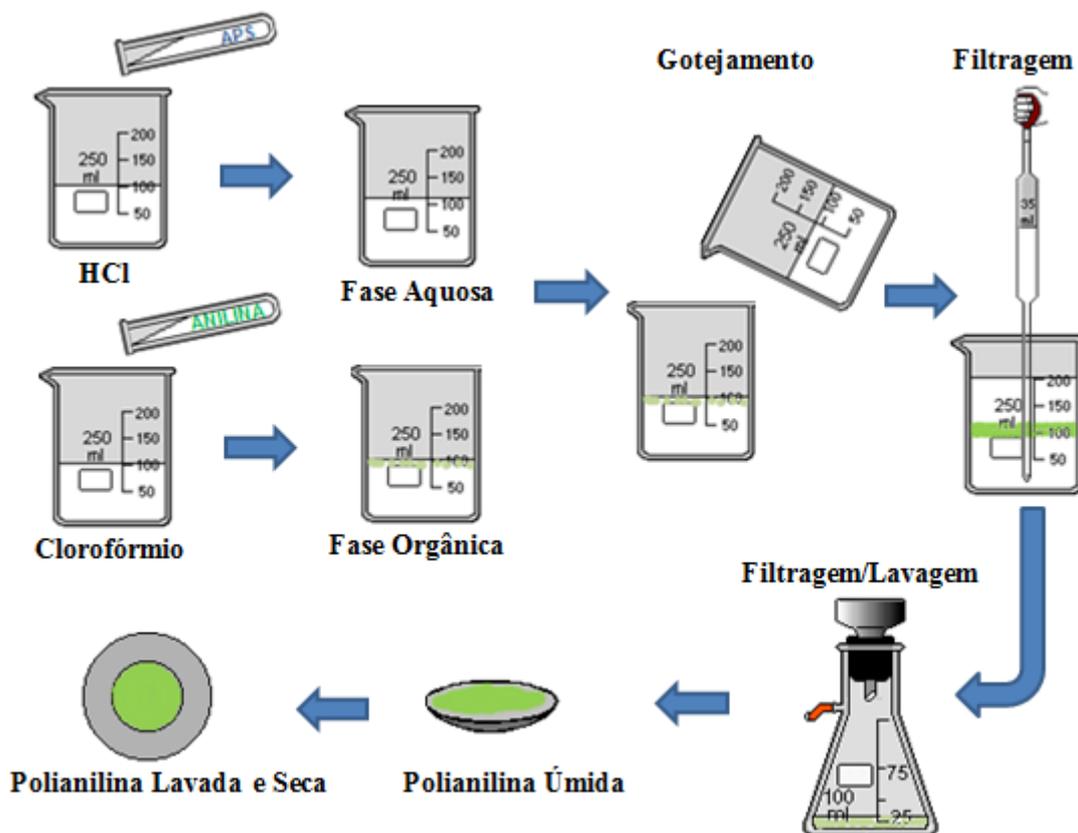
**Figura 14** – Dinâmica da síntese química Convencional dos polímeros PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI/C<sub>2</sub>.

#### 4.2.2 Síntese Química Interfacial da Polianilina Sal de Esmeraldina

A síntese da Polianilina-Sal Esmeraldina pelo método químico Interfacial (PANI-ES/I) foi adaptada de NASCIMENTO; KOBATA; TEMPERINE, (2008) <sup>[30]</sup>. Trata-se de um sistema que necessita de duas soluções imiscíveis, chamadas fase orgânica e fase aquosa. A dinâmica da síntese encontra-se ilustrada na **Figura 15** e ocorre da seguinte maneira: Primeiramente 0,72g de anilina foram dissolvidas em 100 mL de clorofórmio, configurando a fase orgânica. Em seguida 1,14g de APS foram dissolvidos em 100 mL de solução aquosa de HCl, formando a fase aquosa.

Em um Becker, a fase aquosa foi gotejada (gota a gota) na fase orgânica e deixada em repouso por 24 h. Logo após repouso, o precipitado (PANI-ES/I) foi lavado com solução de HCl, metanol e água destilada. Após a lavagem, o polímero permaneceu em um dessecador por 24 h até atingir uma massa constante.

A reação foi repetida duas vezes, produzindo PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.



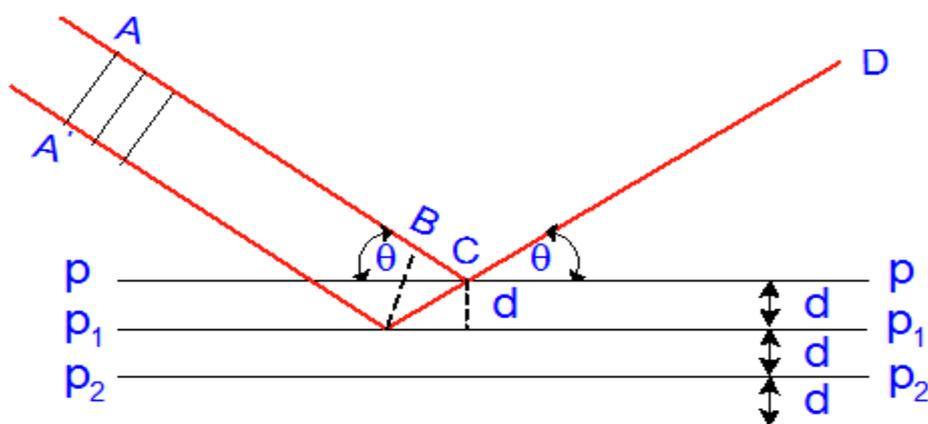
**Figura 15** - Esquema da dinâmica da síntese química Interfacial dos polímeros PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

#### 4.2.3 Difração de Raios – X (DRX)

A difração de raios X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg (**Equação 1**). Onde o ângulo de incidência ( $\theta$ ) está relacionado com o comprimento de onda ( $\lambda$ ) para várias ordens de reflexão ( $n$ ) e a distância interplanar ( $d$ ) para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) <sup>[31]</sup>.

O fenômeno da difração ocorre da seguinte maneira: um feixe de raios X monocromático ao incidir em uma estrutura cristalina com ângulo  $\theta$  será difratado pelos átomos dos planos atômico superficial e subjacente com o mesmo ângulo de incidência. De

maneira que, o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado será  $2\theta$ . Quando a diferença de caminho óptico entre os feixes difratados pelos diferentes planos for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente, a interferência será construtiva e produzirá um pico de difração, como mostrado na **Figura 16**. Então, se o feixe monocromático for incidido em ângulos variáveis em uma amostra com certa distribuição de pequenos cristalitos e colocarmos as intensidades em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , iremos obter um gráfico com um padrão de difração exclusivo do material sob difração <sup>[31,32]</sup>.



**Figura 16** – Fenômeno da difração de Bragg.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (1)$$

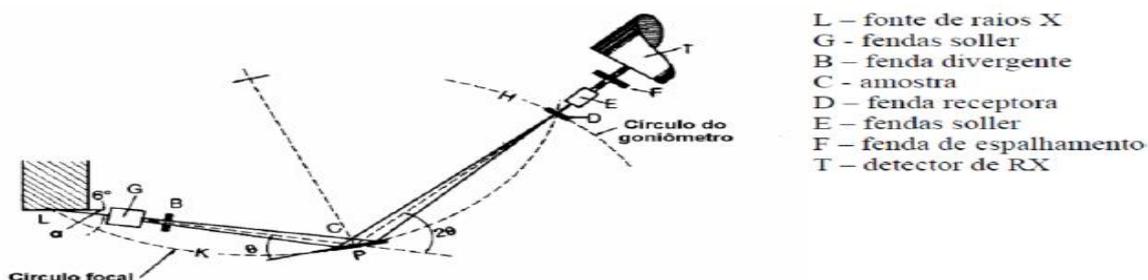
#### 4.2.3.1 Amostras Policristalinas

A relativa escassez de cristais bem formados e a dificuldade de obtenção da orientação exata requerida pelos métodos de monocristais levaram à descoberta do método de difração de raios X no pó. Neste método, a amostra original é moída até se obter um pó fino, pois assim, mesmo não sendo um monocristal, possuirá inúmeras partículas cristalinas (policristais) que em conjunto reúnem todos os planos cristalográficos do material em análise. Assim, ao serem incididos de feixe monocromático de raios X, todas as difrações possíveis poderão ocorrer simultaneamente <sup>[33]</sup>.

As medidas com amostras policristalinas são realizadas usando-se um equipamento chamado difratômetro de raios X que possui, muitas vezes, um dispositivo eletrônico com geometria Bragg-Brentano utilizado para detectar e medir a intensidade dos feixes difratados.

Nesse tipo de equipamento, uma amostra plana é montada em um goniômetro de dois eixos coplanares, no qual o arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro

horizontal ( $\theta - 2\theta$ ) ou vertical ( $\theta - 2\theta$  ou  $\theta - \theta$ ). Na a geometria ( $\theta - 2\theta$ ) (**Figura 17**), o goniômetro (H), acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se com velocidade angular ( $\theta$ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção (D) ( $LP = PD$ )<sup>[34]</sup>.



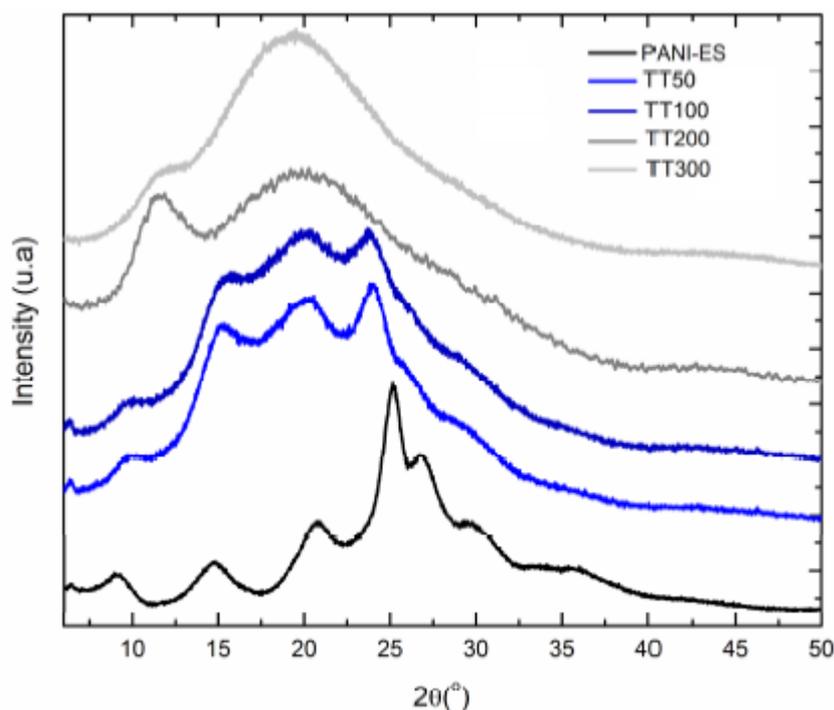
**Figura 17** – Difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.

FONTE: KLIEN; DUTROW, 2012<sup>[34]</sup>.

Oriundos de uma fonte, os raios X atravessam um conjunto de colimadores paralelos (G), a fenda de divergência (B) e irradiam a superfície da amostra (C). Os raios difratados em determinado Ângulo  $2\theta$  convergem para a fenda de recepção (D). Pode-se colocar antes ou depois da fenda de recepção um segundo conjunto de colimadores (E) e uma fenda de espalhamento (F). Um monocromador do feixe difratado pode ser colocado após a fenda de recepção, possibilitando a separação dos raios X com o comprimento de onda desejado. Finalmente, o feixe atinge o detector, dando origem a um sinal eletrônico correspondente ao número de fótons difratados em cada posição. Durante o experimento, a amostra é girada de um Ângulo  $\theta$  em relação ao feixe incidente, enquanto o detector é deslocado para a posição correspondente ao ângulo  $2\theta$ <sup>[34]</sup>.

A coleta de dados da difração de raios X gera tabelas do tipo  $2\theta$  vs  $I$  e, assim, gráficos correspondentes, os difratogramas, os quais mostram uma curva padrão da amostra analisada.

As características dos picos que compõem a curva padrão de uma amostra produzem informações significativas dos materiais analisados. No caso dos polímeros semicristalinos, picos bem definidos, relativamente alargados e sobrepostos a um halo amorfo costumam ser obtidos, como visto no exemplo da **Figura 18**. Trata-se das regiões cristalinas e amorfas que coexistem nesses tipos de materiais (como veremos em **4.2.3.2**).



**Figura 18** - Difratogramas da polianilina esmeraldina em diferentes temperaturas <sup>[35]</sup>.

Segundo DE OLIVEIRA *et al.* (2017)<sup>[35]</sup>, que sintetizou e tratou polianilina sal esmeraldina (PANI-ES) em diferentes temperaturas, o carácter semicristalino da PANI é diminuído ao ser submetido a aquecimento. Esse resultado pode ser verificado mediante análise das alterações que aconteceram nas curvas padrão, bem como nos picos que as constituem.

No início do experimento, a PANI-ES apresentava picos bem definidos e alargados típicos de um polímero semicristalino. No entanto, com o aumento da temperatura, ocorreu redução da porção cristalinidade. Esse processo é caracterizado pela diminuição da quantidade e alargamento de picos, ao passo que o halo amorfo se torna cada vez maior. Assim, como visto nessa pesquisa utilizada como exemplo, a difração de raios X se apresenta como uma importante ferramenta para elucidação de problemas difíceis, portanto cada vez mais essa técnica se torna indispensável em trabalhos que envolvam a caracterização de materiais.

#### 4.2.3.2 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

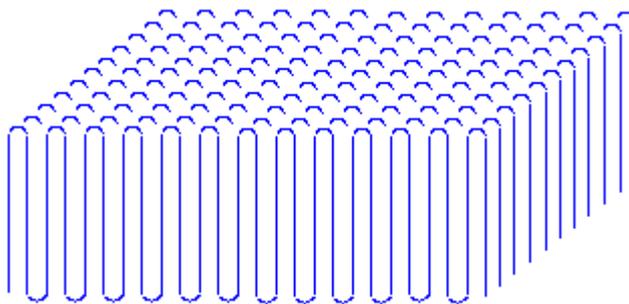
A estrutura cristalina dos polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais (metais e cerâmicas) em decorrência das longas cadeias poliméricas organizadas em uma escala nanométrica que compõem esse material. Sua microestrutura é composta por cristalitos

muito peculiares que contém imperfeições e estão interconectados com as regiões não cristalinas, não havendo assim uma divisão clara entre regiões cristalinas e amorfas<sup>[1,36]</sup>.

Em contraste com materiais cristalinos, os quais possuem padrões com picos intensos e estreitos, os polímeros apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso (halo amorfo), no qual evidenciam a coexistência, no mesmo material, de regiões ordenadas e desordenadas arranjadas em modelos morfológicos: miscela franjada e o modelo de cadeias dobradas ou lamelas<sup>[36]</sup>.

No entanto, por não considerar evidências de dobramento de cadeias, existência de monocristais poliméricos, além de não explicar a ocorrência de agregados cristalinos maiores “esferulitos”, o modelo micela franjada foi restringido aos polímeros pouco cristalinos. Assim, para o caso da PANI-ES, e de todos os polímeros altamente cristalinos, o modelo de cadeias dobradas ou lamelas é o mais indicado<sup>[1,36]</sup>.

Modelo de lamelas: Nesse modelo, propõe-se que por possuírem tamanhos maiores que a espessura de monocristais poliméricos lamelares, as cadeias moleculares devem estar dobradas entre si mesmas formando cristais. Assim, cada molécula dobra de forma regular, estabelecendo um plano de dobramento. A espessura do cristal é chamada “período de dobramento” e corresponde à altura do plano de dobramento, como mostrado na **Figura 19**<sup>[1,36]</sup>.



**Figura 19** – Modelo de miscela franjada.

Conhecendo-se o modelo que explica a coexistência das regiões amorfas e cristalinas, a estimativa da cristalinidade de um polímero pode, então, ser realizada. Existem vários procedimentos diferentes para derivar o grau de cristalinidade a partir de um padrão de difração de raios X, no entanto, os resultados dos cálculos dados podem variar consideravelmente de método para método. Todos os procedimentos existentes podem ser divididos em dois grupos, os relativos e os absolutos.

O método relativo atribui um índice para uma amostra por comparação do seu padrão de difração com os padrões cristalinos e amorfos.

O método absoluto deriva o grau de cristalinidade a partir da razão entre a área integrada dos picos cristalinos e área abaixo da difração de raios X completa do material em análise, como mostrado na **Equação 2**.

$$C = 100 \frac{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn}}{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn} + I_{NC}} \quad (2)$$

Na equação,  $C$  expressa o percentual de cristalinidade,  $I_{Cr1}$  a área deconvoluída do pico 1,  $I_{Cr2}$  a área deconvoluída do pico 2 e assim por diante, e  $I_{NC}$  representa a área não cristalina do difratograma.

A decomposição e determinação das áreas dos picos presentes nos difratogramas das amostras de PANI-ES neste trabalho foram realizadas através do pacote *Peak Fitting Module*, incluso no programa Microcal Origin versão 7.5, no qual a função Gaussiana foi utilizada para a realização do ajuste.

#### 4.2.3.3 Método de Le Bail

O método consiste em ajustar o padrão de difração teórico (calculado) existente em um banco de dados ao padrão experimental (observado) produzido pelo equipamento de raios X. O ajuste ocorre por meio do método de mínimos quadrados (**Equação 3**) e necessita de informações a cerca da cela unitária e do grupo espacial do material em análise<sup>[37,38]</sup>.

$$M = \sum_i w_i (y_{(obs)_i} - y_{(cal)_i})^2 \quad (3)$$

Na equação,  $i$  é o número total de pontos no difratograma,  $y_{(obs)_i}$  é a intensidade medida num ponto  $i$ ,  $y_{(cal)_i}$  é a intensidade calculada nesse mesmo ponto e  $w_i$  é o peso de cada intensidade do perfil, sendo  $w_i = 1/y_i^2$ .

A qualidade do ajuste durante o refinamento é verificado através dos indicadores estatísticos  $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$  e  $\chi^2$ , os quais param de variar e atingem seu valor mínimo<sup>[39]</sup>.

Para as equações a seguir,  $y_i$  representa a intensidade observada (experimental),  $y_{c,i}$  é a intensidade calculada (teórico),  $n$  é o número total de pontos do difratograma menos o número de pontos excluídos.

O  $R_p$  dá o resíduo dos mínimos quadrados quantificando a diferença entre os dados calculados e observados (**Equação 4**).

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1}^n y_i} \quad (4)$$

O  $R_{wp}$  considera o resíduo em seu numerador e dá maior peso a picos de maior intensidade, (**Equação 5**).

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i w_i^2} \right] \quad (5)$$

Valores de  $R_p$  e  $R_{wp}$  abaixo de 10% são considerados satisfatórios, pois a presença de ruído impede um ajuste perfeito entre o padrão observado e o calculado. O resíduo teórico mínimo esperado para o difratograma é estimado pelo indicador  $R_{exp}$ , (**Equação 6**). Esse indicador está diretamente relacionado com a qualidade dos dados coletados no padrão de difração e a presença de maior intensidade de ruído, ou picos pouco intensos eleva o valor de  $R_{exp}$  <sup>[31]</sup>.

$$R_{exp} = 100 \left[ \frac{n-p}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right] \quad (6)$$

A razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  fornece outro indicador, o *Goodness-of-fit* ou qualidade do ajuste (*GOF*), quando elevado a segunda potência fornece o *Chi-square* ( $\chi^2$ ). Em um refinamento perfeito  $\chi^2$  tem valor igual a 1, sendo  $R_{wp} = R_{exp}$  (**Equação 7**). Valores de *GOF* abaixo de 4 são considerados satisfatórios, contudo este não deve ser inferior a 1, pois significa que  $R_{exp}$  teve seu valor subestimado, ou que o refinamento está ajustando o ruído, o que não é desejável. Porém, não são os únicos parâmetros que descrevem a qualidade de um refinamento estrutural, devendo-se sempre observar se os parâmetros refinados possuem significado físico <sup>[40]</sup>.

$$GOF = \chi^2 = \left[ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \quad (7)$$

A implementação do método foi feita com auxílio de programas computacionais, no caso deste trabalho, foi utilizado o programa *FULLPROF*.

#### 4.2.3.4 Coleta e Tratamento de Dados

Os dados de difração, bem como o difratograma, foram obtidos no Laboratório de Raios X do Grupo de Cristalografia de São Carlos - IFSC utilizando-se o difratômetro Rigaku RotaFlex – que possui tubo com anodo rotatório e operou com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , 50 kV, 100 mA equipado com monocromador de grafite. O modo de varredura foi feito de forma contínua com passo igual  $0,02^\circ$  e 5 segundos/passos no intervalo  $2\theta = 5 - 60^\circ$ .

Após obtidas Informações de difração de raios X, foi realizado o método Le Bail. Para proceder com o método, dados iniciais como grupo espacial, valores razoáveis de cela unitária e parâmetros instrumentais foram inseridos no programa computacional *FULLPROF*, no ambiente *WinPlotr* <sup>[41]</sup>.

No *WinPlotr* foi necessário indicar uma função para simular o perfil de difração do material analisado e, então, a função *pseudo-voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings (*pV – TCH*) foi selecionada. Essa função estabelece a junção entre as curvas Lorentziana  $L(x)$  e Gaussiana  $G(x)$  como mostrado a seguir na **Equação 8** <sup>[42]</sup>.

$$pV - TCH(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (8)$$

Onde

$$G(x) = H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G$$

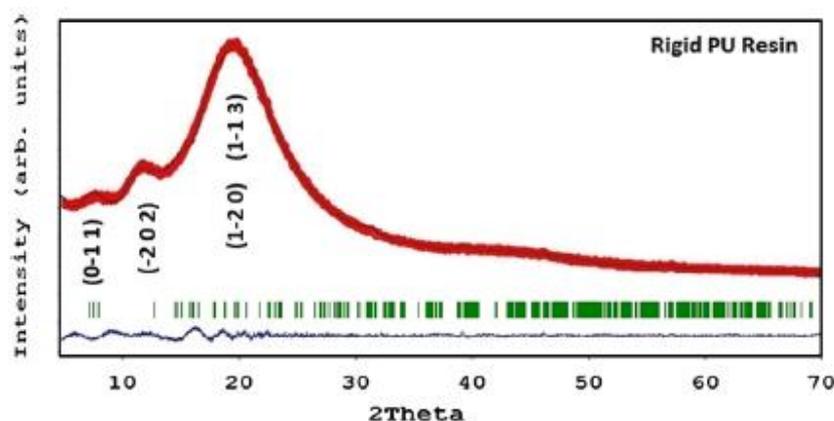
$$L(x) = H_L = X \tan(\theta) + Y / \cos(\theta)$$

Onde o parâmetro  $\eta$  é retrata a forma do perfil que indica as contribuições para a largura  $H$ . Os parâmetros  $U$  e  $X$  medem os alargamentos isotrópicos dos picos devido aos efeitos das microdeformações, de natureza, respectivamente, Gaussiana e Lorentziana. Os parâmetros  $I_G$  e  $Y$  dão a medida isotrópica do alargamento do pico devido aos efeitos dos tamanhos dos cristalitos de natureza, respectivamente, Gaussiana e Lorentziana. Os parâmetros  $V$  e  $W$  indicam, respectivamente, as medidas das contribuições dos efeitos instrumentais que para esse trabalho foram obtidos a partir de um padrão de hexaborato de lantânio,  $\text{LaB}_6$  <sup>[43]</sup>.

Quando terminado o refinamento, pode-se determinar anisotropicamente o tamanho dos cristalitos em termos dos esféricos harmônicos gerando mapas de visualização com auxílio da ferramenta GFourrier.

Na **Figura 20** é dado um exemplo de refinamento final feito por meio do método Le Bail utilizando todos os programas e ferramentas citadas anteriormente. Trata-se do

refinamento do polímero poliuretano (PU) retirado do trabalho de TROVATI *et al.* (2014)<sup>[44]</sup>, em que no refinamento final é possível visualizar a curva experimental em vermelho, a calculada em preto, a diferença entre as curvas experimental e calculada em azul e as reflexões de Bragg em verde.



**Figura 20** – Ajuste Le Bail da resina de poliuretano rígido.

FONTE: TROVATI *et al.* (2014)<sup>[44]</sup>.

#### 4.2.4 Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

As análises de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Infravermelho na Centra Analítica-UFAM. O equipamento utilizado foi da marca Thermo Scientific, Modelo Nicolet iS10, no intervalo de interesse  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . As pastilhas foram preparadas com bromato de potássio (KBr) na proporção em massa de 1:100 utilizando uma prensa hidráulica Perkin-Elmer a uma pressão de 15 toneladas.

#### 4.2.5 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas no Laboratório de Físico-Química do departamento engenharia civil na Universidade Federal do Amazonas – UFAM. As amostras foram aquecidas a uma razão igual a  $10^\circ\text{C}/\text{min}^{-1}$  até a o máximo de  $600^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado para a coleta das amostras foi o DSC-TGA modelo SDT Q600 V20.9 Build 20 da empresa TA instruments.

#### 4.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na análise das morfologias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistemas de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos

entre Boro e Urânio. As amostras foram acomodadas em porta amostra utilizando-se fitas de carbono, logo após foram recobertas com ouro utilizando-se 2kV, em temperatura ambiente.

As imagens geradas foram analisadas e juntamente com o programa *Image J* geraram histogramas com os quais foi possível estimar o diâmetro e comprimento das morfologias dos polímeros obtidos <sup>[45]</sup>. Para que fosse possível essa estimativa das dimensões foi utilizado a função Gaussiana (**Equação 9**) para expressar a distribuição das medidas.

$$F(x) = \frac{1}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} \exp\left[\frac{-2(x-x_0)^2}{w^2}\right] \quad (9)$$

Onde:  $w = 2\sigma$  é o desvio padrão,  $x$  representa um valor dos resultados possíveis da observação e  $x_0$  é a média (centro da distribuição). A dispersão dos dados obtidos devido ao processo de medida das espessuras das morfologias é dada pelo desvio padrão ( $\sigma$ ) (**Eq. 10**):

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

Onde  $n$  é o número total de espessuras medidas,  $X_i$  representa as várias medidas obtidas e  $\bar{X}$  é a média das amostras.

#### 4.2.7 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Física Moderna (UFAM). Foram feitas pastilhas, nas quais foram conectados fios com tinta condutora e submetidas a tensões que variaram entre 100 mV e 1V. O cálculo da condutividade foi feito através da relação inversa entre resistividade ( $\rho$ ) e condutividade ( $\sigma$ ) como mostrada no esquema a baixo.

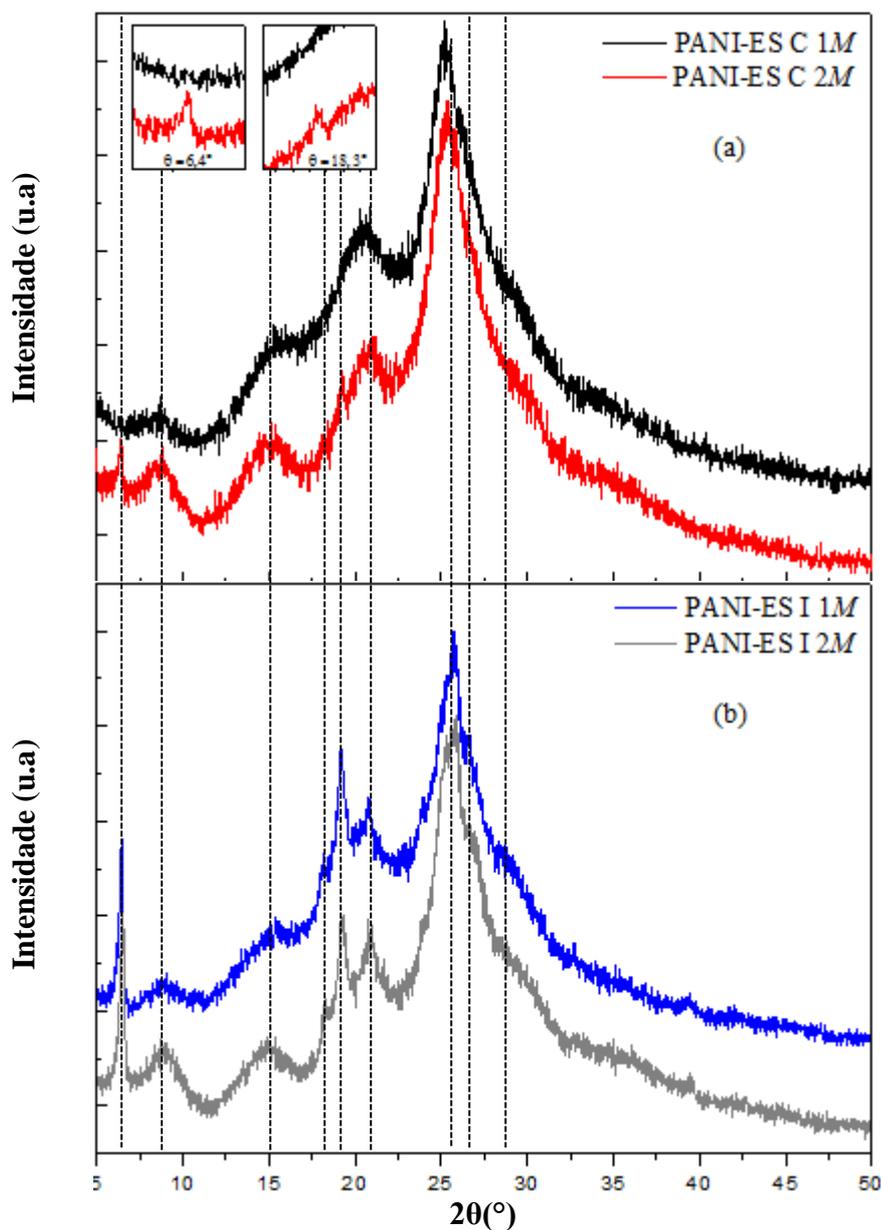
$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad \xrightarrow{\text{Inversão}} \quad \sigma = \frac{l}{A \cdot R}$$

Onde  $A$  é a área da seção transversal,  $R$  a resistência e  $l$  a espessura da pastilha.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difração de Raios X (DRX)

A **Figura 21(a-b)** mostra os difratogramas da PANI-ES sintetizada (a) pelo método químico Convencional e (b) pelo método Interfacial utilizando-se 1,0 e 2,0 M HCl. As posições angulares dos picos em função do ângulo de Bragg estão descritas na **Tabela 1**.



**Figura 21:** Difratogramas das PANI-ES sintetizadas pelo método (a) químico Convencional e (b) Interfacial.

A primeira investigação a ser realizada utilizando-se os dados de difração está relacionada ao número de picos presentes nos difratogramas, às suas posições angulares e

respectivas larguras. Observa-se que a PANI-ES sintetizada tanto pelo método Convencional quanto pelo Interfacial, apresenta perfis de difração característicos de materiais semicristalinos. A presença de picos bem definidos evidencia certa regularidade das cadeias poliméricas, porém, o alargamento evidente dos picos é caracterizado pelo tamanho nanométrico das regiões cristalinas, ou seja, dos cristalitos, os quais coexistem com as regiões não cristalinas do polímero. Adicionalmente, o monômero anilina hidrocloreada foi convencionalmente polimerizado livre de ácidos e apresentou picos localizados em  $2\theta = 8,9$ ;  $15,7$ ;  $20,4$  e  $25,4^\circ$ . Este fato sugere que o contra-íon presente nas suas estruturas moleculares não promoveu uma dopagem eficiente devido à menor cristalinidade aparentemente observada no padrão XRD. A **Tabela 1** mostra as posições angulares dos picos encontrados para as PANI-ES sintetizadas pelos métodos convencional e interfacial utilizando-se 1,0 e 2,0 M HCl.

**Tabela 1:** Posições angulares dos picos de difração das PANI-ES em função do ângulo de Bragg.

PANI-ES Livre de Ácido $2\theta$ ( $^\circ$ )	PANI-ES/C <sub>1</sub> $2\theta$ ( $^\circ$ )	PANI-ES/C <sub>2</sub> $2\theta$ ( $^\circ$ )	PANI-ES/I <sub>1</sub> $2\theta$ ( $^\circ$ )	PANI-ES/I <sub>2</sub> $2\theta$ ( $^\circ$ )
----	----	6.4	6.5	6.5
8.9	8.7	8.7	8.9	8.8
15.7	15.6	15.3	15.4	14.8
----	----	----	18.2	18.2
----	----	19.2	19.2	19.2
20.4	20.6	20.6	20.9	20.9
25.5	25.2	25.4	25.6	25.7
----	----	----	26.5	26.8
----	29.1	29.8	28.7	28.7
----	34.1	34.5	34.0	33.8

### 5.1.1. Análise dos Difractogramas Obtidos pela Metodologia Convencional

A partir da comparação entre os difratogramas da PANI-ES sintetizada pelo Método Convencional (PANI-ES/C), é possível verificar que os dois perfis são consideravelmente semelhantes, porém, o que difere entre eles é a presença de dois picos adicionais (em  $2\theta = 6,4^\circ$  e  $2\theta = 19,2^\circ$ ) observados na PANI-ES sintetizada com 2M HCl. A **Figura 21(a)** evidencia estas regiões ampliadas para a melhor visualização destes picos.

O pico adicional localizado na PANI-ES/C<sub>2</sub> em  $2\theta = 6,4^\circ$  não é muito comum nos perfis de difração da PANI. Porém, ainda é relatado em alguns artigos científicos. Alguns autores atribuem sua presença a diferentes justificativas, gerando algumas controvérsias. Algumas destas justificativas são descritas adiante:

ZENGIN *et al.* (2017)<sup>[46]</sup> sintetizou quimicamente a PANI-ES utilizando HCl 1M e APS durante 1h, em diferentes temperaturas. Os picos localizados em  $2\theta = 6,5; 8,9; 15,4; 22,0; 25,8; 26,5; 28,7; 35,0^\circ$  foram observados e atribuídos à condição de mais baixa temperatura de polimerização ( $-41^\circ\text{C}$ ). Segundo a pesquisa, a menor agitação das moléculas proporciona um arranjo adequado das cadeias poliméricas no decorrer da polimerização. Entre os picos obtidos, está o pico localizado em  $2\theta = 6,5^\circ$  que tem posição bem próxima a do pico da PANI-ES/C<sub>2</sub> ( $2\theta = 6,4^\circ$ ). Porém a temperatura da síntese utilizada na presente pesquisa foi mantida constante em  $25^\circ\text{C}$ , sendo assim, mostrando que a temperatura não é o único parâmetro de dependência para o surgimento deste pico. Além disso, SANCHES *et al.* (2013)<sup>[36]</sup> também sintetizou a PANI pelo método Convencional a  $25^\circ\text{C}$  e encontrou este pico na posição  $2\theta = 6,2^\circ$ .

A PANI-ES também foi sintetizada por MOUSSA *et al.* (2015)<sup>[47]</sup> pelo método químico Convencional em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) utilizando 1M de HCl e APS com tempo de síntese de 24 h. As reflexões nas posições  $2\theta = 13,3^\circ; 20,6^\circ$  e  $30^\circ$  puderam ser verificadas. No entanto, o pico de interesse localizado em  $2\theta = 6,4^\circ$  não foi observado. Já os autores PRATHAP; SRIVASTAVA (2011)<sup>[48]</sup>, ao analisarem perfis de DRX de polianilinas sintetizadas com variações de pH entre 1 e 7, identificaram picos intensos em  $2\theta = 6,4^\circ$  que foram atribuídos a mudanças de morfológicas de nanoestruturas complexas, (como flores e folhas) para nanobastões/nanotubos, devido à maior ordenação de conformação do estado sólido para esses tipos de morfologia.

Estruturas de polianilina em escalas micro e nano foram caracterizadas por HOPKINS; LIPELES; HWANG (2008)<sup>[49]</sup>. Os resultados de DRX mostraram a existência deste pico localizado em  $2\theta = 6,3^\circ$ , o qual, assim como no caso anterior, foi atribuído às nanoestruturas nanotubo/nanobastões. Porém, nesse caso, os autores creditam a produção dessa reflexão à periodicidade das ligações paralelas e perpendiculares observadas durante o processo de polimerização.

SANCHES *et al.* (2013)<sup>[50]</sup> sintetizou quimicamente a PANI-ES na presença de 1M HCl e APS em diferentes tempos de síntese e velocidades de adição de reagentes. Os autores observaram que o tempo de adição de reagentes pode ter influenciado na presença do pico em  $2\theta = 6,3^\circ$ , pois este pico somente apareceu nos perfis de DRX das polianilinas sintetizadas com adição lenta dos reagentes. Por outro lado, no perfil de DRX da PANI-ES obtida pela adição rápida dos reagentes, a presença deste pico não foi observada. Adicionalmente, os autores também atribuíram a presença deste pico à necessidade de incorporação dos íons dopantes (no caso, íons cloreto) à estrutura polimérica. Para isso, deveria haver uma mudança

estrutural na cela unitária da polianilina (com aumento de volume) para que estes íons pudessem ser incorporados à sua estrutura molecular polimérica.

VARMA *et al.* (2012)<sup>[51]</sup> sintetizou filmes de PANI-ES com alta cristalinidade e condutividade elétrica através do método de polimerização oxidativa utilizando HCl e ácido canforsulfônico (CSA) como agentes dopantes. As reflexões localizadas em  $2\theta = 5,5$ ;  $15,8$  e  $20,8^\circ$  obtidas nos difratogramas da PANI-ES dopada com HCl foram definidas como principais e a discussão em torno desses picos relatou que o aumento do percentual de cristalinidade está associado a inclusão de íons cloretos (Cl<sup>-</sup>) na unidade cristalina do polímero, pois os mesmos promovem alteração do espaço existente entre as cadeias poliméricas.

A atribuição do pico em  $2\theta = 6,4^\circ$  à adição lenta dos reagentes, ou à incorporação dos contra íons na estrutura molecular polimérica são possíveis motivos para o surgimento do mesmo na PANI-ES/C<sub>2</sub> obtida neste trabalho (já que neste caso a concentração de contra íons foi duplicada).

O pico localizado em  $2\theta = 19,2^\circ$  foi encontrado nos perfis difratométricos dos polímeros sintetizados por ambas as metodologias, porém, nos difratogramas das PANI-ES sintetizadas pelo método Interfacial este se torna estreito e mais intenso. A discussão a respeito desse pico adicional é feita a seguir ao tratar da polimerização Interfacial.

### 5.1.2. Análise dos Difratogramas Obtidos pela Metodologia Interfacial

As amostras de PANI-ES sintetizadas pelo método químico Interfacial geraram perfis difratométricos com significativas diferenças nos perfis de DRX, tanto em termos de forma e quantidade, quanto em termos de intensidades de picos, quando comparados com os perfis relacionados às sínteses Convencionais. Além disso, os perfis sugerem maior cristalinidade, pois apresentam picos mais estreitos e intensos. Foram observados 10 picos presentes tanto na PANI-ES/I<sub>1</sub> quanto na PANI-ES/I<sub>2</sub>, todos localizados nas mesmas posições angulares, sendo os mais intensos aqueles localizados em  $2\theta = 6,5$ ;  $19,2$ ;  $20,9$  e  $26,5^\circ$ . A partir dessas observações verifica-se que a polianilina produzida pelo modo Interfacial, além de apresentar o pico em  $2\theta = 6,5^\circ$  (discutido anteriormente), possui o pico localizado em  $2\theta = 19,2^\circ$  mais intenso, e 2 picos a mais que a PANI-ES/C<sub>2</sub>, os quais encontram-se em  $2\theta = 18,3^\circ$  e  $26,5^\circ$ . Esse fato sugere que este método de síntese promoveu melhor alinhamento das cadeias poliméricas, resultando em um material mais cristalino, como será evidenciado no item **4.2.1**.

Uma busca por perfis de difração que possuíssem picos nas posições  $2\theta = 18,3$ ,  $19,2$ , e  $26,5^\circ$  foi feita em literatura científica. A reflexão  $2\theta = 18,3^\circ$  não foi encontrada em nenhum

outro difratograma publicado da PANI-ES sintetizada pelos métodos Convencional ou Interfacial. No entanto, alguns trabalhos referentes às outras duas reflexões foram encontrados, e os mesmos serão discutidos a seguir:

No trabalho realizado por ABDOLAHY *et al.* (2012)<sup>[52]</sup>, a polianilina esmeraldina foi sintetizada por polimerização Interfacial utilizando APS, clorofórmio e HCl. Os autores identificaram apenas três reflexões localizadas em  $2\theta = 15; 20$  e  $25^\circ$ . Por outro lado, em outro trabalho, realizado por GAO *et al.* (2004)<sup>[53]</sup>, foram encontrados picos localizados em  $2\theta = 6,5; 8,0; 15,0; 19,0; 20,0; 25,0; 26,0; 28,0; \text{ e } 34,0^\circ$ . Dentre os picos encontrados por esse autor, destacam-se os posicionados em  $2\theta = 19,0^\circ$  e  $26,0^\circ$ , pois estão localizados praticamente nas mesmas posições dos picos adicionais das PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>. Segundo os autores, a presença desses picos está associada à periodicidade das ligações paralelas e perpendiculares da cadeia polimérica da polianilina.

Em outro trabalho, realizado por CHEN *et al.* (2008)<sup>[54]</sup>, a PANI-ES foi sintetizada utilizando-se anilina, APS e Triton X-100 ( *t*-oct-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OH,  $x = 9 - 10$ ) variando-se a razão anilina/triton X – 100. As reflexões localizadas em  $2\theta = 6,9, 19$  e  $25^\circ$  foram observadas. O pico em  $2\theta = 6,9^\circ$  recebeu destaque e foi atribuído à distância interplanar entre as cadeias poliméricas da polianilina. Nesse mesmo trabalho, os picos adicionais existentes apenas nas polianilinas Interfaciais ( $2\theta = 19$  e  $25^\circ$ ) foram discutidos e associados, mais uma vez, à periodicidade das ligações paralelas e perpendiculares do polímero.

Segundo LI *et al.* (2007)<sup>[55]</sup>, as mudanças estruturais observadas na síntese Interfacial residem na forma como a mesma ocorre, pois nesta os monômeros de anilina encontram-se como microgotículas no sistema, e a polimerização está orientada na interface da fase aquosa, favorecendo a ação de dopagem pelo ácido clorídrico. A maior dopagem, por sua vez, fornece conseqüentemente maior quantidade de íons cloretos que atuam no espaço existente entre as cadeias poliméricas refletindo assim no perfil de difração desses materiais.

Diante das diferenças evidenciadas nos perfis de DRX das PANI-ES representadas pela presença ou ausência de picos e maiores e menores intensidades, pode-se observar que os métodos de sínteses promovem a formação de polímeros com diferenças estruturais. Por outro lado, não há um consenso em literatura acerca da resposta para essas reflexões adicionais. Os autores têm sugerido diferentes hipóteses para explicar as modificações estruturais causadas por variações de parâmetros de síntese (estado do monômero, concentração do ácido dopante, método de síntese, incorporação do contra íon, velocidade de adição de reagentes etc.). Uma observação importante reside no detalhe de se ter realizado as sínteses com monômero sólido nos dois métodos de polimerização. Sabe-se que o monômero sólido, por se tratar do

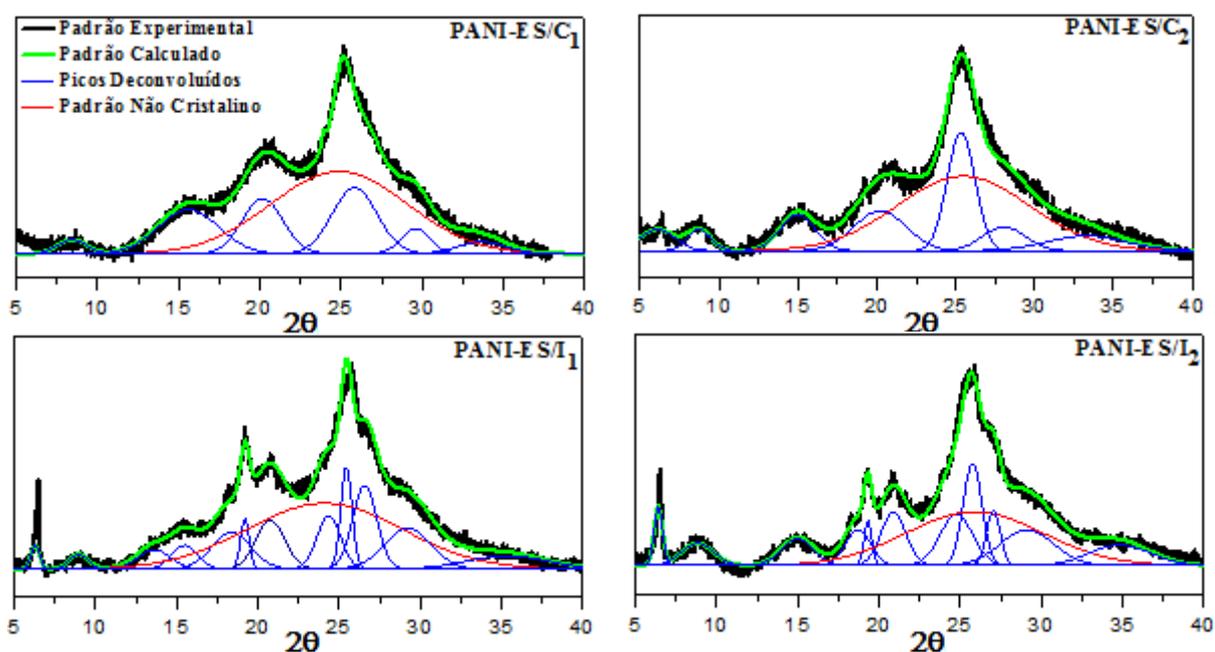
monômero anilina hidrocloreada, possui átomos de cloro em sua estrutura molecular e que, portanto, a adição dos íons cloretos provenientes do agente dopante (HCl) será intensificada [48].

## 5.2 Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A estimativa do percentual de cristalinidade dos polímeros semicristalinos foi realizada assumindo-se que estes são constituídos de uma mistura de regiões não cristalinas interconectadas com regiões cristalinas do material polimérico. Partindo-se desse pressuposto, foi utilizado o método de deconvolução dos picos dos difratogramas para acessar a região cristalina das amostras sintetizadas.

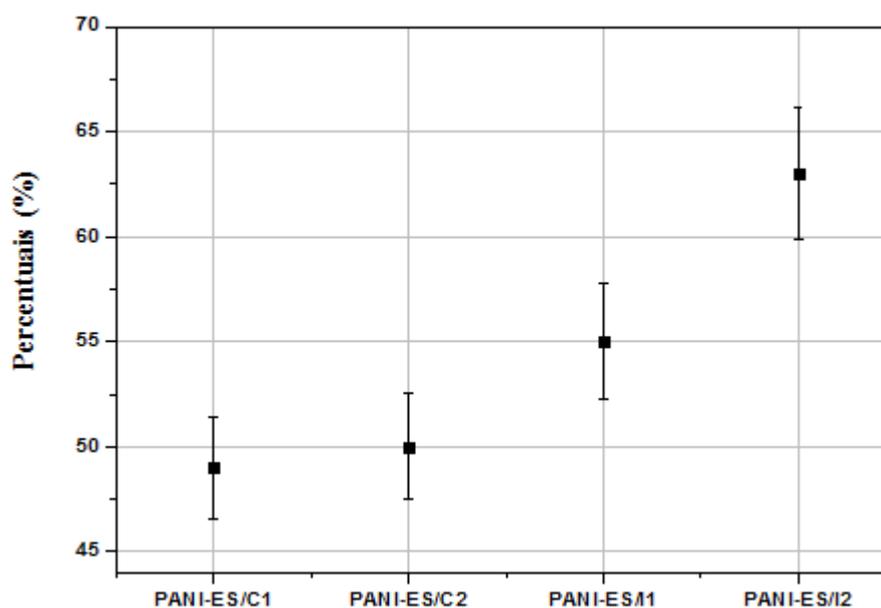
Os percentuais de cristalinidade estimados para as polianilinas produzidas pelo método Convencional apresentaram valores próximos, sendo  $49 (\pm 2) \%$  para PANI-ES/C<sub>1</sub> e  $50 (\pm 2) \%$  para a PANI-ES/C<sub>2</sub>. Embora a PANI-ES/C<sub>2</sub> tenha apresentado 2 picos de difração adicionais em comparação à PANI-ES/C<sub>1</sub>, estes não contribuíram significativamente para o aumento da cristalinidade geral do polímero.

Já as cristalinidades estimadas dos polímeros sintetizados através do método Interfacial apresentaram percentuais mais elevados em comparação aos obtidos pelo modo convencional, sendo  $55 (\pm 2) \%$  para a PANI-ES/I<sub>1</sub> e  $63 (\pm 2) \%$  para a PANI-ES/I<sub>2</sub>, uma diferença de 22% quando se confronta PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>. Na **Figura 22** é mostrada a deconvolução dos picos das polianilinas sintetizadas.



**Figura 22:** Deconvolução dos picos dos perfis difratométricos da (a) PANI-ES/C<sub>1</sub>, (b) PANI-ES/C<sub>2</sub>, (c) PANI-ES/I<sub>1</sub> e (d) PANI-ES/I<sub>2</sub>.

Após as deconvoluções, os percentuais de cristalinidade das amostras de PANI-ES foram dispostos na **Figura 23**. Neste gráfico é possível visualizar de forma comparativa a cristalinidade das amostras quando a quantidade de íons cloreto é aumentada no meio reativo, assim como a influência dos monômeros sólidos (anilina hidrocloreada) e as metodologias de sínteses (Interfacial ou Convencional).



**Figura 23:** Gráfico das estimativas dos percentuais de cristalinidade das amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais.

Observa-se que os maiores percentuais de cristalinidade foram encontrados para as amostras obtidas por síntese Interfacial. Esse fato pode ser explicado (i) pela adição dos íons cloretos oriundos do agente dopante aliado à presença do mesmo íon no monômero de anilina hidrocloreada, que provocam a alteração da distância entre as cadeias da polianilina e (ii) devido ao fato de o método Interfacial promover a presença dos contraíons na interface.

### 5.3 Ajuste Le Bail

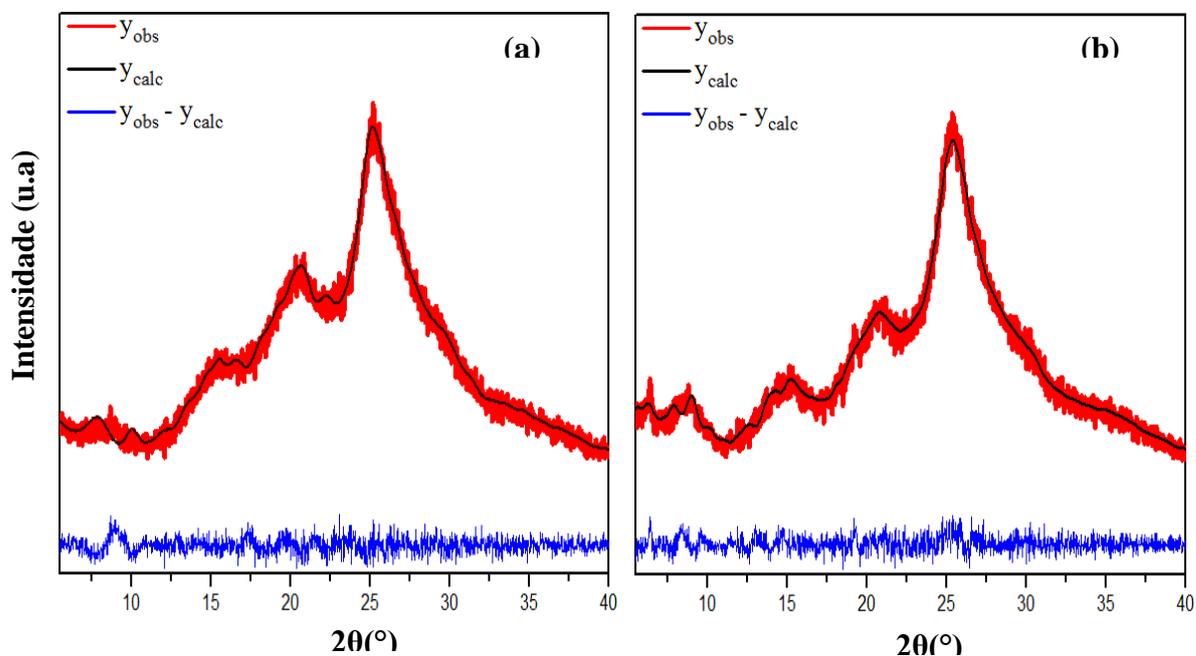
A constatação da presença de picos adicionais na PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>, assim como a comprovação da maior cristalinidade desses polímeros, são fortes indicativos da ocorrência de alteração microestrutural relacionada aos polímeros obtidos pelas diferentes metodologias. De posse dessas informações, a realização do ajuste Le Bail resultou na proposição de uma cela unitária oriunda dos parâmetros de cela refinados, bem como a análise da forma e do tamanho dos cristalitos que compõem as regiões cristalinas desses materiais.

Os ajustes foram realizados levando-se em consideração o tamanho e a periodicidade intramolecular das cadeias da PANI (arquivo *.cif*)<sup>[56]</sup>, parâmetros constituintes da função de resolução experimental ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ ) obtidos a partir do hexaborato de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) (arquivo *.irf*), e dados experimentais de DRX que correlacionam intensidade do feixe difratado com a posição angular dos planos cristalográficos (*.dat*). Após a introdução dos arquivos de entrada, o refinamento seguiu basicamente a mesma sequência:

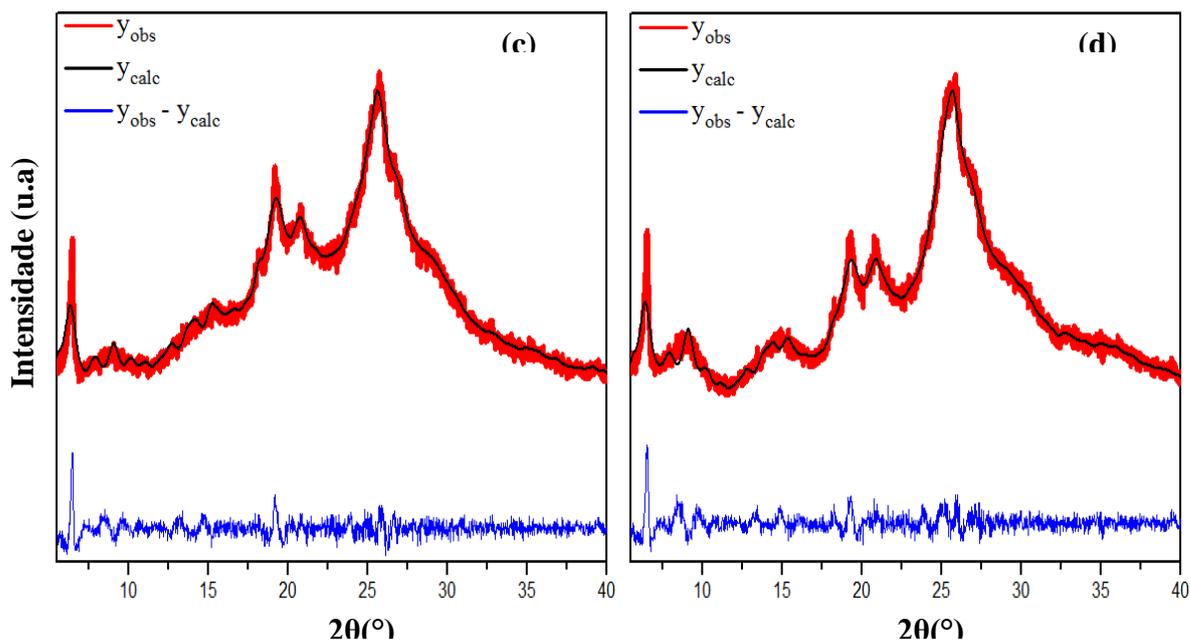
- Alteração dos parâmetros de cela  $a$ ,  $b$  e  $c$  de acordo com o perfil de difração;
- Refinamento microestrutural (largura e posição dos picos);
- Refinamento dos parâmetros de cela  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

O refinamento foi considerado concluído quando se obteve parâmetros refinados com valores coerentes, com sentido físico evidente e fatores de discordâncias invariáveis.

As **Figuras 24 e 25** mostram os ajustes finais obtidos pelo Método de Le Bail. Todos os parâmetros de discordância apresentaram valores abaixo de 7 %, destacando-se os índices  $\chi^2$ , os quais se encontram abaixo de 2,5 %.



**Figura 24** – Refinamento final. Ajustes entre as curvas calculada ( $y_{\text{cal}}$ ) e observada ( $y_{\text{obs}}$ ) para a PANI-ES/ $C_1$  (a) e PANI-ES/ $C_2$  (b).



**Figura 25** – Refinamento final. Ajustes entre as curvas calculada ( $y_{calc}$ ) e observada ( $y_{obs}$ ) para a PANI-ES/I<sub>1</sub> (a) e PANI-ES/I<sub>2</sub> (b).

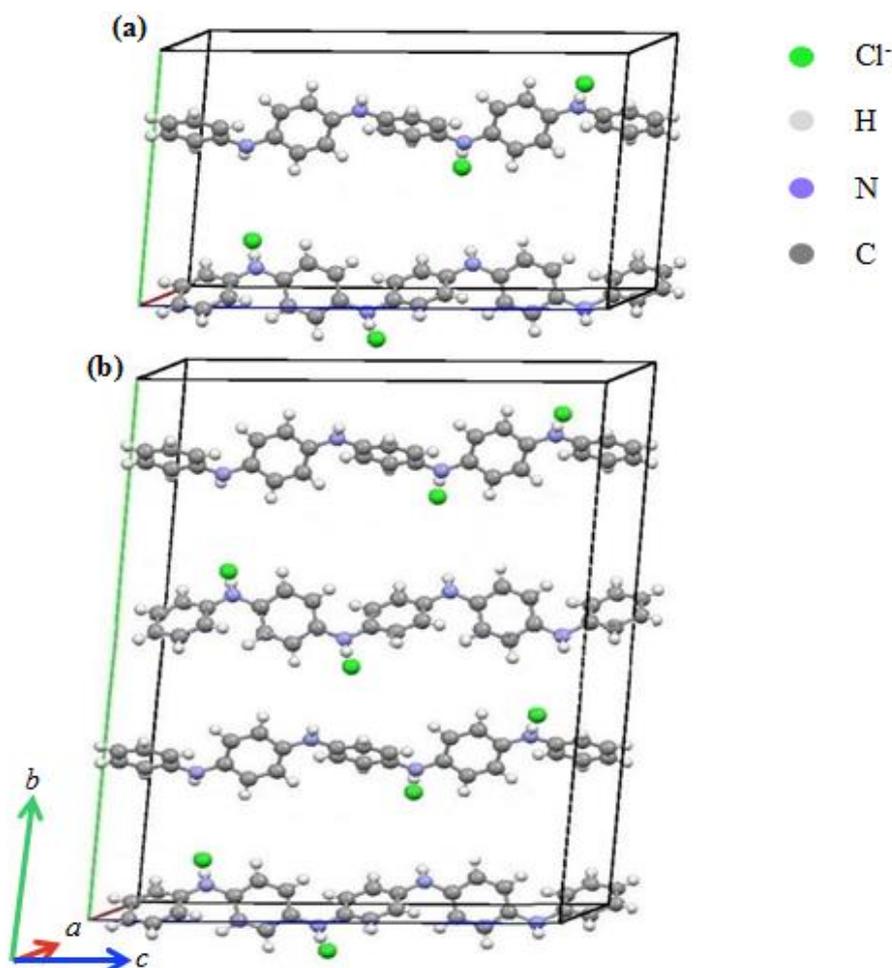
A **Tabela 2** mostra todos os parâmetros refinados das polianilinas sintetizadas pelo método químico Convencional e Interfacial. Os valores encontrados foram comparados com os obtidos por EVAIN *et al.* (2002)<sup>[56]</sup>.

**Tabela 2** – Ajuste Le Bail das polianilinas PANI-ES/C<sub>1</sub>, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>

Parâmetros refinados	EVAIN <i>et al.</i> (2002)	PANI- ES/C <sub>1</sub>	PANI- ES/C <sub>2</sub>	PANI- ES/I <sub>1</sub>	PANI- ES/I <sub>2</sub>
a (Å)	5,7328	5,7501	5,7224	5,7107	5,7100
b (Å)	8,8866	8,9021	16,3536	16,2932	16,0650
c (Å)	22,6889	22,5000	22,6682	22,6523	22,5608
$\alpha$ (*)	82,7481	83,4057	82,7639	83,0513	82,8068
$\beta$ (*)	84,5281	84,3387	84,6011	84,4839	84,5782
$\gamma$ (*)	88,4739	88,3199	88,6514	88,7226	88,6061
Tamanho médio de cristalito (anisotropia) (Å)	-	36(8)	49(3,5)	56(5,3)	58(6,3)
Cristalito <sub>(100)</sub> (Å)	-	23	52	64	67
Cristalito <sub>(010)</sub> (Å)	-	44	48	55	58
Cristalito <sub>(001)</sub> (Å)	-	47	44	47	49
V (Å <sup>3</sup> )	1141,29	1138,349	2043,908	2082,381	2094,935
R <sub>WP</sub> (%)	-	4,8	4,9	5,6	6,4
R <sub>P</sub> (%)	-	3,6	3,8	3,9	4,5
$\chi^2$	-	1,2	1,2	2,1	2,3

O primeiro refinamento realizado foi o da PANI-ES/C<sub>1</sub>. Inicialmente, o ajuste foi feito utilizando-se os parâmetros de cela idênticos aos de EVAIN *et al.* (2002), com os quais obteve-se  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  todos diferentes entre si, caracterizando a geometria triclinica das celas unitárias.

A geometria triclinica das celas também ocorreu para as PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>, no entanto, o processo de obtenção dos parâmetros precisou ser adaptado devido à presença de maior quantidade de íons cloretos que conferiram modificação da cela unitária, refletindo no parâmetro  $b$ , o qual apresentou valor igual a 16,3 Å. Essa alteração de  $b$  (8,9 para 16,3 Å) representa um crescimento da cela unitária nessa direção devido ao distanciamento entre as cadeias pela inserção dos íons dopantes. Com isso, a cela unitária antes integrada por dois tetrâmeros paralelos (**Figura 26(a)**) sofreu adequação e passou a ser composta por quatro tetrâmeros, **Figura 26(b)**. Dessa maneira, por consequência direta, ocorreu aumento do volume das celas e, conseqüentemente, nos tamanhos e formas dos cristalitos.



**Figura 26** - Modelo especulativo de cela unitária para as amostras de PANI-ES refinadas com  $b = 8,9$  Å (a) e  $b = 16,3$  Å.

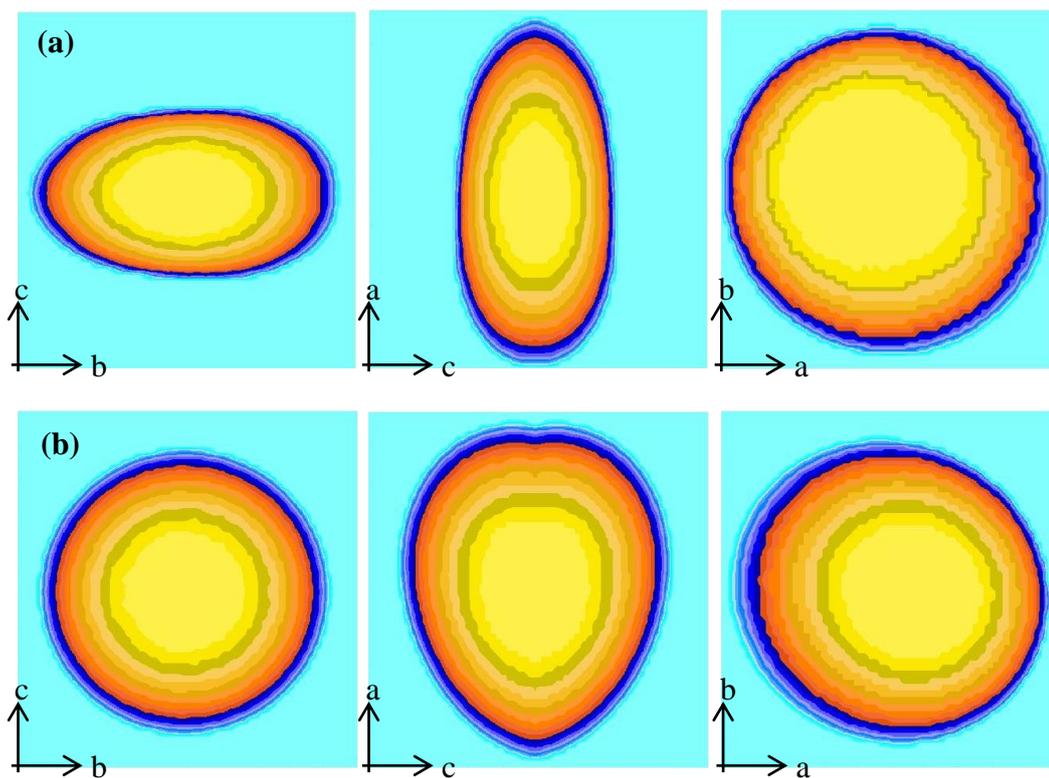
Segundo sua definição, o tetrâmetro de polianilina, após o processo de oxidação, tem 50% de sua estrutura oxidada no estado sal de esmeraldina <sup>[57]</sup>. Além disso, no recente trabalho de REIS, 2016<sup>[58]</sup> envolvendo cálculos teóricos do processo de dopagem da polianilina mostrou que os contraíons se alojam próximos aos átomos de nitrogênio subsequentes. Esses dados foram utilizados para a projeção do modelo de cela unitária especulativo da PANI mostrado na **Figura 26**.

O fato de uma das direções que compõem a cela unitária se apresentar aumentada indica que as cadeias poliméricas se adaptaram à incorporação dos íons cloreto na direção *b*. Logo, o aumento no volume das celas da PANI-ES/C<sub>2</sub> e, principalmente, das PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> é resultados dessa modificação. Por outro lado, esse aumento no tamanho da cela unitária faz com que novas cadeias poliméricas componham a cela unitária da PANI. Como consequência, novos planos, como o (011), difratam raios X e geram o pico localizado em 6,4 Å.

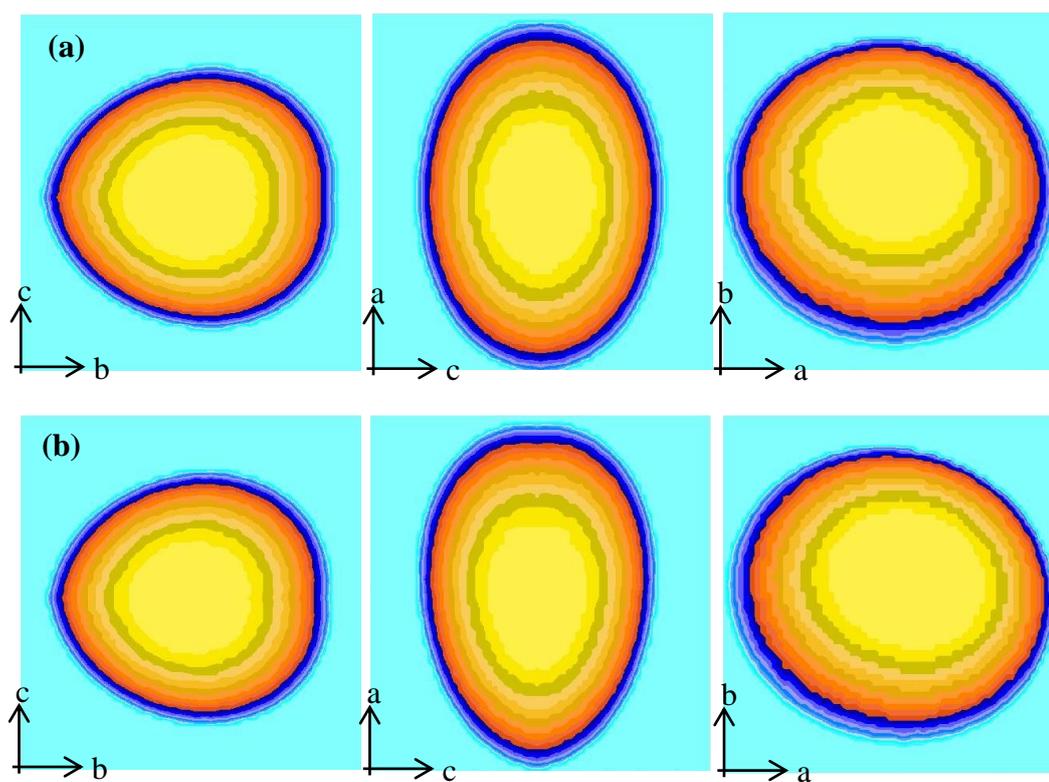
Comparando-se os volumes obtidos a partir dos dois diferentes métodos de polimerização, a síntese interfacial mostrou-se mais propícia ao aumento desse parâmetro, pois a diferença entre PANI-ES/C<sub>1</sub> (1138 Å<sup>3</sup>) e PANI-ES/I<sub>2</sub> (2094 Å<sup>3</sup>) alcançou 47%. O aumento do volume das celas unitárias está, portanto, ligado à eficiência de dopagem, já que este aumento se dá pela incorporação de contraíons. Assim, conclui-se que a PANI-ES/I<sub>2</sub> foi a que apresentou dopagem mais eficiente.

Na **Tabela 3**, é possível constatar que há um crescimento gradual do tamanho dos cristalitos na medida em que maior quantidade de íons cloretos são adicionados às reações de polimerização. Adicionalmente, percebe-se que o aumento das dimensões se tornou mais acentuados quando o método de síntese utilizado foi o Interfacial. A influência exercida pelos íons cloretos somada aos átomos de cloro do monômero anilina e à melhor dopagem conferida pelo método Interfacial, provavelmente, são os motivos do comportamento dos cristalitos obtidos por essa metodologia, pois a ação conjunta dessas características promovem crescimentos mais eficientes dos cristalitos em todas as direções, corroborando com as estimativas de percentuais de cristalinidade. Isso, por sua vez, pode explicar o fato pelo qual o formato inicialmente prolatado dos cristalitos obtidos pela metodologia Convencional tende cada vez mais para o esférico, uma vez que a cristalinidade do material está sendo melhorada, especialmente nos cristalitos das PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

As **figuras 27** e **28** mostram a visualização dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001], obtidos através do programa GFOURIER <sup>[42]</sup>.



**Figura 27** – Visualização dos cristalitos: (a) PANI-ES/C<sub>1</sub>; (b) PANI-ES/C<sub>2</sub>.



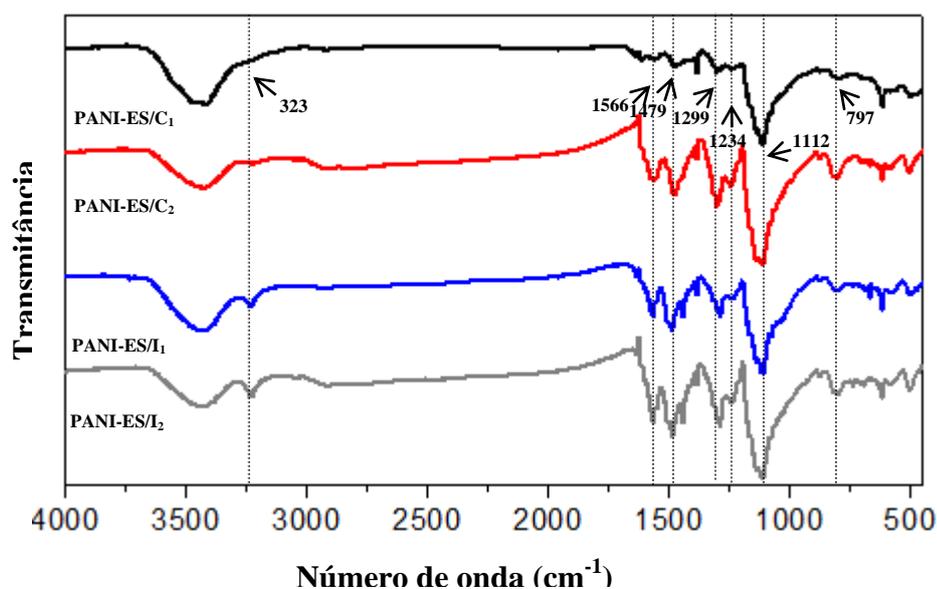
**Figura 28** – Visualização dos cristalitos: (a) PANI-ES/I<sub>1</sub>; (b) PANI-ES/I<sub>2</sub>.

#### 5.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras de PANI-ES foram submetidas à técnica de FTIR com intuito de caracterizar as amostras estruturalmente e verificar possíveis mudanças estruturais que ocorreram em suas cadeias poliméricas com o aumento da concentração do dopante e também pelos diferentes métodos de síntese.

Assim, as bandas de absorção características dos polímeros foram identificadas e discutidas em função das ligações características, das intensidades das mesmas e dos modos vibracionais. A **Figura 29** mostra os espectros de FTIR das PANI-ES. Sete bandas de absorção referentes aos compostos que constituem a estrutura polimérica da PANI-ES foram identificadas em 3234, 1556, 1479, 1299, 1234, 1112 e 797  $\text{cm}^{-1}$ . As absorções em 1556 e 1479  $\text{cm}^{-1}$  são características da estrutura principal do polímero, tratando-se da deformação de estiramento dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B), respectivamente, e expressam a extensão da cadeia do polímero, assim como o nível de protonação quando a razão entre essas bandas é considerada <sup>[30]</sup>.

As bandas vibracionais nos comprimentos de ondas 1299, 1234 e 1112  $\text{cm}^{-1}$  têm sido interpretadas como medidas da extensão do grau de protonação da PANI-ES por estarem relacionadas, respectivamente, aos elétrons- $\pi$  deslocalizados devido à dopagem por protonação, à vibração de estiramento C-N<sup>+</sup> da estrutura bipólaron, e ao modo vibracional atribuído à estrutura -NH<sup>+</sup>= <sup>[35,59]</sup>.



**Figura 29** – Espectros FT-IR das amostras de PANI-ES/C<sub>1</sub>, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

As bandas presentes nas extremidades dos espectros de todas as amostras de PANI-ES analisadas absorvem energia em comprimentos de ondas iguais a  $3234$  e  $797\text{ cm}^{-1}$ , as quais estão relacionadas ao estiramento N-H e à deformação fora do plano C-H dos anéis benzenóides 1,4-dissubstituídos<sup>[60,61]</sup>.

Comparando-se todos os espectros em função dos raios das áreas das bandas referentes à dopagem do polímero (Quinóides e Benzenóides), é possível identificar relevantes diferenças, pois através do cálculo da razão entre essas áreas (Q/B) pode-se estimar o nível de oxidação das PANI-ES sintetizadas e, conseqüentemente, o quão dopado o polímero se encontrava<sup>[62]</sup>.

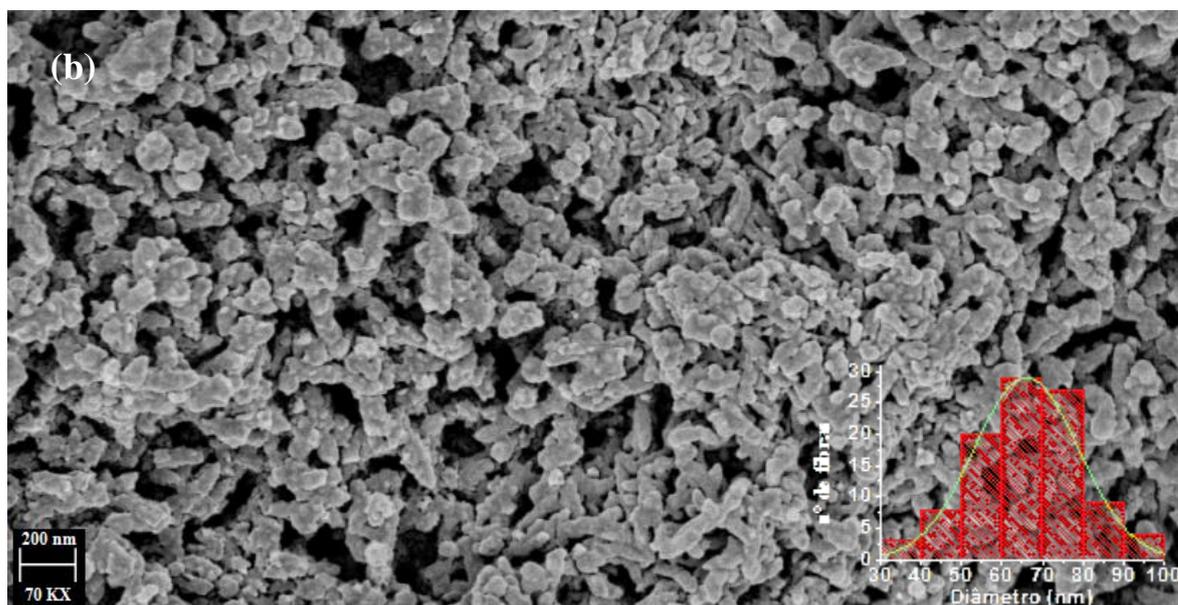
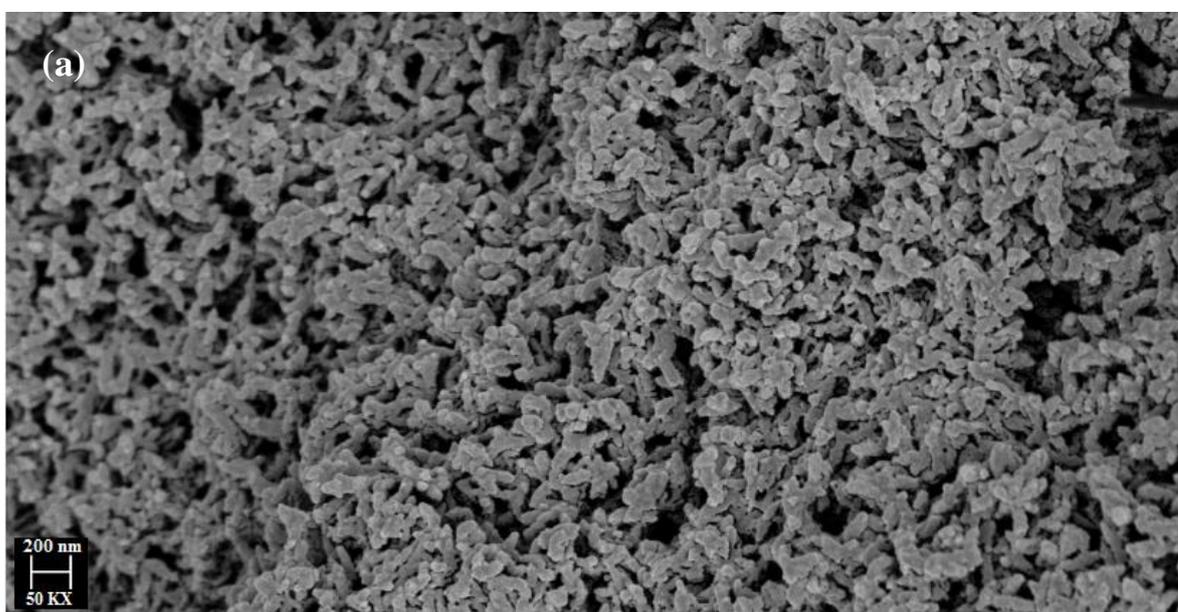
Analisando-se os espectros dos polímeros sintetizados pela metodologia Convencional, significativas modificações no tamanho das bandas puderam ser constatadas quando a concentração do agente dopante foi aumentada. Diante disso, acompanhando essas modificações, as razões entre as áreas das bandas Quinóides e Benzenóides apresentaram variações, sendo  $Q/B = 0,4$  para a PANI-ES/C<sub>1</sub> e  $Q/B = 0,6$  para a PANI-ES/C<sub>2</sub>. A obtenção desses resultados indicou que o grau de dopagem dos polímeros mediante exposição a uma maior concentração de agente dopante aumentou, pois significa que ocorreu um crescimento da porção Benzenóide da PANI-ES/C<sub>2</sub> em relação à PANI-ES/C<sub>1</sub>. Essa dopagem mais eficiente, pode ser explicada pela ação conjunta dos íons cloretos oriundos do HCl em maior concentração no meio reativo com aqueles provenientes do monômero anilina hidroclorado.

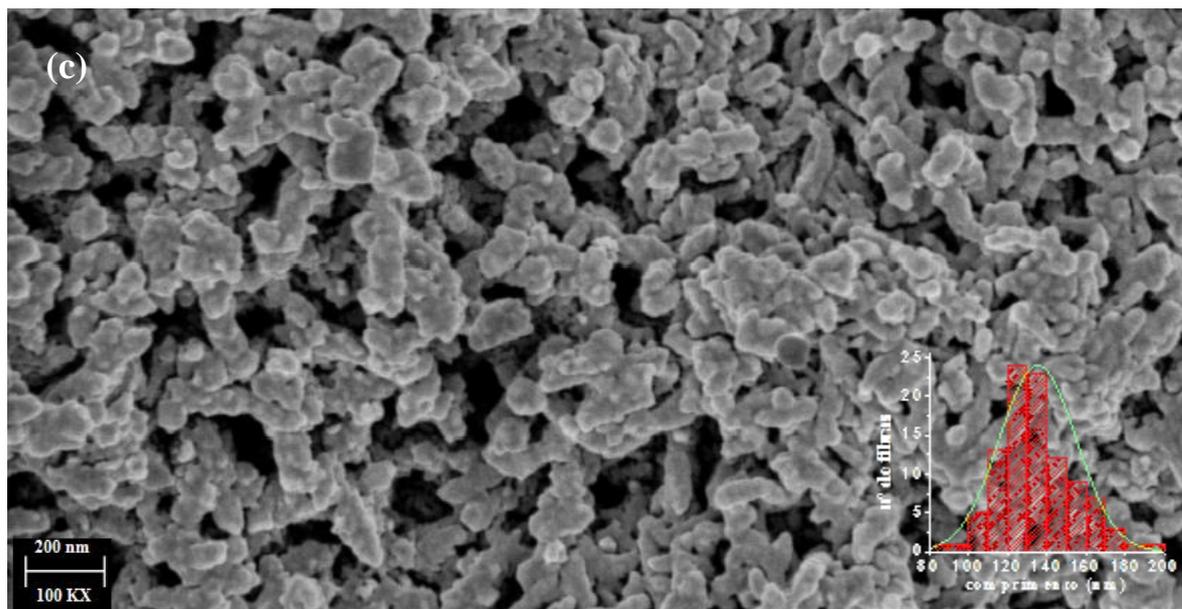
Uma ação conjunta ainda mais intensa é verificada nas PANI-ES sintetizadas interfacialmente. Nessas, as áreas das bandas referentes aos anéis Quinóides e Benzenóides ( $1556$  e  $1479\text{ cm}^{-1}$ ), bem como outras bandas relacionadas à dopagem da PANI ( $1299$ ,  $1234$  e  $1112\text{ cm}^{-1}$ ) apresentaram-se maiores em comparação às Convencionais mesmo quando a concentração de agente dopante foi mantida em  $1M$  de HCl. Dessa maneira, razões Q/B iguais a  $0,7$  e  $0,9$ , respectivamente, para PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> revelaram que, independente da concentração do agente dopante ( $1M$  ou  $2M$ ), o método de síntese Interfacial proporcionou uma dopagem mais eficiente.

### 5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A maneira na qual a morfologia dos polímeros e materiais em geral se apresenta é consequência direta (uma resposta) do arranjo microestrutural característico dos mesmos que, por sua vez, está relacionado à estrutura molecular desses materiais [27, 30]. Sendo assim, após serem analisadas do ponto de vista estrutural por DRX e FTIR, as amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais foram submetidas ao MEV para a avaliação da morfologia resultante das metodologias de síntese.

As figuras a seguir apresentam imagens de MEV das PANI-ES/C e PANI-ES/I, bem como histogramas para as estimativas dos diâmetros e comprimentos das morfologias resultantes.





**Figura 30** – Microscopias eletrônicas e histogramas da PANI-ES/C<sub>1</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 70KX; (c) 100KX.

O método oxidativo convencional geralmente produz nanogrânulos e nanofibras como morfologias “dominantes”. Porém, o fato da formação das nanofibras resultarem de crescimento a partir de um centro de nucleação (*nucleates*) e dependerem do acoplamento “certo” (cabeça-cauda) entre radicais anilina possibilita que ocorram diferenças ou a produção de uma morfologia não homogênea. Na imagem **30(a)**, é possível verificar que a PANI-ES/C<sub>1</sub> é composta, em maior parte, por nanofibras. No entanto, em imagens com magnitudes maiores (**30(b)** e **30(c)**), pode-se constatar a ocorrência de nanofibras com regiões granulares aglomeradas. Esse arranjo é proporcionado pelo crescimento de nanofibras sobre nanofibras. Trata-se de um fenômeno prejudicial à definição das nanoestruturas com consequências nos comprimentos ( $l$ ) e diâmetros ( $d$ ), como visto através dos histogramas gerados, os quais indicam tamanhos médios iguais a 125 e 70 nm respectivamente. O cálculo da relação  $l/d = 1,8$  mostra que as nanofibras possuem, em média, o dobro de seu diâmetro, o que nos leva a concluir que esta síntese teve como resultado um polímero que possui nanofibras curtas.

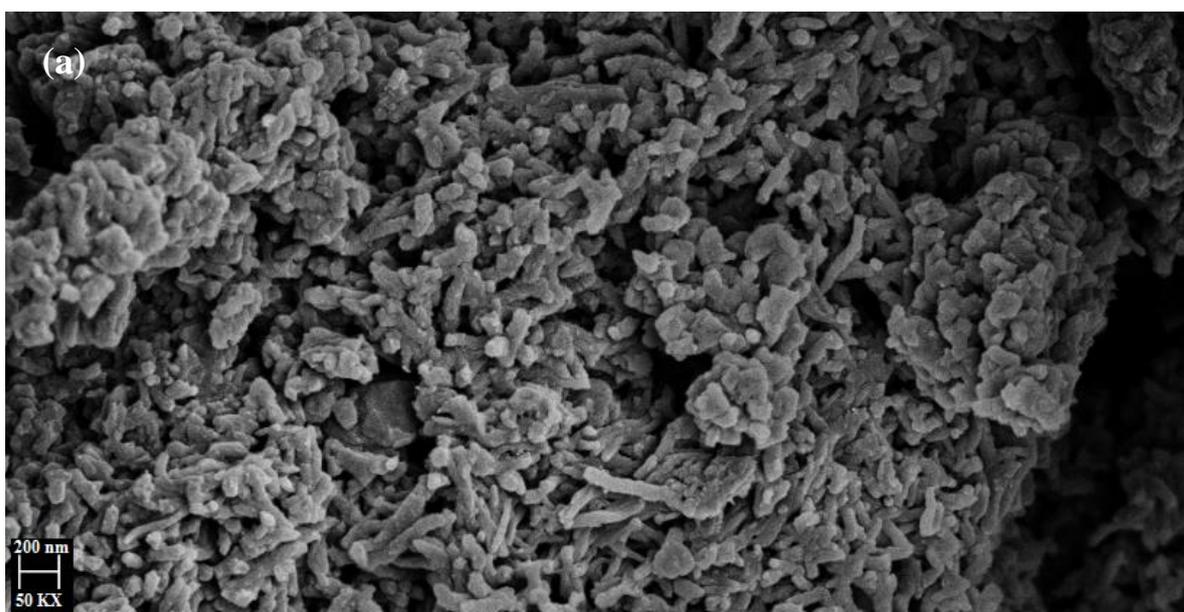
As dimensões das nanofibras, assim como a disposição espacial dessa morfologia, alteram-se dependendo do tipo e quantidade de reagentes empregados no processo de polimerização <sup>[62]</sup>. A **Figura 31 (a - c)** mostra um panorama geral da consequência da adição de 2M de HCl ao meio reacional da polimerização Convencional da polianilina. Nota-se, inicialmente (**Fig. 31a**), a existência predominante de nanofibras bem definidas. Ao analisar imagens com magnitudes mais elevadas (**Fig. 31b** e **Fig. 31c**), a homogeneidade a longo alcance das nanofibras é confirmada. Observando os histogramas gerados, valores iguais a

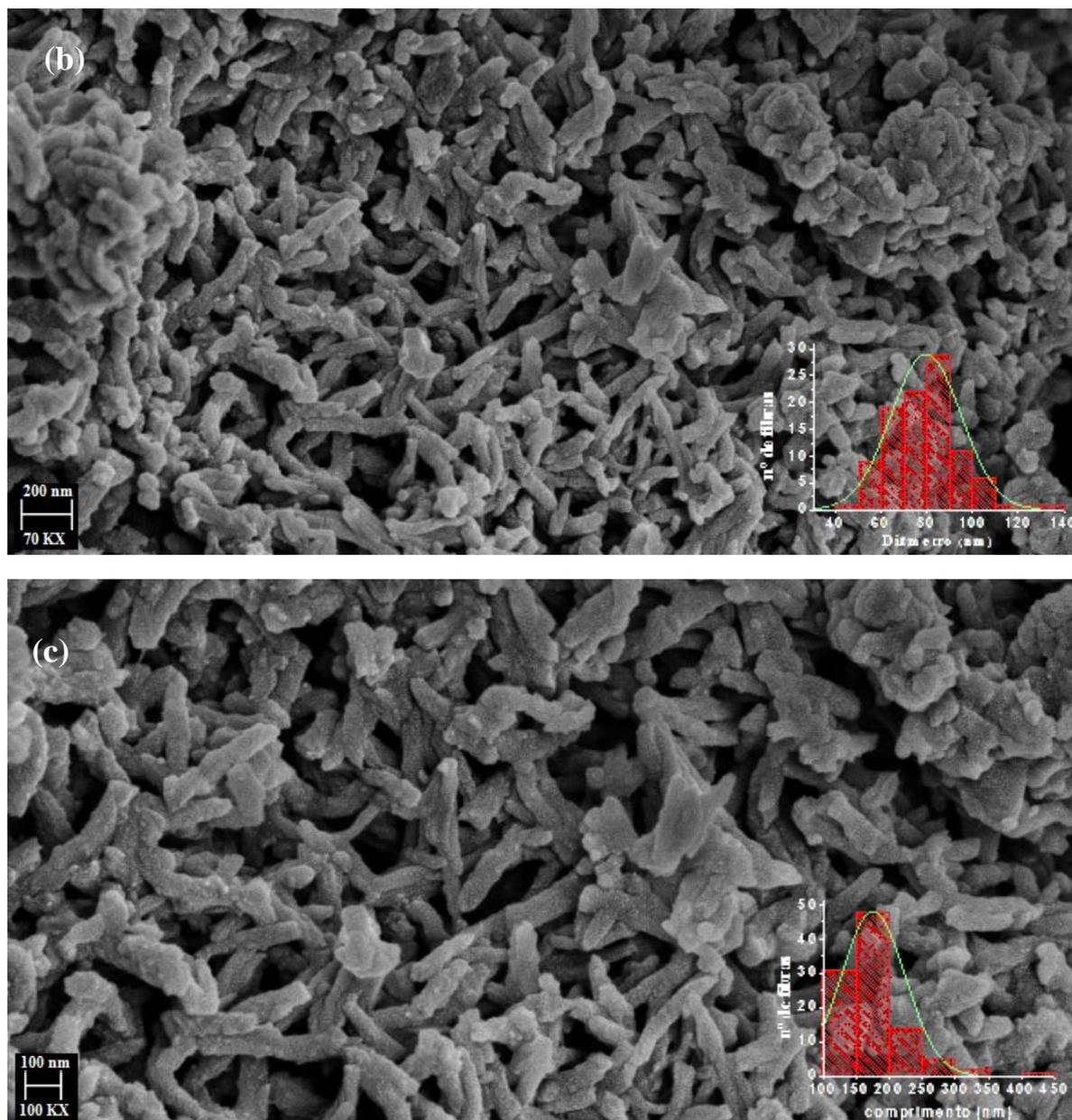
323 nm de comprimento e 80 nm de diâmetro foram estimados, representando uma diferença percentual de 61 e 13%, respectivamente, maiores em relação às dimensões obtidas para as nanofibras sintetizadas com a utilização de 1M de HCl (PANI-ES/C<sub>1</sub>). Esses resultados mostram que as fibras obtidas utilizando-se 2M HCl apresentam, em média, comprimentos que são 4 vezes maiores que suas larguras médias como indicado pela razão  $l/d = 4,0$ , mostrando que a concentração de HCl influenciou na morfologia das fibras e, conseqüentemente, na estrutura polimérica.

Resultados similares aos encontrados foram relatados em literatura. Em REZAEI; TAVANDASHTI; ZAHEDI, (2014) <sup>[64]</sup>, nanofibras de polianilina foram sintetizadas através da polimerização Convencional variando-se as concentrações de agente dopante. Os resultados obtidos mostraram que o diâmetro e o comprimento das nanofibras eram proporcionais a quantidade do agente dopante utilizado.

Considerando-se que o único parâmetro modificado nas sínteses poliméricas oxidativas Convencionais foi a quantidade de agente dopante utilizada, pode-se sugerir que as diferenças nos comprimentos e diâmetros das nanofibras obtidas estão diretamente, ou unicamente, relacionadas à concentração de HCl adicionado.

Diferenças em torno das morfologias resultantes dos processos de polimerização da PANI-ES se tornam ainda maiores quando diferentes metodologias de sínteses são realizadas, como ocorre entre síntese Convencional e Interfacial.



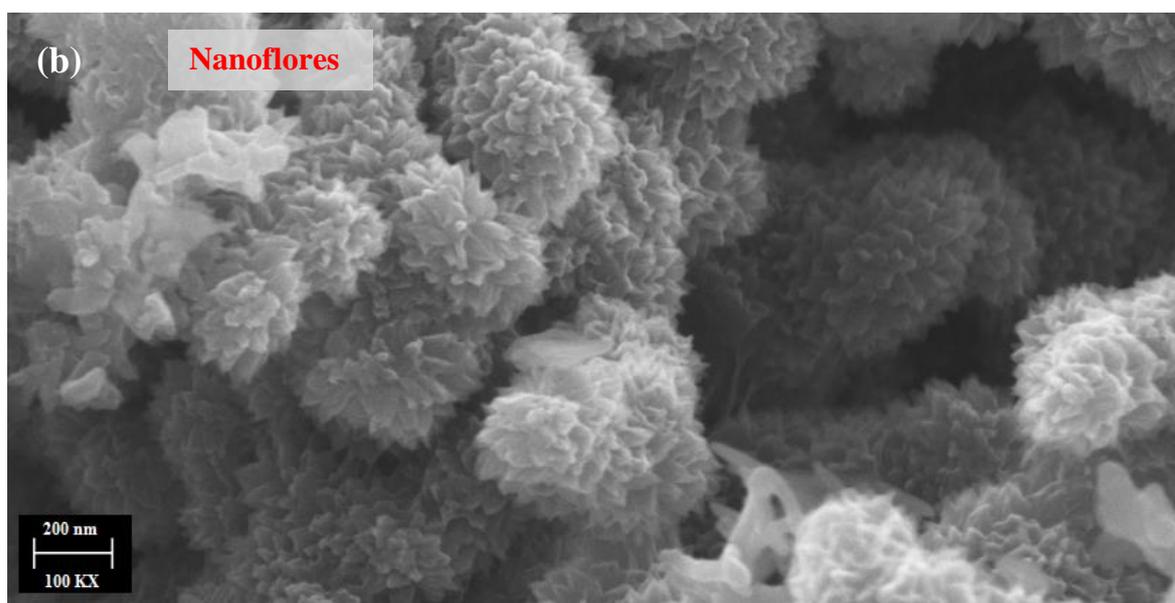
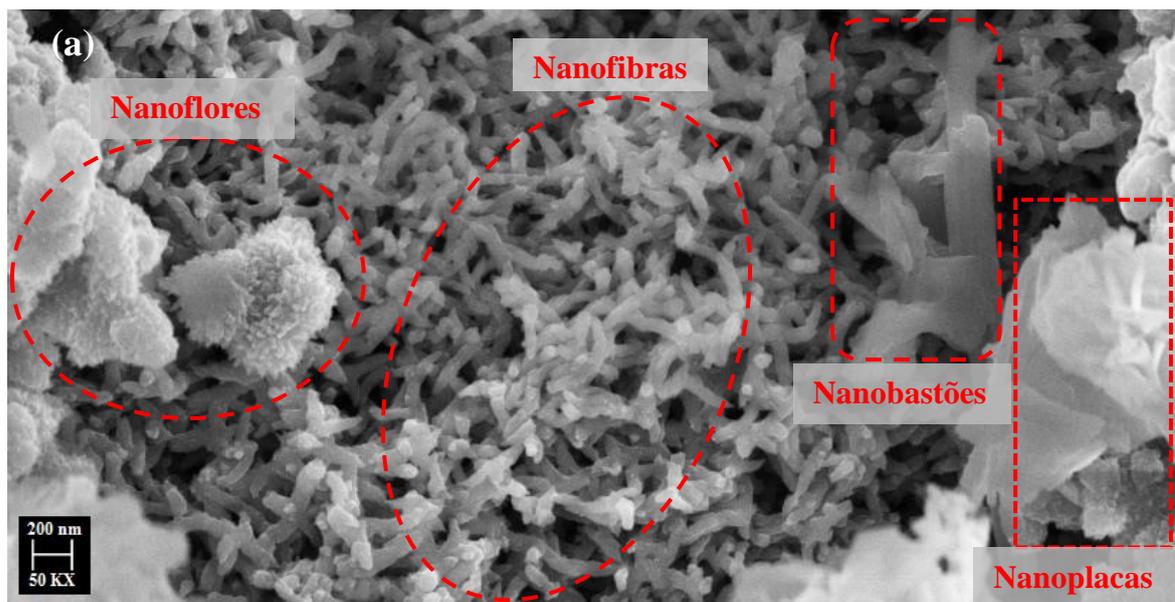


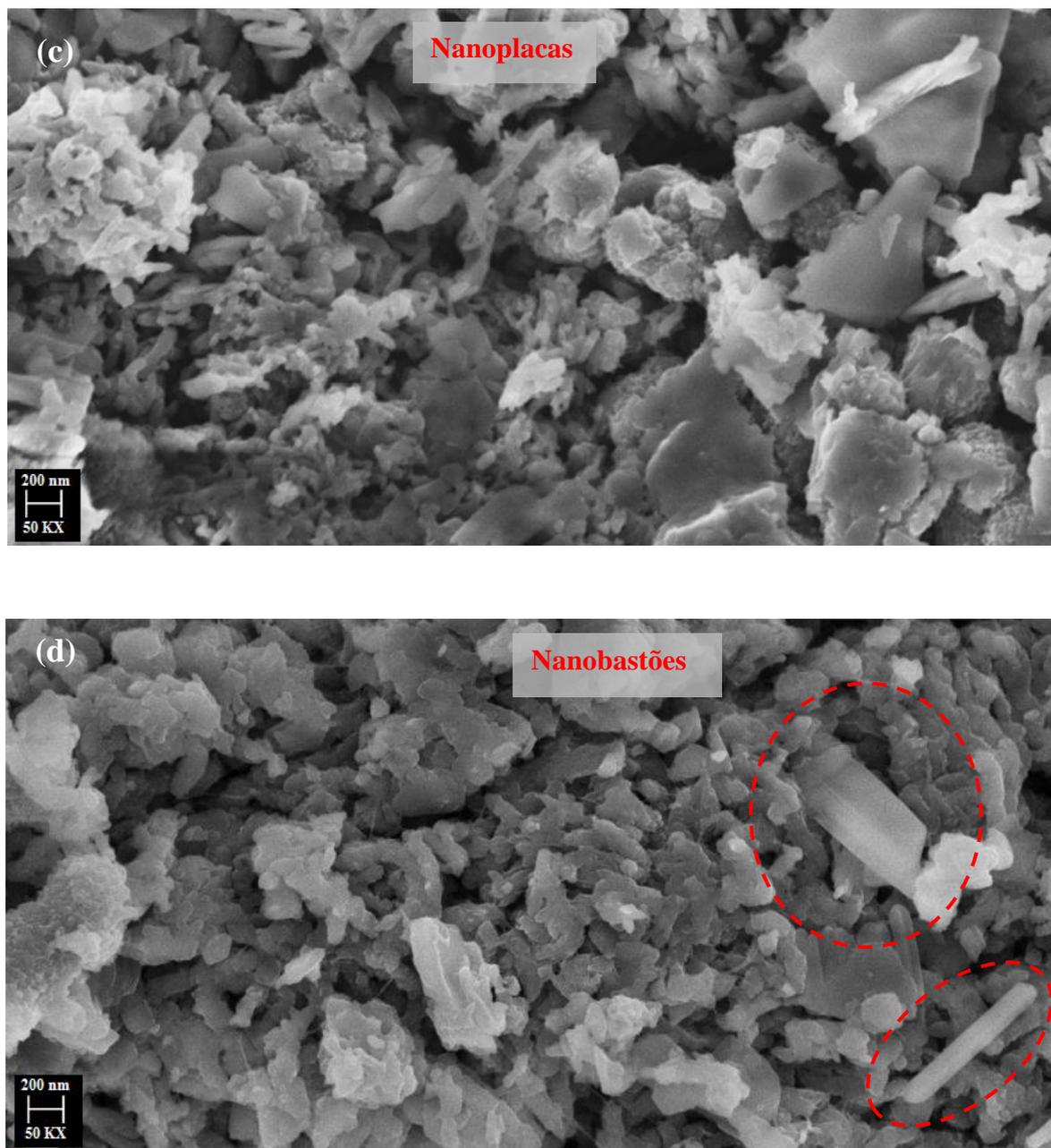
**Figura 31** – Microscopias eletrônicas da PANI-ES/C<sub>2</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 70KX; (c) 100KX.

A síntese Interfacial tem por característica a obtenção de nanofibras com qualidade de definição e homogeneidade <sup>[65]</sup>. Diferentemente do método Convencional, em que a reação ocorre através de rápida mistura entre os reagentes em um meio homogêneo, no método interfacial a polimerização acontece entre duas fases (soluções imiscíveis) sem agitação. Esse aspecto intrínseco desse tipo de síntese proporciona o retardamento de um fenômeno chamado crescimento secundário (comum na metodologia Convencional) contribuindo assim para o desenvolvimento a longo alcance das nanofibras <sup>[66]</sup>.

Na **Figura 32(a - d)**, são mostradas morfologias das nanofibras obtidas utilizando-se a metodologia Interfacial empregando-se 1M de HCl (PANI-ES/I<sub>1</sub>).

Analisando-se a **Figura 32(a)**, pode-se observar a coexistência de quatro tipos de morfologias distintas: nanoplacas, nanobastões, nanofibras e uma morfologia descrita em literatura como nanoflor ou *flower-like*, as quais são destacadas em seguida nas **Figuras 32(b), (c) e (d)**.





**Figura 32** – Microscopias eletrônicas da PANI-ES/I<sub>1</sub> em diferentes magnitudes: (a) 50KX; (b) 100KX; (c) 50KX; (d) 50KX.

Quatro tipos de morfologias definidas compondo um único polímero é um evento raro em meio aos trabalhos científicos publicados, a maior parte das publicações apresentam suas discussões e resultados em torno de uma ou outra morfologia obtida por distintos métodos de sínteses ou pela adição/variação de um reagente.

Na pesquisa realizada por TRAN *et al.* (2011), várias morfologias da PANI e seus respectivos métodos de sínteses foram relacionados. Neste, nanofibras e nanobastões foram

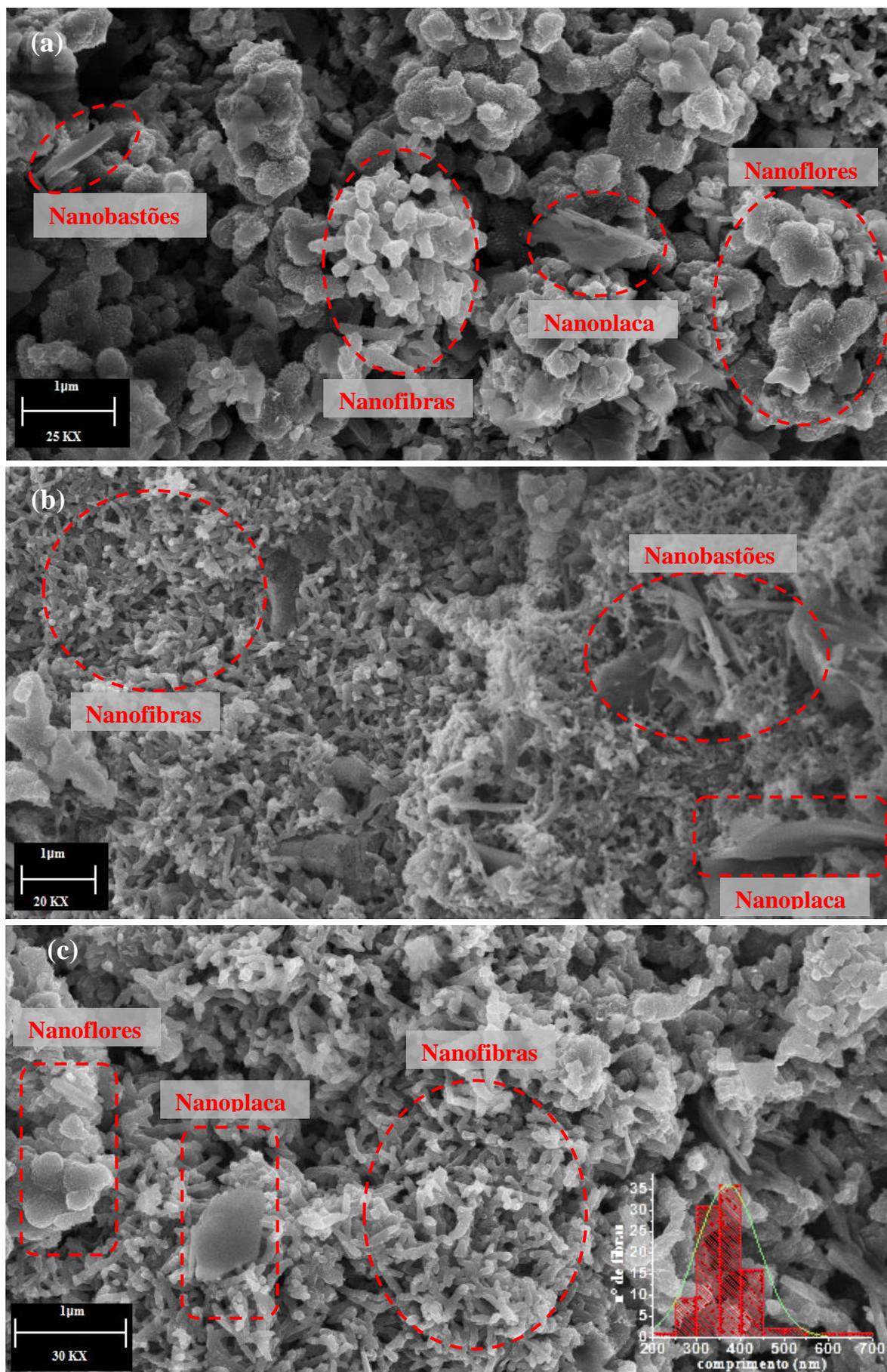
produzidos após a formação de estruturas micelares que atuaram como andaimes para o crescimento dessas nanoestruturas durante o processo de polimerização.

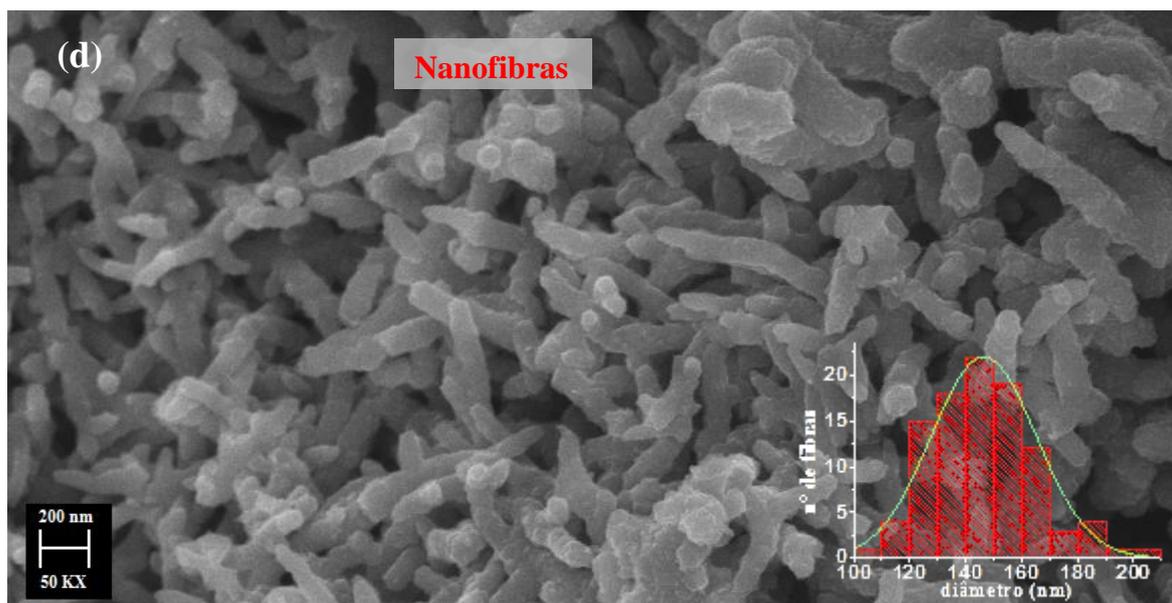
Em PRATHAP; SRIVASTAVA, (2011), a adição rápida de reagentes e o uso de etileno glicol (surfactante) promoveu a transformação morfológica de nanotubos e nanobastões em nanoflores.

Já em ANILKUMAR; JAYAKANNAN, (2008) <sup>[65]</sup>, nanobastões representam a morfologia resultante quando o método de polimerização empregado foi a simples diluição de reagentes.

Todas essas referências publicadas abriram caminho para uma possível explicação para a coexistência de quatro morfologias em um mesmo polímero quando se utiliza síntese Interfacial. A causa pode residir na peculiaridade conferida pelo método de síntese realizado. Trata-se do efeito sinérgico de polimerização proporcionado pelo modo estático das duas fases que contêm os reagentes juntamente ao crescimento gradual das cadeias da PANI para dentro da fase aquosa. Essa sinergia favorece o arranjo espacial das cadeias em forma de micelas especiais e assim respondem por uma ou outra morfologia que não seja nanofibras constituindo o polímero <sup>[66]</sup>. Ressalta-se ainda, que apesar de não terem produzido exclusivamente a morfologia de nanofibras, essa morfologia se apresentou de forma majoritária e com boa proporção entre diâmetros e comprimentos, como mostrado na **Figura 32(a)**. O histograma relacionado (com base nas nanofibras da **Fig. 32a**) indicou comprimento ( $l$ ) e diâmetro ( $d$ ) de nanofibras iguais a 200 e 75 nm, respectivamente. Estas nanofibras apresentaram razão  $l / d = 2,7$ , sugerindo maiores nanofibras quando comparadas com amostra convencionalmente sintetizadas com 1M de HCl (PANI-ES/C<sub>1</sub>) .

Assim como o polímero sintetizado interfacialmente com 1M de HCl, a PANI-ES/I<sub>2</sub>, apresentou quatro tipo de morfologias diferentes. A **Figura 33 (a - d)** mostra as morfologias nanoplacas, nanobastões, nanoflores e nanofibras de PANI-ES/I<sub>2</sub> obtidas. Na **Fig. 33c** as morfologias nanoplacas, nanoflores e nanofibras são destacadas. A obtenção de nanofibras de qualidade foi observada, como mostrado na **Fig. 33d**. O maior comprimento entre as amostras analisadas (343,4 nm) e diâmetro (142,9 nm) resultou em  $l / d = 2,4$ . Apesar de essa relação ser aproximada à observada na PANI-ES/C<sub>1</sub>, a diferença de comprimento e diâmetro entre as nanofibras de PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> atinge 64% e 52%, respectivamente.

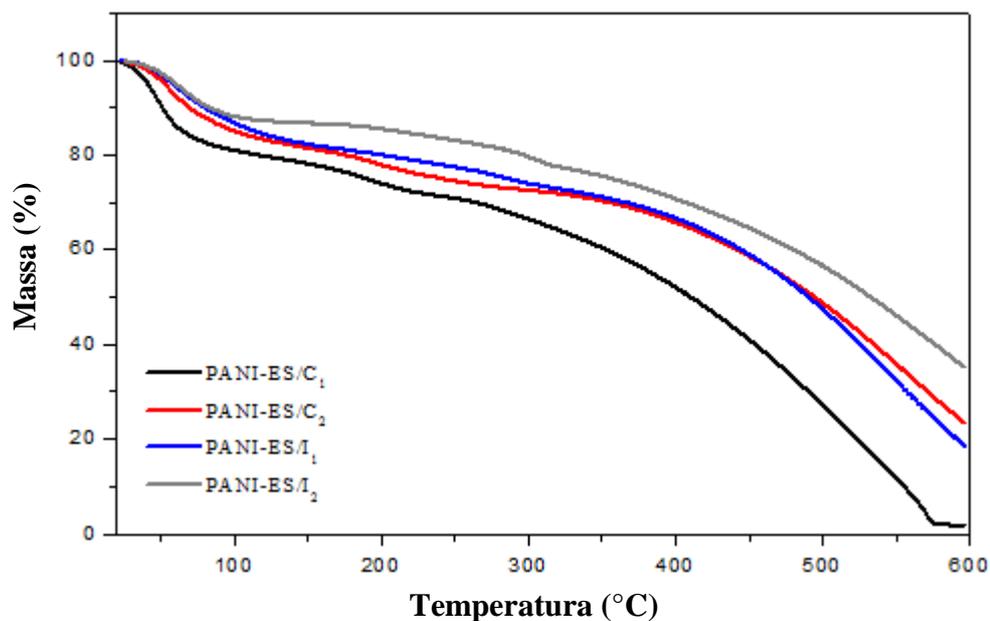




**Figura 33** – Microscopias eletrônicas da PANI-ES/I<sub>2</sub> em diferentes magnitudes: (a) 25KX; (b) 20 KX; (c) 30 KX; (d) 50KX.

### 5.6 Análise Termogravimétrica – TG

As curvas TG das amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais, mostradas na **Figura 34**, apresentaram-se compostas por três etapas chamadas de eventos de decomposição. Todos os eventos, caracterizados por decaimentos, ou declives nas curvas TG devido às perdas de massa ocorreram em intervalos de temperaturas bem definidos, os quais se encontram destacados na **Tabela 3**.



**Figura 34** – Curvas Termogravimétricas (TG) das amostras de PANI-ES/C<sub>1</sub>, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

O primeiro dos três eventos que ocorrem para todas as amostras de PANI-ES aconteceu entre as temperaturas 26 e 174°C. Trata-se da perda de massa atribuída à evaporação da água absorvida na forma de umidade <sup>[67]</sup>. Em um segundo estágio, entre as temperaturas 97 e 319°C, a perda de massa está relacionada à saída do agente dopante das imediações das ligações do polímero, indicando, portanto, o nível de dopagem da PANI-ES analisada <sup>[68]</sup>. O terceiro e último evento pode ser verificado entre 236 e 595°C e responde pela decomposição da estrutura química da cadeia principal da PANI-ES em temperaturas mais elevadas <sup>[69]</sup>.

Todos os eventos presentes nas curvas de cada amostra apresentaram diferenças em relação às temperaturas que ocorrem e à quantidade de massa perdida. No 1º evento, no qual houve perda de água (umidade), a massa variou de 13 a 19% possibilitando a classificação da PANI-ES/C<sub>1</sub> como a mais higroscópica dentre as amostras analisadas e a PANI-ES/I<sub>2</sub> como menos higroscópica.

O segundo evento ocorre em faixas de temperaturas maiores e mais longas para PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>, as quais sugerem maior dificuldade para a saída do agente dopante das proximidades das cadeias principais das respectivas PANI-ES <sup>[70]</sup>. Este fato pode estar relacionado à melhor eficiência de dopagem das amostras sintetizadas pelo método Interfacial, corroborando com os dados encontrados por FTIR. Nesses polímeros a perda de massa de aproximadamente 10% refere-se à liberação dos íons cloretos da estrutura polimérica.

**Tabela 3** – Eventos de decomposição das amostras de PANI-ES analisadas.

AMOSTRAS	1º EVENTO		2º EVENTO		3º EVENTO		PERDA TOTAL
	T (°C)	PERDA DE MASSA (%)	T (°C)	PERDA DE MASSA (%)	T (°C)	PERDA DE MASSA (%)	
PANI-ES/C <sub>1</sub>	26- 97	19	97-236	10	236-574	70	98
PANI-ES/C <sub>2</sub>	26-174	18	174-308	9	308-595	53	81
PANI-ES/I <sub>1</sub>	26-132	17	132-304	9	304-595	55	81
PANI-ES/I <sub>2</sub>	26-119	13	119-319	10	319-595	42	65

No terceiro evento, que ocorreu entre 236 a 595°C, as PANI-ES sintetizadas com 1M de HCl tiveram as maiores perdas de massa, na qual a maior delas foi igual a 70% da PANI-ES/C<sub>1</sub>. Além disso, a PANI-ES/C<sub>1</sub> foi, também, o polímero que teve a maior perda de massa total, 98%, sendo, portanto considerada a menos estável das PANI-ES sintetizadas.

Em contraste, a PANI-ES mais estável foi a sintetizada interfacialmente com 2M de HCl, pois na temperatura mais elevada (595°C) o processo de decomposição ainda não havia finalizado e o polímero apresentava perda de massa total igual a 65%, a menor entre as amostras analisadas.

Alguns autores, como YUE; N; G, (1991); CHEN, (2002); GOMES; OLIVEIRA, (2012); e WEI *et al.* (1990), afirmam que a liberação de HCl (segundo evento térmico nos termogramas) pode contribuir para a decomposição do polímero devido à ação do ácido em elevadas temperaturas. Esse fato não foi observado neste trabalho, uma vez que as amostras contendo maior concentração de HCl apresentaram maior estabilidade térmica.

Adicionalmente, conforme observado nos resultados de MEV, as amostras PANI-ES/C<sub>1</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram fibras com comprimentos e diâmetros maiores que as encontradas na PANI-ES/C<sub>1</sub>, podendo esse fato ter contribuído com a estabilidade dos polímeros. Além disso, nas PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> foram encontradas morfologias diferenciadas (nanoplacas, nanobastões, nanofibras e nanoflores), como apresentado no item 5.5, as quais podem também ter oferecido dificuldades à decomposição da PANI.

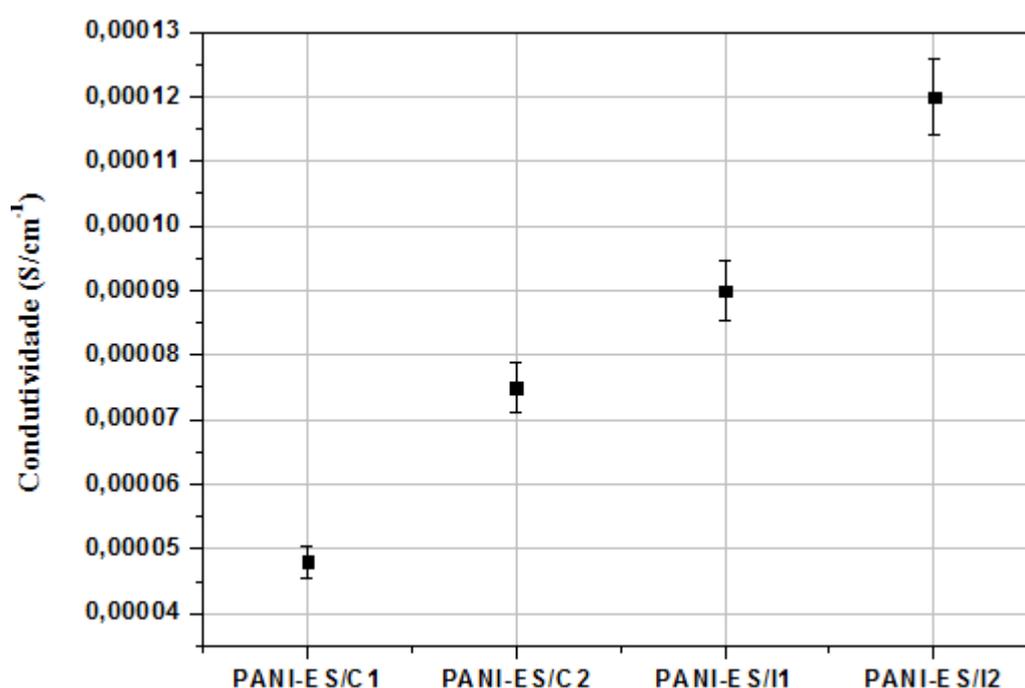
De maneira análoga às dimensões das nanofibras e as variadas morfologias, os elevados percentuais de cristalinidade obtidos nos polímeros sintetizados interfacialmente também contribuem com a estabilidade térmica das PANI-ES, pois essa característica confere aos materiais poliméricos maior regularidade das cadeias a longo alcance, as quais exigem maior quantidade de energia térmica para quebrar as ligações e decompor o polímero.

Assim, a junção de todos esses fenômenos oferece explicação para os eventos identificados nas curvas termogravimétricas, bem como para as maiores estabilidades térmicas dos polímeros interfaciais.

## 5.7 Condutividade Elétrica

Como visto anteriormente, a polianilina em seu estado de oxidação sal esmeraldina tem como característica essencial à condução de corrente elétrica após dopagem por agentes dopantes que, nesse caso, é realizada por íons cloretos<sup>[71]</sup>. Adicionalmente a esse fenômeno, o percentual de cristalinidade, que sofreu influência da dopagem e arranjo microestrutural do polímero compõem os fatores relevantes à condutividade elétrica das PANI-ES analisadas.

Relacionando de forma comparativa as condutividades, a **Figura 34** mostra em um gráfico de ordem crescente os valores obtidos para as PANI-ES sintetizadas através da síntese Convencional e Interfacial.



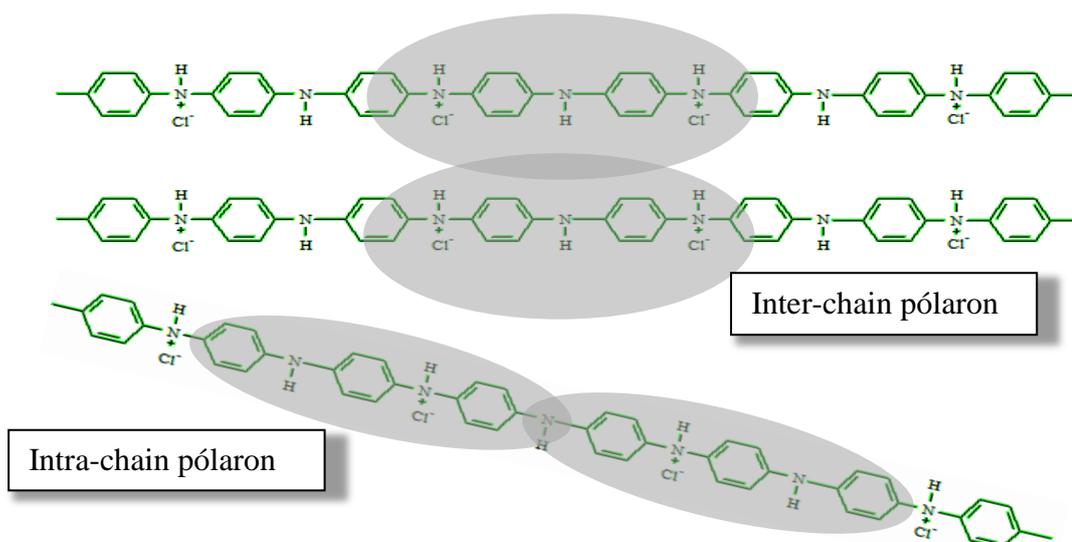
**Figura 34:** Gráfico das estimativas de condutividade das amostras de PANI-ES Convencionais e Interfaciais.

Com comportamento similar aos descritos em literatura, a PANI-ES/C<sub>1</sub> apresentou a menor condutividade elétrica entre as amostras ensaiadas,  $0,48 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ . Uma vez que esse polímero foi sintetizado com apenas 1M de HCl, as alterações que favorecem o aumento de condutividade foram verificadas em menor escala nessa amostra de PANI, pois a ação dos agentes dopantes que promovem dopagem, mudança estrutural na cela unitária, alteração do espaço existente entre as cadeias e consequentemente melhores percentuais de cristalinidade não ocorreu. Dessa forma, a influência dos íons cloretos para os polímeros sintetizados com maior concentração de agente dopante fica evidente, pois na PANI-ES/C<sub>2</sub> de HCl, assim como

nas duas amostras sintetizadas interfacialmente, nas quais a ação dos íons se deu de forma mais efetiva, maiores valores de condutividades elétricas foram obtidos por consequência da dopagem. Além disso, sabe-se que o transporte de carga nos polímeros é favorecido pelo aumento da cristalinidade dos mesmos, pois a ordenação apresentada pela estrutura cristalina proporciona mobilidade inter e intramolecular (inter/intrachain) de espécies carregadas ao longo das cadeias poliméricas, como ilustrado na **Figura 35** [62].

Sendo assim, por terem sofrido a ação dos íons cloretos e com isso, além da dopagem, possuírem celas unitária duplicadas com consequências no tamanho de cristalito e, por conseguinte, elevados percentuais de cristalinidade, PANI-ES/C<sub>2</sub>, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> mostraram-se as mais condutoras. No entanto, devido as características distintas dos métodos de sínteses, condutividades com diferenças relevantes foram verificadas, sendo  $0,75 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>-1</sup> para a PANI-ES/C<sub>2</sub>, enquanto PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentaram, respectivamente,  $0,9 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>-1</sup> e  $1,2 \times 10^{-4}$  S/cm<sup>-1</sup>.

Diante do exposto, e considerando-se que na síntese Interfacial o crescimento das cadeias de PANI-ES para dentro da fase aquosa favoreceu a obtenção de polímeros com boa definição de nanofibras e diferentes tipos de morfologias (nanoplacas, nanobastões, nanofibras e nanoflores) pode-se sugerir que a metodologia de polimerização empregada contribuiu positivamente com as condutividades dos polímeros interfaciais. Esse resultado foi verificado ao compararmos PANI-ES/C<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>, respectivamente, menor e maior condutividade, em que uma diferença em torno de 36% foi obtida.



**Figura 35** – Mecanismo de movimentação dos portadores de carga na estrutura molecular da PANI.

## 6. CONCLUSÃO

As sínteses químicas Convencionais e Interfaciais realizadas foram consideradas bem sucedidas por produzirem polianilinas dopadas no estado sal esmeraldina (PANI-ES/C<sub>1</sub>; PANI-ES/C<sub>2</sub>; PANI-ES/I<sub>1</sub>; PANI-ES/I<sub>2</sub>).

As PANI-ES obtidas apresentaram perfis de DRX bem definidos, com padrões característicos de polímeros semicristalinos e, quando adicionadas de 2M de HCl ou sintetizadas pelo método Interfacial, com surgimento de picos adicionais ( $2\theta = 6,4^\circ$ ;  $2\theta = 19,2^\circ$ ;  $2\theta = 18,3^\circ$  e  $2\theta = 26,5^\circ$ ). Os perfis compostos de picos adicionais (PANI-ES/C<sub>2</sub>; PANI-ES/I<sub>1</sub>; PANI-ES/I<sub>2</sub>) ao serem submetidos ao processo de deconvolução mostraram-se mais cristalinos, sendo as maiores porções cristalinas iguais a 55 e 63% obtidas para as polianilinas interfaciais, respectivamente, PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

Com o refinamento estrutural Le Bail pode-se verificar que os picos adicionais observados eram consequência da inserção dos íons cloretos nas celas unitárias da PANI-ES, pois a presença desses íons provocou aumento de cela e possibilitou a acomodação de outros dois novos segmentos de cadeia na mesma, os quais foram responsáveis pela criação de novos planos que por sua vez difrataram raios X.

Além disso, a adição dos contraíons cloretos proporcionou a dopagem das polianilinas sintetizadas, como verificado com a técnica de FTIR. No entanto, esse fenômeno ocorreu de forma mais efetiva nas polianilinas interfaciais observadas através da relação entre as bandas Quinóides e Benzenóides. A partir desses resultados pode-se constatar que, além da adição de maior quantidade de HCl, o método de síntese também influenciou na dopagem da PANI-ES, de maneira que a PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentou maior índice de dopagem.

Outras propriedades, como estabilidade térmica e condutividade, também foram afetadas pela adição dos contraíons e pelos diferentes métodos de sínteses realizados. Contudo, a contribuição desses dois fatores favoreceu o melhoramento dessas propriedades. Isso pode ser verificado através da análise termogravimétrica, no qual os polímeros que apresentaram maiores resistências ao tratamento térmico foram os adicionados de 2M de HCl. Ressalta-se ainda a importância da obtenção de quatro diferentes morfologias (nanoplacas, nanobastões, nanofibras e nanoflores) as quais podem ter contribuído para a estabilidade térmica das PANI-ES/I<sub>1</sub> e PANI-ES/I<sub>2</sub>.

A influência na condutividade ocorreu de forma direta, pois com o aumento das celas unitárias devido à inserção dos íons cloretos e à acomodação de novas cadeias, os polímeros tornaram-se mais cristalinos, fato esse que intensifica os fenômenos de transporte de carga (inter e intra chain) por oferecerem regularidade e ordenamento das cadeias a longo alcance.

Nesse caso, destacam-se novamente as diferentes morfologias obtidas, pois também exerceram influência sobre o ordenamento espacial das cadeias moleculares dos polímeros contribuindo para a melhor condução elétrica das PANI-ES sintetizadas interfacialmente, na qual PANI-ES/I<sub>2</sub> apresentou maior condutividade.

Diante do exposto, conclui-se que o método de síntese Interfacial em comparação ao convencional apresenta-se como o melhor método quando o objetivo é sintetizar polianilina no estado condutor (PANI-ES), com melhores condutividades, boa definição de nanofibras e diferentes tipos de morfologia, além de dopagem, cristalinidade e estabilidade térmica.

## REFERÊNCIAS

- [1] CANEVAROLO JR., S. V. *Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, p. 139 – 168, 2006.
- [2] HEEGER, A.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The Nobel Prize in chemistry, 2000: conductive polymers. **Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences**, p. 1–16, 2000.
- [3] MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.
- [4] CIRIC MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. **Synthetic Metals**, v. 170, n. 1, p. 31–56, 2013.
- [5] CIRIC-MARJANOVIC, G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, v. 177, n. 3, p. 1–47, 2013.
- [6] FAEZ, R. et al. Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.
- [7] HEEGER, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 36, p. 8475–8491, 2001.
- [8] PRUDENCIO, L.; CAMILO, F. F.; FAEZ, R. Ionic Liquids as Plasticizers In Nitrile Rubber/Polyaniline Blends. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 618–623, 2014.
- [9] WAN, M. **Conducting polymers with micro or nanometer structure**. [s.l.: s.n.].
- [10] MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers (Nobel lecture). **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.
- [11] MÜLLEN, K.; REYNOLDS, J. R.; MASUDA, T. **Conjugated Polymers**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. v. 2
- [12] ROCHA-FILHO, R. C. A TUALIDADES EM Q UÍMICA N obel 2000 Descoberta e Aplica çõ es. **Química**, v. 12, p. 4, 2000.
- [13] CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- [14] BREDAS, J.; STREET, G. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 1305, n. 4, p. 309–315, 1985.
- [15] CASTRO, E. G. Híbridos Orgânico/Inorgânicos Formados Entre Polímeros Condutores E Géis De Polifosfato De Alumínio. **Universidade Federal do Paraná**, p. 138, 2004.

- [16] SHIMAZU, K.; MURAKOSHI, K.; KITA, H. Quantitative and in-situ measurements of proton transport at polyaniline film electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 277, n. 1-2, p. 347–353, 1990.
- [17] COMMAND, C. Sep. 22, 2005. v. 1, n. 19, 2005.
- [18] ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. . Conducting polyaniline blends and composites. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 97, p. 993–1018, 1998.
- [19] FREITAS, P. S. DE. **síntese da polianilina em escala piloto e seu processamento.pdf**, 2000.
- [20] GUY, H. HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYANILINES AND SYNTHETIC METHODS THEREFOR. v. 53, n. 5, p. 1927–1933, 1998.
- [21] MITZAKOFF, S. **Blendas de polianilina e plásticos de engenharia.**, 1997.
- [22] SAPURINA, I. Y.; SHISHOV, M. A. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures. **New Polymers for Special Applications**, p. 251–312, 2012.
- [23] IZUMI, C. M. S. et al. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 9-10, p. 654–663, 2006.
- [24] WEI, Y. et al. Polymerization of Antiline and Alkyl Ring-Substituted Anilines in the Presence of Aromatic Additives. **Journal of Physical Chemistry**, v. 94, n. 6, p. 7716–7721, 1990.
- [25] GVOZDENOV, M. M. et al. Electrochemical Polymerization of Aniline. 2011.
- [26] BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 8, p. 783–810, 2009a.
- [27] STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 12, p. 1420–1481, 2010.
- [28] TRAN, H. D. et al. The oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 11, p. 3534–3550, 2011.
- [29] ÖZDEMİR, C. et al. Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2182–2192, 2006.
- [30] NASCIMENTO, G. M.; KOBATA, P. Y. G.; TEMPERINI, M. L. A. Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization Structural and Vibrational Characterization of Polyaniline Nanofibers Prepared from Interfacial Polymerization. p. 11551–11557, 2008.

- [31] RIETVELD, R. DE. Caracterização zirconia policristalina estabilizada por itria por DRX. p. 41–57, 2014.
- [32] INÁCIO, L.; RODRIGUES, R. Aspectos Teóricos e Perspectivas. **Aspectos Teóricos e Perspectivas da Aplicação do Método de Rietveld à Quantificação Mineralógica de Solos**, p. 7–39, 2005.
- [33] KLIEN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais Journal of Chemical Information and Modeling**, 2012.
- [34] COHEN, M. X-Ray Diffraction Addison-Wesley Metallurgy Series. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 53, p. 1689–1699, 1956.
- [35] DE OLIVEIRA, L. R. et al. The influence of heat treatment on the semi-crystalline structure of polyaniline Emeraldine-salt form. **Journal of Molecular Structure**, v. 1128, p. 707–717, 2017.
- [36] SANCHES, E. A. Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli ( o - metoxianilina ). 2011.
- [37] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. **Springer Science Business Media**, v. 23, n. c, p. 447–452, 2003.
- [38] PAWLEY, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 6, p. 357–361, 1981.
- [39] JANSEN, E.; SCHAEFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. pt 4, p. 492–496, 1994.
- [40] FALLIS, A. . **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. [s.l: s.n.]. v. 53.
- [41] THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1 abr. 1987.
- [42] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data. **Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex,FRANCE.**, n. March, 2015.
- [43] DE ARAÚJO, J. C. et al. Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853–1859, 2007.

- [44] TROVATI, G. et al. Rigid and semi rigid polyurethane resins: A structural investigation using DMA, SAXS and le Bail method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1075, p. 589–593, 2014.
- [45] HELENE, O. A. M.; VANIN, V. R. **Tratamento estatístico de dados em física experimental**. 2<sup>a</sup>. ed. ed.São Paulo: [s.n.].
- [46] ZENGIN, H. et al. Studies of solution properties of polyaniline by membrane osmometry. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 2-3, p. 147–154, 2007.
- [47] MOUSSA, M. A. et al. Electrical investigations of polyaniline/sulfonated polystyrene composites using broadband dielectric spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 209, p. 34–40, 2015.
- [48] PRATHAP, M. U. A.; SRIVASTAVA, R. Morphological controlled synthesis of micro-/nano-polyaniline. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 6, p. 2455–2467, 2011.
- [49] HOPKINS, A. R.; LIPELES, R. A.; HWANG, S. J. Morphology characterization of polyaniline nano- and microstructures. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 14, p. 594–601, 2008.
- [50] 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.
- [51] VARMA, S. J. et al. Synthesis and studies of exceptionally crystalline polyaniline thin films. **Polymer International**, v. 61, n. 5, p. 743–748, 2012.
- [52] ABDOLAH, A. et al. Synthesis of uniform polyaniline nanofibers through interfacial polymerization. **Materials**, v. 5, n. 8, p. 1487–1494, 2012.
- [53] GAO, H. et al. Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles. **Polymer**, v. 45, n. 9, p. 3017–3019, 2004.
- [54] CHEN, J. et al. The design, synthesis and characterization of polyaniline nanophase materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1-2, p. 84–89, 2008.
- [55] LI, J. et al. Interfacial polymerization of morphologically modified polyaniline: from hollow microspheres to nanowires. **Society of chemical industry**, 2007.
- [56] EVAIN, M. et al. A phenyl-end-capped tetramer of aniline. **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 58, n. 3, p. o343–o344, 2002.
- [57] MELAD, O.; JARUR, M. Studies on the Effect of Doping Agent on the Structure of Polyaniline Chemistry STUDIES ON THE EFFECT OF DOPING AGENT ON THE STRUCTURE OF POLYANILINE. **Chemistry & Chemical Technology**, v. 10, n. 1, p. 41–44, 2016.
- [58] REIS, A. D. S. **Estudos das propriedades eletrônicas da polianilina por cálculos de primeiros princípios**. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2016.

- [59] TRCHOVÁ, M. et al. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179–185, 2004.
- [60] WANG, J. et al. A novel strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology. **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 10, p. 1435–1440, 2008.
- [61] SANCHES, E. A. et al. The Use of le bail method to analyze the semicrystalline pattern of a nanocomposite based on polyaniline emeraldine-salt form and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, 2015.
- [62] BHADRA, S. et al. Preparation of nanosize polyaniline by solid-state polymerization and determination of crystal structure. **Polymer International**, v. 58, n. 10, p. 1173–1180, 2009b.
- [63] BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline: Synthesis, properties, and application. **Polymer Science Series C**, v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014.
- [64] REZAEI, F.; TAVANDASHTI, N. P.; ZAHEDI, A. R. Morphology of polyaniline nanofibers synthesized under different conditions. **Research on Chemical Intermediates**, v. 40, n. 3, p. 1233–1247, 2014.
- [65] ANILKUMAR, P.; JAYAKANNAN, M. Divergent nanostructures from identical ingredients: Unique amphiphilic micelle template for polyaniline nanofibers, tubes, rods, and spheres. **Macromolecules**, v. 41, n. 20, p. 7706–7715, 2008.
- [66] LI, D.; KANER, R. B. Shape and aggregation control of nanoparticles: Not shaken, not stirred. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 3, p. 968–975, 2006.
- [67] DEVI, P. S. R. et al. Evaluation of the effect of heating on the ion exchange capacity of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 210, p. 297–303, 2015.
- [68] CHEN, C. Thermal Studies of Polyaniline Doped with Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Directly Prepared via Aqueous Dispersions. p. 195–200, 2002.
- [69] GOMES, E. C.; OLIVEIRA, M. A. S. Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid ( HCl ) and Formic Acid ( HCOOH ) Media . Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. v. 2, n. 2, p. 5–13, 2012.
- [70] LYUE, J.; N, A. J. E. P. S. T. E. I.; G, Z. Z. H. O. N. THERMAL STABILITIES OF POLYANILINES. v. 43, p. 765–768, 1991.
- [71] BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Electrochemical Synthesis of Polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. **journal of Applied Polymer Science**, v. 104, 1900-, 2007.

