

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
LABORATÓRIO DE POLÍMEROS NANOESTRUTURADOS

Tese de Doutorado

**Influência de Diferentes Ácidos Dopantes nas Propriedades Estruturais,
Morfológicas, Térmicas e Elétricas da Poli(*m*-anisidina)**

Tiago Neves Veras

Manaus

28 de agosto de 2020

Tiago Neves Veras

**Influência de Diferentes Ácidos Dopantes nas Propriedades Estruturais,
Morfológicas, Térmicas e Elétricas da Poli(*m*-anisidina)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Química, área de físico-química.

Orientador: Prof. Dr. Edgar A. Sanches

Manaus/AM

Agosto/2020

Ficha Catalográfica

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

V476I Veras, Tiago Neves
Influência de diferentes ácidos dopantes nas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e elétricas da poli(m-anisidina) / Tiago Neves Veras . 2020
81 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches
Coorientadora: Nataly Albuquerque dos Santos
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Polímeros condutores. 2. dopantes. 3. Poli(m-anisidina). 4. Dft. 5. Método de Le Bail. I. Sanches, Edgar Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente a Deus por ter me conferido a persistência diante das incertezas e dificuldades que encontrei durante o percurso do doutorado.
- ❖ À minha esposa Ana Hermínia, pelos conselhos e pela companhia em todos os momentos tortuosos pelos quais passei até aqui.
- ❖ Aos meus pais Sandra e Laudevam por todo o suporte financeiro, educacional, vocês são uma referência em minha vida. E ao meu irmão Lucas que sempre me deu o suporte necessário na língua inglesa.
- ❖ Ao Carlos e Fabíola por sempre me receberem de portas abertas em Manaus, por tantas vezes. Fizeram me sentir em casa, mesmo eu estando muito distante de minha família. Sem vocês essa aventura teria sido inviável.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Edgar A. Sanches pelos ensinamentos, pela paciência, pela persistência, pelo planejamento, organização e principalmente, por ser uma pessoa que me trouxe luz no momento de maior dificuldade que encontrei no doutorado fazendo com que eu tivesse a vontade de continuar essa jornada de conclusão.
- ❖ Ao Prof. Kelson Mota T. Oliveira que me fez persistir, após uma quase desistência, e me possibilitou conhecer o Prof. Edgar. Sem a ajuda do professor, eu fatalmente não teria conseguido.
- ❖ À minha coorientadora, Profa Nataly (LACOM-UFPB) que possibilitou a continuidade da pesquisa na UFPB.
- ❖ Ao Adriano Carolino que foi um dos pilares nesta tese, sempre muito disponível em todas as situações que precisei. Com certeza tem papel fundamental neste trabalho, obrigado.
- ❖ Aos meus amigos do NANOPOL que foram fundamentais em todos os dias em que estive no laboratório. Obrigado pela recepção, pelos cafés, pelas resenhas, pela ajuda em minhas necessidades acadêmicas, mesmo à distância. Em especial gostaria de agradecer ao André, Sidney, Suzan, Bianca, Matheus Biondo, Lilian, Josiana, Laiane, Larissa, Jéssica, Max.
- ❖ À Universidade Federal do Amazonas pela contribuição curricular, e compartilhamento de todo o material de aporte científico que ajudaram em minha evolução.
- ❖ À CAPES pela bolsa de pesquisa científica e por tornar viável o percurso para a conclusão do doutorado.
- ❖ Ao projeto CNPq (processo 305161/2017-2) pelo apoio financeiro de Produtividade em Pesquisa do Prof. Edgar A. Sanches, no qual esta pesquisa esteve inserida.

“Sábio é aquele que conhece
os limites da própria
ignorância”.

Sócrates

RESUMO

Influência de Diferentes Ácidos Dopantes nas Propriedades Estruturais, Morfológicas, Térmicas e Elétricas da Poli(*m*-anisidina)

Os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI) vêm sendo extremamente estudados devido às grandes possibilidades de aplicações nanotecnológicas e também à necessidade de entendimento de suas propriedades para que essas aplicações possam ser viabilizadas. A presente pesquisa tem como objetivo sintetizar a poli(*m*-anisidina) (PMA) utilizando diferentes dopantes para a obtenção dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄. Foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica (TG/DTA) e Medidas de Condutividade Elétrica para caracterizar os polímeros sintetizados. Adicionalmente, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi possível correlacionar resultados teóricos com os experimentais. A análise de DRX mostrou os perfis semicristalinos das PMA para todos os dopantes utilizados. Os perfis de DRX foram utilizados para a estimativa dos percentuais de cristalinidade pelo método de deconvolução dos picos de difração, encontrados em torno de (30±2) %. Com a técnica de FTIR foi possível detectar estiramentos da presença do substituinte na posição *meta* do anel aromático e dos contraíons dopantes para cada polímero. A partir dos espectros de UV-VIS, foram estimados os valores de energia de *gap*, bem como as principais transições eletrônicas. Os resultados de TG/DTA permitiram evidenciar a maior estabilidade térmica do polímero PMA/H₂SO₄, indicando que as fortes ligações ocasionadas pelos grupos sulfóxidos do dopante resultam em degradação térmica e liberação de calor em temperaturas superiores às verificadas para os demais polímeros. As imagens em MEV indicaram que os polímeros tendem a formar esferas. Os refinamentos pelo Método de Le Bail permitiram evidenciar a influência do tamanho dos contraíons dopantes na estrutura polimérica: a direção [010] apresentou o maior valor para o PMA/H₂SO₄ devido à incorporação do respectivo contraíon na estrutura molecular. Em concordância, foi verificado o maior volume de cela unitária (1173.9 Å³) apresentado pelo mesmo polímero. Para os demais, os parâmetros de cela foram proporcionais aos tamanhos dos contraíons (na direção [010]) e também ao tamanho da molécula (na direção [001]). O formato do cristalito da PMA/HNO₃ indicou crescimento esférico do cristal nas direções [001] x [010], enquanto o PMA/H₂SO₄ apresentou maior crescimento nas direções influenciadas pela presença dos contraíons, [100] x [010]. A análise em DFT mostrou maior redução no nível de Fermi para o PMA/H₂SO₄, com *gap* quase nulo, equivalente ao PMA/HNO₃ na criação de novos estados abaixo do nível de Fermi, assim como maior contribuição na densidade eletrônica ocasionada pelos átomos de oxigênio. O PMA/H₂SO₄ apresentou o maior valor de condutividade (8,34 x 10⁻⁷ S.cm⁻¹), justificando o menor valor de *gap*. Espera-se com este trabalho contribuir com o fornecimento de informações estruturais, morfológicas, térmicas, elétricas e teóricas acerca do polímero poli(*m*-anisidina) ainda não existentes na literatura.

Palavras-chave: Polímeros condutores, dopantes, Poli(*m*-anisidina), DFT, Método de Le Bail.

ABSTRACT

Influence of Different Doping Acids on the Structural, Morphological, Thermal and Electrical Properties of Poly(*m*-anisidine)

Intrinsic Conductive Polymers (ICP) have been extremely studied due to the great possibilities of nanotechnological applications, and to the need to understand their properties so that these applications can be made feasible. The present research aims to synthesize poly(*m*-anisidine) (PMA) using different dopants to obtain the polymers PMA/HCl, PMA/HNO₃ and PMA/H₂SO₄. X-Ray Diffraction (XRD), Structural Refinement using the Le Bail Method, Fourier-transforms Infrared Spectroscopy (FTIR), Spectroscopy in the Ultraviolet and Visible Regions (UV-vis), Scanning Electron Microscopy (SEM), Thermal Analysis (TG / DTA) and Electrical Conductivity measurements were performed to characterize the synthesized polymers. Additionally, using the Density Functional Theory (DFT) it was possible to correlate theoretical results with experimental ones. The XRD analysis showed the semi-crystalline patterns of PMA for all dopants used. The XRD patterns were used to estimate the percentage of crystallinity by the method of deconvolution of the diffraction peaks, which were found around (30 ± 2) %. The FTIR technique allowed to verify stretches of the presence of the substituent in the *meta* position of the aromatic ring and of the doping counterions for each polymer. From the UV-VIS spectra, the energy gap values were estimated, as well as the main electronic transitions. The results of TG/DTA showed the greater thermal stability of the polymer PMA/H₂SO₄, indicating that the strong bonds caused by the sulfoxide groups of the dopant result in thermal degradation and heat release at temperatures higher than those observed for the other polymers. SEM images indicated that polymers tend to form spheres. The refinements by the Le Bail method allowed to evidence the influence of the counterions volumes in the polymeric structure: the direction [010] presented the highest value for PMA/H₂SO₄ due to the incorporation of the respective counterion in the molecular structure. Accordingly, the largest unit cell volume (1173.9 Å³) presented by the same polymer was verified. For the other polymers, the cell parameters were proportional to the counterion volumes (in the [010] direction) and also to the molecule size (in the [001] direction). The shape of the PMA/HNO₃ crystallite indicated spherical crystal growth in the [001] x [010] directions, while the PMA/H₂SO₄ showed greater growth in the directions influenced by the presence of the counterions, [100] x [010]. The DFT analysis showed a greater reduction in the Fermi level for PMA/H₂SO₄, with an almost null gap, equivalent to PMA/HNO₃ in the creation of new states below the Fermi level, as well as a greater contribution in the electronic density caused by oxygen atoms. PMA/H₂SO₄ showed the highest conductivity value (8.34 x 10⁻⁷ S.cm⁻¹), justifying the lowest gap value. This work is expected to contribute to the provision of structural, morphological, thermal, electrical, and theoretical information about the poly(*m*-anisidine) polymer not yet available in the scientific literature.

Keywords: Conductive polymers, dopants, Poly(*m*-anisidine), DFT, Le Bail Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular de alguns Polímeros Condutores Intrínsecos.....	19
Figura 2: (a) Átomos de carbono formando ligações σ pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 advindas de cada um dos átomos da ligação, e (b) Orbitais localizados acima e abaixo do eixo central do polímero.....	20
Figura 3: Monômeros e isômeros da anisidina: (a) o-anisidina, (b) m-anisidina e (c) p-anisidina.	22
Figura 4: (a) Formação do radical após transferência eletrônica do elétron do nitrogênio e (b) mecanismo de estabilização do elétron da ligação π da estrutura quinóide para os isômeros orto e meta.	24
Figura 5: Distribuição entre as bandas de condução e banda de valência, segundo a teoria de bandas aplicada para materiais semicondutores.	26
Figura 6: Influência da aproximação de orbitais antiligante com o aumento da conjugação na formação de bandas energéticas.....	27
Figura 7: Esquema de formação do (a)pólaron, (b) dois pólarons e um (c)bipólaron.....	29
Figura 8: Forma reduzida (y) e oxidada (1-y) da estrutura química generalizada da PANI.	29
Figura 9: Estados de oxidação da PANI após processos de dopagem protônica e reações redox.	30
Figura 10: Transporte de carga do tipo a) intramolecular, b) intermolecular e c) interpartícula.	31
Figura 11: (a) Modelo da Micela Franjada e (b) Modelo da Cadeia Dobrada.....	35
Figura 12: (a-b) Espectros de absorvância na região do UV-Vis e (c) Aplicação do Método de Wood-Tauc para a estimativa da energia de gap dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	40
Figura 13: Espectros de FTIR dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	42
Figura 14: Padrões de DRX dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	43
Figura 15: Deconvoluções dos picos dos padrões de DRX dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	44
Figura 16: Visualização da forma dos cristalitos dos polímeros (a) PMA/HCl, (b) PMA/HNO ₃ e (c) PMA/H ₂ SO ₄ nas direções [100], [010] e [001].	51
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) PMA/HCl, (b) PMA/HNO ₃ e (c) PMA/H ₂ SO ₄	52
Figura 18: Curvas TGA/DTA dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	54

- Figura 19:** Curvas de (a) impedância real e (b) condutividade de corrente alternada em relação às frequências das amostras PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.....57
- Figura 20:** Distâncias e ângulos entre as principais ligações da cadeia da poli(m-anisidina) pura e com os contraíons Cl⁻, NO₃⁻ e HSO₄⁻. Os anéis estão identificados de a à d (PMA/Puro), e à h (PMA/HCl), i à l (PMA/HNO₃) e m à p (PMA/H₂SO₄). As distâncias foram identificadas como d₁ à d₁₁ para cada polímero, referentes aos anéis a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, o, p.61
- Figura 21:** Rede formada pela interação entre a cadeia polimérica e os contra íons (a) NO₃⁻ e (b) HSO₄⁻. Observa-se que os contra íons formam pontes de hidrogênio com o hidrogênio da cadeia principal e com os oxigênios dos grupos laterais.....62
- Figura 22:** (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/Puro. Observou-se um gap de aproximadamente 1.8 eV caracterizando o comportamento semicondutor e (b) a maior contribuição para a criação das bandas HOMO e LUMO são referentes aos átomos de carbono.65
- Figura 23:** (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/HCl. Observou-se um *gap* de aproximadamente 0.4 eV caracterizando o comportamento semicondutor de banda estreita e (b) Densidades de estados projetados com maior contribuição dos contraíons Cl⁻ atribuindo novos níveis de energia entre os orbitais.....66
- Figura 24:** (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/HNO₃, onde a banda HOMO encontra-se parcialmente preenchida e (b) Densidades de estados projetadas, onde a maior contribuição refere-se aos átomos de oxigênio, que criam bandas de energia ligeiramente abaixo do nível de Fermi.67
- Figura 25:** (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/H₂SO₄. A banda HOMO está totalmente ocupada, apresentando gap de energia praticamente nulo e (b) Contribuição na criação dos estados de energia da banda HOMO são referentes aos átomos de oxigênio.....68
- Figura 26:** Superfícies isocarga do polímero PMA/HCl, mostrando a mesma densidade de carga ρ em todos os pontos no espaço tridimensional, variando de 0.05 (baixa densidade de carga) à 0.20 (maior densidade de carga entre os contraíons e o átomo de hidrogênio).....70
- Figura 27:** Visualização da distribuição de cargas das configurações dopadas. A densidade varia em uma escala de 0.00 (vermelho) a aproximadamente 0.42 (verde) em todas as configurações sobre um plano perpendicular à direção z da cadeia polimérica. Observa-se que a máxima densidade entre os contraíons e o átomo de hidrogênio é de aproximadamente 0.20.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Posições angulares (em 2θ) de início, término e centro (C) de picos de difração, e distâncias interplanares (d) dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	44
Tabela 2: Parâmetros estruturais refinados através do Método de Le Bail.....	48
Tabela 3: Eventos térmicos relacionados às curvas TGA/DTA dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO ₃ e PMA/H ₂ SO ₄	55
Tabela 4. Principais ligações e ângulos entre os planos aromáticos, antes e após a inserção dos contraíons dopantes: Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ e HSO ₄ ⁻	63
Tabela 5: Variação da carga de Lowdin do sistema puro e das configurações dopadas com contraíons isolados.....	69

LISTA DE SIGLAS

PCI	Polímeros Condutores Intrínsecos
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
TOM	Teoria do orbital molecular
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
PANI	Polianilina
PANI-ES	Polianilina Sal de Esmeraldina
PPy	Poli(pirrol)
PTh	Poli(tiofeno)
PMA	Poli(<i>m</i> -anisidina)
POMA	Poli(<i>o</i> -metoxianilina)
POEA	Poli(<i>o</i> -etoxianilina)
PMA/HCl	Poli(<i>m</i> -anisidina) dopado com HCl
PMA/HNO₃	Poli(<i>m</i> -anisidina) dopado com HNO ₃
PMA/H₂SO₄	Poli(<i>m</i> -anisidina) dopado com H ₂ SO ₄

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE SIGLAS	11
1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
2.2. Objetivos Específicos.....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI).....	18
3.1.1. Polianisidinas.....	21
3.2. Orbitais Moleculares	25
3.3. Dopagem dos PCI e Transporte de Carga.....	27
3.3.1. Dopagem de Polímeros Conjugados.....	28
3.4. Estruturas Moleculares no Estado Sólido	33
3.4.1. Modelo da Micela Franjada.....	34
3.4.2. Modelo das Cadeias Dobradas.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Materiais	35
4.2. Síntese da Poli(<i>m</i> -anisidina) (PMA).....	35
4.3. Espectroscopia na Região do UV-Vis.....	36
4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)	36
4.5. Difração de Raios X (DRX).....	36
4.6. Estimativa do Percentual de Cristalinidade	36

4.7. Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail	37
4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
4.9. Análises Térmicas (TGA/DTA).....	38
4.10. Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)	38
4.11. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Espectroscopia da Região do UV-Vis: Determinação das Transições Eletrônicas e da Energia de <i>Gap</i> (E_g)	39
5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR): Detecção de Estiramentos dos Grupos Moleculares	41
5.3. Difração de Raios X (DRX): Estimativa do Percentual de Cristalinidade	42
5.4. Refinamento pelo Método de Le Bail: Obtenção dos Parâmetros de Cella, Tamanho Médio e Anisotrópico dos Cristalitos	47
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Estudo Morfológico	51
5.6. Análise Térmica (TG/DTA): Avaliação da Estabilidade Térmica.....	54
5.7. Análise da Condutividade Elétrica por Impedância Complexa.....	57
5.8. Teoria Funcional da Densidade (DFT): Análise Conformacional.....	61
5.8.1. Otimização Geométrica	61
5.8.2 Estrutura de Banda.....	64
5.8.2.1. PMA/Puro: Distribuição de Estados.....	64
5.8.2.2. PMA/HCl.....	65
5.8.2.3. PMA/HNO ₃	66
5.8.2.4. PMA/H ₂ SO ₄	68
5.8.3. Densidade de Carga e Mapeamento do Potencial Eletrônico	69
6. CONCLUSÕES	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

1. INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos, desde o século XIX, vêm apresentando incontáveis possibilidades de aplicações, especialmente devido às suas propriedades isolantes. Entretanto, a descoberta de materiais poliméricos com propriedades elétricas intrínsecas e compatíveis à condutividade metálica parecia cientificamente impossível até a segunda metade do século XX, quando um novo avanço nas pesquisas científicas foi alcançado: essas pesquisas apontaram uma nova classe de polímeros com propriedades elétricas semelhantes às de um metal, mas sem a incorporação de cargas externas, denominada **Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI)**, ou **Polímeros Conjugados** (CHIANG, DRUY, *et al.*, 1978). Essas propriedades condutoras dos PCI se devem à presença de ligações conjugadas no esqueleto polimérico principal, permitindo a formação de defeitos eletrônicos através de processos de dopagem (LE, KIM, *et al.*, 2017, TAUC, MENTH, *et al.*, 1970). Dessa forma, em condições específicas, é possível obter a deslocalização ou mobilidade/fluxo de portadores de carga, resultando em propriedades elétricas importantes (KANG, 2016, LI, 2015).

A primeira publicação reportando as propriedades elétricas dos polímeros conjugados ocorreu em 1977 reportando a dopagem do *trans*-poliacetileno (*t*-PA) pela utilização de vapores de halogênios como dopantes, resultando em filmes com condutividade elétrica notadamente aumentada (SHIRAKAWA, LOUIS, *et al.*, 1977). A importância desta nova classe de polímeros foi reconhecida pela comunidade científica mundial somente vinte e três anos após esta publicação, culminando no Prêmio Nobel de Química em 2000 aos pesquisadores Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger e Hideki Shirakawa (HEEGER, MACDIARMID, *et al.*, 2000). A partir deste reconhecimento, pesquisadores de todo o mundo passaram a desenvolver linhas de pesquisas tendo como objetos de estudo os mais diversos polímeros conjugados visando o entendimento de suas propriedades térmicas, morfológicas e estruturais, custos e facilidade de processamento, desenvolvimento de novas metodologias de síntese e suas aplicações em nanotecnologia (BHALLA, 2004, HOSSEINI, JAFARI, *et al.*, 2011, SANCHES, A E, SOUZA, *et al.*, 2015a, SHI, PENG, *et al.*, 2015, WANG, ZHU, *et al.*, 2017).

A polianilina (PANI) destaca-se entre os polímeros conjugados devido à sua facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química, ampla faixa de condutividade elétrica e baixo custo. Várias alternativas vêm sendo propostas para o desenvolvimento de seus derivados visando modificações em suas propriedades térmicas, morfológicas e estruturais que pudessem ampliar suas possibilidades de aplicações tecnológicas. Dessa forma, diversos derivados da PANI vêm sendo desenvolvidos através da introdução de grupos funcionais polares ou de grupos alcoxi

ligados quimicamente aos anéis benzênicos monoméricos em posições específicas. Assim, a poli(*o*-metoxianilina) (POMA) apresenta o grupo (*o*-OCH₃); a poli(*o*-etoxianilina) (POEA) apresenta o grupo (*o*-OCH₂CH₃); a Poli(*p*-anisidina) (PPA) apresenta o grupo (*p*-OCH₃) e a poli(*m*-anisidina) (PMA) apresenta o grupo (*m*-OCH₃) nos anéis benzênicos (BALINT R., *et al.* 2014; CASSIDY; CARTMELL, 2014; SANCHES *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2014).

O estudo das diferentes propriedades dos derivados da PANI vem sendo extensivamente reportado em literatura científica com as mais variadas aplicações e, embora a PANI e seus derivados sejam os polímeros conjugados mais estudados dentro dessa classe de materiais, a cada ano ainda são reportados resultados novos e interessantes. Estudos recentes (ATES, 2016, FERREIRA, SANCHES, 2017a, HU, LI, *et al.*, 2017, PEREIRA DA SILVA, KUPFER, *et al.*, 2016, YANG, LIU, *et al.*, 2016) vêm reportando o desenvolvimento de derivados da PANI através da adição de substituintes ao anel aromático em diferentes posições para a obtenção de uma faixa de valores de condutividade elétrica e aplicações em proteção anticorrosiva (AL-DULAIMI, HASHIM, *et al.*, 2018, ATES, 2016, CHEN, KO, *et al.*, 2016, GUO, ZHOU, *et al.*, 2013, HU, LI, *et al.*, 2017, MOUSSA, EL-KADY, *et al.*, 2016). É importante ressaltar também que os polímeros conjugados vêm sendo extensivamente aplicados no desenvolvimento de nanocompósitos, atuando como matriz ou reforço (ALSHAMMARY, WALSH, *et al.*, 2016, GARCÍA-GALLEGOS, MARTÍN-GULLÓN, *et al.*, 2016, VIJAYANAND, VIVEKANANDAN, *et al.*, 2015).

Os polímeros conjugados obtidos a partir de diferentes agentes dopantes têm despertado a curiosidade de pesquisadores de diferentes áreas, uma vez que o entendimento do arranjo molecular regular desses materiais permite a previsão de métodos de processamento, estimativa de percentual de cristalinidade, avaliação das propriedades elétricas e térmicas, correlação entre estrutura cristalina e morfologia, além de ser possível ampliar essas avaliações através da contribuição de estudos teóricos nas áreas de química e física (PICANÇO, FEITOSA, *et al.*, 2018, REIS, SANCHES, *et al.*, 2017, VERAS, CAROLINO, *et al.*, 2020).

Dessa forma, apesar da quantidade expressiva de trabalhos reportados e também em andamento sobre a PANI e seus derivados, este trabalho vem cobrir uma lacuna científica de um de seus derivados, a poli(*m*-anisidina) (PMA), que ainda apresenta demanda por maiores informações acerca de sua estrutura molecular e cristalina, informações sobre sua morfologia, distribuição dos planos cristalográficos, evidências dos grupos moleculares substituintes, comportamento térmico, influência do dopante na condutividade elétrica e principalmente informações que envolvam cálculos teóricos que possam ser correlacionados com os dados experimentais (HELALY, DARWICH, *et al.*, 1999, KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001,

SAYYAH, ABD EL-SALAM, *et al.*, 2002, SAYYAH, KAMAL, *et al.*, 2006, WAZZAN, ISMAIL, *et al.*, 2005).

Portanto, no presente trabalho será avaliada a influência da natureza dos ácidos dopantes nas propriedades do polímero PMA. Foram selecionados o ácido clorídrico (HCl), nítrico (HNO₃) e sulfúrico (H₂SO₄) para agirem como dopantes no processo de polimerização. Tais ácidos foram selecionados devido às suas diferentes forças ionizantes (capacidade de dopagem) e tamanhos de contraíons dopantes (capacidade de mobilidade dos portadores de carga). O polímero PMA foi sintetizado pelo método químico oxidativo convencional utilizando-se persulfato de amônio como agente oxidante. Utilizou-se a Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-vis) para avaliar as transições eletrônicas dos polímeros sintetizados. A caracterização estrutural a nível molecular por modos vibracionais foi realizada por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A técnica de Difração de Raios X (DRX) permitiu avaliar as diferenças entre os padrões de difração de cada polímero (através da determinação das posições angulares de cada pico de difração), os quais estão diretamente relacionados com suas estruturas cristalinas. Tais padrões também foram utilizados para a estimativa dos percentuais de cristalinidade. O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail (SANCHES, A E, SOUZA, *et al.*, 2015b, TROVATI, SANCHES, *et al.*, 2014) foi realizado para a obtenção de parâmetros de cela unitária e tamanhos médios e anisotrópicos de cristalitos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para verificar se os diferentes dopantes exercem influência na morfologia dos polímeros sintetizados. Foram realizadas medidas de Análise Térmica (TG/DTA) para avaliar a estabilidade dos polímeros em função da temperatura, e medidas de Condutividade Elétrica para avaliar a influência dos ácidos dopantes na mobilidade dos portadores de cargas. Por fim, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi aplicada aos polímeros para a obtenção das otimizações geométricas, estruturas de bandas e densidades de carga, além de proporcionar a correlação entre esses dados e os experimentais anteriormente obtidos.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a influência de diferentes ácidos dopantes (HCl, HNO₃, H₂SO₄) nas propriedades estrutural, morfológica, térmica e elétrica da poli(*m*-anisidina) e correlacioná-las com os resultados teóricos obtidos pela Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as transições eletrônicas dos polímeros sintetizados através da Espectroscopia na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis);
- Analisar a estrutura molecular dos polímeros sintetizados através dos modos vibracionais utilizando a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Determinação das posições angulares dos picos de difração e verificar a semicristalinidade dos polímeros sintetizados através da Difração de Raios X (DRX);
- Estimar os percentuais de cristalinidade através dos perfis de difração utilizando o programa *Peak Fitting Module* (PFM);
- Determinar os parâmetros de cela e tamanhos médios e anisotrópicos dos cristais através do refinamento estrutural pelo método de Le Bail;
- Verificar a influência dos ácidos dopantes na morfologia dos polímeros sintetizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Avaliar a estabilidade térmica dos polímeros sintetizados através de Análise Termogravimétrica/Análise Térmica Diferencial (TG/DTA);
- Analisar a condutividade elétrica dos polímeros sintetizados através de medidas de Condutividade por Impedância Complexa (CIC);
- Aplicar a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para obtenção das otimizações geométricas, estruturas de banda e densidades de carga, e correlacionar esses dados com os resultados experimentais anteriormente obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

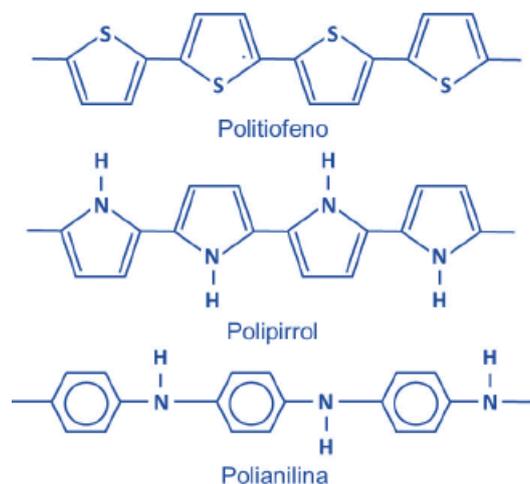
3.1. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI)

Os polímeros são materiais versáteis que apresentam ampla aplicação e podem ser facilmente sintetizados, além de possuírem flexibilidade mecânica, estabilidade química, baixo custo (na maioria dos casos), peso molecular variável e controlável, dentre outros aspectos. Algumas dessas qualidades criam perspectivas para novas aplicações em nanotecnologia e também para a substituição de produtos já existentes no mercado (KUMAR, D., CHANDRA, 2001, MOSTAFAEI, ZOLRIASATEIN, 2012).

Desde o século XIX os materiais poliméricos vêm sendo amplamente aplicados nas mais diversas áreas, destacando-se aquelas que fazem uso de suas propriedades isolantes ou dielétricas, com resistividade elétrica da ordem de 10^{12} Ohm.cm. A natureza isolante intrínseca desses materiais se deve principalmente à ausência de elétrons livres disponíveis e à longa cadeia carbônica saturada que se distribui, em sua maioria, de forma desordenada, resultando em regiões não cristalinas.

A ideia de que os materiais poliméricos são exclusivamente isolantes acabou sendo modificada com a descoberta da condução elétrica do poliacetileno em 1977 (SHIRIKAWA *et al.*, 1978). Este polímero, com condutividade intrínseca e pronunciada, foi obtido por síntese oxidativa e exposto a vapores de halogênios. Foi possível, então, a obtenção de um polímero com condutividade elétrica da ordem de 10^5 S.cm⁻¹. Este foi o marco da descoberta desta nova classe de polímeros, que ficou conhecida como Polímeros Condutores Intrínsecos (PCI), Polímeros Conjugados ou Metais Sintéticos. Este fato foi o precursor para o surgimento de novas pesquisas que pudessem explicar esse fenômeno, envolvendo os mais diversos tipos de monômeros, todos versando sobre a possibilidade de descoberta, entendimento das propriedades físico-químicas e desenvolvimento de novos materiais. Deu-se início à busca das mais variadas faixas de valores de condutividade elétrica, estruturas cristalinas, morfologias, comportamentos térmicos e estabilidade ambiental. Diversas pesquisas também focaram no entendimento da função do dopante (no caso do poliacetileno, os vapores de halogênios). Dessa forma, hoje podem ser contabilizados mais de 20 tipos de PCI, dentre eles o polypirrol (PPY), a polianilina (PANI) e seus derivados, assim como o politiofeno (PTh) e seus derivados, o polifenileno tereftalamida (PPTA), o polifurano (PF), o polibutadieno (PBD), o poliacetileno (Pac), o poliisopreno (PIP), dentre outros (LI, 2015, MOSTAFAEI, ZOLRIASATEIN, 2012,

SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, TROVATI, *et al.*, 2013). Algumas de suas estruturas moleculares estão ilustradas na **Figura 1**.



Fonte: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 13, n. 1 (2018) 1-17 ISSN 1809-8797

Figura 1: Estrutura molecular de alguns Polímeros Condutores Intrínsecos.

A condutividade intrínseca dos polímeros conjugados é caracterizada como uma propriedade física atribuída exclusivamente ao polímero, como o próprio nome a define, sem que haja necessidade de adição de outro tipo de material condutor em sua estrutura molecular. Neste último caso a condutividade elétrica seria atribuída a uma segunda fase incorporada ao material polimérico, como óxidos metálicos ou nano/micropartículas metálicas, caracterizando o modelo de condução extrínseca. Após o advento da Ciência dos Materiais sabemos que a incorporação desses materiais condutores às matrizes poliméricas isolantes define o material resultante como compósito, os quais podem apresentar algumas vantagens em relação às suas fases constituintes puras, o que confere o intuito de seu desenvolvimento (BALINT, CASSIDY, *et al.*, 2014, PAN, QIU, *et al.*, 2010, SANCHES, Edgar A., ALVES, *et al.*, 2015, SILVA, SOARES, *et al.*, 2014).

A condutividade elétrica dos PCI está diretamente relacionada às suas cadeias poliméricas e as duplas ligações que apresentam certo grau de conjugação $-C=C-$, permitindo a mobilidade de elétrons em condições específicas (DHAWAN, OHLAN, *et al.*, 2011). Por não haver via unânime nos conceitos que explicam o movimento de elétrons e formação dos estados quânticos para condução elétrica em polímeros, diferentes teorias são utilizadas como apoio para introdução dos mecanismos de conformação das conjugações e condutividade dos PCI. Portanto, a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados pode ser descrita utilizando algumas

teorias como ponto de partida, tais como a Teoria de Ligação de Valência (TLV), Teoria do Orbital Molecular (TOM) e a teoria de bandas de condução. É comum encontrar explicações acerca dos mecanismos de condutividade elétrica para esses compostos, por vezes, utilizando descrição de orbitais hibridizados, formação de orbitais moleculares e correlações com a teoria de bandas que descreve a condução elétrica para materiais semicondutores. Basicamente, com a TLV explica-se a hibridização dos átomos de carbono, além da sobreposição dos orbitais atômicos e suas conjugações. Assim como a TLV, a TOM também é utilizada para correlacionar a formação dos orbitais moleculares com o conceito de *gap* e energia de Fermi existentes na teoria de bandas.

Com a TLV também é possível explicar a conformação dos orbitais p_z a partir do átomo de carbono que também apresenta orbitais híbridos do tipo sp^2 . Os orbitais do tipo sp^2 de cada átomo de carbono da cadeia principal unem-se de maneira sobreposta para a formação de ligações σ , como mostra a **Figura 2(a)**. As interações entre os orbitais p_z (ligações π) são mais fracas que as observadas nos orbitais sp^2 da ligação σ por apresentarem menor grau de simetria em relação ao eixo dos núcleos atômicos.

Entretanto, as ligações π são formadas em um plano perpendicular à cadeia principal, originando os orbitais π -ligantes, que se encontram ocupados e aos orbitais π -antiligantes, representados por π^* , que se encontram vazios, sendo mencionados com maior clareza pela TOM. Estes orbitais são representados em localizações acima e abaixo do eixo principal da cadeia polimérica, como mostra a **Figura 2(b)**.

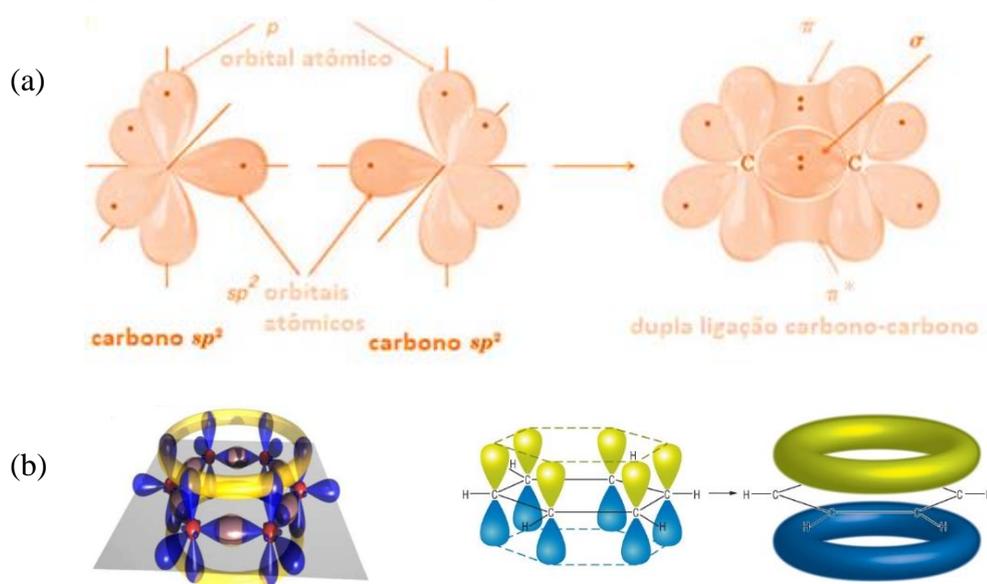


Figura 2: (a) Átomos de carbono formando ligações σ pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 advindas de cada um dos átomos da ligação, e (b) Orbitais localizados acima e abaixo do eixo central do polímero.

Esta deslocalização dos sistemas de duplas ligações alternadas observada em toda a cadeia permite a mobilidade de cargas ao longo da estrutura polimérica e entre as cadeias adjacentes em condições específicas. No entanto, a estrutura conjugada não é suficiente para que ocorra a condução. É necessário que ocorra a introdução de defeitos eletrônicos na cadeia polimérica por meio do processo conhecido como dopagem. Por sua vez, a dopagem proporciona a desestabilização do balanço de cargas da macromolécula, dando possibilidade à condutividade elétrica em condições específicas (LE, KIM, *et al.*, 2017).

A metodologia de dopagem normalmente é realizada por processo químico, utilizando, por exemplo, exposição aos vapores dos elementos relevantes à transferência de carga (como foi observado no poliacetileno em 1977). Em grande parte das sínteses dos PCI, a dopagem ocorre de maneira simultânea em relação ao processo oxidativo da cadeia: os elétrons são retirados enquanto há inserção dos contraíons dopantes para balanceamento das cargas (LIU, HUANG, *et al.*, 2012, SANJAI, RAGHUNATHAN, *et al.*, 1997).

A condutividade elétrica dos materiais poliméricos tem origem basicamente naqueles que apresentam estrutura conjugada, realizando a transição do tipo isolante à condutora através de processos reversíveis de oxidação (ou redução), resultando na formação de pares iônicos incompletos na cadeia, os quais podem ser neutralizados pela incorporação de ânions (ou cátions) complementares (LI, 2015). Devido à formação desses pares iônicos na cadeia polimérica após processo de dopagem, esses PCI são chamados de sais poliméricos.

Alguns fatores são importantes interferentes na condutividade elétrica dos PCI e, portanto, na mobilidade dos portadores de carga. Dentre eles destacam-se a estrutura molecular polimérica, cristalinidade das macromoléculas, além dos tamanhos dos contraíons dopantes. Assim, a condução elétrica nestes materiais não depende apenas da estrutura do polímero, mas também do método de dopagem utilizado e da natureza dos agentes dopantes. Em busca de um melhor desempenho na condutividade elétrica, o foco nos trabalhos mais atuais reportados em literatura tem versado sobre diferentes mecanismos de dopagem e na variedade de agentes dopantes para a obtenção de propriedades otimizadas (GARCÍA-GALLEGOS, MARTÍN-GULLÓN, *et al.*, 2016, GRIBKOVA, OMELCHENKO, *et al.*, 2016).

3.1.1. Polianisidinas

A polianisidina é um polímero obtido a partir dos monômeros formados por um anel benzênico dissubstituído, constituído por um grupo metoxi (-OCH₃) e um grupo amina (-NH₂).

As polianisidinas podem ser encontradas em três estruturas isoméricas (**Figura 3**), conhecidas como poli(*o*-anisidina) (POA), poli(*m*-anisidina) (PMA) e poli(*p*-anisidina) (PPA), dependendo da posição do grupo metoxi no anel benzênico. Os polímeros formados a partir desses monômeros podem apresentar diversas aplicações, desde condutores em pequenos circuitos até revestimentos contra corrosão, produção e degradação de corantes, produção de antioxidantes para o aço, etc (ATES, 2016, KUMAR TRIVEDI, 2015, SHARMA, DAVE, 2015).

Todos esses polímeros são conhecidos como derivados da polianilina (PANI). A facilidade de síntese e dopagem, assim como o baixo custo do monômero da anilina justificam o maior volume de trabalhos relacionados às suas propriedades de condução. Além disso, a sua síntese química se mostra eficaz, resultando em um polímero com elevada pureza e alta massa molecular. Por outro lado, a insolubilidade na maioria dos solventes orgânicos e a infusibilidade atestada no estado condutor geram dificuldades na ampliação de aplicações tecnológicas. Por essa razão, sua estrutura molecular vem sendo modificada para o desenvolvimento de derivados (LEITE, ALVES, *et al.*, 2008, SANCHES, Edgar A., GOMES, *et al.*, 2014, VERAS, CAROLINO, *et al.*, 2020).

É interessante observar que substituições na cadeia polimérica geram distorções, principalmente nas posições 2 e 5 da cadeia principal, resultando na redução da conjugação e no aumento de sua flexibilidade. Como consequência, há um aumento da solubilidade e diminuição da condutividade elétrica.

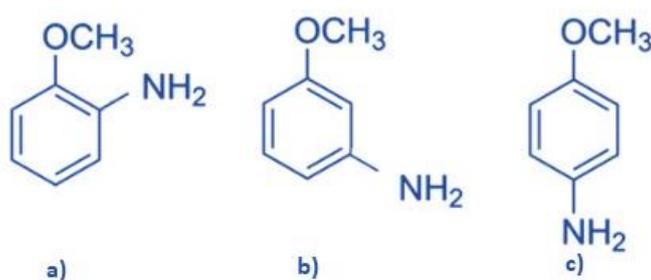


Figura 3: Monômeros e isômeros da anisidina: (a) *o*-anisidina, (b) *m*-anisidina e (c) *p*-anisidina.

Tendo em vista o número reduzido de trabalhos reportados para alguns derivados da PANI, em especial a PMA e PPA, torna-se necessário um maior aprofundamento em suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas, ainda pouco investigadas (BARDAKÇI, KAYA, *et al.*, 2012, KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001, SAYYAH, EL-RABIEY, *et al.*, 2007, SAYYAH, KAMAL, *et al.*, 2006). Dentre as polianisidinas, a POA é o polímero mais comumente reportado em literatura científica por apresentar maiores valores de condutividade quando comparado com a PMA e PPA, além de maior facilidade de polimerização devido ao seu menor

potencial de oxidação (KOVAL'CHUK *et al.*, 2001). Em contrapartida, trabalhos envolvendo os derivados na PANI *orto* substituídos são constantes objetos de interessantes trabalhos que vêm sendo regularmente reportados (ALVES, VENANCIO, *et al.*, 2010, CHAUDHARI, PATIL, 2007, PROFETI, PROFETI, *et al.*, 2018, TSAI, Chih Hung, HUANG, *et al.*, 2016).

Massoumi *et al.*, (2015) realizou a síntese oxidativa da PANI e polianisidina nanoestruturadas utilizando ácido dodecilbenzeno sulfônico, persulfato de amônio e fenilamina para a obtenção de um polímero em morfologia de estrela (BEHBAHANI, BIDE, *et al.*, 2014, JAMAL, REZAEI, *et al.*, 2011). Os resultados confirmaram a solubilidade, além do aumento da condutividade elétrica, redução da viscosidade e densidade em comparação aos homopolímeros obtidos a partir dos mesmos monômeros.

Estudos também reportam a reatividade dos monômeros *o*-anisidina, *m*-anisidina e *p*-anisidina com cobalto metálico. Verificou-se a diferença de afinidade dependente da região dos sítios da superfície adsortiva e a posição dos grupos $-OCH_3$. Para o posicionamento *orto*, por ser mais próximo do grupo amina, a tendência de interação com a superfície foi a vertical, enquanto, para aos dois restantes (*meta* e *para*), a aproximação foi do tipo plana de superfície. Também foi constatado que o isômero *meta* apresenta maior afinidade por prótons, enquanto o isômero *ortho* possui característica oxidante mais elevada (BARDAKÇI, KAYA, *et al.*, 2012, MAGGI, SCHLOSSER, 1996).

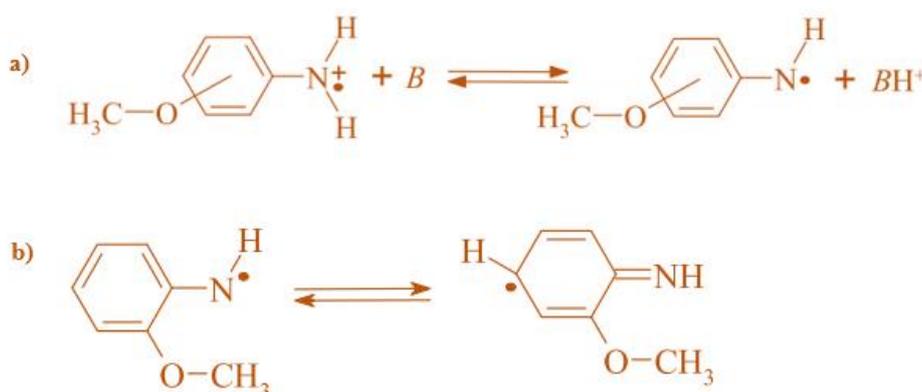
Koval'Chuck *et al.*, (2001) desenvolveram um dos poucos trabalhos disponíveis na literatura que aborda isômeros da polianisidina utilizando voltametria cíclica para acompanhar a policondensação oxidativa. Alguns estudos apontaram para suas propriedades anticorrosivas sob superfícies metálicas, além de aplicações como condutor elétrico e até como adjunto em material vulcanizado para otimização de propriedades mecânicas e atuação antioxidante. Por outro lado, a conformação estrutural, a longa cadeia polimérica conjugada e a presença do grupo metoxi (aumento da basicidade do grupo amina) tornam a PMA um ótimo candidato a agente antioxidante frente a outros de cadeia curta (HELALY, DARWICH, *et al.*, 1999, WAZZAN, ISMAIL, *et al.*, 2005).

A PMA, dentre os três isômeros citados, é a que apresenta maior dificuldade em sofrer oxidação na síntese polimérica e menor capacitância específica, com valor referenciado de 41 F. A técnica de voltametria cíclica revelou perfil de curva redox irreversível e potencial de oxidação de +0,52 V, comparado com 0,21 V obtido para seu isômero *orto*. A propriedade de compartilhamento de elétrons também depende da posição da densidade eletrônica apresentada pelos grupos substituintes, nesse caso, do nitrogênio amina. Alguns estudos reportam o cálculo da energia dos ligantes e das entalpias de formação, constatando que o

aumento do potencial de oxidação é proporcional à estabilidade termodinâmica da molécula, assim como o aumento de energia do orbital HOMO é diretamente relacionado à redução da densidade de carga próxima ao átomo de nitrogênio que, conseqüentemente, reduz a possibilidade de transferência de elétrons por parte do isômero (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001, RESHETNYAK, ZAIKOV, 2017).

Alguns pesquisadores aplicaram a PMA como agente antioxidante na estrutura de borracha composta por estireno-butadieno, e observaram o melhor desempenho alcançado pelo material aditado com PMA em alguns ensaios, como em exposição à radiação gama e em ensaios de resistência à tração (HELALY, DARWICH, *et al.*, 1999, WAZZAN, ISMAIL, *et al.*, 2005).

O mecanismo de síntese polimérica da PMA é explicado partindo-se do mesmo princípio de formação, no qual o elétron do subnível 2s do átomo de nitrogênio é transferido para dar início à formação do cátion radical e, em seguida, após reação com base, à formação do radical. As energias de calor de formação, ligação e estabilidade química indicaram que o equilíbrio desta reação, de acordo com a **Figura 4(a)**, é deslocado para a direita.



Fonte: (DOI) 10.1021/ar300348n.

Figura 4: (a) Formação do radical após transferência eletrônica do elétron do nitrogênio e (b) mecanismo de estabilização do elétron da ligação π da estrutura quinóide para os isômeros orto e meta.

Além disso, a formação do radical partindo do átomo de nitrogênio é facilmente estabilizada, como mostra a **Figura 4(b)**, tanto pela conjugação das ligações no anel aromático, quanto pela carga disponível do oxigênio do grupo metóxi. Essa estabilização ocorre para os isômeros *orto* e *meta*, sendo o ponto inicial para a formação de ligações com outros nitrogênios radicais, possibilitando a formação do dímero, trímero e até tetrâmero em reação do tipo cabeça-cauda (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001).

3.2. Orbitais Moleculares

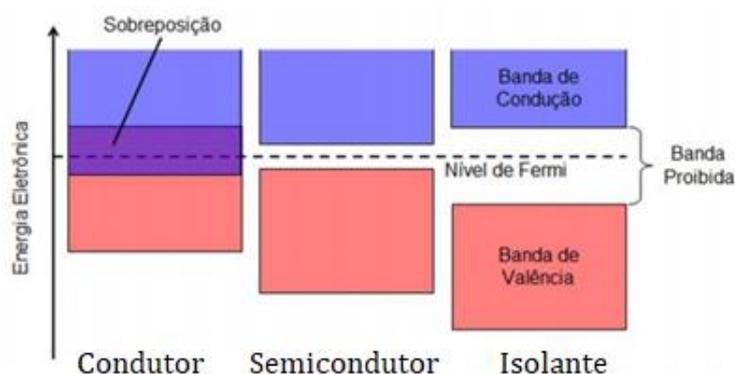
Alguns conceitos da TLV podem ser utilizados para o entendimento das ligações conjugadas dos PCI, assim como é utilizada, originalmente, para outras moléculas orgânicas. Nos polímeros conjugados, em sua grande maioria, a estrutura molecular é do tipo modelo planar unidimensional e, assim como em moléculas orgânicas, o átomo de carbono pode existir em três possíveis estados de hibridização: sp^3 , sp^2 e sp . Inicialmente, os orbitais $2s$ e $2p$ são hibridizados para formar 3 novos orbitais sp^2 (no plano xy), coplanares, para as ligações do tipo σ , que formam ligações direcionais. Assim, resta apenas um orbital p puro do tipo p_z para a formação da ligação π , do tipo deslocalizada, que se mantém unida de forma paralela e sobreposta perpendicularmente às ligações σ . A diferença de simetria entre os orbitais sp^2 e p_z leva à separação dos estados eletrônicos moleculares σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria.

Como as ligações π possuem interações mais fracas que às do tipo σ , os elétrons das ligações π em sistemas conjugados são espacialmente deslocalizados e se estendem sobre toda a estrutura molecular. O contrário ocorre com os elétrons das ligações σ , que se encontram localizados entre dois átomos, considerando o estado fundamental. Também é interessante observar que na ligação dupla formada entre átomos de carbono vizinhos há a formação de 4 novos orbitais, sendo dois ligantes do tipo σ e π e dois antiligantes σ^* e π^* . Além disso, a sobreposição dos orbitais p_z , composto por dois desses orbitais, formam funções de onda moleculares construtivas e destrutivas, do tipo deslocalizadas, ou ligações π e π^* . Este é um requisito fundamental para que o polímero seja intrinsecamente condutor, uma vez que os elétrons de interações π são mais facilmente excitados quando comparados aos do tipo σ , e a distância entre os orbitais π e π^* é menor quando comparada ao orbital do tipo σ e σ^* (SLATER, 1931).

Outro requisito para a condução é que os orbitais moleculares devem ser parcialmente preenchidos, de modo que haja elétrons com mobilidade ao longo da rede. Assim, esses materiais passam a apresentar comportamento semicondutor de tal maneira que se aproximam das propriedades elétricas dos metais. Sob o ponto de vista da TOM, as ligações são formadas a partir da sobreposição de orbitais, obtendo-se um orbital molecular ligante e outro antiligante que interagem de forma correlata às bandas de valência e de condução dos materiais inorgânicos semicondutores (Teoria de Bandas). Assim, até certo ponto são correlacionadas, considerando uma interação coulômbica infinita na cadeia polimérica que, por deslocalização eletrônica conferida pelos orbitais π , cria uma distribuição de energia contínua de bandas.

Dessa forma, diante da correlação, os orbitais ligantes preenchidos por elétrons representam a banda de valência, enquanto o segundo tipo antiligante corresponde à banda de condução, caracterizada pelo maior nível de energia apresentado pelo orbital.

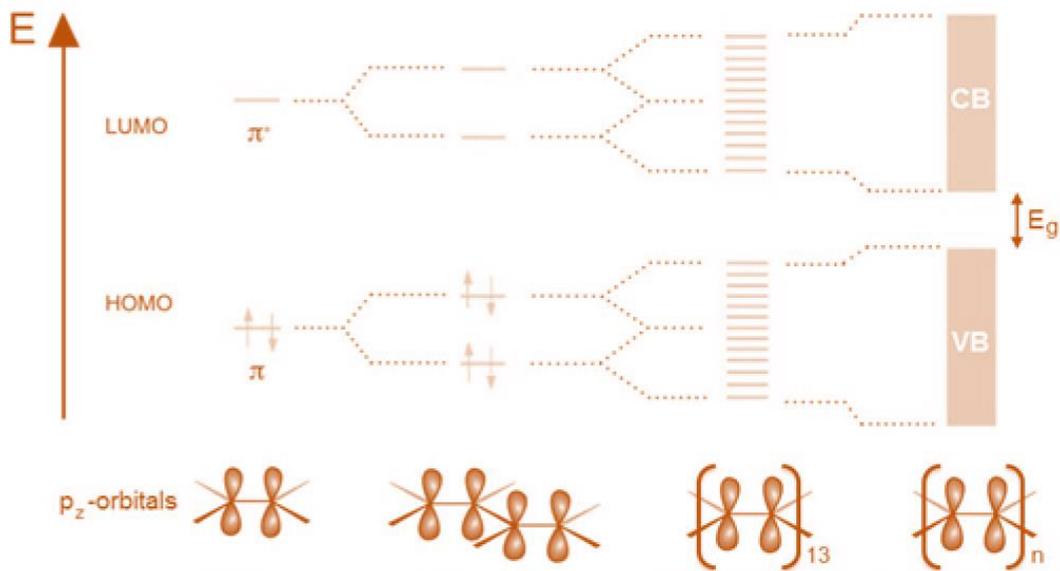
Como ilustrado na **Figura 5**, faz-se a analogia, apenas para fins de comparação, entre a teoria de bandas e a teoria dos orbitais moleculares, em que a banda de valência seria uma sobreposição entre os orbitais de mais alto nível de energia molecular ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) e a banda de condução a sobreposição entre os níveis moleculares mais baixos desocupados (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO).



Fonte: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16334/16334_3.PDF

Figura 5: Distribuição entre as bandas de condução e banda de valência, segundo a teoria de bandas aplicada para materiais semicondutores.

A partir da **Figura 5** observa-se a lacuna existente entre as bandas de valência e condução, conhecida como *Energia de Gap* (E_g), que corresponde ao valor de energia para a classificação do comportamento dos materiais em isolantes, semicondutores e condutores, de forma aproximada. Nos polímeros, que possuem estrutura unidimensional, a alternância de ligações simples e duplas cria maior limitação na deslocalização eletrônica sobre a extensão alternada da cadeia, criando um *gap* de energia, e contribuindo para que o material apresente um comportamento típico de semicondutor. Portanto, é de se esperar que o aumento do número de monômeros corrobore para o aumento da condutividade, como ilustrado na **Figura 6**, e que o crescimento da distribuição dos orbitais antiligantes crie maior aproximação entre os orbitais e favoreça a diminuição do valor de E_g da macromolécula polimérica (ABDELHAMID, MULLANE, *et al.*, 2015).



Fonte: M. Rehahn, Elektrisch leitfähige Kunststoffe, ChiuZ, 37(1), 20, 2003).

Figura 6: Influência da aproximação de orbitais antiligante com o aumento da conjugação na formação de bandas energéticas.

Os valores de *gap* servem como passo inicial para a comparação entre as propriedades condutoras de diferentes materiais. Os materiais tipicamente condutores, como os metálicos, apresentam E_g inferior a 0,1 eV, enquanto os materiais tipicamente isolantes apresentam E_g em torno de 10 eV. Para a maioria dos polímeros conjugados, o valor é superior a 1,5 eV e, por isso, são considerados materiais semicondutores ou até isolantes, dependendo da largura de banda proibida.

3.3. Dopagem dos PCI e Transporte de Carga

O processo de dopagem dos PCI é realizado de forma reversível, tanto por reações redox como pela introdução de prótons, dependendo do polímero utilizado. O transporte de carga vem sendo elucidado utilizando-se conceitos de *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons* (KUMAR, D. Vijaya, BABU, *et al.*, 1992, VIJAYANAND, VIVEKANANDAN, *et al.*, 2015), desenvolvidos pela física do estado sólido, e que explicam de forma satisfatória o comportamento de alguns PCI.

Sabe-se que a mobilidade dos elétrons no orbital p_z é um dos fatores para a verificação da condutividade elétrica, a qual é introduzido pelo processo de dopagem. Como visto, o termo dopagem utilizado para os PCI é referenciado de maneira análoga ao método utilizado em materiais inorgânicos. No entanto, no caso dos PCI a introdução de contraíons dopantes não é realizada diretamente na cadeia polimérica, mas em torno dela. Além disso, diferentemente dos materiais semicondutores inorgânicos, nos PCI a quantidade, em fração molar, do elemento dopante adicionado é da ordem de 10^{-1} a 10^{-2} mol/mol de monômeros em comparação ao primeiro, que detêm 10^{-5} a 10^{-6} mol/mol de dopante adicionado. Outro fato é que o elemento

dopante pode ser um átomo ou uma molécula e estes não substituem os átomos ligados à cadeia principal do polímero. Os dopantes variam entre grupos volumosos como O-CH₃, NO₂, SO₃, HSO₄⁻, íons como Cl⁻ e H⁺, entre outros. Estes atuam como contraíons balanceando instabilidades e possibilitando a condução elétrica pelo balanceamento de cargas positivas ou negativas deslocalizadas e as vacâncias criadas na estrutura eletrônica da cadeia polimérica após o processo de dopagem (KUMAR, D., CHANDRA, 2001, MURUGESAN, SUBRAMANIAN, 2003b, WANG, ZHU, *et al.*, 2017).

3.3.1. Dopagem de Polímeros Conjugados

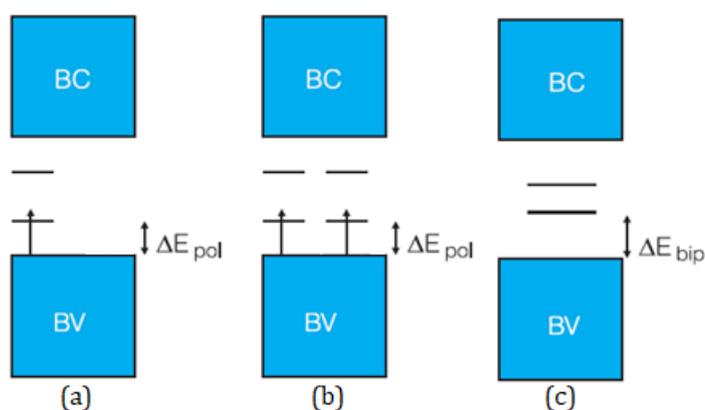
A grande diferença no comportamento elétrico entre materiais semicondutores inorgânicos e PCI está na mobilidade dos portadores de carga, principalmente pela maior quantidade de defeitos na cadeia polimérica se comparado aos encontrados nos materiais inorgânicos. Mesmo a quantidade de portadores de carga sendo maior para os PCIs, a quantidade de defeitos na rede e de regiões não cristalinas, desestabiliza o processo de mobilidade. Diante destes fatores, há de se esperar que a teoria de bandas padrão, unidimensional, não explica de maneira efetiva o comportamento elétrico para os polímeros, como explica, até certo ponto, para os materiais inorgânicos (LEITE, ALVES, *et al.*, 2008, MARTENS, REEDIJK, *et al.*, 2001, PRIGODIN, EPSTEIN, 2003, ZHOU, LIU, *et al.*, 2004).

Inicialmente, para a explicação da condutividade do poliacetileno, por exemplo, a teoria de bandas dos materiais inorgânicos foi utilizada, levando em consideração a existência de elétrons desemparelhados. Porém, para polímeros condutores aromáticos, por exemplo, polipirrol, poli(*p*-fenileno), polianilina e politiofeno, o mesmo modelo de banda unidimensional não conseguiu explicar a condução de forma satisfatória, devido à condutividade elétrica nestes envolver, na verdade, portadores com carga nula, e não elétrons desemparelhados, como definido inicialmente para os semicondutores (ROTH, CARROLL, 2005). Assim, surgiu uma nova definição, que após o processo de dopagem típica na vizinhança, cria-se defeitos na rede e novos estados energéticos localizados entre BV e BC, classificados como *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons*, que atuam como portadores de carga na estrutura polimérica e contribuem para o aumento da condutividade elétrica de maneira dependente do estado fundamental em que se encontrava o sistema antes da etapa de dopagem (BREDAS, STREET, 1985, LE, KIM, *et al.*, 2017).

É importante mencionar que os PCI degenerados, no estado fundamental, apresentam duas estruturas geométricas idênticas, enquanto os não degenerados apresentam duas

estruturas geométricas diferentes, quinóide e benzenóide, sendo a estrutura do tipo benzenóide conhecida por ser a mais estável e de menor energia (ROTH, CARROLL, 2005).

Um *pólaron* é formado quando há a remoção de um elétron da camada de valência e formação de um radical com carga positiva. O *bipólaron* é formado quando há uma nova remoção de elétron em uma cadeia que contém um *pólaron*, sendo, portanto, criadas duas cargas positivas (um dicátion) em uma mesma cadeia de carbonos, conforme mostrado na **Figura 7**. De maneira correlata, a formação de *pólaron* e *bipólaron* negativos poderá ser formada, caracterizando a dopagem do tipo-*n*.



Fonte: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 13, n. 1 (2018) 1-17 ISSN 1809-8797

Figura 7: Esquema de formação do (a)pólaron, (b) dois pólarons e um (c)bipólaron.

Na dopagem do tipo não redox não há mudança no número de elétrons totais da estrutura polimérica e, portanto, não se tem a influência majoritária de aceptores/receptores de elétrons. Há uma redistribuição dos níveis de energia após a dopagem por adição protônica. A PANI, assim como seus derivados, são polímeros que integram este grupo. As polianilinas em sua composição química básica são ilustradas por uma fórmula geral, conforme **Figura 8**:

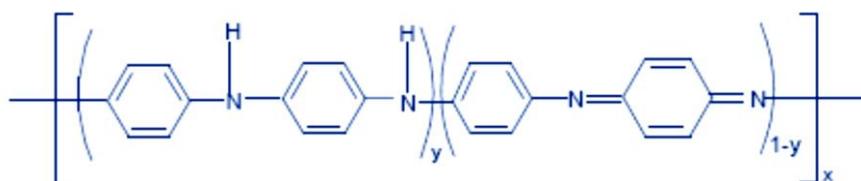


Figura 8: Forma reduzida (y) e oxidada ($1-y$) da estrutura química generalizada da PANI.

A partir da **Figura 8** podemos observar a composição das estruturas fracionadas em unidades reduzida e oxidada, respectivamente. Quando $y=1$, o polímero está completamente reduzido, e quando $y=0$ o polímero está completamente oxidado. Os estados oxidados da PANI possuem definição conhecida, os quais podem apresentar-se em uma forma completamente reduzida ($y=1$, conhecida como Leucoesmeraldina Básica), forma semi-oxidada ($y=0,5$,

conhecida como Esmeraldina Básica), além de uma forma completamente oxidada ($y=0$, conhecida como Pernigranilina Básica), conforme ilustrado na **Figura 9**.

Diferentemente do polipirrol, politiofeno, poliacetileno e poli-*p*-fenileno, a PANI em processos de dopagem não cede o elétron de ligações π para processos reacionais, sendo, portanto, os elétrons não ligantes do nitrogênio os disponíveis para as reações de dopagem. Além disso, a PANI apresenta eletrocromismo, uma propriedade relevante entre suas diferentes estruturas, e bom desempenho elétrico para algumas aplicações, como em retrovisores eletrocromáticos, *displays* inteligentes, indicadores eletrônicos, supercapacitores nanoestruturados, entre outros (LE, KIM, *et al.*, 2017, PAGÈS, TOPART, *et al.*, 2001, SHI, PENG, *et al.*, 2015, TIAN, ZHANG, *et al.*, 2017).

A presença do átomo de nitrogênio favorece a formação de isômeros com estados de oxidação variados e com colorações diferentes, assim como a possibilidade da estrutura aromática benzenóide e de sua estrutura quinóide com aromaticidade reduzida. Esta estrutura representa o primeiro polímero a ser dopado pelo método de adição de prótons com o uso de ácidos fortes como agentes dopantes para a obtenção do estado de oxidação Sal de Esmeraldina (PANI-ES), que representa a PANI em seu estado condutor (FERREIRA, SANCHES, 2017a, SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, FERNANDES, *et al.*, 2013).



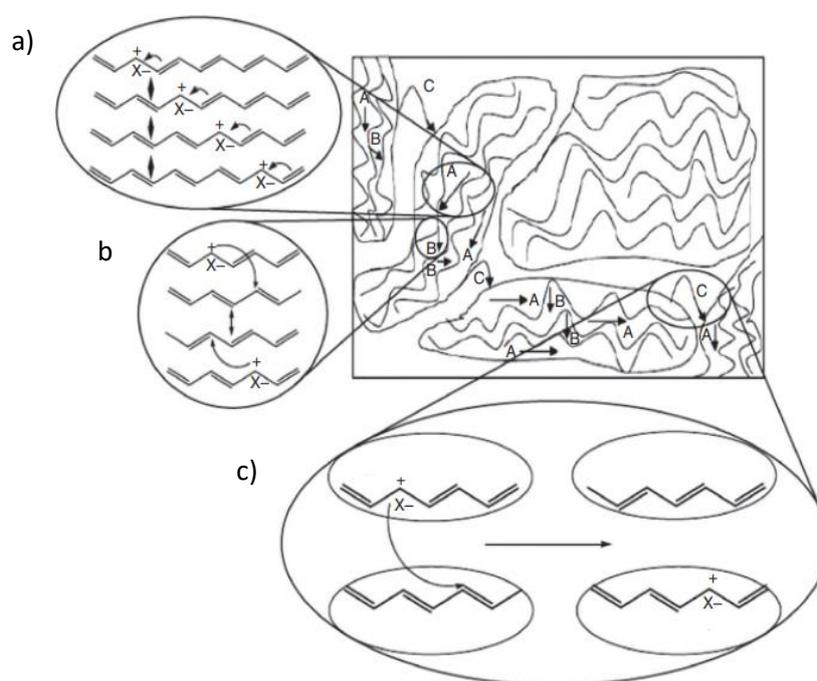
Fonte: Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 13, n. 1 (2018) 1-17 ISSN 1809-8797.

Figura 9: Estados de oxidação da PANI após processos de dopagem protônica e reações redox.

3.3.2 Transporte de Carga

De maneira sucinta, podemos compreender o transporte de cargas em um polímero conjugado, como uma grande deslocalização de cargas e espaços vazios (buracos) distribuídos ao longo da cadeia (intracadeia) polimérica. Assim, a mobilidade de cargas na estrutura é

dependente dos espaços vazios, número de portadores de carga na estrutura e temperatura. Essa mobilidade dos portadores de cargas e defeitos associada com a interação dos contraíons dopantes ao longo da cadeia é o que basicamente define a condutividade elétrica de um PCI. Entretanto, esse movimento de cargas não é realizado apenas ao longo da cadeia (intracadeia), uma vez que os polímeros possuem regiões não cristalina, cristalina e delimitações entre regiões (contornos de grão, defeitos etc.) com balanço de carga variado ao longo da estrutura que contribui para a dispersão de cargas (MOHANTY, BEHERA, *et al.*, 2017). Sendo a condução de cargas nos PCI um processo basicamente difusivo, definem-se três possibilidades de transporte de carga em sua estrutura: transporte intracadeia, transporte intermolecular (*hopping*) e transporte interpartícula (percolação), como ilustrado na **Figura 10** (KAR, [S.d.]).



Fonte: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616>

Figura 10: Transporte de carga do tipo a) intramolecular, b) intermolecular e c) interpartícula.

Esses três processos de transporte são os que determinam os mecanismos de mobilidade de carga nos PCI em sua rede condutora. Diz-se que a mobilidade e a condução são determinadas por processos microscópicos (intramolecular e intermolecular) e por processos macroscópicos (interpartícula). Algumas características estruturais nos PCI como planaridade de cadeia, grau de cristalinidade, dobras de cadeias e quantidade de ligações cruzadas definem o tipo predominante do transporte de carga. Normalmente o transporte intermolecular é predominante em PCI que apresentam maior distribuição de regiões não cristalinas (defeitos, segmentos não periódicos) dispersas em fases com maior grau de organização, definidas pelos

cristalitos. Nesses cristalitos, pela maior periodicidade, concentram-se cargas que formam espécies de ilhas condutoras, sendo neste caso o transporte intermolecular o principal meio de condução elétrica (LEITE, ALVES, *et al.*, 2008).

3.3.3 Modelos de Transporte de Carga

O estudo dos PCI ainda é carente de um modelo que explique o transporte de carga elétrica. Existem modelos que se limitam a descrever estruturas com baixa condutividade, fazendo-se analogia à teoria de difusibilidade utilizada para materiais semicondutores. Alguns trabalhos buscam na equação de Boltzmann o entendimento aproximado da condutividade e do transporte de elétrons em polímeros a fim de traçar um modelo genérico. Sabe-se que a condutividade é definida a partir do produto entre número de portadores de carga livres (n) e a mobilidade elétrica (μ):

$$\sigma = |e|n\mu \quad (1)$$

Considerando-se materiais semicondutores cristalinos e metais de estrutura totalmente cristalina. Em estruturas não cristalinas há um alto número de portadores de carga, que diferentemente dos materiais cristalinos, encontram principalmente no mecanismo de transporte do tipo *hopping* uma maneira para contornar os obstáculos impostos pela baixa definição estrutural, tornando difícil a contabilização de portadores livres e do grau de mobilidade elétrica (SANJAI, RAGHUNATHAN, *et al.*, 1997).

A condução pode ser definida de maneira genérica aportando-se à condutividade uma função de transporte de Boltzmann (Eq. 2), onde σ_e é o valor de condutividade, considerando que os portadores de carga apresentam o mesmo valor de energia.

$$\sigma = \int \sigma_e \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE \quad (2)$$

A maneira como o transporte de carga é descrito (Eq. 3) para a maioria dos materiais poliméricos semicondutores é composta de dois parâmetros essenciais que nos ajudam a definir o tipo de transporte preponderante na estrutura, que são a borda de transporte (E_t) e o parâmetro s , como reportado em literatura (BABU, VEMPATI, *et al.*, 2013, KANG, 2016, PIZZI, VOLJA, *et al.*, 2014).

$$\sigma_E(E, T) = \sigma_{Eo}(T) \times \left(\frac{E - E_T}{K_B T} \right)^s \quad (3)$$

onde E/K_b é a energia reduzida dos portadores de carga, sendo elétrons ou buracos, e $\sigma_{E_0}(T)$ é o coeficiente de transporte.

A borda de transporte pode ser compreendida como a energia de transporte dos portadores de carga abaixo da qual não há contribuição de elétrons ou buracos para a condutividade em faixa de temperatura finita. Por exemplo, em materiais isolantes e semicondutores não há portadores de carga com energia inferior à energia de transporte (E_T) e, portanto, a borda de transporte é a própria borda da banda. Portadores com energia inferior à banda de transporte necessitam de excitação térmica para ultrapassarem a borda de transporte e conduzir eletricidade.

3.4. Estruturas Moleculares no Estado Sólido

A verificação da existência de regiões cristalinas nos materiais poliméricos ficou mais evidente a partir dos anos 1920, quando alguns polímeros submetidos à análise de DRX apresentaram picos característicos. Estes picos apareciam somados a um espalhamento difuso (halo) - como observado nos padrões de DRX de líquidos - sugerindo também a presença de uma contribuição não cristalina para ao mesmo material. Essa verificação permitiu a confirmação da coexistência entre as fases cristalina e não cristalina nos materiais poliméricos.

As macromoléculas poliméricas podem apresentar composição e estrutura molecular e cristalina diversificadas, dependendo da metodologia de síntese, da natureza do monômero, dos dopantes e dos elementos iniciadores utilizados para a polimerização. Portanto, suas propriedades físico-químicas estão diretamente ligadas à composição química, estrutura e distribuição do peso molecular e das forças moleculares (DAVID, CALLISTER JR., 2016).

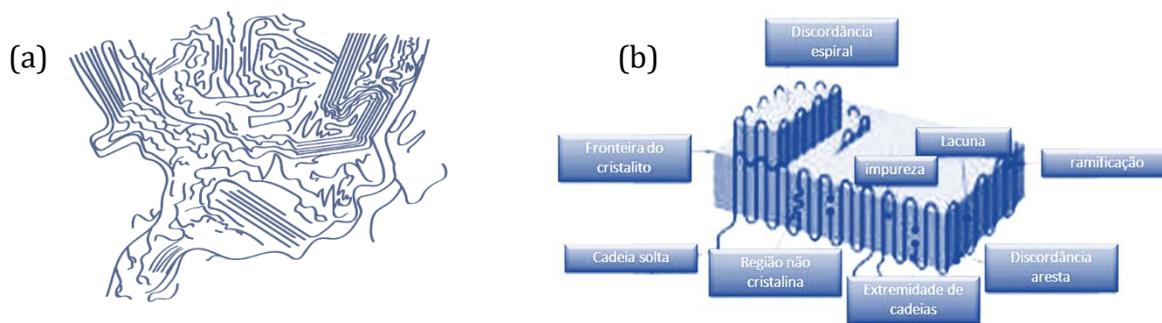
A forma como ocorre a cristalização difere dos materiais cristalinos convencionais devido ao maior tamanho das cadeias poliméricas. Por essa característica, os polímeros cristalizam e podem apresentar polimorfismo e anisotropia em toda a cadeia devido às diferentes interações interatômicas ao longo da estrutura. Por isso, há a formação de regiões cristalinas (cristalitos) com muitas imperfeições, se comparada aos cristais convencionais. Essa cristalização ainda é sensível às variáveis como o grau de impurezas, temperatura, tempo de síntese, estequiometria dos reagentes, entre outros. Várias teorias foram desenvolvidas para explicar a morfologia dos materiais poliméricos para o entendimento da formação de seus cristais (HOPKINS, LIPELES, *et al.*, 2008, JAMAL, REZAEI, *et al.*, 2011, MATTOSO, BULHÕES, 1992, VITALIJ K. PECHARSKY, 2008).

3.4.1. Modelo da Micela Franjada

O modelo mais simples utilizado para descrever a semicristalinidade em materiais poliméricos é conhecido como *Modelo da Micela Franjada* e surgiu em 1930. Segundo esse modelo, os polímeros semicristalinos são constituídos por regiões cristalinas ordenadas, os nanocristais, dispersas em uma matriz não cristalina (CANEVAROLO JR., S. V., 2007). Tais regiões são constituídas por segmentos moleculares de diferentes cadeias, ordenadas paralelamente e tridimensionalmente, como sugere a **Figura 11(a)**. Uma vez que as cadeias poliméricas são longas, nesse modelo visualizam-se as moléculas passando sucessivamente por vários cristalitos e regiões não cristalinas. Este modelo fornece uma interpretação simplificada da estimativa da cristalinidade em termos de percentagens de regiões cristalinas e não cristalinas. Além disso, esse modelo considera explicitamente que um polímero não é, e nunca poderá se tornar 100% cristalino, uma vez que, durante o processo de cristalização, os segmentos de cadeias localizados nas regiões não cristalinas ficam tensionados e não podem recristalizar (CANEVAROLO JR., Sebastião V., 2013, LISBÃO, 2012).

3.4.2. Modelo das Cadeias Dobradas

O modelo das cadeias dobradas (**Figura 11(b)**) surgiu na década de 1950 a partir da obtenção do primeiro monocristal polimérico. Esses cristais foram observados utilizando-se microscopia eletrônica, permitindo-se constatar a presença de lamelas com espessuras de 100 a 200 Å. Após análise por DRX constatou-se que as cadeias estavam orientadas em direção normal à superfície. Concluiu-se que as cadeias, por apresentarem comprimento muito maior em relação à espessura, dobravam-se sobre si, de maneira regular e dentro do cristal, estabelecendo para cada molécula um plano de dobramento. Esta teoria é aplicada para polímeros que apresentam elevado percentual de cristalinidade, uma vez que parte do princípio de que polímeros se apresentam de maneira regular, mas apresentam defeitos pontuais em meio à sua distribuição no espaço (AL-DULAIMI, HASHIM, *et al.*, 2018).



Fonte: DAVID, G. H., CALLISTER JR., W. D. Ciência Engenharia de Materiais - 9ª Ed. - Uma Introdução. LTC ed. [S.l: s.n.], 2016.

Figura 11: (a) Modelo da Micela Franjada e (b) Modelo da Cadeia Dobrada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Os reagentes descritos abaixo foram todos adquiridos pelo Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – Nanopol/UFAM.

- *m*-Anisidina 97% - Sigma-Aldrich;
- Ácido clorídrico 37% - LabSynth;
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) 98% - LabSynth;
- Ácido nítrico (HNO₃) 65% - LabSynth;
- Persulfato de amônio - (APS);((NH₄)₂S₂O₈) – Sigma-Aldrich.

4.2. Síntese da Poli(*m*-anisidina) (PMA)

A síntese polimérica da PMA foi realizada em temperatura ambiente pelo método oxidativo convencional reportado por [Sanches et al. \(2014\)](#) e [Bahdra et al. \(2009\)](#), utilizando o monômero *m*-anisidina, previamente destilado. Foram preparadas duas soluções: a solução I foi preparada dissolvendo-se 20 mL do monômero em 215 mL de HCl 1M e a solução II foi obtida adicionando-se 8,14 g de persulfato de amônio (APS) em 200 mL de HCl 1M. Em seguida, a solução II foi adicionada gota a gota à solução I sob agitação magnética, a qual foi mantida por 4 h. Em seguida, a dispersão foi filtrada à vácuo. O polímero foi lavado com água destilada e mantido em dessecador até atingir massa constante para a obtenção da amostra denominada PMA/HCl. O mesmo procedimento experimental foi realizado substituindo-se o dopante HCl

1M por HNO₃ 1M e H₂SO₄ 1M para a obtenção, respectivamente, dos polímeros PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

4.3. Espectroscopia na Região do UV-Vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em temperatura ambiente utilizando o equipamento Global Trade Technology – UV5100, na faixa 250–400 cm⁻¹. Os polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄ foram solubilizados em água destilada na razão 0,01 g de polímero/5 mL de água. As soluções foram filtradas para a realização das análises. A estimativa da Energia de *Gap* (E_g) dos polímeros foi realizada através da relação de Wood-Tauc, com erro relativo inferior a $\pm 2\%$ (TAUC, MENTH, *et al.*, 1970).

4.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)

As medidas foram realizadas na Universidade Federal da Paraíba – UFPB, no equipamento Shimadzu, modelo Prestige-21, na faixa de 4000–500 cm⁻¹, com 32 corridas por amostra. Os polímeros em pó foram pastilhados juntamente com KBr na proporção de 1:100 e 6 ton.

4.5. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMat) do Departamento de Física da UFAM, em um difratômetro Panalytical, modelo Epyrean, operando com K α Cu, 40 kV e 40 mA. A difração de pó foi realizada no intervalo angular de 2θ , entre 5 – 60°, passo de 0,01° e 5 s/passos.

4.6. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

Os padrões de DRX foram utilizados para estimar os percentuais de cristalinidade dos polímeros sintetizados. Utilizando o método da Deconvolução de Picos (HENNING, JENKINS, *et al.*, 2012), a razão entre a integral da área total do padrão de DRX experimental e a integral da área referente à região não cristalina foi estimada conforme a Eq. 4:

$$C = 100 \frac{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn}}{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn} + I_{NC}} \quad (4)$$

onde C representa o percentual de cristalinidade, I_{Cr1} e I_{Cr2} representam a integral deconvoluída da área do pico 1 e pico 2 do padrão de DRX, respectivamente. Por outro lado, I_{NC} refere-se à integral da área deconvoluída da região não cristalina.

As deconvoluções dos picos (MYDLOVÁ, KRUPČÍK, *et al.*, 2007, ORIGINLAB, 2002, TROVATI, SANCHES, *et al.*, 2014) foram realizadas através do módulo *Peak Fitting* localizado no programa Origin 7.5 (ORIGINLAB, 2002) utilizando-se a função Gaussiana como modelo de ajuste entre as curvas (VITALIJ K. PECHARSKY, 2008).

4.7. Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail

O programa Fullprof (RODRÍQUEZ-CARVAJAL, ROISNEL, 2004) foi utilizado para realizar o refinamento estrutural pelo Método Le Bail (LE BAIL, 2005). Todos os parâmetros foram refinados pelo método dos mínimos quadrados (PAWLEY, 1981). A função *pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings foi usada como função de perfil (THOMPSON, COX, *et al.*, 1987). Os parâmetros cristalográficos do tetrâmero da anilina (*end-capped aniline tetramer*) (EVAIN, QUILLARD, *et al.*, 2002) foram utilizados como parâmetros iniciais de refinamento (triclínico, $P1\bar{1}$; $a = 5,7328 \text{ \AA}$; $b = 8,8866 \text{ \AA}$; $c = 22,6889 \text{ \AA}$; $\alpha = 82,7481^\circ$; $\beta = 84,5281^\circ$ e $\gamma = 88,4739^\circ$). Os tamanhos dos cristalitos foram determinados anisotropicamente em termos de esféricos harmônicos (SHP) e visualizados utilizando a ferramenta GFourrier (CASAS-CABANAS, PALACIN, *et al.*, 2005, POPA, 1998).

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em temperatura ambiente utilizando um equipamento Carl Zeiss Supra 35 e 1,0 kV. As amostras em pó foram depositadas em fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

4.9. Análises Térmicas (TGA/DTA)

As análises de TGA/DTA foram realizadas na Universidade Federal da Paraíba – UFPB no equipamento Shimadzu DTG-60/60H sob atmosfera de N₂ (fluxo de 30 mL.min⁻¹) a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e rampa de aquecimento de 25 °C a 900 °C. A massa utilizada para cada ensaio foi de aproximadamente 6 mg para todos os polímeros.

4.10. Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC)

Utilizou-se um analisador de impedância Solartron 1260, com coleta de dados entre 1 Hz e 10⁶ Hz. As medidas foram realizadas em regime isotérmico a temperatura de 27 °C, variando-se frequência. O potencial aplicado foi de 500 mV com frequência na faixa de 10 Hz a 1MHz. As amostras em pó foram transformadas em pastilhas (13 mm de diâmetro; 2 mm de espessura, em medições realizadas utilizando paquímetro) utilizando-se uma prensa EZ-Press 12 Ton Hydraulic Presses, com pressão de 6 ton por 15 min.

4.11. Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O pacote Quantum Espresso foi utilizado para a aplicação da Teoria do Funcional da Densidade (GIANNOZZI, BARONI, *et al.*, 2009). O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PAYNE, TETER, *et al.*, 1992), baseado na aproximação de gradiente generalizado (GGA), foi utilizado para descrever a energia de troca/correlação. O algoritmo de quase-Newton BFGS foi utilizado para a otimização geométrica das estruturas, com limites de convergência estabelecidos em 10⁻³ eV/Å para a força e 10⁻⁴ eV para a energia. O corte de energia cinética para as funções de onda dos polímeros foi estabelecido em 0,476 keV. Considerou-se uma rede Monkhorst-Pack na zona de Brillouin com dimensões de 6 x 6 x 3 para o polímero não dopado e PMA/HCl, e dimensões de 12 x 12 x 6 para os polímeros PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄. O pacote XcrySDen (KOKALJ, 2000) foi utilizado para a representação gráfica das estruturas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Espectroscopia da Região do UV-Vis: Determinação das Transições Eletrônicas e da Energia de E_g

Os espectros de UV-Vis dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄ são mostrados na **Figura 12 (a-b)**. As bandas de absorbância em $\lambda_{\max} = 269$ nm, 275 nm e 315 nm foram observadas em todos os polímeros. A banda em $\lambda_{\max} = 269$ nm foi atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. As bandas em $\lambda_{\max} = 275$ nm e 315 nm foram atribuídas às transições $n \rightarrow \sigma^*$ devido à presença dos elementos nitrogênio e oxigênio que possuem pares de elétrons não ligantes (SAYYAH, ABD EL-SALAM, *et al.*, 2002).

Não foi reportada a análise de UV-Vis da PMA com solubilização em água. No entanto, intensidades de absorções em $\lambda_{\max} = 292$ nm e $\lambda_{\max} = 284$ nm foram observadas quando etanol e ácido sulfúrico concentrado foram utilizados como solvente, respectivamente (ABD EL-GHAFFAR, M. A. ; YOUSEFF, M. A. E., DARWISH, M. W., HELALY, 1998, SAYYAH, BAHGAT, *et al.*, 2002). No entanto, não foi observado nesta publicação o desdobramento do pico em $\lambda_{\max} = 292$ nm. A síntese eletroquímica da PMA foi realizada por *Sayaah e El-Salam (2002)* utilizando dicromato de sódio e HCl como agente dopante. Os autores reportaram que as bandas de absorbância em $\lambda_1 = 284$ nm e $\lambda_2 = 390$ nm eram características de transições $\pi - \pi^*$, além de uma terceira absorção em $\lambda_3 = 740$ nm atribuída ao aumento de ligações conjugadas. As bandas obtidas neste trabalho apresentaram-se em menores comprimentos de onda possivelmente pela diferença de solventes. Além das diferentes atribuições às transições eletrônicas, a terceira absorção não foi observada nesta presente pesquisa.

Para obter E_g , **Figura 12(c)**, aplicou-se a relação Wood-Tauc, conforme a Eq. 5 (TAUC, MENTH, *et al.*, 1970):

$$\alpha hv = B (hv - E_g)^n \quad (5)$$

onde α é o coeficiente de absorção, hv a energia de luz absorvida, $n = 1/2$ para transição permitida direta e B é constante de proporcionalidade. E_g foi obtida plotando $(\alpha hv)^2$ versus hv e extrapolando a porção linear de $(\alpha hv)^2$ para zero. Neste caso, $(\alpha hv)^2$ é plotado como uma função de hv para determinar o gap de energia de transição direta permitido, no caso do polímero PMA/HCl. Os cálculos foram realizados da mesma forma para os demais polímeros. Normalmente, os valores de E_g tendem a ser menores para amostras que apresentam maior

valor de condutividade, devido a maior aproximação dos níveis HOMO e LUMO. Entretanto, não houve diferença significativa entre os valores de E_g para os polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄, sendo determinados em $(4,1 \pm 0,1)$ eV e $(3,5 \pm 0,1)$ eV.

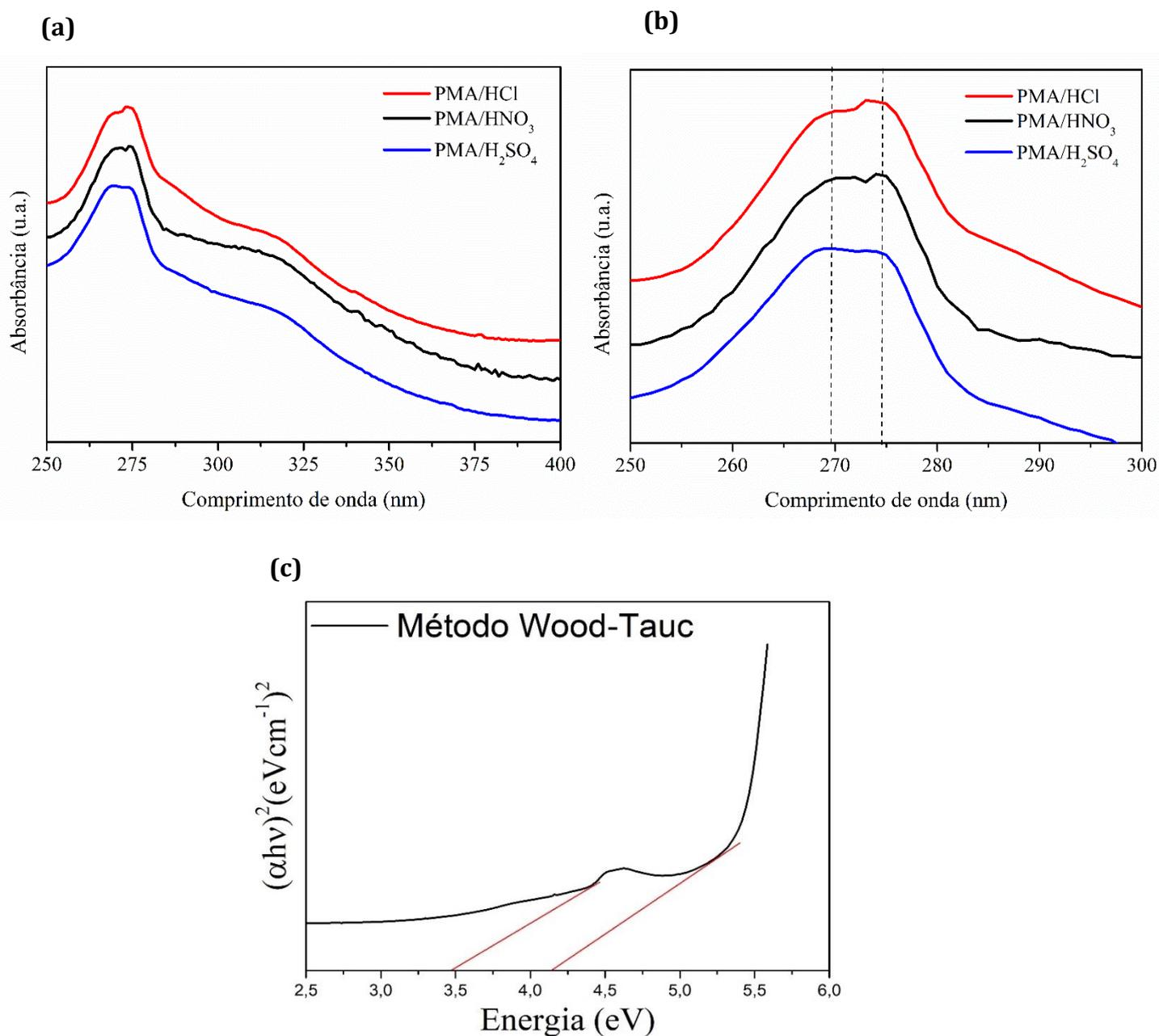


Figura 12: (a-b) Espectros de absorvância na região do UV-Vis e (c) Aplicação do Método de Wood-Tauc para a estimativa da energia de gap dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

É importante citar que há existência de múltiplos estados para diferentes transições de energia ao longo da cadeia do polímero, sendo, portanto, possível se obter diferentes inclinações de reta na extrapolação, a partir da região da banda ilustrada no gráfico.

Os valores de E_g de polímeros conjugados são frequentemente reportados em literatura, como é o caso da PANI e de seus derivados, como a poli(*o*-fentidina) (POEA). São reportados os valores de $E_g = 2,20$ e $2,04$ eV (BHADRA, SINGHA, *et al.*, 2008) para a PANI e POEA, respectivamente. Não foi encontrado em literatura o valor de E_g para a PMA.

Os polímeros sintetizados nesta pesquisa apresentaram maior valor de E_g quando comparado com a PANI e POEA, conforme esperado, uma vez que é reportado o fato de que grupos laterais localizados na posição *orto* resultam em maiores valores de condutividade elétrica quando comparados com a presença de grupos *m*-OCH₃. Isso se deve ao maior potencial de oxidação apresentado pelo posicionamento do grupo *m*-OCH₃ (0,52V) em comparação às substituições *p*-OCH₃ (0,44 V) e *o*-OCH₃(0,21 V). Além disso, as energias de ligação, eletrônica, assim como o calor de formação desses isômeros também decrescem na mesma ordem, indicando a estabilidade térmica coerente com o comportamento oxidativo dos compostos. A sobreposição dos orbitais *p* do grupo substituinte *orto* ainda proporciona maior estabilização ao radical semiquinona do polímero, que favorece o aumento da condutividade elétrica (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001, RESHETNYAK, ZAIKOV, 2017, YUE, Jiang, WANG, *et al.*, 2002).

5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR): Detecção de Estiramentos dos Grupos Moleculares

Os modos vibracionais observados nos espectros de FTIR dos polímeros são mostrados na **Figura 13**. A banda de absorção em 2938 cm^{-1} (*pico 1*) está relacionada ao alongamento simétrico alifático -CH₂ do anel benzênico (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001). A banda em 2836 cm^{-1} (*pico 2*) foi atribuída à vibração *m*-O-CH₃. A banda em 1576 cm^{-1} (*pico 3*) está associada aos estiramentos C=C dos anéis benzênicos. A banda em 1494 cm^{-1} (*pico 4*) está associada ao estiramento N-H, sendo relacionada à formação quinóide (HAMZA, LAHMAR, *et al.*, 2017). A banda localizada em 1251 cm^{-1} (*pico 5*) é devido ao estiramento do grupo C-O-CH₃.

O alongamento C-N= de amins secundárias foi verificado em 1207 cm^{-1} (*pico 6*). A absorção em 1157 cm^{-1} (*pico 7*) deve-se ao alongamento C-N. Finalmente, bandas em 1034 cm^{-1} (*pico 8*) e em 825 cm^{-1} (*pico 9*) foram atribuídas à deformação de benzeno 1,3-dissubstituído e ao alongamento C-H fora do plano do anel aromático, respectivamente (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001, SAYYAH, ABD EL-SALAM, *et al.*, 2002, SAYYAH, KAMAL, *et al.*, 2006).

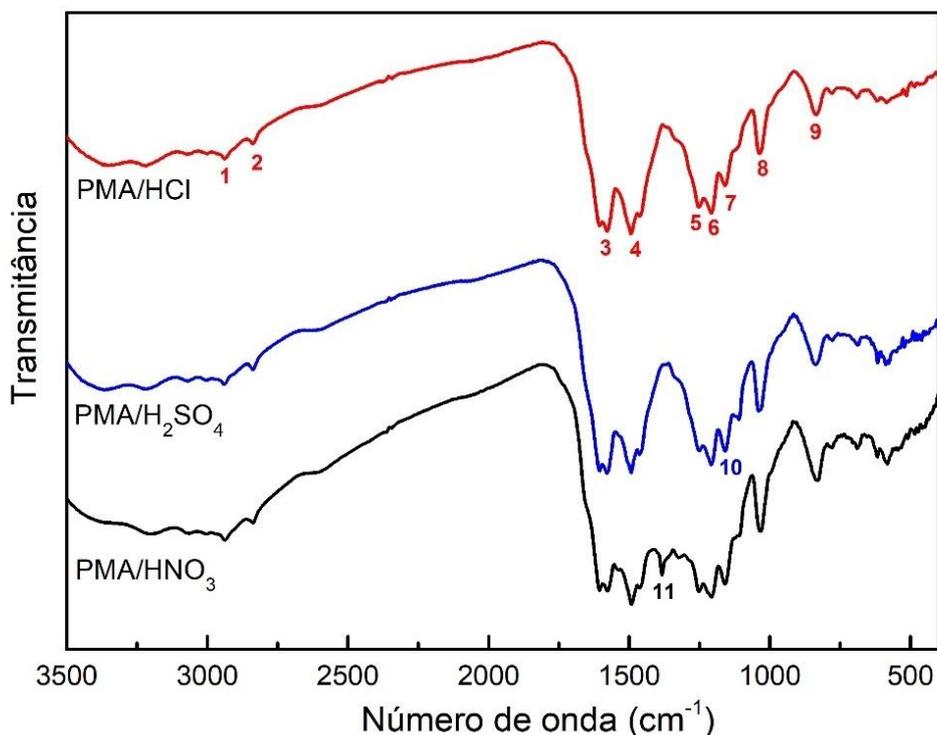


Figura 13: Espectros de FTIR dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

Um estudo semelhante (HAMZA, LAHMAR, *et al.*, 2017, MU, KAN, 1998) relatou a síntese eletroquímica de polianilina usando diferentes meios ácidos. Os autores observaram bandas específicas atribuídas ao comprimento de onda característico dos contraíons moleculares, como BF₄⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ e SO₄²⁻. No presente estudo foram também atribuídas duas bandas adicionais, referentes aos contraíons que estão dispersos na estrutura polimérica: bandas em 1383 cm⁻¹ (*pico 11*) e em 1111 cm⁻¹ (*pico 10*) foram atribuídas aos estiramentos do contraíons moleculares NO₃⁻ e SO₄²⁻, respectivamente.

5.3. Difração de Raios X (DRX): Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A **Figura 14** mostra os padrões de DRX dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄. Os difratogramas apresentaram curva de difração característica de materiais semicristalinos, os quais apresentam certo percentual de organização ou de empacotamento das cadeias poliméricas no espaço tridimensional.

Pode-se perceber também um baixo número de picos de difração, os quais apresentam elevado alargamento indicando que as regiões organizadas (cristalinas) são de ordem nanométrica (MUHAMMED SHAFI, CHANDRA BOSE, 2015). Não foram observadas diferenças significativas nos padrões de DRX dos polímeros com relação ao número de picos. No entanto,

a amostra PMA/HCl apresentou o primeiro pico de difração, centrado em aproximadamente $2\theta = 11,7^\circ$ ($d = 8,4 \text{ \AA}$), levemente mais definido e com maior intensidade.

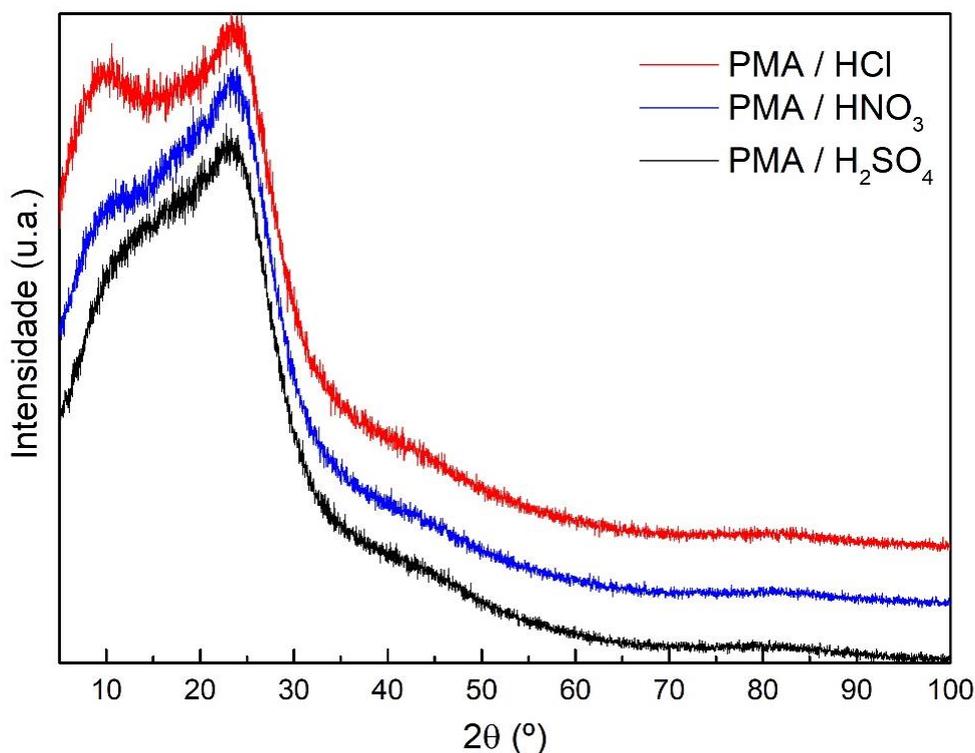


Figura 14: Padrões de DRX dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

Devido ao pequeno número de picos e ao pronunciado alargamento dos mesmos, para maior acurácia, suas posições angulares tiveram que ser determinadas a partir do método da deconvolução de picos (HENNING, JENKINS, *et al.*, 2012). Assim, os padrões de DRX experimentais (em preto) foram ajustados (em verde) a partir da função Gaussiana e retirada da linha base original, como mostrado na **Figura 15**.

Após a remoção da contribuição do espalhamento do ar, o ajuste foi realizado utilizando-se três curvas Gaussianas (em azul) para cada polímero. Foi incluído também o halo que representa a contribuição não cristalina (em vermelho). Três curvas Gaussianas foram suficientes para ajustar os padrões de DRX de todos os polímeros. No entanto, as posições dos mesmos sofreram pequenas variações angulares em 2θ , a depender do polímero considerado, conforme observado na **Tabela 1**.

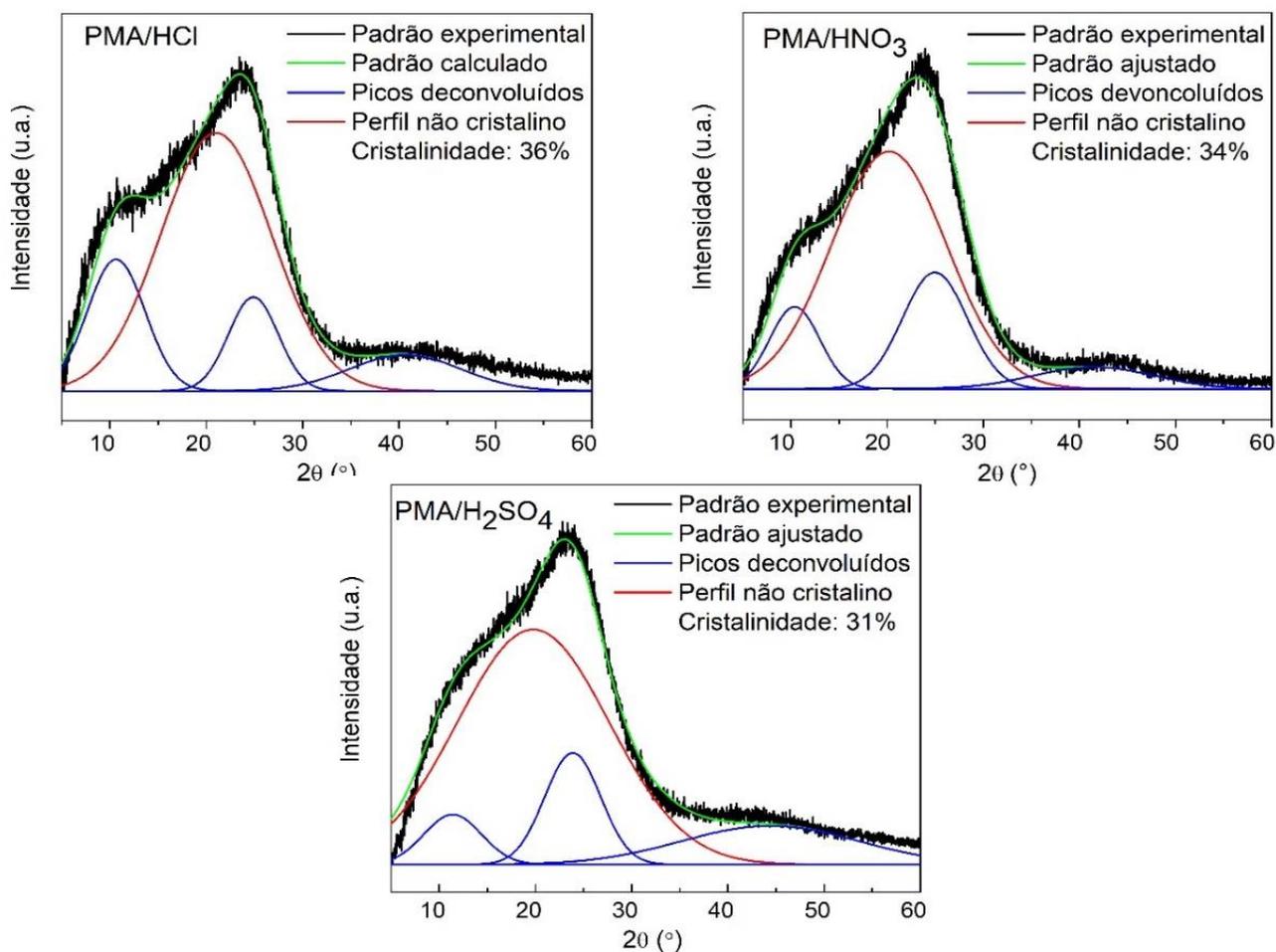


Figura 15: Deconvoluções dos picos dos padrões de DRX dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

Sabe-se que picos de difração localizados em posições angulares de menores valores (em 2θ) estão associados a celas unitárias de maiores dimensões. Esses resultados corroboram, conforme a **Tabela 1**, com as informações estruturais obtidas por DRX: os picos de difração associados aos polímeros sintetizados com ácidos dopantes que apresentam contraíons volumosos, como é o caso do HNO₃ e H₂SO₄, estão localizados em posições angulares ligeiramente menores quando comparadas com aquelas dos picos de difração do polímero PMA/HCl.

Tabela 1: Posições angulares (em 2θ) de início, término e centro (C) de picos de difração, e distâncias interplanares (d) dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

Polímero	1 ^a Faixa	C	$d(\text{Å})$	2 ^a Faixa	C	$d(\text{Å})$	3 ^a Faixa	C	$d(\text{Å})$
PMA/HCl	5-23°	11,7°	8,4	18-35°	25,9°	3,8	24-58°	57,8°	1,7
PMA/HNO ₃	5-20°	10,6°	9,3	12-38°	25,0°	3,9	23-55°	41,6°	2,4
PMA/H ₂ SO ₄	5-21°	10,3°	9,5	17-29°	23,0°	4,3	15-58°	40,2°	2,5

Essa constatação se explica devido ao fato dos contraíons estarem presentes nas cadeias poliméricas com a função de balanço de carga, necessária após o processo de dopagem, garantindo a neutralidade do sistema. Os contraíons dopantes não estabelecem ligações covalentes com as cadeias poliméricas, mas são atraídos eletrostaticamente. Devido à sua permanência na cadeia polimérica para o equilíbrio de cargas, passam então a serem incluídos nas celas unitárias, modificando seus respectivos volumes e, portanto, as posições angulares (distâncias interplanares) dos picos nos padrões de DRX.

A PMA foi sintetizada anteriormente, em dois trabalhos diferentes ([SAYYAH, ABD EL-SALAM, *et al.*, 2002](#), [SAYYAH, KAMAL, *et al.*, 2006](#)) através da oxidação eletroquímica usando $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e Na_2SO_4 como agentes oxidante e meio eletroquímico, aplicando-se HCl como dopante. Utilizando a técnica de DRX, os autores reportaram que o polímero obtido tratava-se um material não cristalino, uma vez que não foram observados picos em seus padrões de DRX.

Autores reportaram a síntese química oxidativa realizada com persulfato de amônio como agente oxidante sem adição de dopante, à 0 °C. Nesse estudo, observaram um padrão de DRX característico de materiais semicristalinos, com picos relacionados ao espaçamento interplanar (d) de 4,02 Å, 6,17 Å e 22,94 Å ([ABD EL-GHAFFAR, M. A. ; YOUSEFF, M. A. E., DARWISH, M. W., HELALY, 1998](#)).

Os valores das posições angulares obtidas neste trabalho mostraram-se diferentes dos valores reportados em literatura, provavelmente devido às variadas metodologias de síntese que são possíveis para a polimerização, resultando possivelmente em polimorfos da PMA. Entretanto, a presença de um dopante na estrutura do polímero sintetizado é um fator importante a ser considerado, pois pode influenciar no empacotamento específico das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, alterar o espaçamento interplanar. Algumas pesquisas vêm sendo reportadas acerca das diferenças nas posições dos picos de difração em função da presença de contraíons dopantes na estrutura molecular polimérica, resultando em diferentes posições angulares devido à ampla faixa de dimensões possíveis de parâmetros de rede e, conseqüentemente, de celas unitárias ([MURUGESAN; SUBRAMANIAN, 2003](#)). [Murugesan e Subramanian \(2003\)](#) realizaram a síntese da PANI pelo método eletroquímico utilizando ácido benzenodiol-3,5-dissulfônico (CSA) e ácido naftaleno 1,5-dissulfônico (NSA) como agentes dopantes. O polímero também foi eletrodepositado sem a presença dos dopantes para fins de comparação. Os resultados também indicaram a influência dos ácidos dopantes no deslocamento angular dos picos de DRX.

Outro estudo, realizado por [Ferreira e Sanches \(2017\)](#), reportou a síntese da PANI Sal de Esmeraldina (PANI-ES) dopada com HCl, realizada pelos métodos convencional e interfacial.

Os autores observaram mudanças em alguns parâmetros de cela, acompanhadas de mudanças nas posições angulares dos picos de DRX. Como resultados, os autores reportaram um volume de cela unitária igual a 1138 \AA^3 para a PANI-ES sintetizada pelo método químico convencional e 2082 \AA^3 para aquela sintetizada pelo método químico interfacial. Esses diferentes resultados estão diretamente relacionados às diferentes estruturas cristalinas (polimorfismo) resultantes do acoplamento dos monômeros às cadeias poliméricas (EVAIN, QUILLARD, *et al.*, 2002, FERREIRA, SANCHES, 2017a).

Os padrões de DRX da PMA foram utilizados para a estimativa dos percentuais de cristalinidade, os quais não apresentaram consideráveis variações, como era de se esperar. A quantidade de fase cristalina variou entre (31 ± 2) e $(36 \pm 2)\%$. Considerando-se o desvio padrão, todos os polímeros apresentaram percentuais de cristalinidade próximos. Mesmo o pico mais intenso localizado em $2\theta = 11,7^\circ$ do padrão de DRX do polímero PMA/HCl não foi suficiente para atribuir uma adição considerável de cristalinidade em termos percentuais.

A literatura reporta com frequência que a cristalinidade é um parâmetro importante a ser investigado em polímeros semicristalinos devido a sua relação direta com a condutividade elétrica dos polímeros conjugados e, além de outros fatores, com a natureza do substituinte do anel benzênico e do dopante utilizado na síntese. Uma importante vantagem do uso de dopantes inorgânicos com pequeno volume do contraíon dopante (por exemplo, HCl e HI), é que a difusão dos portadores de carga ao longo da matriz polimérica é favorecida, apresentando, geralmente, melhor condutividade elétrica que os dopados por dopantes orgânicos ou poliméricos (BHADRA, SINGHA, *et al.*, 2008, LIU, HUANG, *et al.*, 2012, MAZZEU, FARIA, *et al.*, 2017, MURUGESAN, SUBRAMANIAN, 2003a).

Neste sentido, entende-se que polímeros mais cristalinos deveriam apresentar maior condutividade elétrica. No entanto, alguns autores vem mostrando que esta relação não é uma regra. Polímeros com cristalinidade mais baixa podem apresentar maior condutividade elétrica quando comparado com outro polímero de cristalinidade mais elevada. Isso se deve ao fato da condutividade elétrica estar associada a outros fatores físicos e químicos, e não apenas ao percentual de cristalinidade. Dentre esses fatores podemos destacar a natureza do polímero e do monômero, fatores de impedimento estérico, natureza e coeficiente de atividade do ácido dopante, eficiência da dopagem, tamanho e natureza do contraíon dopante, possível interação entre contraíons dopantes e cadeia polimérica etc. Todos esses fatores estão diretamente relacionados à mobilidade dos portadores de carga em polímeros conjugados (DE OLIVEIRA, MANZATO, *et al.*, 2017, MAZZEU, FARIA, *et al.*, 2017, MOSTAFAEI, ZOLRIASATEIN, 2012).

5.4. Refinamento pelo Método de Le Bail: Obtenção dos Parâmetros de Cella, Tamanho Médio e Anisotrópico dos Cristalitos

O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail foi realizado para a obtenção dos parâmetros de cela dos polímeros e também dos tamanhos médios e anisotrópicos dos cristalitos, os quais compõem a fase cristalina polimérica. Para realizar o refinamento foram utilizados como dados cristalográficos iniciais a estrutura do tetrâmetro da PANI (EVAIN, QUILLARD, *et al.*, 2002). Neste trabalho, o autor reporta a estrutura cristalina de um monocristal polimérico da PANI, sintetizado sem a presença de dopantes e também possuindo o grupo terminal fenil visando uma polimerização controlada. Desta forma, a cadeia polimérica reportada é constituída por quatro unidades repetitivas do monômero anilina e pelo grupo terminador fenil. Como as estruturas poliméricas são extremamente sensíveis às metodologias de síntese, temos incontáveis estruturas disponíveis em literatura. Isso torna difícil a busca por dados cristalográficos exatamente iguais aos materiais produzidos, como é comum para os materiais inorgânicos. Inclusive, muitos materiais poliméricos são reportados em literatura com diferentes estruturas cristalinas (polimorfos), uma vez que a síntese dos mesmos é sensível ao tipo de dopante, temperatura, concentração de reagentes, velocidade de rotação magnética, natureza do agente oxidantes etc. Dessa forma, é muito comum em refinamentos poliméricos, especialmente aqueles realizados pelo Método de Le Bail, usarmos como dados de entrada parâmetros cristalográficos de estruturas semelhantes de outros materiais, que apresentam valores razoáveis de parâmetros de cela, além da proposição de um grupo espacial. Essa é a razão de utilizarmos os dados cristalográficos da PANI para obtermos os dados cristalográficos da PMA. Claro que, para isso, é preciso ter uma ideia ou conhecimento prévio da estrutura para a qual se deseja obter as informações estruturais.

A **Tabela 2** mostra os parâmetros refinados para a PMA, os quais são comparados com os parâmetros iniciais de refinamento. Além dos parâmetros, tem-se os valores dos indicadores estatísticos R_p , R_{wp} , e χ^2 que representam os resíduos do método dos mínimos quadrados e distribuição qui-quadrada, respectivamente. Esses indicadores verificam a qualidade do ajuste dos dados, atestando-a no momento em que param de variar e atingem um valor mínimo.

A primeira observação a ser feita é com relação aos valores obtidos para o parâmetro de cela c . Os dados iniciais estão correlacionados a uma cadeia polimérica formada por tetrâmetro + grupo terminador fenil, totalizando a dimensão de 22,688 Å. Os parâmetros refinados para a PMA foram encontrados em torno de 15 Å. Isso sugere que as cadeias poliméricas obtidas possuem três unidades repetitivas por cela unitária, ou seja, são moléculas triméricas, e

dispostas ao longo da direção [001]. Podemos afirmar isso também pelo fato de não ter sido utilizado nenhum tipo de terminador químico em nossas sínteses poliméricas. Essa informação também pode ser relacionada ao baixo percentual de cristalinidade dos polímeros e também ao alargamento dos picos, associados ao tamanho nanométrico dos cristalitos. Outra observação é o aumento do parâmetro de cela b em função do ácido dopante. Observa-se maiores dimensões de cela unitária nos valores do parâmetro b para os polímeros sintetizados com os ácidos dopantes que possuem contraíons mais volumosos, sendo $\text{HCl} < \text{HNO}_3 < \text{H}_2\text{SO}_4$.

Tabela 2: Parâmetros estruturais refinados para todos os polímeros, através do Método de Le Bail, partindo dos resultados, inicialmente obtidos, para o tetrâmero da anilina, por [Evain et al. \(2002\)](#).

Parâmetros Refinados	Evain <i>et al.</i> (2002)	PMA/HCl	PMA/HNO ₃	PMA/H ₂ SO ₄
a (Å)	5,732	5,6708 (2)	6,0777 (2)	5,9966 (2)
b (Å)	8,886	9,3269 (2)	10,8070 (2)	13,2712 (2)
c (Å)	22,688	14,9252(2)	14,9895 (2)	14,9356 (2)
α (°)	82,74	83,1190(2)	82,8736(2)	82,4846 (2)
β (°)	84,52	83,5311(2)	84,0235(2)	85,1785 (2)
γ (°)	88,47	88,6823(2)	88,2312 (2)	87,9768 (2)
Tamanho Médio de Cristalito (Å)	----	32 (\pm 2)	38 (\pm 2)	35 (\pm 2)
Cristalito [100] (Å)	----	40	50	52
Cristalito [010] (Å)	----	39	33	48
Cristalito [001] (Å)	----	21	33	21
V (Å ³)	1141,2	778,7	971,4	1173,9
R_{wp} (%)	11,3	3,0	2,7	2,7
R_p	4,9	2,2	2,0	2,0
χ^2	1,54	1,1	1,0	0,9

Logo, as dimensões das celas unitárias em b seguem uma escala crescente em [010], partindo de 8,886 Å para o polímero sintetizado sem a presença de contraíon ([EVAIN, QUILLARD, et al., 2002](#)), seguido por PMA/HCl com a dimensão de 9,3269 Å, PMA/HNO₃ com 10,8070 Å e, finalmente, PMA/H₂SO₄ com 13,2712 Å. Esse fato é explicado pela necessidade de incorporação dos contraíons na cadeia polimérica para a estabilização eletrostática de cargas após processo de dopagem. É importante ressaltar que esses contraíons não estabelecem ligações químicas covalentes com a cadeia polimérica, mas sim, neutralizam a carga gerada (defeito eletrônico) pelo processo de dopagem, estando sempre próximos dos átomos de

nitrogênio imina (HOPKINS, LIPELES, *et al.*, 2008). Quanto maior for o volume do contraíon, maior será o espaçamento necessário para sua incorporação entre as cadeias poliméricas na direção [010]. Automaticamente, esse espaçamento reflete nas dimensões da cela unitária na direção [100], uma vez que se trata de uma estrutura de repetição tridimensional. Por isso, também é observado o aumento, menos pronunciado, nas dimensões das celas unitárias em a . Esses aumentos de dimensões de cela unitária necessários para as incorporações dos contraíons dopantes refletem nos volumes das celas unitárias. Por esse motivo, são observados maiores volumes para os polímeros sintetizados com ácidos que possuem contraíons mais volumosos, como é o caso da PMA/HNO₃ (971,4 Å³) e PMA/H₂SO₄ (1173,9 Å³).

Estudos de aumento de parâmetros de rede de celas unitárias ocasionado pela incorporação de contraíons com diferentes volumes estão sendo reportados em literatura (FERREIRA, SANCHES, 2017b, SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, FERNANDES, *et al.*, 2013, SOARES, EIRAS, *et al.*, 2014). Foi reportada a síntese da PANI-ES utilizando APS (agente oxidante) e ácido clorídrico (dopante), onde os parâmetros de cela foram determinados pela mesma metodologia de refinamento utilizada neste trabalho. Os autores observaram a influência do contraíon dopante Cl⁻ no parâmetro de cela b da cela unitária e, somente com o ajuste desse parâmetro foi possível otimizar a curva teórica de adequadamente com a curva experimental (SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, TROVATI, *et al.*, 2013). Além disso, o mesmo fato foi observado em outro trabalho utilizando a mesma rota de síntese (DE OLIVEIRA, MANZATO, *et al.*, 2017). Os autores reportam o valor do parâmetro b como o dobro da dimensão ($b = 18,5$) Å em relação ao valor inicial (EVAIN, QUILLARD, *et al.*, 2002).

Esses resultados corroboram com os resultados reportados neste trabalho, indicando a acomodação de contraíons dopantes nas celas unitárias. Esses autores também observaram a redução do mesmo parâmetro com o aumento da temperatura de aquecimento do polímero à 300 °C devido ao processo térmico de retirada dos contraíons dopantes. Esse processo foi acompanhado por mudanças de morfologia, redução da cristalinidade, condutividade elétrica e volume de cela unitária. Dessa forma, a saída dos contraíons dopantes do entorno da matriz polimérica também foi responsável pela mudança conformacional polimérica (DE OLIVEIRA, MANZATO, *et al.*, 2017). Estes fatos inclusive reforçam a explicação dos resultados obtidos na deconvolução de picos dos padrões de DRX neste trabalho, que mostraram deslocamentos diferentes e relacionados ao volume dos contraíons dopantes utilizados em cada síntese.

Outras informações estruturais importantes que são fornecidas através do refinamento pelo Método de Le Bail são os tamanhos médios e anisotrópicos dos cristalitos. A partir do refinamento, foi possível obter os tamanhos anisotrópicos dos cristalitos a cada direção [hkl],

dispostos em arquivo de saída gerado pelo programa após vários ciclos de simulações. Esses dados podem ser correlacionados com as respectivas dimensões das celas unitárias. Essa confiabilidade pode ser avaliada através da comparação entre as dimensões das celas unitárias e as dimensões anisotrópicas dos cristalitos nas respectivas direções $[hkl]$. Seria fisicamente impossível, numa determinada direção, dimensões de celas unitárias maiores que as dimensões do cristalito naquela direção, uma vez que os cristalitos são constituídos por celas unitárias. De acordo com a **Tabela 2**, a correlação entre essas dimensões foi coerente.

Sabe-se, ainda, que energeticamente é mais favorável o maior crescimento dos cristalitos nas menores direções da cela unitária. Esse fato pode ser verificado na **Tabela 2**, onde observa-se que as maiores dimensões anisotrópicas dos cristalitos foram observadas na direção $[100]$. Contrariamente, espera-se que as menores dimensões dos cristalitos sejam observadas ao longo de c , de maior dimensão da cela unitária, no caso a $[001]$. Esse fato também foi verificado.

Observou-se também que os tamanhos médios dos cristalitos, quando considerados com seus respectivos desvios, não apresentaram diferenças significativas, como era de se esperar, uma vez que os percentuais de cristalinidade foram estimados em valores muito próximos. Dessa forma, os cristalitos dos polímeros sintetizados ficaram torno de 32 a 38 Å.

A **Figura 16** mostra as formas dos cristalitos nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$. Observa-se que o formato do cristalito do polímero PMA/H₂SO₄ apresentou o formato que mais tendeu ao esférico nas direções $[100]$ x $[010]$ quando comparado com os demais polímeros na mesma direção. Esse fato pode ser explicado pelas maiores dimensões das celas unitárias nas direções a e b desse polímero.

O polímero que apresentou cristalito que mais tendeu ao formato esférico foi a PMA/HNO₃, como pode ser observado na **Figura 16(b)** nas direções $[001]$ x $[010]$. O fato do volume intermediário do contraíon dopante, advindo do HNO₃ pode ter tido preponderância, no sentido de influenciar no empacotamento das celas unitárias que resultaram neste formato de cristalito. Paralelamente, observou-se que os polímeros sintetizados com os ácidos dopantes com contraíons menos volumosos (HCl) e mais volumosos (H₂SO₄) resultaram em cristalitos que tenderam mais para o formato prolato.

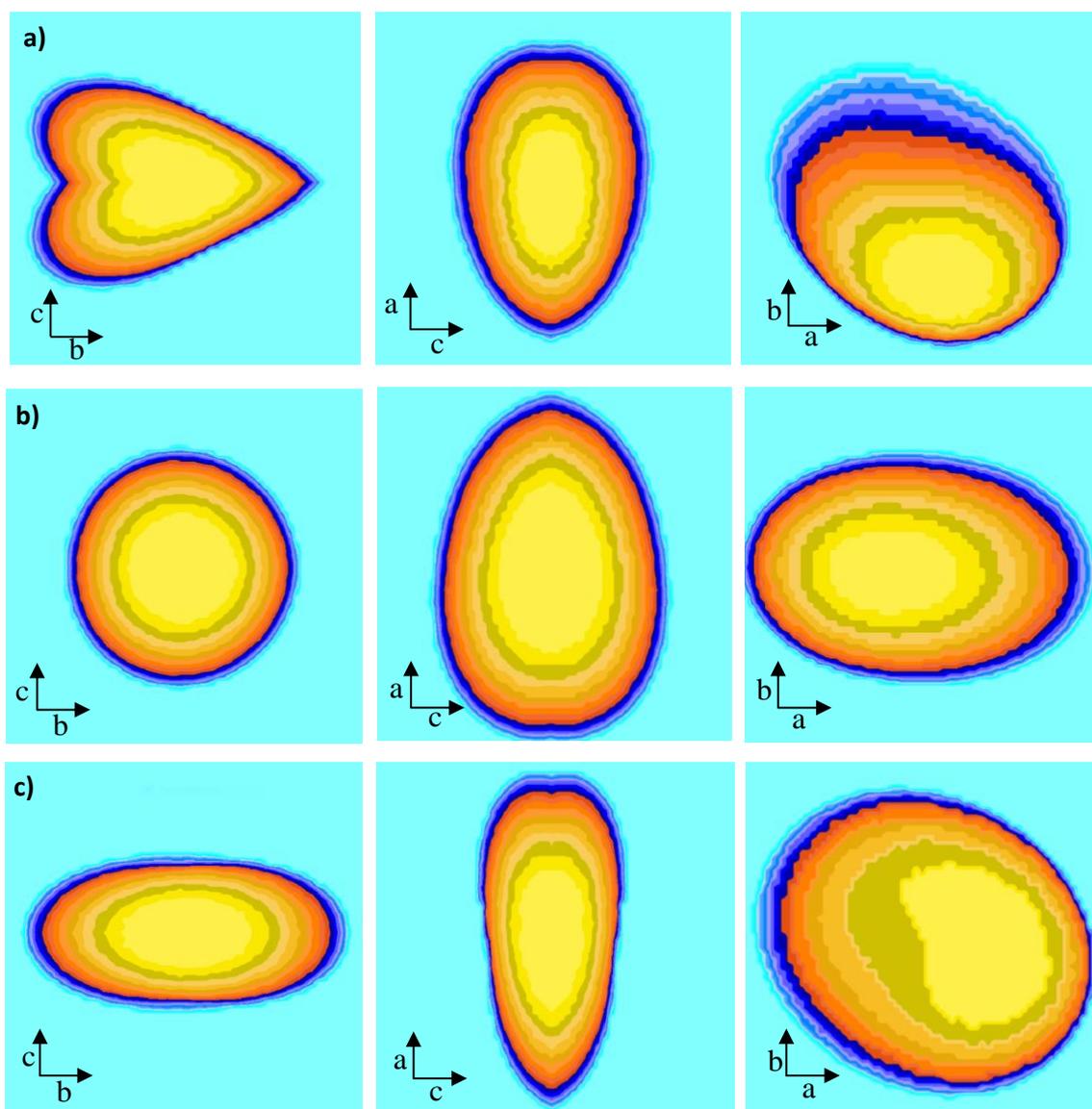


Figura 16: Visualização da forma dos cristalitos dos polímeros (a) PMA/HCl, (b) PMA/HNO₃ e (c) PMA/H₂SO₄ nas direções [100], [010] e [001].

5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Estudo Morfológico

As imagens de MEV obtidas para as amostras PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄ são mostradas na **Figura 17**. Embora todas as amostras apresentassem tendência para a formação de esferas sólidas, algumas diferenças foram observadas em suas morfologias, as quais podem estar correlacionadas aos diferentes dopantes ácidos utilizados em cada síntese.

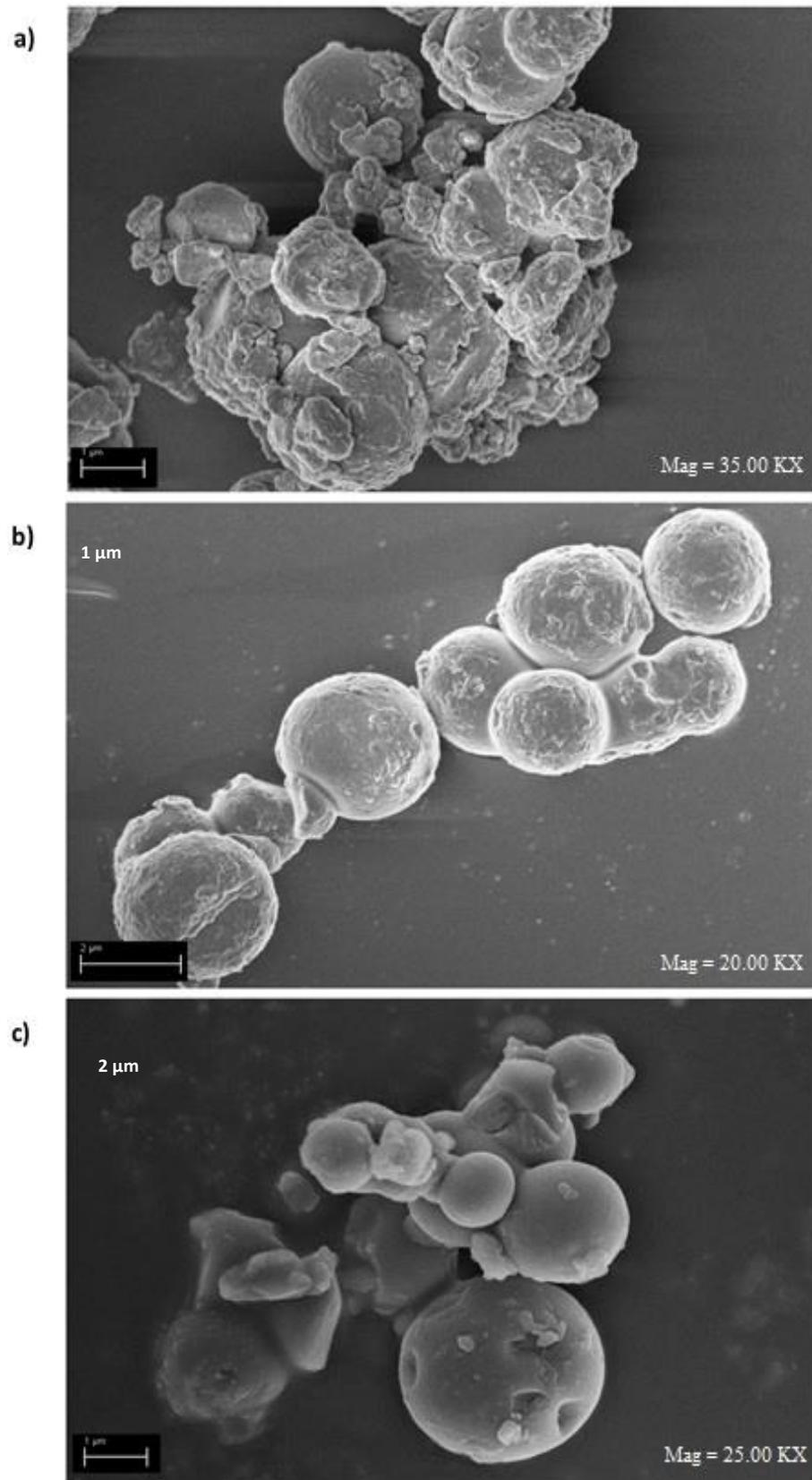


Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura das amostras: (a) PMA/HCl, (b) PMA/HNO₃ e (c) PMA/H₂SO₄.

O polímero PMA/HCl, **Figura 17(a)**, apresentou partículas que atingiram diâmetros superiores a 3 μm , além de superfícies altamente irregulares devido à sobreposição de particulados, ou seja, aglomeração de particulados juntamente com esferas incompletas (não totalmente formadas). Por essa razão, não foi possível estimar o diâmetro médio de nenhum dos polímeros sintetizados, uma vez que foram observados fragmentos de esferas em alguns casos e em outros partículas sobrepostas. O polímero PMA/HNO₃, **Figura 17(b)**, também apresentou morfologia esférica, com superfícies menos irregulares e contendo menos particulados que a PMA/HCl. Os diâmetros das esferas também atingiu 3 μm . O polímero PMA/H₂SO₄, **Figura 17(c)**, apresentou morfologia tendendo à esférica com partículas superiores a 2 μm de diâmetro. Apesar de maiores tamanhos de contrações, os polímeros PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄ apresentaram esferas mais definidas. Essas imagens mostram que o tipo de ácido dopante exerceu influência na formação e na homogeneidade da superfície externa das esferas formadas.

A inserção de grupos laterais no monômero de anilina para a obtenção de derivados tem resultado em polímeros com diferentes morfologias. Além disso, alguns trabalhos têm mostrado a influência do tipo de agente dopante nessas morfologias. Por exemplo, sabe-se que a PANI apresenta, na maioria dos trabalhos reportados, morfologia de nanofibras (SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, FERNANDES, *et al.*, 2013). No entanto, a presença dos grupos *o*-OCH₃ e *o*-OCH₂, respectivamente, em seus derivados POMA e POEA, exerce grande influência na polimerização, resultando em partículas esféricas ocas (vesículas) (AL-DULAIMI, HASHIM, *et al.*, 2018, MOUSSA, EL-KADY, *et al.*, 2016, SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, TROVATI, *et al.*, 2013). Por outro lado, mudanças de metodologia de síntese (convencional e interfacial), além da concentração do ácido dopante, tem mostrado que novas morfologias também são possíveis de serem obtidas (SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, FERNANDES, *et al.*, 2013, SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, TROVATI, *et al.*, 2013). Diferentes morfologias foram relatadas para a PANI quando esses parâmetros são variados (FERREIRA, SANCHES, 2017a, MAZZEU, FARIA, *et al.*, 2017), como nanoflores, nanotubos e nanoplacas em um único polímero. Não foi encontrada em literatura a morfologia da PMA, sendo essas imagens importantes para constatar que sua morfologia difere dos demais derivados mencionados acima por ser constituída de esferas maciças dependentes do tipo de ácido dopante.

Esses dados também foram importantes para constatar que, neste presente trabalho, a morfologia dos polímeros independe do percentual de cristalinidade, uma vez que este não variou consideravelmente, como verificado. Além disso, alguns trabalhos relataram que a perda da morfologia vesicular da POMA foi acompanhada pelo aumento de cristalinidade e

condutividade elétrica quando este polímero foi quimicamente sintetizado entre 0,5 e 72 h (SANCHES, E. A., SOARES, MAFUD, TROVATI, *et al.*, 2013). Os autores observaram que o polímero com maior condutividade elétrica e cristalinidade foi aquele sintetizado em 72 h, o qual não apresentou morfologia definida, ou seja, perdeu totalmente a morfologia esférica oca (vesicular) observada em 0,5 h de síntese.

A síntese da PANI utilizando H_3PO_4 como dopante (AL-DULAIMI, HASHIM, *et al.*, 2018) para aplicação como agente anticorrosivo, em razões dopante/monômero de 1/10, 5/10 e 2, mostrou a influência da concentração dos elementos na morfologia do polímero. No estudo foram observadas nanofibras, nanobastões e nanoesferas para as razões molares citadas, respectivamente. A faixa de menor diâmetro (25-33 nm) foi obtida com o uso de proporções equivalentes entre monômero e elemento dopante, enquanto a maior faixa de diâmetro (155-165 nm) foi resultado do uso da razão mediana (5/10) entre os dois.

5.6. Análise Térmica (TG/DTA): Avaliação da Estabilidade Térmica

As curvas TGA/DTA dos polímeros PMA/HCl, PMA/ HNO_3 e PMA/ H_2SO_4 são mostradas na **Figura 18**. A **Tabela 3** descreve os principais eventos observados e o comportamento térmico dos polímeros avaliados.

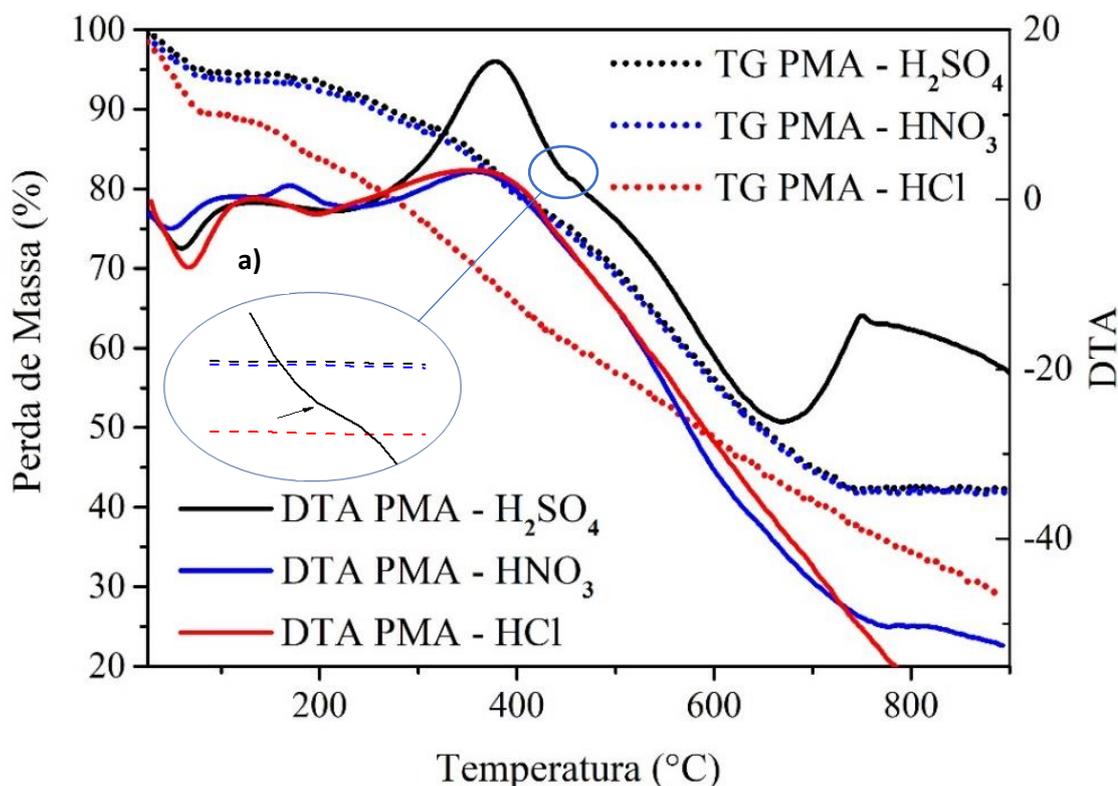


Figura 18: Curvas TGA/DTA dos polímeros PMA/HCl, PMA/ HNO_3 e PMA/ H_2SO_4 .

Tabela 3: Eventos térmicos relacionados às curvas TGA/DTA dos polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄

Amostra	1º Evento (°C)	Perda de Massa	Natureza do Pico	2º Evento (°C)	Perda de Massa	Natureza do Pico
PMA/HCl	31 - 117	10,1%	Endotérmico	190 - 900	56,5%	Exotérmico
PMA/HNO ₃	33 - 104	2,0%	Endotérmico	118 - 231	6,5%	Exotérmico
PMA/H ₂ SO ₄	28 - 127	5,1%	Endotérmico	221 - 470	19,3%	Exotérmico
Amostra	3º Evento (°C)	Perda de Massa	Natureza do pico	4º Evento (°C)	Perda de Massa	Natureza do pico
PMA/HCl	--	--	Exotérmico	--	--	--
PMA/HNO ₃	231 - 776	31,2%	Exotérmico	--	--	--
PMA/H ₂ SO ₄	470 - 668	25,3%	Exotérmico	668 - 778	5,6%	Exotérmico

Foram observados eventos térmicos principais bem definidos, relacionados à perda de massa dos polímeros. O primeiro evento foi atribuído à liberação de umidade (FERREIRA, SANCHES, 2017a). Para cada polímero, este evento foi confirmado pela presença dos picos endotérmicos apresentados nas curvas de TGA: de 31°C a 117°C para o polímero PMA/HCl, de 33°C a 104°C para a PMA/HNO₃ e de 28°C a 127°C para a PMA/H₂SO₄.

A PMA/HNO₃ apresentou apenas 2,0% de perda de umidade (33 °C a 104 °C) devido à presença, possivelmente, do pico exotérmico na faixa de 118 °C a 231 °C. Este fato pode ser atribuído às moléculas de água ligadas à cadeia polimérica via ligação de hidrogênio. Autores reportam que estas moléculas podem ocupar uma posição mais próxima à cadeia, atuando como um tipo de dopante secundário, que é removido próximo a 200 °C (BHADRA, SINGHA, *et al.*, 2008).

O segundo evento exotérmico observado nos polímeros PMA/HCl e PMA/H₂SO₄, e o terceiro evento observado na PMA/HNO₃ estão relacionados à degradação do contraíon dopante (GIANNOZZI, BARONI, *et al.*, 2009, SANCHES, Edgar A, GOMES, *et al.*, 2014). No entanto, a perda de massa observada no polímero PMA/H₂SO₄ foi maior devido à provável eliminação de compostos contendo enxofre. Os prótons decorrentes da oxidação da anilina podem reagir rapidamente com o SO₄²⁻ (MURUGESAN, SUBRAMANIAN, 2003a) para formação de novos ânions HSO₄⁻. Este comportamento, além de contribuir para o equilíbrio de formação do elemento dopante, implica em maior volume de componentes a serem degradados, sugerindo que a perda de massa do dopante foi maior devido à sua alta reatividade e a estabilidade térmica maiores.

O terceiro evento exotérmico, ilustrado na **Figura 18**, para o polímero PMA/HNO₃ e o quarto evento na PMA/H₂SO₄ podem estar relacionados às quebras da cadeia polimérica principal, das cadeias laterais e dos grupos nitrogenados.

Nos polímeros PMA/HCl e PMA/HNO₃ foi observada uma faixa de degradação da cadeia polimérica semelhante à relatada em literatura (ANSARI, KEIVANI, 2006). No entanto, em 749 °C o pico exotérmico observado no polímero PMA/H₂SO₄ pode ser atribuído principalmente aos fragmentos poliméricos carbonizados e dopantes. Isso mostra que a degradação completa da cadeia para este polímero exigiu temperaturas mais elevadas. Comparando com os outros polímeros, a degradação iniciou-se em 470 °C, estando de acordo com a literatura, que aponta para a maior estabilidade térmica da polianilina dopada com ácido sulfúrico (CHAN, HO, *et al.*, 1989, MURUGESAN, SUBRAMANIAN, 2003a, SAINI, CHOUDHARY, *et al.*, 2009).

Outros estudos utilizando a PANI dopada com compostos sulfurados relatam a ausência de frações geralmente detectadas para a degradação da PANI dopada com HCl, indicando que os compostos dopados com elementos sulfurados apresentam diferentes mecanismos de degradação (TSAI, TSUNG CHIEH, TREE, *et al.*, 1994). Além disso, foi observado na curva de DTA do polímero PMA/H₂SO₄ uma liberação de energia exotérmica de 1540J/g relacionada ao pico máximo em 378 °C, provavelmente pela dissociação de grupos sulfônicos. Adicionalmente, um ombro exotérmico (**Figura 18 a**) associado à elevada temperatura de degradação foi observado a partir de a 470 °C - 668 °C, com energia associada de 1600J/g e 29% de perda de massa, explicada pela provável decomposição do SO₃ e SO₂ (YUE, J., EPSTEIN, *et al.*, 1991).

Adicionalmente, estudos verificaram a estabilidade proporcionada por grupos sulfônicos à cadeia da PANI, principalmente na estabilidade térmica, com embasamento na atração eletrônica proporcionada pelo ânion sulfeto (SO₃)²⁻, o qual pode formar forte ligação com o anel aromático (BOYLE, PENNEAU, *et al.*, 1992, CHEN, KO, *et al.*, 2016, SAINI, CHOUDHARY, *et al.*, 2009, SWAPNA, ANAND, *et al.*, 2000, TSAI, TSUNG CHIEH, TREE, *et al.*, 1994, YUE, J., EPSTEIN, 1991, YUE, J., EPSTEIN, *et al.*, 1991, YUE, JIANG, WANG, *et al.*, 2002). Mais adiante, através dos cálculos de DFT, será mostrado que existe uma interação eletrostática mais pronunciada entre os contraíons do polímero PMA/H₂SO₄ e a cadeia polimérica, o que também pode estar contribuindo para o aumento da temperatura de degradação, uma vez que será necessária maior energia para a degradação completa deste polímero.

5.7. Análise da Condutividade Elétrica por Impedância Complexa

A **Figura 19 (a)** mostra o espectro de impedância complexa (Z) dos polímeros (PMA/HCl, PMA/HNO₃ and PMA/H₂SO₄). O comportamento da curva para o polímero PMA/HCl apresentou maior crescimento na região real da impedância, além de uma inclinação negativa quase linear em toda a faixa de frequência. Esse comportamento é típico de materiais que apresentam processos condutivos (PAGÈS, TOPART, *et al.*, 2001, RAY, HIMANSHU, *et al.*, 2005, YAMASHITA, PEREIRA, 2000).

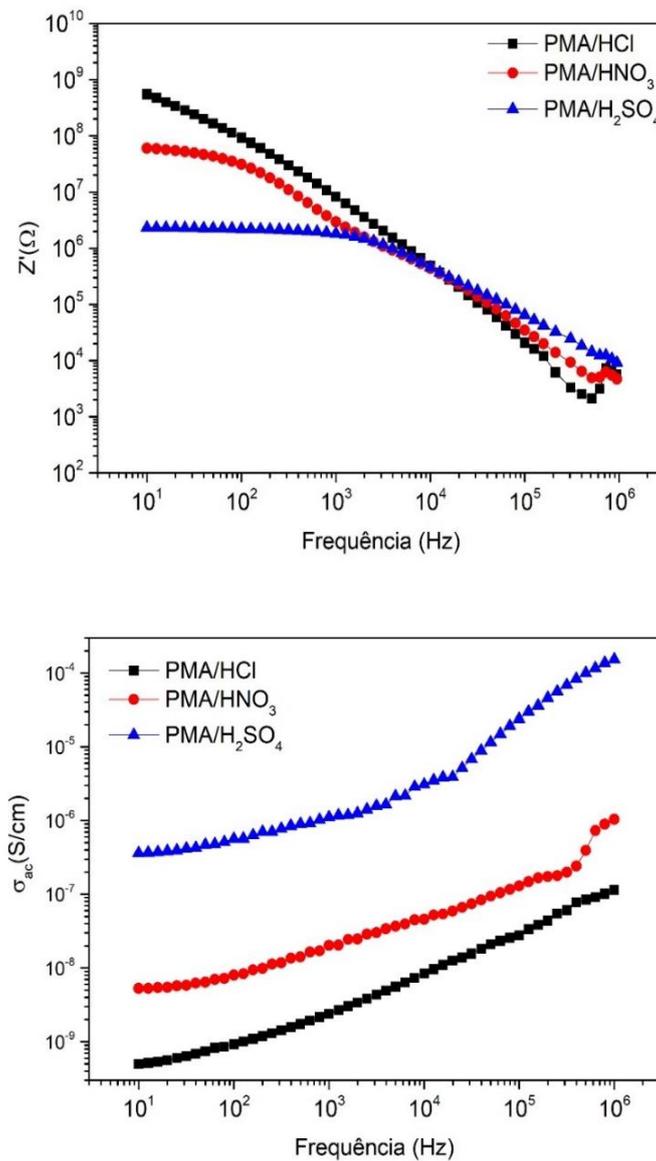


Figura 19: Curvas de (a) impedância real e (b) condutividade de corrente alternada em relação às frequências das amostras PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄.

Dado que a impedância complexa pode ser calculada(Eq. 6):

$$Z^* = R + jX, \quad (6)$$

onde $R(Z')$ corresponde à resistência do material, é esperado ao menos uma região que independa da frequência, cujo comportamento não foi verificado na faixa de frequência estudada. Já o segundo termo, corresponde à reatância do material, que pode ser capacitiva ou indutiva, tem influência da frequência. Neste caso, o fato do polímero PMA/HCl apresentar contra-íons menos volumosos, estrutura formada e a menor variação de carga Lowdin em comparação com os contra-íons isolados, pode ser um indicativo de um menor desempenho na curva de condutividade deste polímero.

Por outro lado, as amostras PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄ apresentaram comportamento similares, com perfis mais semicondutores. A variação entre os valores de menor e mais alta resistência total (máximo valor de resistência, tomado da faixa de baixa frequência) foi de aproximadamente duas ordens de grandeza. Os valores máximos para Z' foram $5.52 \times 10^8 \Omega$, $6.03 \times 10^7 \Omega$ e $2.31 \times 10^6 \Omega$ para PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄, respectivamente. A partir desses valores de Z' , que correspondem à resistência total da amostra (R), pode ser calculada a condutividade total (σ_{dc}), no caso a condutividade de corrente direta (dc) por não ter dependência com a frequência (Eq. 7)

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{RA}; \quad (7)$$

sendo d e A espessura e área da amostra e R a resistência total. Os valores de condutividade dc calculados foram $3.62 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, $5.26 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ e $5.13 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ para PMA/H₂SO₄, PMA/HNO₃ e PMA/HCl, respectivamente.

Outra alternativa para determinar a condutividade é por meio da Eq. (8) de Jonscher (JONSCHER, 1999), que permite estudar a dependência da condutividade da ac com a frequência. A equação considera a chamada resposta universal, a qual está associada com a condutividade total dc (faixa de baixas frequências). O segundo termo está relacionado com o processo de dispersão que acontece para valores intermediários de frequência (caracterizado pelo expoente n):

$$\sigma'(f) = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{f}{f_0} \right)^n \right] + A(2\pi f)^p \quad (8)$$

onde σ_0 é a condutividade da corrente direta, f é a frequência linear, f_0 é a frequência em cuja dispersão inicia, A é o parâmetro dependente da temperatura, enquanto n e p são os parâmetros exponenciais em que n assume valores de 0 a 1, enquanto p apresenta valor próximo a 1.

O comportamento da condutividade com corrente ac como função da frequência está ilustrado na **Figura 19 (b)**. Os valores de condutividade dc para a amostra dopada com diferentes ácidos foram obtidos com ajuda da equação de Jonscher, que resultaram em 3.32×10^{-7} S/cm, 5.16×10^{-9} S/cm e 4.95×10^{-10} S/cm para PMA/H₂SO₄, PMA/HNO₃ e PMA/HCl, respectivamente. Esses valores apresentaram proximidade com os calculados anteriormente a partir da resistência total sem uso da frequência, o que demonstra a precisão entre os métodos utilizados. Para todos os valores reportados neste trabalho, o erro de determinação foi inferior ao 5%.

É interessante observar que todas as amostras apresentaram valores de condutividade dependentes da frequência em corrente alternada, indicando uma dispersão, ou seja, um crescimento da curva de condutividade com aumento da frequência, principalmente para o polímero PMA/H₂SO₄. Esse comportamento indicou a existência de cadeias de clusters condutores na estrutura que coordenam o crescimento da condutividade, ou seja, do transporte de carga com o aumento da frequência de aplicação do campo elétrico (LIANG, GEST, *et al.*, 2013, MOHANTY, BEHERA, *et al.*, 2017). Esse aumento é justificado pela diminuição de barreiras sentidas pelos portadores de cargas, existentes entre as regiões cristalinas, que com a aplicação de corrente alternada com variação de frequência, favoreceu a mudança dos dipolos magnéticos entre as cadeias e, portanto, o transporte intermolecular. Esse fenômeno de dispersão citado geralmente segue a lei universal de Jonscher (K. JONSCHER, 1983).

Entretanto, a literatura vem mostrando que diversos fatores podem interferir na mobilidade de contraíons através das cadeias poliméricas dos polímeros conjugados. Esses valores podem estar relacionados (i) às diferentes metodologias de síntese (BEHBAHANI, BIDE, *et al.*, 2014, MAZZEU, FARIA, *et al.*, 2017, STEJSKAL, BOBER, *et al.*, 2017), (ii) à eficiência de empacotamento das cadeias poliméricas (que reflete diretamente na cristalinidade dos polímeros), (iii) às substituições dos anéis benzênicos (nas posições *orto*, *meta* ou *para*), contribuindo para aumentar o impedimento estérico entre as cadeias poliméricas, dificultando a mobilidade dos portadores de carga (BHADRA, SINGHA, *et al.*, 2008, SANCHES, Edgar A, GOMES, *et al.*, 2014, SAYYAH, BAHGAT, *et al.*, 2002, SAYYAH, EL-RABIEY, *et al.*, 2007, SILVA, SOARES, *et al.*, 2014), (iv) à natureza do ácido dopante, (v) ao volume dos contraíons dopantes (KOVAL'CHUCK, STRATAN, *et al.*, 2001) e, como será abordado mais adiante através dos

resultados obtidos nesta pesquisa, (vi) às possíveis interações entre os contraíons dopantes e as cadeias poliméricas.

Diante das razões expostas acima, esperaria-se que o polímero PMA/H₂SO₄ fosse o menos condutor devido ao elevado volume do contraíon dopante, e por apresentar percentual de cristalinidade similar aos demais polímeros. Por razões semelhantes, também era esperado que o polímero PMA/HCl apresentasse o maior valor de condutividade elétrica, devido ao menor tamanho de contraíon e cristalinidade semelhante aos demais polímeros sintetizados. No entanto, esses polímeros diferem entre si em por 3 ordens de grandeza.

Os resultados apresentados aqui diferem dos de condutividade elétrica que vem sendo reportados em literatura. Pesquisas recentes de caracterização estrutural da PANI (SANCHES *et al.*, 2013) e POMA (SANCHES *et al.*, 2013) mostraram valores de condutividade de $1,8 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ e $5,2 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹, respectivamente, para síntese química convencional. Nesse sentido percebem-se valores diferenciados de condutividade encontrados para PANI e seus derivados, coerentes com as razões expostas anteriormente, as quais se relacionam com a introdução de um grupo lateral *o*-OCH₃ presente na POMA, gerando maior impedimento estérico e empacotamento das cadeias poliméricas menos eficientes, além de menor mobilidade dos portadores de carga, reduzindo sua condutividade elétrica em 3 ordens de grandeza.

O maior valor de condutividade do polímero PMA/H₂SO₄ pode ser atribuído ao processo de ionização do ácido dopante, aproximadamente completa, e maior grau de ionização do ácido sulfúrico em comparação aos demais dopantes utilizados, apresentando, portanto, maior facilidade de desprotonação para início de dopagem da cadeia polimérica. O dopante HNO₃ também possui dissociação considerada completa e apesar de ser monoprótico, assim como o H₂SO₄, ioniza quase que completamente. O íon cloreto, proveniente do HCl, atua de forma semelhante com a diferença de que os outros íons atuam como uma estrutura molecular e, por esse motivo, dispõem de uma maior sobreposição de orbitais entre seus ligantes para a estabilização da base conjugada formada. Dessa forma, o conceito de que materiais com maiores percentuais de cristalinidade e com menores contraíons dopantes apresentam maiores valores de condutividade elétrica pode ser confrontado com os resultados apresentados neste presente trabalho.

Além disso, basicamente dois tipos de transportadores de carga estão envolvidos em polímeros conjugados similares à PANI e PMA: (i) os que pertencem às ligações, responsáveis pelo momento de dipolo da estrutura e (ii) os não imbutidos às ligações (pólarons e bipólarons) que são responsáveis pela condutividade da corrente direta σ_{dc} (NITHYAPRAKASH, CHANDRASEKARAN, *et al.*, 2014). Portanto, a partir dos resultados obtidos para os três

polímeros, também é possível sugerir a maior eficiência de dopagem, ou seja, maior número de pólarons e bipólarons criados na PMA/H₂SO₄.

5.8. Teoria Funcional da Densidade (DFT): Análise Conformacional

5.8.1. Otimização Geométrica

Através da otimização geométrica foi possível obter as estruturas das PMA nos estados fundamentais, identificadas como PMA/Pura, PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄. O processo de otimização foi realizado considerando uma cela unitária monoclinica, com cadeias ao longo da direção z, de maneira que suas unidades repetitivas ficassem suficientemente próximas para que houvesse interação entre elas, sendo então possível obter a estrutura dos materiais na forma polimerizada.

A **Figura 20** mostra as estruturas das PMA após relaxamento molecular, identificando os anéis de *a* à *d* (PMA/Pura), *e* à *h* (PMA/HCl), *i* à *l* (PMA/HNO₃) e *m* à *p* (PMA/H₂SO₄), bem como as devidas distâncias entre as ligações dos anéis *b*, *f*, *j* e *n*, definidas como *d*₁ à *d*₁₁.

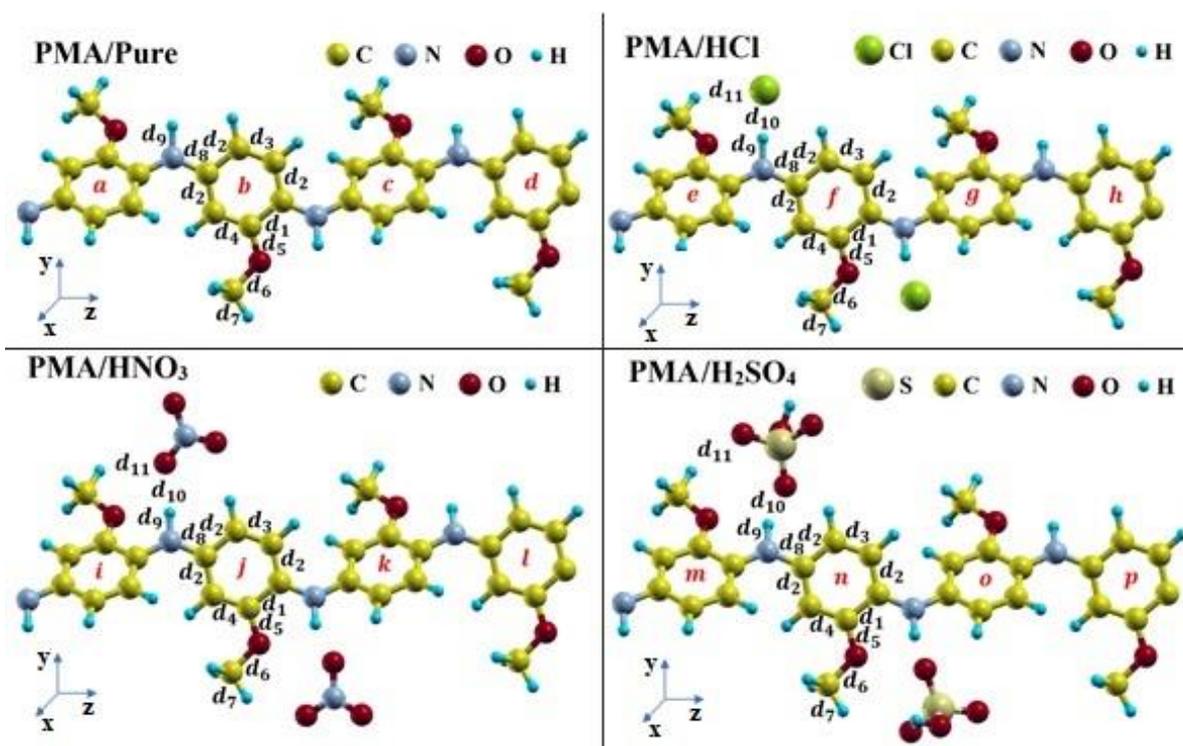


Figura 20: Distâncias e ângulos entre as principais ligações da cadeia da poli(*m*-anisidina) pura e com os contraíons Cl⁻, NO₃⁻ e HSO₄⁻. Os anéis estão identificados de *a* à *d* (PMA/Puro), *e* à *h* (PMA/HCl), *i* à *l* (PMA/HNO₃) e *m* à *p* (PMA/H₂SO₄). As distâncias foram identificadas como *d*₁ à *d*₁₁ para cada polímero, referentes aos anéis *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *j*, *k*, *l*, *m*, *n*, *o*, *p*.

Ao analisarmos os dados descritos na **Tabela 4**, referente às distâncias entre as ligações e os ângulos entre os planos dos anéis, pode-se perceber que não existem mudanças significativas nos valores apresentados, as variações ficaram em torno de apenas 0.1 Å, e as pequenas distorções nas cadeias podem ser atribuídas à presença dos diferentes contraíons.

Observou-se ainda que os contraíons Cl^- foram os que ficaram mais distantes da ligação NH^+ e do grupo $m-OCH_3$, diferentemente dos contraíons moleculares NO_3^- e HSO_4^- , que ficaram mais próximos e interagiram com os grupos laterais presentes, aumentando assim o ângulo δ desses grupos. Por essa razão, foi verificada uma interação entre os átomos de hidrogênio da cadeia polimérica principal e os átomos de oxigênio dos contraíons moleculares dopantes.

Possivelmente a maior distribuição eletrônica característica desses contraíons moleculares possibilitou a formação de uma rede puramente ionizada através de pontes de hidrogênio, como mostra a **Figura 21**.

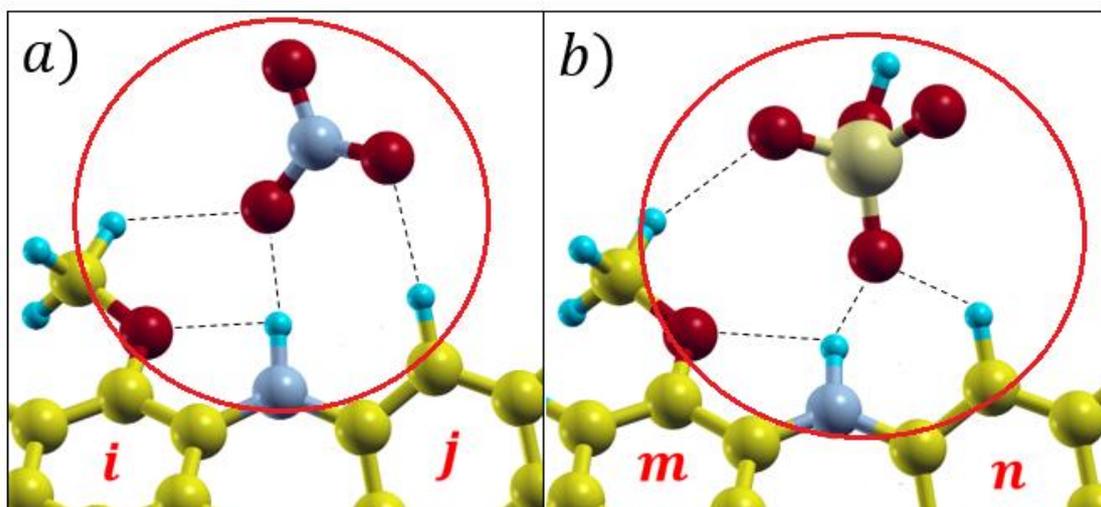


Figura 21: Rede formada pela interação entre a cadeia polimérica e os contraíons (a) NO_3^- e (b) HSO_4^- . Observa-se que os contraíons formam pontes de hidrogênio com o hidrogênio da cadeia principal e com os oxigênios dos grupos laterais.

Esses dados podem estar relacionados a algumas informações encontradas nas análises por (TG/DTA) e de condutividade elétrica. Essa interação entre os átomos de hidrogênio da cadeia polimérica principal e os átomos de oxigênio dos contraíons moleculares dopantes pode explicar a maior estabilidade térmica da amostra PMA/ H_2SO_4 provavelmente devido à maior energia associada à degradação deste polímero devido a essas novas interações atômicas.

Foram também obtidas as dimensões dos tetrâmeros da PMA nas direções x , y e z , dispostas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Principais ligações e ângulos entre os planos aromáticos, antes e após a inserção dos contraíons dopantes $Cl^-NO_3^-$ e HSO_4^- .

PMA - Distâncias Interatômicas (Å)			
PMA/Pure	PMA/HCl	PMA/HNO₃	PMA/H₂SO₄
$d_1 = 1.447$	$d_1 = 1.447$	$d_1 = 1.435$	$d_1 = 1.435$
$d_2 = 1.419$	$d_2 = 1.425$	$d_2 = 1.412$	$d_2 = 1.411$
$d_3 = 1.365$	$d_3 = 1.365$	$d_3 = 1.372$	$d_3 = 1.373$
$d_4 = 1.377$	$d_4 = 1.377$	$d_4 = 1.383$	$d_4 = 1.386$
$d_5 = 1.340$	$d_5 = 1.340$	$d_5 = 1.348$	$d_5 = 1.344$
$d_6 = 1.429$	$d_6 = 1.429$	$d_6 = 1.431$	$d_6 = 1.432$
$d_7 = 1.093$	$d_7 = 1.093$	$d_7 = 1.093$	$d_7 = 1.094$
$d_8 = 1.347$	$d_8 = 1.347$	$d_8 = 1.372$	$d_8 = 1.380$
$d_9 = 1.129$	$d_9 = 1.129$	$d_9 = 1.043$	$d_9 = 1.048$
-	$d_{10} = 1.788$	$d_{10} = 1.826$	$d_{10} = 1.764$
-	$d_{11} = 3.666$	$d_{11} = 3.079$	$d_{11} = 2.575$
Dimensões Moleculares (Å)			
$d_x = 4.471$	$d_x = 5.317$	$d_x = 6.089$	$d_x = 5.121$
$d_y = 8.504$	$d_y = 9.417$	$d_y = 10.806$	$d_y = 13.329$
$d_z = 19.781$	$d_z = 19.728$	$d_z = 19.748$	$d_z = 19.734$
Ângulos (°)			
$\delta = 119.351^\circ$	$\delta = 119.351^\circ$	$\delta = 119.355^\circ$	$\delta = 119.697^\circ$
$a \leftrightarrow b = 37.000^\circ$	$e \leftrightarrow f = 42.840$	$i \leftrightarrow j = 40.870^\circ$	$m \leftrightarrow n = 38.410^\circ$
$a \leftrightarrow c = 7.030^\circ$	$e \leftrightarrow g = 5.420^\circ$	$i \leftrightarrow k = 3.980^\circ$	$m \leftrightarrow o = 3.810^\circ$
$a \leftrightarrow d = 37.107^\circ$	$e \leftrightarrow h = 37.700^\circ$	$i \leftrightarrow l = 39.000^\circ$	$n \leftrightarrow p = 38.530^\circ$
$b \leftrightarrow c = 39.090^\circ$	$f \leftrightarrow g = 42.540^\circ$	$j \leftrightarrow k = 45.260^\circ$	$n \leftrightarrow o = 39.090^\circ$
$b \leftrightarrow d = 5.330^\circ$	$f \leftrightarrow h = 7.530^\circ$	$j \leftrightarrow l = 8.280^\circ$	$n \leftrightarrow p = 3.640^\circ$
$c \leftrightarrow d = 43.330^\circ$	$g \leftrightarrow h = 37.710^\circ$	$k \leftrightarrow l = 37.540^\circ$	$o \leftrightarrow p = 36.380^\circ$

É notório que, com a inserção dos diferentes contraíons, de maneira geral, houve um aumento nas dimensões das moléculas nas direções x e y , ocasionadas pelo relaxamento molecular. Quanto maior o volume do contraíon dopante, maiores são as dimensões das moléculas observadas nessas duas direções. Esses dados estão de acordo com os parâmetros das celas unitárias obtidos através do refinamento pelo Método de Le Bail, que também apontou para o aumento das dimensões das celas unitárias ao longo de $[100]$ e $[010]$ em função do volume dos contraíons dopantes. Os resultados obtidos por DFT também mostraram que não foram observadas variações significativas na direção z , corroborando também com os parâmetros de cela obtidos pelo Método de Le Bail ao longo de $[001]$.

Por outro lado, esta interação entre os contraíons e a cadeia polimérica possivelmente também pode estar relacionada à mobilidade dos contraíons dopantes, refletindo nos

diferentes valores de condutividade elétrica que foram obtidos. Alguns dados estão sendo explorados aqui, no entanto ainda de maneira especulativa. Maior atenção ainda precisa ser dada a este questionamento para que possamos entender melhor como se dá a condutividade elétrica nesses polímeros, e por que ela é maior naqueles que apresentam maiores contraíons dopantes.

Consideremos a distância d_{11} , que representa a distância entre o contraíon Cl^- e o átomo de hidrogênio do grupo $m-OCH_3$, e também a distância entre o átomo de oxigênio dos contraíons moleculares e o átomo de hidrogênio do grupo $m-OCH_3$. Os valores de d_{11} são muito menores nos polímeros que apresentam contraíons moleculares: $d_{11} = 3.666 \text{ \AA}$ para PMA/HCl, $d_{11} = 3.079 \text{ \AA}$ para PMA/HNO₃ e $d_{11} = 2.575 \text{ \AA}$ para PMA/H₂SO₄. Além disso, o ângulo δ do grupo lateral $m-OCH_3$ também aumentou em função do volume do contraíon dopante, de $\delta = 119.351^\circ$ no polímero PMA/HCl para $\delta = 119.697^\circ$ no polímero PMA/H₂SO₄. Esses dados comprovam a interação entre esses contraíons e o grupo lateral $m-OCH_3$. Esses resultados podem sugerir a influência da interação atômica na condutividade elétrica.

5.8.2 Estrutura de Banda

As estruturas da banda de energia foram calculadas ao longo de (Z, Γ, Z) para as formas poliméricas não dopada e dopadas com os contraíons. Os cálculos foram feitos usando funções de onda baseadas em ondas planas e a contribuição dos orbitais atômicos para a criação das bandas de energia foi calculada projetando a função de onda descrevendo a cadeia polimérica, sobre as funções de onda localizadas nos respectivos orbitais atômicos.

É importante salientar a diferença entre os valores de E_g obtidos pelo método Wood-Tauc, a partir dos espectros de UV-VIS, e os obtidos utilizando os cálculos de DFT. O cálculo para os valores de E_g realizados utilizando a DFT serviram apenas como estimativa, sob o ponto de vista pragmático, relacionada à proximidade entre os novos estados criados e os níveis HOMO e LUMO, uma vez que a DFT subestima os valores de E_g , tendo portanto, apenas nesse quesito, natureza empírica, principalmente para sistemas periódicos ([MCCORMICK, BRIDGES, et al., 2013](#), [MORALES-GARCÍA, VALERO, et al., 2017](#), [PERDEW, 1985](#)).

5.8.2.1. PMA/Puro: Distribuição de Estados

A **Figura 22(a)** mostra a estrutura da banda de energia para o PMA/Puro. Este polímero apresentou comportamento semicondutor, com valor de E_g de aproximadamente 1,8

eV entre HOMO e LUMO, centrado no ponto Γ , uma vez que o nível de Fermi passa suavemente ao longo do final da banda HOMO, mostrando que o mesmo está totalmente ocupado.

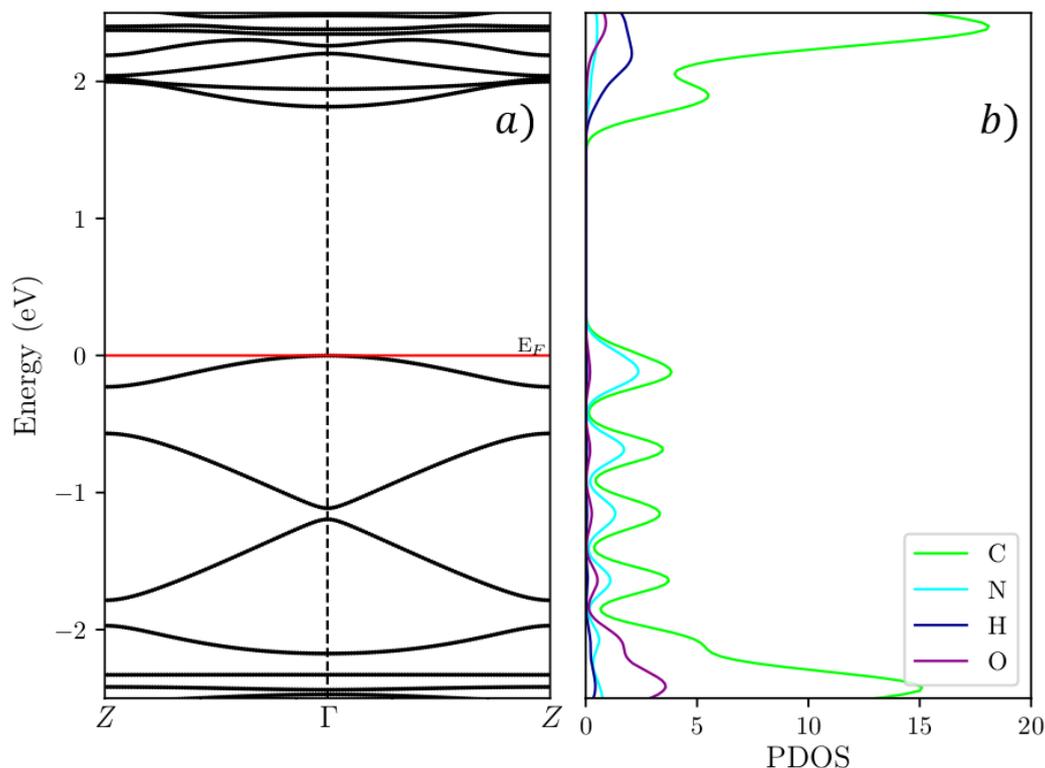


Figura 22: (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/Puro. Observou-se um *gap* de aproximadamente 1.8 eV caracterizando o comportamento semicondutor e (b) a maior contribuição para a criação das bandas HOMO e LUMO são referentes aos átomos de carbono.

Como a cadeia polimérica é constituída basicamente por átomos de carbono, pode ser visto na **Figura 22(b)** que, para a banda HOMO, todas as contribuições para as densidades de estado projetadas (PDOS) vêm dos átomos de carbono e nitrogênio, sem contribuição considerável dos átomos de oxigênio e hidrogênio.

5.8.2.2. PMA/HCl

A **Figura 23** mostra a estrutura da banda de energia e a densidade do estado projetado para o polímero PMA/HCl. Este polímero apresentou características de um semicondutor de banda estreita, com E_g de aproximadamente 0,40 eV. É interessante notar que a banda HOMO está parcialmente preenchida devido aos novos estados gerados pelos contraíons Cl^- , resultando em uma cadeia polimérica duplamente protonada, de estado bipolarônico (*bipolarons*), atribuindo ao PMA/HCl um comportamento mais condutor.

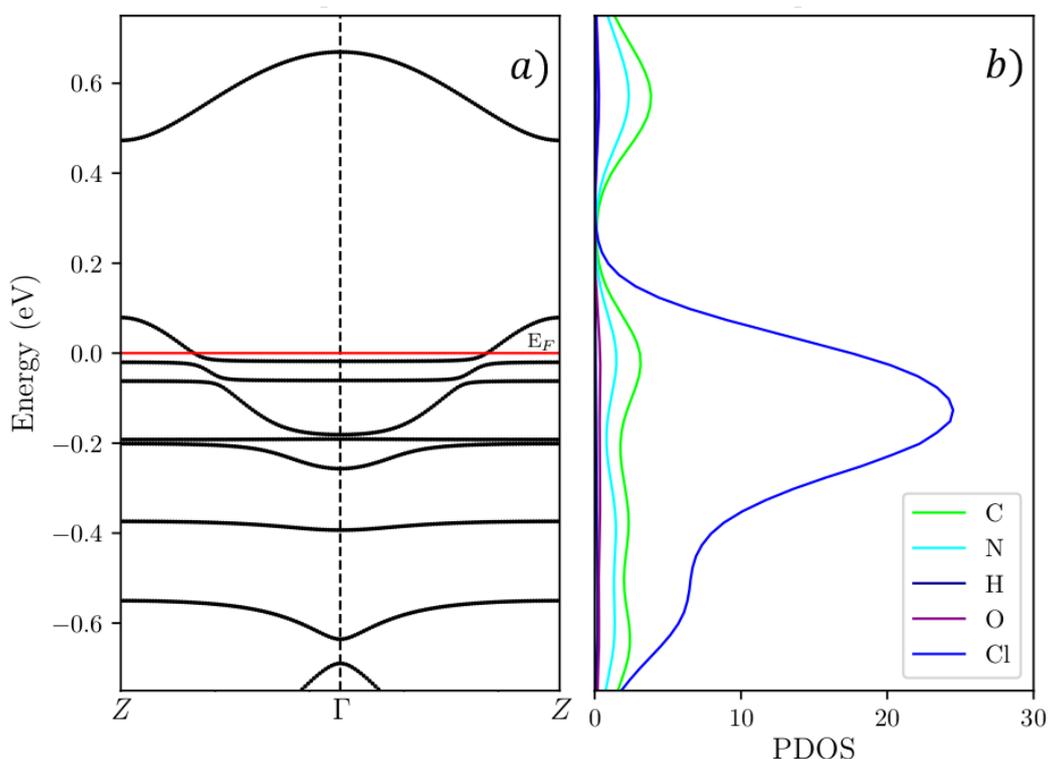


Figura 23: (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/HCl. Observou-se um *gap* de aproximadamente 0.4 eV caracterizando o comportamento semicondutor de banda estreita e (b) Densidades de estados projetados com maior contribuição dos contraíons Cl^- atribuindo novos níveis de energia entre os orbitais.

Em relação à contribuição dos átomos na formação da banda HOMO, observou-se que a maior contribuição vem dos contraíons Cl^- inseridos, seguidos pelos átomos de C, N e O (maior contribuição na banda LUMO) e com baixa contribuição dos átomos de hidrogênio. É possível observar que o máximo da densidade de estados em relação ao contraíon ocorreu em aproximadamente -0,15 eV, estando bem localizado e abaixo do último estado ocupado da banda HOMO. Assim, os elétrons do último estado ocupado da banda HOMO, referindo-se à PMA não dopada (**Figura. 22**), moveram-se para os estados de menor energia gerados pelos contraíons inseridos, isto é, observou-se uma transferência de carga da banda HOMO para os contraíons dopantes.

5.8.2.3. PMA/ HNO_3

Pode-se observar que a estrutura de bandas de energia do polímero PMA/ HNO_3 apresentada na **Figura 24(a)** é bastante semelhante à do polímero PMA/Puro. Uma vez que há a inserção dos contraíons NO_3^- , a banda HOMO, antes completamente ocupada, passa a ser

parcialmente preenchida, com largura de aproximadamente 0.23 eV , havendo uma redução do nível de Fermi. Esse efeito ocorreu devido à forte transferência de elétrons da cadeia polimérica para os dois contraíons próximos a ela, uma vez que foi verificada a interação do tipo ponte de hidrogênio entre as moléculas ionizadas e a cadeia polimérica, dando a esse polímero uma característica condutora.

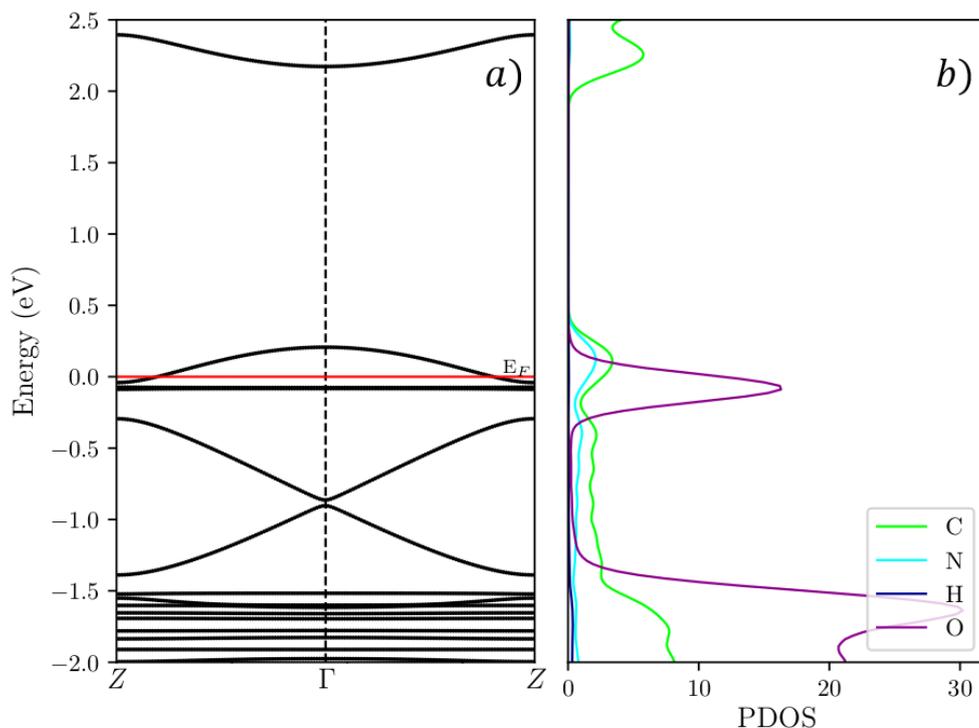


Figura 24: (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/HNO₃, onde a banda HOMO encontra-se parcialmente preenchida e (b) Densidades de estados projetadas, onde a maior contribuição refere-se aos átomos de oxigênio, que criam bandas de energia ligeiramente abaixo do nível de Fermi.

Analogamente ao efeito observado no polímero PMA/HCl, novas bandas de energia foram criadas ao inserir os contraíons NO₃⁻ na estrutura não dopada. Porém, diferentemente do contraíon Cl⁻, que possui densidade eletrônica bem localizada, o contraíon NO₃⁻ é um ânion molecular que possui maior densidade eletrônica. Assim, ao analisarmos a densidade de estados projetadas na **Figura 24(b)**, vemos que a maior contribuição refere-se aos átomos de oxigênio, criando bandas de energia ligeiramente abaixo do nível de Fermi, em torno de -0.08 eV e entre $-1.5\text{ a }-2.0\text{ eV}$, não afetando a estrutura de bandas base, quando comparado ao polímero PMA/Puro. Assim, podemos supor que a transferência de cargas se dá em toda a rede formada pela interação do contraíon NO₃⁻ com a cadeia polimérica.

5.8.2.4. PMA/H₂SO₄

Para o polímero PMA/H₂SO₄, **Figura 25**, percebeu-se uma clara diminuição do nível de Fermi em relação ao polímero PMA/Puro.

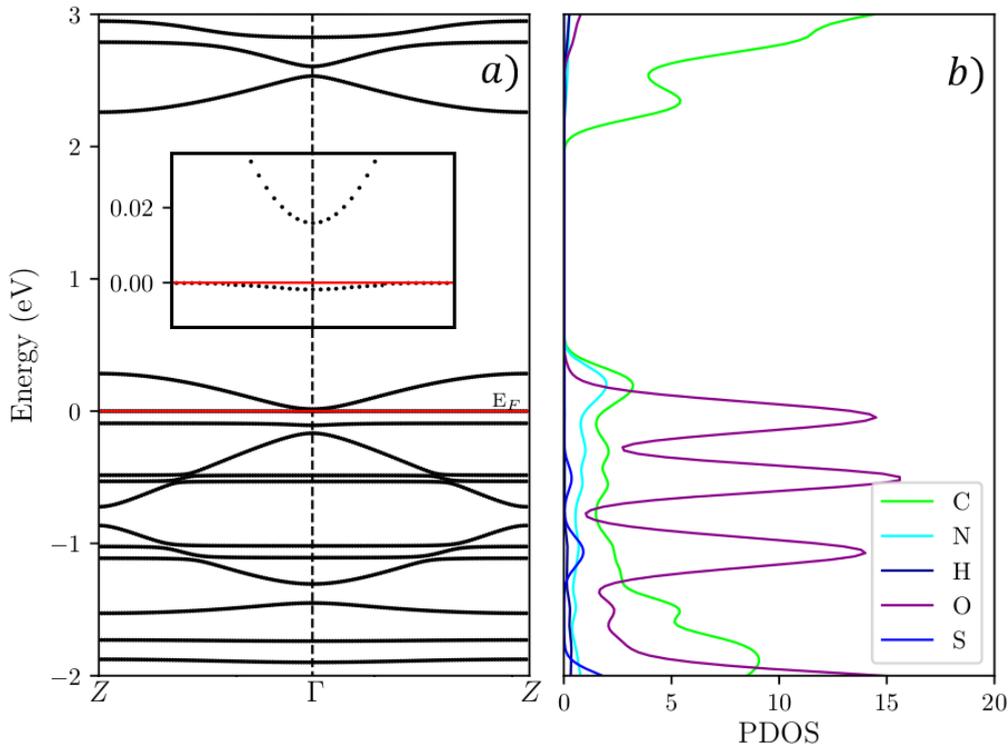


Figura 25: (a) Estrutura de bandas de energia do polímero PMA/H₂SO₄. A banda HOMO está totalmente ocupada, apresentando gap de energia praticamente nulo e (b) Contribuição na criação dos estados de energia da banda HOMO são referentes aos átomos de oxigênio.

Analogamente ao fenômeno observado no polímero PMA/HNO₃, os átomos de oxigênio presentes nos contraíons dopantes HSO₄⁻ geraram novos estados de energia, participando com grande contribuição na banda HOMO. Dessa forma, encontrou-se a estrutura de bandas de energia mostrada na **Figura 25(a)**. Nela, a banda HOMO encontra-se totalmente ocupada, uma vez que o nível de Fermi passa praticamente tangente a mesma, mas E_g é praticamente nulo (0.015 eV) o que atribui a esse material as características de um semiconductor de *gap* quase nulo. Como os átomos de oxigênio criaram novos estados de energia da banda HOMO (**Figura 25(b)**) e abaixo da energia de Fermi, estes têm maior probabilidade de ocupação eletrônica por estarem em níveis mais baixos de energia, e assim, ocorreu transferência de cargas pra as moléculas dos contraíons HSO₄⁻.

5.8.3. Densidade de Carga e Mapeamento do Potencial Eletrônico

Como visto na sessão de estrutura de bandas de energia, foi observada uma transferência de carga entre a cadeia polimérica e os contraíons dopantes. Para termos uma ideia do fluxo de carga transferida, utilizou-se a carga de Lowdin, que é calculada a partir das funções de onda do cristal, projetadas sobre os orbitais atômicos. Tal projeção é obtida apenas para os orbitais atômicos de valência que são incluídos no *pseudo*-potencial atribuído a cada átomo. Apesar da carga de Lowdin não ser observada experimentalmente e apresentar certa imprecisão, ela ainda representa uma boa maneira de analisar o fluxo de carga do sistema.

A **Tabela 5** mostra a variação da carga de Lowdin para o sistema puro e para as configurações no estado dopado. Tem-se por $\Delta_{L,cell}$ a variação da carga de Lowdin do sistema dopado em relação ao sistema puro, ou seja, não dopado e $\Delta_{L,dopant}$ (a variação da carga de Lowdin do sistema dopado em relação aos contraíons isolados). É possível então observar uma redução da carga total dos elétrons de valência da cadeia polimérica, enquanto há um acréscimo relativamente proporcional da carga total dos átomos provenientes da dopagem. Esse fato é comprovado ao analisarmos a estrutura de bandas de energia, onde novos estados de energia são criados na banda HOMO.

Tabela 5: Variação da carga de Lowdin do sistema puro e das configurações dopadas com contraíons isolados

Polímeros	Carga na cadeia ($\Delta_{L,cell}$)	Carga no dopante ($\Delta_{L,dopant}$)
PMA/HCl	-1.5064	+1.3544
PMA/HNO ₃	-1.3756	+1.7647
PMA/H ₂ SO ₄	-1.8157	+1.8124

Fonte: Autor

Para um melhor entendimento da distribuição de cargas das configurações dopadas, observa-se na **Figura 26** as superfícies isocarga do polímero PMA/HCl, que a mesma possui a mesma densidade de carga ρ em todos os pontos no espaço tridimensional. É notório que, para densidade muito baixas, ocorreu a hibridização dos orbitais atômicos do contraíon Cl⁻, com os orbitais do hidrogênio e nitrogênio, e quanto maior a densidade de carga, mais localizados se tornam os orbitais atômicos do contraíon Cl⁻, o que ocorreu também para os outros sistemas dopados.

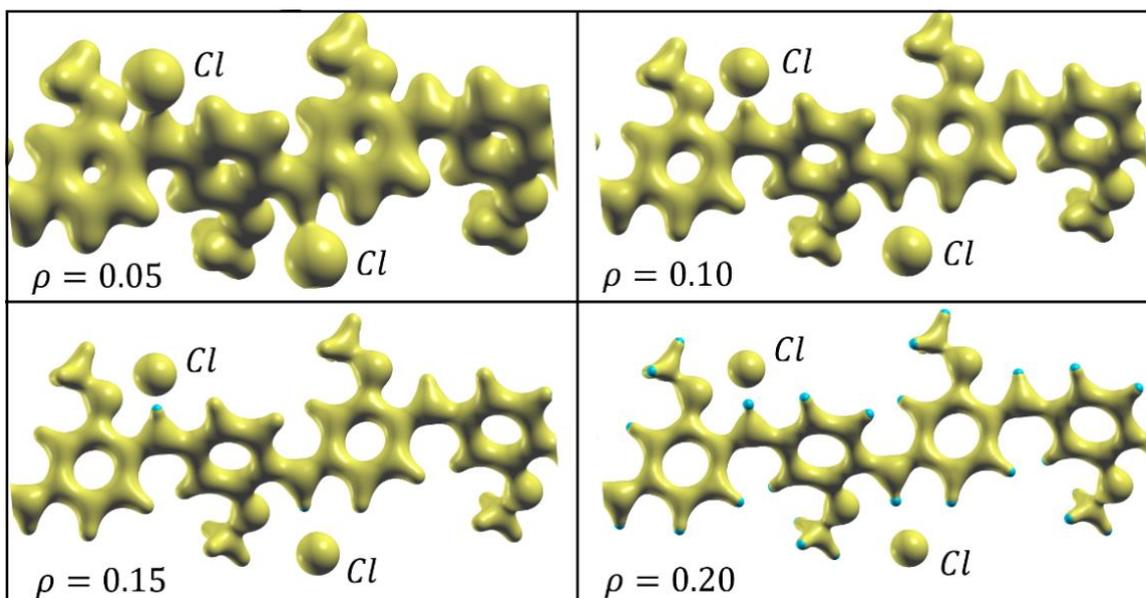


Figura 26: Superfícies isocarga do polímero PMA/HCl, mostrando a mesma densidade de carga ρ em todos os pontos no espaço tridimensional, variando de 0.05 (baixa densidade de carga) à 0.20 (maior densidade de carga entre os contraíons e o átomo de hidrogênio).

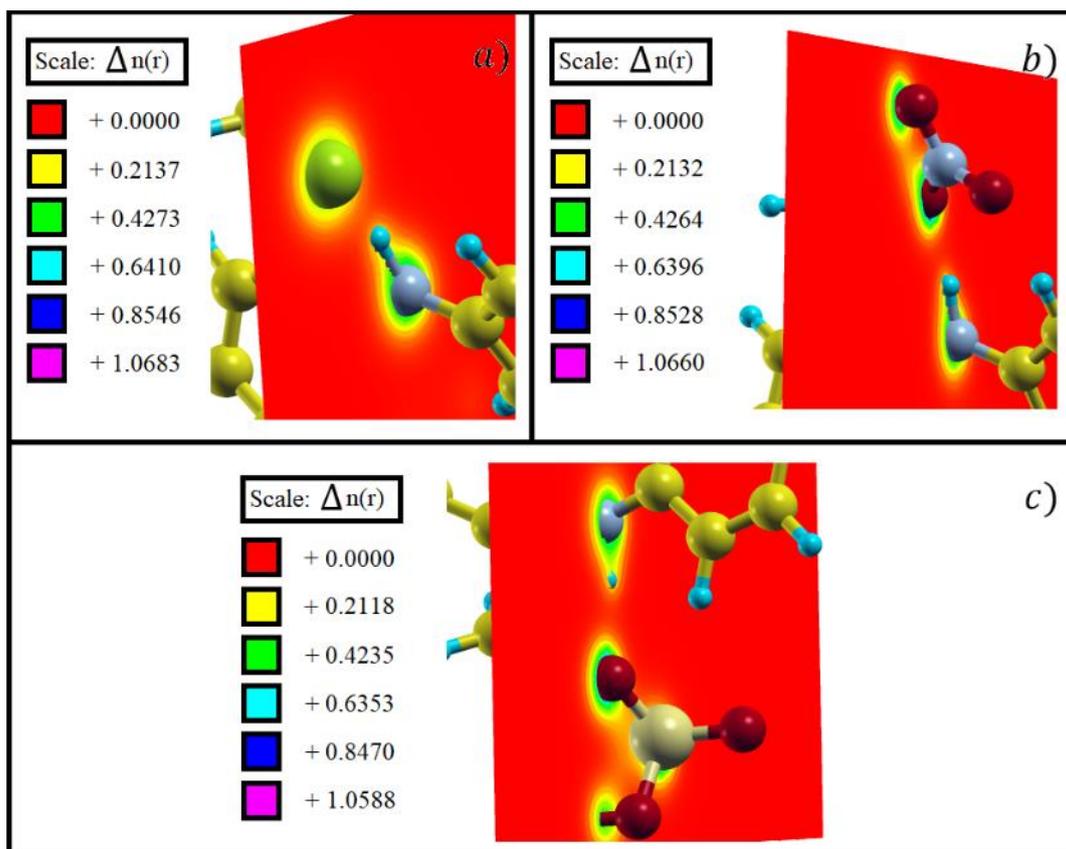


Figura 27: Visualização da distribuição de cargas das configurações dopadas. A densidade varia em uma escala de 0.00 (vermelho) a aproximadamente 0.42 (verde) em todas as configurações sobre um plano perpendicular à direção z da cadeia polimérica. Observa-se que a máxima densidade entre os contraíons e o átomo de hidrogênio é de aproximadamente 0.20.

Através do mapa de visualização da distribuição de carga dos sistemas dopados (**Figura 27**) observou-se que a maior densidade de carga em todos os sistemas está localizada em torno dos átomos de nitrogênio e oxigênio. Notou-se ainda que nas regiões entre os contraíons dopantes e o átomo de hidrogênio a maior densidade de carga está em torno de 0.20, mostrando que os orbitais de todos eles apresentam-se bem localizados, contribuindo apenas como agentes protônicos no processo de dopagem, e atribuindo à cadeia polimérica os defeitos que causam os efeitos de condução elétrica.

6. CONCLUSÕES

Os polímeros PMA foram sintetizados com sucesso, possibilitando a obtenção de materiais com propriedades diretamente relacionadas à natureza do ácido dopante. Os dados de DRX mostraram perfis semicristalinos para o polímeros PMA/HCl, PMA/HNO₃ e PMA/H₂SO₄, sem diferença significativa no percentual de cristalinidade obtido a partir da deconvolução dos picos. Os perfis de DRX foram utilizados para a realização de refinamentos estruturais pelo método de Le Bail, resultando em diferentes valores nos parâmetros de cela, principalmente na direção [010] para o dopante hidrogenosulfato, por este apresentar maior volume em comparação aos demais. O volume de cela também foi diretamente influenciado pela presença do contraíon dopante. Foi possível identificar a tendência ao formato esférico das PMA. Entretanto, a maior uniformidade das partículas formadas foi observada com o uso do dopante HNO₃. O formato mais esférico das partículas do PMA/HNO₃ também foi verificado na forma dos cristalitos nas direções [001] x [010].

Os valores obtidos por impedância complexa mostraram maior variação da condutividade elétrica para a PMA/H₂SO₄, indicando maior ordenação da cadeia, enquanto o PMA/HCl apresentou curva de impedância real linear em relação à variação de frequência. Portanto, devido à maior densidade de cargas proporcionada pelos ânions hidrogenosulfatos e oxigênios, o PMA/H₂SO₄ apresentou o maior valor de condutividade elétrica (3.62×10^{-7} S/cm), seguido por PMA/HNO₃ (5.26×10^{-9} S/cm) e PMA/HCl (5.13×10^{-10} S/cm).

A estrutura de bandas e a distribuição de estados, evidenciadas pela DFT, indicaram maior contribuição energética proveniente dos átomos de oxigênio e cloro assim como maior número de estados criados pelos oxiácidos próximos ao nível de Fermi, resultando em maior redução da E_g nos polímeros sintetizados com HNO₃ e H₂SO₄. A criação de novos estados energéticos no polímero PMA/HCl tornou-se nítida pela redução energética do nível de Fermi após a transição de elétrons do orbital HOMO para o LUMO do dopante. O mesmo efeito foi

verificado para o polímero PMA/H₂SO₄ que apresentou menor valor de E_g estimado (0,015 eV) em relação ao PMA/HCl (0,23 eV) e ao PMA/puro (1,8 eV).

A simulação da superfície de isocargas definiu a posição dos contraíons como elementos dispersos na matriz polimérica sem formação de ligação covalente diretamente com a cadeia do polímero. Este fato foi confirmado pelo maior valor de densidade de carga ($\rho=0,20$) apresentado pelo contraíon quando posicionado próximo à cadeia sem a formação de ligação. O cálculo de cargas de *Lowdin* reforçou a tese a respeito do sentido do fluxo de cargas partindo do polímero em direção aos íons dopantes devido ao aumento da carga do dopante após acréscimo da cadeia polimérica em região próxima a este.

O UV-vis apresentou as transições eletrônicas entre orbitais π e π^* , e a provável criação de novos estados (*pólarons*) por banda verificada em maior comprimento de onda. Os grupos funcionais, assim como o substituinte *m*-anisidinas foram identificados nos espectros de FTIR, além dos compostos moleculares dopantes utilizados nas sínteses. A força entre as ligações, assim como o maior valor de massa formados por estes polímeros foram determinantes para o aumento da estabilidade térmica na análise térmica de TGA/DTA resultando na menor massa decomposta dos polímeros obtidos com dopantes de compostos oxiácidos, principalmente para o ácido sulfúrico.

O presente trabalho resultou em uma ampla caracterização da PMA sintetizada utilizando-se diferentes ácidos dopantes. A lacuna científica relacionada à este polímero foi a grande incentivadora para a realização desta pesquisa. Por essa razão, acreditamos que os resultados fornecidos aqui poderão ter valiosas contribuições científicas em diferentes áreas, além de nortear pesquisadores na escolha do melhor ácido dopante para que se obtenha propriedades específicas da PMA. Sabemos que as pesquisas científicas de um determinado material nunca terminam e estão em fluxo constante. No entanto, este trabalho poderá ser considerado o ponto de partida para o fornecimento de informações à novas pesquisas que poderão surgir tendo como objeto de estudo este polímero. Além disso, novos estudos teóricos ainda estão em andamento e serão disponibilizados em breve, complementando os resultados aqui apresentados e aprofundando ainda mais as descobertas sobre este interessante polímero conjugado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-GHAFFAR, M. A. ; YOUSEFF, M. A. E., DARWISH, M. W., HELALY, M. F. "A novel Series of Corrosion Inhibitive Polymers for Steel Protection", **Journal of Elastomers and Plastic**, v. 30, 1998.
- ABDELHAMID, M. E., MULLANE, P. O., SNOOK, G. A. "RSC Advances polymers & their role in electrochemical energy storage", **RSC Advances**, v. 5, p. 11611–11626, 2015. DOI: 10.1039/C4RA15947K.
- AL-DULAIMI, A., HASHIM, S., ABDULRAZAK, F. L., *et al.* "Electrical conductive polyaniline in various nanostructures for corrosion inhibition of carbon steel", **Journal of Mechanical Engineering and Sciences**, v. 12, n. 2, p. 3738–3749, 2018.
- ALSHAMMARY, B., WALSH, F. C., HERRASTI, P., *et al.* "Electrodeposited conductive polymers for controlled drug release: polypyrrole", **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 20, n. 4, p. 839–859, 2016. DOI: 10.1007/s10008-015-2982-9.
- ALVES, W. F., VENANCIO, E. C., LEITE, F. L., *et al.* "Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives", **Thermochemica Acta**, v. 502, n. 1–2, p. 43–46, 2010. DOI: 10.1016/j.tca.2010.02.003.
- ANSARI, R., KEIVANI, M. B. "Polyaniline conducting electroactive polymers thermal and environmental stability studies", **Journal of Chemistry**, v. 3, p. 202–217, 2006.
- ATES, M. "A review on conducting polymer coatings for corrosion protection", v. 4243, n. February, 2016. DOI: 10.1080/01694243.2016.1150662.
- BABU, V. J., VEMPATI, S., RAMAKRISHNA, S. "Conducting Polyaniline-Electrical Charge Transportation", **Materials Sciences and Applications**, v. 04, n. 01, p. 1–10, 2013. DOI: 10.4236/msa.2013.41001.
- BALINT, R., CASSIDY, N. J., CARTMELL, S. H. "Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering", **Acta Biomaterialia**, 2014. DOI: 10.1016/j.actbio.2014.02.015.
- BARDAKÇI, B., KAYA, N., KALAYCI, T. "Anisidine adsorption on Co-supported pumice", **Environmental Earth Sciences**, v. 70, n. 2, p. 849–856, 2012. DOI: 10.1007/s12665-012-2173-2.
- BEHBAHANI, M., BIDE, Y., SALARIAN, M., *et al.* "The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb (II) and Cu (II) in agricultural products , sea foods , and water samples", **Food Chemistry**, v. 158, p. 14–19, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.02.110.
- BHADRA, S., SINGHA, N. K. ., KHASTGIR, D. "Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline", **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1763–1770, 2008.
- BHALLA, G. "Electrically conducting polymers : Materials of the twentyfirst century", **Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 63, n. September, p. 715–728, 2004.
- BOYLE, A., PENNEAU, J. F., GENIÈS, E., *et al.* "The effect of heating on polyaniline powders studied by real-time synchrotron radiation diffraction, mass spectrometry and thermal analysis", **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 30, n. 3, p. 265–274, 1992. DOI: 10.1002/polb.1992.090300306.

BREDAS, J. L., STREET, G. B. "Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers", **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309–315, out. 1985. DOI: 10.1021/ar00118a005.

CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artiliber Editora Ltda, 2007.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 3. ed. São Paulo, Artiliber Editora Ltda, 2013.

CASAS-CABANAS, M., PALACIN, M. R., RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. "Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults", **Powder Diffraction**, v. 20, n. 4, p. 334–344, 2005. DOI: 10.1154/1.2137340. Disponível em: papers2://publication/uuid/DEE50128-2C4E-41AF-9990-C9DB7ED15A28.

CHAN, L. S. O., HO, P. K. H., KHOR, E., *et al.* "Preparation of polyanilines doped in mixed protonic acids: Their characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and thermogravimetry", **Synthetic metals**, v. 31, p. 95–108, 1989. .

CHAUDHARI, S., PATIL, P. P. "Corrosion protective poly(o-ethoxyaniline) coatings on copper", **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 927–933, 2007. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.002. .

CHEN, C. H., KO, C. J., CHUANG, C. H., *et al.* "Synthesis and characterization of polyaniline co-doped with nitric acid and dodecyl benzene sulfonic acid", **Journal of Polymer Research**, v. 24, n. 1, 2016. DOI: 10.1007/s10965-016-1175-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10965-016-1175-2>.

CHIANG, C. K. ., DRUY, M. A. ., GAU, S. C. ., *et al.* "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x", **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, p. 1013–1015, 1978.

DAVID, G. H., CALLISTER JR., W. D. **Ciência Engenharia de Materiais - 9ª Ed. - Uma Introdução**. LTC ed. [S.l: s.n.], 2016.

DE OLIVEIRA, L. R., MANZATO, L., MASCARENHAS, Y. P., *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. DOI: 10.1016/j.molstruc.2016.09.044. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.044>.

DHAWAN, S. K., OHLAN, A., SINGH, K., "Designing of Nano Composites of Conducting Polymers for EMI Shielding". **Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications**, [S.l.], InTech, 2011. . DOI: 10.5772/14752.

EVAIN, M., QUILLARD, S., CORRAZE, B., *et al.* "A phenyl-end-capped tetramer of aniline", **Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online**, v. 58, n. 3, p. o343–o344, 2002. DOI: 10.1107/S1600536802002532.

FERREIRA, A. A., SANCHES, E. A. "Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization", **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 294–305, 2017a. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.04.104.

GARCÍA-GALLEGOS, J. C., MARTÍN-GULLÓN, I., CONESA, J. A., *et al.* "The effect of carbon nanofillers on the performance of electromechanical polyaniline-based composite actuators", **Nanotechnology**, v. 27, n. 1, p. 015501, jan. 2016. DOI: 10.1088/0957-4484/27/1/015501.

GIANNOZZI, P., BARONI, S., BONINI, N., *et al.* "Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials", v. 395502, 2009. DOI: 10.1088/0953-

8984/21/39/395502.

GRIBKOVA, O. L., OMELCHENKO, O. D., TAMEEV, A. R., *et al.* "The specific effect of graphene additives in polyaniline-based nanocomposite layers on performance characteristics of electroluminescent and photovoltaic devices", **High Energy Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 134–138, mar. 2016. DOI: 10.1134/S001814391602003X.

GUO, C., ZHOU, L., LV, J. "Effects of expandable graphite and modified ammonium polyphosphate on the flame-retardant and mechanical properties of wood flour-polypropylene composites", **Polymers and Polymer Composites**, v. 21, n. 7, p. 449–456, 2013. DOI: 10.1002/app.

HAMZA, D. E., LAHMAR, H., AZIZI, A., *et al.* "Properties of electropolymerised polyaniline thin films obtained from different supporting electrolytes", **Transactions of the Institute of Metal Finishing**, v. 95, n. 5, p. 282–288, 2017. DOI: 10.1080/00202967.2017.1327258.

HEEGER, A. J., MACDIARMID, A. G., SHIRIKAWA, H. "The Nobel Prize in Chemistry , 2000 : Conductive polymers", **The Royal Swedish Academy of Sciences**, p. 1–16, 2000.

HELALY, F. M., DARWICH, W. M., ABD EL-GHAFFAR, M. A. "Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates", **Polymer Degradation and Stability**, v. 64, n. 2, p. 251–257, 1999. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00197-9.

HENNING, R. W., JENKINS, J. E., ANTIPOA, O., *et al.* "X-ray diffraction study of nanocrystalline and amorphous structure within major and minor ampullate dragline spider silks", **Soft Matter**, v. 8, n. 25, p. 6713, 2012. DOI: 10.1039/c2sm25373a.

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. DOI: 10.1016/j.synthmet.2008.04.018.

HOSSEINI, M. G., JAFARI, M., NAJJAR, R. "Effect of polyaniline-montmorillonite nanocomposite powders addition on corrosion performance of epoxy coatings on Al 5000", **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2–3, p. 280–286, 2011. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.012.

HU, C., LI, Y., DING, Y. "RSC Advances anisidine) – SiC composite and its application for corrosion protection of steel", **RSC Advances**, v. 7, p. 11732–11742, 2017. DOI: 10.1039/C6RA27343B.

JAMAL, S., REZAEI, T., BIDE, Y., *et al.* "A new approach for the synthesis of polyaniline microstructures with a unique tetragonal star-like morphology", **Synthetic Metals**, v. 161, n. 13–14, p. 1414–1419, 2011. DOI: 10.1016/j.synthmet.2011.05.011.

JONSCHER, A. K. "Dielectric relaxation in solids", **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 14, 1999. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201.

K. JONSCHER, A. "The measurement and interpretation of dielectric properties", **Thin Solid Films**, v. 100, n. 4, p. 329–334, fev. 1983. DOI: 10.1016/0040-6090(83)90157-8.

KANG, S. D. "Charge-transport model for conducting polymers", v. 1, n. November, p. 1–7, 2016. DOI: 10.1038/NMAT4784.

KAR, P. **Doping in Conjugated Polymers**. [S.l.], Wiley, [S.d.].

KOKALJ, A. "XCrySDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities", **J. Mol. Graph. Model.**, v. 17, n. 3–4, p. 176–179, 215–216, 2000. DOI: 10.1016/S1093-3263(99)00028-5.

Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10736774>.

KOVAL'CHUCK, E. P., STRATAN, V. N., RESHENTNYAK, V. O., *et al.* "Synthesis and Properties of

- the Polyanisidines", **Solid State Ionics**, n. 141–142, p. 217–224, 2001. DOI: 10.1021/ar300348n.(2).
- KUMAR, D., CHANDRA, R. "Thermal behaviour of synthetic metals: Polyanilines", **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 8, n. 4, p. 209–214, 2001.
- KUMAR, D. V., BABU, A. V., RAO, G. R. "Vibrational analysis of substituted anilines, anisoles and anisidines. Part II. Transferability of valence force constants", **Vibrational Spectroscopy**, v. 4, n. 1, p. 59–65, 1992. DOI: 10.1016/0924-2031(92)87013-6.
- KUMAR TRIVEDI, M. "Physicochemical Characterization of Biofield Energy Treated Calcium Carbonate Powder", **American Journal of Health Research**, v. 3, n. 6, p. 368, 2015. DOI: 10.11648/j.ajhr.20150306.19.
- LE BAIL, A. "Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection", **Powder Diffraction**, v. 20, n. 4, p. 316–326, 1 dez. 2005. DOI: 10.1154/1.2135315. Disponível em: http://journals.cambridge.org/abstract_S0885715600002980.
- LE, T.-H., KIM, Y., YOON, H. "Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers", **Polymers**, v. 9, n. 4, p. 150, 2017. DOI: 10.3390/polym9040150.
- LEITE, F. L., ALVES, W. F., MIR, M., *et al.* "TEM, XRD and AFM study of poly(o-ethoxyaniline) films: New evidence for the formation of conducting islands", **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 93, n. 2, p. 537–542, 2008. DOI: 10.1007/s00339-008-4686-9.
- LI, Y. **Organic Optoelectronic Materials**. Cham, Springer International Publishing, 2015. v. 91. (Lecture Notes in Chemistry).
- LIANG, C., GEST, J., LEROY, G., *et al.* "Dielectric and conductivity properties of composite polyaniline/ polyurethane network", **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 12, 2013. DOI: 10.1063/1.4822310.
- LISBÃO, A. S. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos, EdUFSCar, 2012.
- LIU, W., HUANG, W., CHEN, C., *et al.* "Charge Injection and Transport in Metal-Containing Conducting Polymers: Spectroelectrochemical Mapping of Redox Activities", 2012.
- MAGGI, R., SCHLOSSER, M. "Optional Site Selectivity in the Metalation of o - and p -Anisidine through Matching of Reagents with Neighboring Groups", v. 3263, n. 9, p. 5430–5434, 1996.
- MARTENS, H. C. F., REEDIJK, J. A., BROM, H. B., *et al.* "Metallic state in disordered quasi-one-dimensional conductors", **Physical Review B**, v. 63, n. 7, p. 073203, 30 jan. 2001. DOI: 10.1103/PhysRevB.63.073203. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.073203>.
- MASSOUMI, B., SORKHI-SHAMS, N., JAYMAND, M., *et al.* "Star-like nanostructure polyaniline and polyanisidine prepared from D- glucose: Synthesis, characterization, and properties", **RSC Advances**, v. 5, n. 27, p. 21197–21205, 2015. DOI: 10.1039/C5RA02121A.
- MATTOSO, L. H. C., BULHÕES, L. O. S. "Synthesis and characterization of poly (o-anisidine) films", v. 52, p. 171–181, 1992.
- MAZZEU, M. A. C., FARIA, L. K., CARDOSO, A. de M., *et al.* "Structural and morphological characteristics of polyaniline synthesized in pilot scale", **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 9, n. 1, p. 39–47, 2017. DOI: 10.5028/jatm.v9i1.726.
- MCCORMICK, T. M., BRIDGES, C. R., CARRERA, E. I., *et al.* "Conjugated polymers: Evaluating DFT methods for more accurate orbital energy modeling", **Macromolecules**, v. 46, n. 10, p. 3879–

3886, 2013. DOI: 10.1021/ma4005023.

MOHANTY, J., BEHERA, P., MISHRA, R. S., *et al.* "Dielectric and conduction behaviour of H₂SO₄ doped conducting Polyaniline", **Journal of Physics: Conference Series**, v. 755, n. 1, 2017. DOI: 10.1088/1742-6596/755/1/011001.

MORALES-GARCÍA, Á., VALERO, R., ILLAS, F. "An Empirical, yet Practical Way to Predict the Band Gap in Solids by Using Density Functional Band Structure Calculations", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 34, p. 18862–18866, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07421.

MOSTAFAEI, A., ZOLRIASATEIN, A. "Progress in Natural Science : Materials International Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods", **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 4, p. 273–280, 2012. DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.07.002.

MOUSSA, M., EL-KADY, M. F., ZHAO, Z. "Recent progress and performance evaluation for polyaniline / graphene nanocomposites as supercapacitor electrodes", **Nanotechnology**, v. 27, n. 44, p. 42001–42021, 2016. DOI: 10.1088/0957-4484/27/44/442001.

MU, S., KAN, J. "Energy density and IR spectra of polyaniline synthesized electrochemically in the solutions of strong acids", **Synthetic Metals**, v. 98, n. 1, p. 51–55, 1998. DOI: 10.1016/S0379-6779(98)00147-7.

MUHAMMED SHAFI, P., CHANDRA BOSE, A. "Impact of crystalline defects and size on X-ray line broadening: A phenomenological approach for tetragonal SnO₂ nanocrystals", **AIP Advances**, v. 5, n. 5, 2015. DOI: 10.1063/1.4921452.

MURUGESAN, R. , SUBRAMANIAN, E. "Effect of organic dopants on electrodeposition and characteristics of polyaniline under the varying influence of H₂SO₄ and HClO₄ electrolyte media", **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, p. 731–739, 2003a.

MURUGESAN, R., SUBRAMANIAN, E. "Effect of organic dopants on electrodeposition and characteristics of polyaniline under the varying influence of H₂SO₄ and HClO₄ electrolyte media", **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 3, p. 731–739, 2003b. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00127-5.

MYDLOVÁ, J., KRUPČÍK, J., KORYTÁR, P., *et al.* "On the use of computer assisted resolution of non-separable peaks in a congener specific polybrominated diphenyl ether capillary gas chromatographic analysis", **Journal of Chromatography A**, v. 1147, n. 1, p. 95–104, 2007. DOI: 10.1016/j.chroma.2007.02.043.

NITHYAPRAKASH, D., CHANDRASEKARAN, J., PUNITHAVENI, B., *et al.* "The study of optical, dielectric and optoelectronic properties of dodecylbenzene sulfonic acid doped polyaniline", **Optik**, v. 125, n. 18, p. 5343–5347, 2014. DOI: 10.1016/j.ijleo.2014.06.057.

ORIGINLAB. "Peak Fitting Module", **Manual**, 2002.

PAGÈS, H., TOPART, P., LEMORDANT, D. "Wide band electrochromic displays based on thin conducting polymer films", **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 13–14, p. 2137–2143, 2001. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00392-9.

PAN, L., QIU, H., DOU, C., *et al.* "Conducting polymer nanostructures: Template synthesis and applications in energy storage", **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 7, p. 2636–2657, 2010. DOI: 10.3390/ijms11072636.

PAWLEY, G. S. "Unit-cell refinement from powder diffraction scans", **Journal of Applied Crystallography**, v. 14, n. 6, p. 357–361, 1981. DOI: 10.1107/S0021889881009618. Disponible

em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889881009618>.

PAYNE, M. C., TETER, M. P., ALLAN, D. C., *et al.* "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients", **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1992. DOI: 10.1103/RevModPhys.64.1045.

PERDEW, J. P. "Density functional theory and the band gap problem", **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 28, n. 19 S, p. 497–523, 1985. DOI: 10.1002/qua.560280846.

PEREIRA DA SILVA, C. T., KUPFER, V. L., DA SILVA, G. R., *et al.* "One-step electrochemical synthesis of polyaniline/metallic oxide nanoparticle (γ -Fe₂O₃) thin film", **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 7, p. 5380–5394, 2016. DOI: 10.20964/2016.07.39.

PICANÇO, W. M., FEITOSA, B. de A., DA SILVA, N. G., *et al.* "Aniline-oriented polymerization over nano-SiO₂ particles", **Journal of Molecular Structure**, v. 1167, p. 118–126, 2018. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.04.087.

PIZZI, G., VOLJA, D., KOZINSKY, B., *et al.* "An updated version of BOLTZWANN: A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized Wannier functions basis", **Computer Physics Communications**, v. 185, n. 8, p. 2311–2312, 2014. DOI: 10.1016/j.cpc.2014.05.004.

POPA, N. C. "The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement", **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, n. 2, p. 176–180, 1998. DOI: 10.1107/S0021889897009795.

PRIGODIN, V. N., EPSTEIN, A. J. "Quantum hopping in metallic polymers", **Physica B: Condensed Matter**, v. 338, n. 1–4, p. 310–317, out. 2003. DOI: 10.1016/j.physb.2003.08.011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452603005167>.

PROFETI, D., PROFETI, L. P. R., OLIVI, P. "Effects of electrochemical synthesis conditions on poly(o-methoxyaniline) thin films formation", **Materials Chemistry and Physics**, v. 213, p. 96–101, 2018. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.075.

RAY, D. K., HIMANSHU, A. K., SINHA, T. P. "Study of impedance spectroscopy conducting polymer prepared with the use of water soluble support polymer", **Indian Journal of Pure and Applied Physics**, v. 43, n. 10, p. 787–793, 2005.

REIS, A. S., SANCHES, E. A., FROTA, H. O. "Energy band structure and electronic transport properties of chlorine-doped polyaniline from ab initio calculations", **Synthetic Metals**, v. 231, n. May, p. 89–94, 2017. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.07.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.004>.

RESHETNYAK, O. V., ZAIKOV, E. G. **Computational and Experimental Analysis of Functional Materials**. Apple Acad ed. Toronto, Taylor & Francis, 2017.

RODRÍQUEZ-CARVAJAL, J., ROISNEL, T. "Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties", **Materials Science Forum**, v. 443–444, p. 123–126, 2004. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.443-444.123. Disponível em: <http://www.scientific.net/MSF.443-444.123>.

ROTH, S., CARROLL, D. "Conducting Polymers: Solitons and Polarons", **One-Dimensional Metals: : Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes**, p. 85–112, 2005. DOI: 10.1002/3527602321.ch5. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/3527602321.ch5>.

SAINI, P., CHOUDHARY, V., DHAWAN, S. K. "Electrical properties and EMI shielding behavior of

highly thermally stable polyaniline/colloidal graphite composites", **Polymers for Advanced Technologies**, v. 20, n. 4, p. 355–361, 2009. DOI: 10.1002/pat.1230.

SANCHES, A. E., SOUZA, M. S., CARVALHO, L. P. A., *et al.* "Nanocomposite based on polyaniline emeraldine- base and α -Al₂O₃: A structural characterization", **International Journal of Materials Research**, v. 106, 2015a.

SANCHES, A. E., SOUZA, M. S., CARVALHO, L. P. A., *et al.* "The use of Le Bail method to analyze the semicrystalline pattern of a Nanocomposite based on polyaniline emeraldine- base and α -Al₂O₃: A structural characterization", **Int. J. Mater. Res.**, v. 106, 2015b.

SANCHES, E. A., SOARES, J. C., MAFUD, A. C., TROVATI, G., *et al.* "Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis", **Journal of Molecular Structure**, v. 1039, p. 167–173, 2013. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.12.025.

SANCHES, E. A., SOARES, J. C., MAFUD, A. C., FERNANDES, E. G. R., *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. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.09.084. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.084>.

SANCHES, Edgar A., ALVES, S. F., SOARES, J. C., *et al.* "Nanostructured polypyrrole powder: A structural and morphological characterization", **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/129678.

SANCHES, Edgar A., GOMES, L. C. A., SOARES, J. C., *et al.* "Characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-base form obtained at different time neutralization", **Journal of Molecular Structure**, v. 1063, n. 1, p. 336–340, 2014. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.01.082. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.01.082>.

SANCHES, Edgar A., GOMES, L. C. A., SOARES, J. C., *et al.* "Characterization of Poly (o-methoxyaniline) Emeraldine-base form obtained at different time neutralization", **Journal of Molecular Structure**, v. 1063, p. 336–340, 2014. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.01.082.

SANJAI, B., RAGHUNATHAN, A., NATARAJAN, T. S., *et al.* "Charge transport and magnetic properties in polyaniline doped with methane sulphonic acid and polyaniline-polyurethane blend", **Physical Review B**, v. 55, n. 16, p. 10734–10744, 1997. DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10734.

SAYYAH, S. M., ABD EL-SALAM, H. M., BAHGAT, A. A. "Aqueous oxidative polymerization of 3-methoxyaniline and characterization of its polymer", **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 51, n. 10, p. 915–938, 2002. DOI: 10.1080/714975670.

SAYYAH, S. M., BAHGAT, A. A., ABD EL-SALAM, H. M. "Kinetic studies of the aqueous oxidative polymerization of 3-hydroxyaniline and characterization of the polymer obtained", **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 51, n. 3, p. 291–314, 2002. DOI: 10.1080/00914030213040.

SAYYAH, S. M., EL-RABIEY, M. M., EL-FEKY, H., *et al.* "Electropolymerization of 2-methoxyaniline: Kinetic studies, mechanism, characterization of the polymer and applications as corrosion protection for mild steel in acid medium", **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 56, n. 6, p. 605–628, 2007. DOI: 10.1080/00914030600992285.

- SAYYAH, S. M., KAMAL, S. M., EL-REHIM, S. S. A., *et al.* "Electrochemical Polymerization of 3-Methoxyaniline and Characterization of the Obtained Polymer", **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, n. June 2013, p. 339–357, 2006.
- SHARMA, R., DAVE, S. "Electrochemical Studies of o- and p- anisidine.", **International Journal of Applied Sciences and Biotchnology**, v. 3, p. 267–271, 2015. DOI: 10.3126/ijasbt.v3i2.12615.
- SHI, Y., PENG, L., DING, Y., *et al.* "Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage", **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 19, p. 6684–6696, 2015. DOI: 10.1039/c5cs00362h.
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., MACDIARMID, A. G., *et al.* "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers .:", **J.C.S Chem. Comm.**, n. 578, p. 578–580, 1977. DOI: 10.1039/C39770000578.
- SILVA, A. S., SOARES, J. C., CAROLINA, A., *et al.* "Structural and morphological characterization of Poly(o-ethoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR , XRD , LeBail Method and SEM", **JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE**, 2014. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.04.039.
- SLATER, J. C. "Molecular Energy Levels and Valence Bonds", **Physical Review**, v. 1293, 1931.
- SOARES, J. C., EIRAS, C., SANCHES, E. A. "Electrosynthesis and Optical Characterization of Poly (p-phenylene), Polypyrrole and Poly (p-phenylene) -polypyrrole Films", v. 17, n. 2, p. 332–337, 2014.
- STEJSKAL, J., BOBER, P., TRCHOVÁ, M., *et al.* "Interfaced conducting polymers", **Synthetic Metals**, v. 224, p. 109–115, 2017. DOI: 10.1016/j.synthmet.2016.12.029.
- SWAPNA, P., ANAND, J., PALANIAPPAN, S., *et al.* "Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline - HCl salt and its base", **European Polymer Journal**, v. 36, p. 915–921, 2000.
- TAUC, J., MENTH, A., WOOD, D. L. "Optical and magnetic investigations of the localized states in semiconducting glasses", **Physical Review Letters**, v. 25, n. 11, p. 749–752, 1970. DOI: 10.1103/PhysRevLett.25.749.
- THOMPSON, P., COX, D. E., HASTINGS, J. B. "Rietveld Refinement of Debye-Scherrer Synchrotron X-ray Data from A1203", **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83, 1987. DOI: 10.1107/S0021889887087090. Disponível em: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0021889887087090>.
- TIAN, Y., ZHANG, X., DOU, S., *et al.* "A comprehensive study of electrochromic device with variable infrared emissivity based on polyaniline conducting polymer", **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 170, n. March, p. 120–126, 2017. DOI: 10.1016/j.solmat.2017.05.053.
- TROVATI, G., SANCHES, E. A., DE SOUZA, S. M., *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. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.07.024. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.07.024>.
- TSAI, C. H., HUANG, W. C., HSU, Y. C., *et al.* "Poly(o-methoxyaniline) doped with an organic acid as cost-efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells", **Electrochimica Acta**, v. 213, p. 791–801, 2016. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.012>.
- TSAI, T. C., TREE, D. A., HIGH, M. S. "Degradation Kinetics of Polyaniline Base and Sulfonated

Polyaniline", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 33, n. 11, p. 2600–2606, 1994. DOI: 10.1021/ie00035a011.

VERAS, T. N., CAROLINO, A. S., LIMA, S. X., *et al.* "Characterization and DFT calculation of poly(m-anisidine) synthesized with different dopant acids", **Journal of Molecular Structure**, v. 1201, p. 127182, 2020. DOI: 10.1016/j.molstruc.2019.127182.

VIJAYANAND, P. S., VIVEKANANDAN, J., MAHUDESWARAN, A., *et al.* "Synthesis and characterization of poly (m-toluidine) -silver halide nanocomposites : thermal properties and its conducting behavior", v. 18, n. 1, p. 12–18, 2015.

VITALIJ K. PECHARSKY. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of**. [S.l: s.n.], 2008.

WANG, Y., ZHU, C., PFATTNER, R., *et al.* "A highly stretchable, transparent, and conductive polymer", **Science Advances**, v. 3, n. 3, p. e1602076, 2017. DOI: 10.1126/sciadv.1602076.

WAZZAN, A. A., ISMAIL, M. N., ABD EL GHAFAR, M. A. "Evaluation of some polyaromatic amines as antirads and antifatigue agents in SBR vulcanizates", **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 10, n. 1–2, p. 57–69, 2005. DOI: 10.1080/10236660500345976.

YAMASHITA, M., PEREIRA, E. C. "Application of a distributed impedance model in the analysis of conducting polymer films", p. 601–605, 2000.

YANG, J., LIU, Y., LIU, S., *et al.* "MATERIALS CHEMISTRY FRONTIERS Conducting polymer composites : material synthesis and applications in electrochemical capacitive energy storage", 2016. DOI: 10.1039/C6QM00150E.

YUE, J., EPSTEIN, A. J. "XPS Study of Self-Doped Conducting Polyaniline and Parent Systems", **Macromolecules**, v. 24, n. 15, p. 4441–4445, 1991. DOI: 10.1021/ma00015a030.

YUE, J., EPSTEIN, J. A., ZHONG, Z., *et al.* "Thermal Stabilities of Polyanilines", **Synthetic Metals**, v. 43, p. 765–768, 1991.

YUE, Jiang, WANG, Z. H., CROMACK, K. R., *et al.* "Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone.", **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, n. May, p. 2665–2671, 2002. DOI: 10.1021/ja00007a046.

ZHOU, L.-P., LIU, B., LI, Z.-Y. "Study of charge transport in highly conducting polymers based on a random resistor network", **Physics Letters A**, v. 333, n. 3–4, p. 322–327, dez. 2004. DOI: 10.1016/j.physleta.2004.10.029.