

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

**Compósito formado por poli(*o*-etoxianilina) e zinco metálico: uma  
abordagem estrutural, espectroscópica e morfológica**

**MATHEUS FONSECA FERREIRA**

Manaus - AM  
2020

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

**MATHEUS FONSECA FERREIRA**

**Compósito formado por poli(*o*-etoxianilina) e zinco metálico: uma  
abordagem estrutural, espectroscópica e morfológica**

Dissertação apresentado ao Programa de Pós - Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, sob a orientação do Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches**

Manaus - AM  
2020

## Ficha Catalográfica

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

F383c Ferreira, Matheus Fonseca  
Compósito formado por poli(o-etoxianilina) e zinco metálico: uma abordagem estrutural, espectroscópica e morfológica / Matheus Fonseca Ferreira . 2021  
75 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Poli(o-etoxianilina). 2. Zinco. 3. Compósito. 4. Drx. 5. Ftir. I. Sanches, Edgar Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Aos meus pais Lilia Fonseca Ferreira e Luis Carlos Manço Ferreira por estarem sempre ao meu lado me incentivando, apoiando e cuidando, seja em momentos bons ou ruins, em momentos nos quais penso em desistir ou quando concluo um objetivo;
- ❖ Ao meu orientador, Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches, pelos ensinamentos e liberdade durante essa pesquisa, por entender as situações enfrentadas durante a pesquisa e pelos valiosos conselhos, além de sempre acreditar na minha capacidade;
- ❖ À Universidade Federal do Amazonas e a todos os funcionários da instituição pela atenção e dedicação para a conclusão deste trabalho;
- ❖ Ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM pela oportunidade concedida;
- ❖ Ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL pela estrutura oferecida, pelo ambiente que se tornou minha casa nesse período e pela receptividade encontrada ao iniciar esta pesquisa;
- ❖ Ao técnico do Laboratório de Polímeros Nanoestruturados – NANOPOL, Matheus Biondo, que além de ter se tornando um grande amigo, foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho, oferecendo acompanhamento técnico durante as sínteses e técnicas de caracterização;
- ❖ Aos amigos e colegas de trabalho do NANOPOL pelo apoio e momentos de descontração;
- ❖ Aos meus irmãos, Mayara Fonseca Ferreira e Lucas Fonseca Ferreira, pelo apoio de sempre, pela fraternidade e ajuda nos momentos complicados e também por acreditarem em mim quando eu mesmo duvidava;
- ❖ Aos meus amigos da vida, pela amizade oferecida.
- ❖ A CAPES e FAPEAM, pelo amparo financeiro.
- ❖ A Deus por me colocar nesse caminho e mostrar que a chave é acreditar em si mesmo.



---

**RESUMO**

---

O presente estudo teve como objetivo realizar a síntese e caracterização de um compósito de matriz polimérica formado pelo polímero condutor poli(*o*-etoxianilina) (POEA) e por zinco metálico (Zn) em diferentes massas (0,5 g e 1,5 g) utilizando-se HNO<sub>3</sub> 1M como ácido dopante, a fim de verificar as interações que ocorrem entre o polímero condutor e o metal, já que em estudos recentes, foi possível observar que a incorporação de metais às sínteses de compósitos poliméricos, resultou em um comportamento ativo do polímero, depositando-se como um reforço. A caracterização estrutural dos materiais foi realizada através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), estimativa do percentual de cristalinidade, Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os picos de difração mais definidos da POEA pura estão presentes em posições angulares abaixo de  $2\theta = 30^\circ$ , e a largura pronunciada dos picos sugere a presença de cristalitos nanométricos. Os padrões de DRX dos compósitos exibiram majoritariamente os picos de difração característicos da POEA, mostrando que a adição do metal não alterou a estrutura cristalina do polímero. No entanto, no compósito POEA + 1,5g de Zn foram observados picos de difração mais evidentes da fase metálica, além de um leve aumento no espaçamento interplanar, indicando possíveis tensões na rede cristalina do Zn. O percentual de cristalinidade da POEA foi estimado pelo método de deconvolução dos picos em torno de 58 ( $\pm 2$ ) %. Ao comparar os parâmetros de cela da PANI e POEA, foi possível observar o aumento em *a* (de 5,7328 para a PANI para 7,6352 para a POEA) e em *b* (de 8,8866 para a PANI para 12,4220 para a POEA) devido à presença do grupo lateral da POEA. Os cristalitos da POEA apresentaram formato prolato. Os espectros de FTIR mostraram que, quimicamente, a POEA não foi sensível à presença de Zn metálico na forma de compósitos, sugerindo a interação física entre as fases. A dopagem da POEA com HNO<sub>3</sub> teve papel fundamental para a formação de multimorfologias, sendo observadas, tanto na POEA pura quanto nos compósitos, a presença de vesículas, nanobastões, nanofibras e grânulos. A presença do metal não alterou a morfologia da POEA na forma de compósito, corroborando com a sugestão de interação física entre as fases.

**Palavras-chave:** Poli(*o*-etoxianilina); Zinco; Compósito; DRX; FTIR; MEV.

---

**ABSTRACT**

---

The present study aimed to carry out the synthesis and characterization of a polymeric matrix composite formed by the Intrinsically Conducting Polymer poly(*o*-ethoxyaniline) (POEA) and by metallic zinc (Zn; 0.5 g and 1.5 g) using 1M HNO<sub>3</sub> as doping acid, as a way to verify the interactions that occur between the conducting polymer and the metal, since in recent studies it was possible to observe that the incorporation of metals into the syntheses of polymeric composites, resulted in an active behavior of the polymer, depositing itself as a reinforcement. The structural characterization of the materials was performed using X-Ray Diffraction (XRD) techniques, crystallinity percentage estimative, Structural Refinement by the Le Bail Method, Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The most defined diffraction peaks of pure POEA were present at angular positions below  $2\theta = 30^\circ$ , and the pronounced peak width suggests nanometric crystallites. The XRD patterns of the composites mostly exhibited the diffraction peaks characteristic of POEA, showing that the addition of the metal did not alter the crystalline structure of the polymer. However, in the composite POEA + 1.5g of Zn, more evident diffraction peaks of the metallic phase were observed, in addition to a slight increase in interplanar spacing, indicating possible stress in the Zn crystalline network. The crystallinity percentage of POEA was estimated by the peak deconvolution method at around 58 ( $\pm 2$ )%. When comparing the cell parameters of PANI and POEA, it was possible to observe an increase in *a* (from 5.7328 for PANI to 7.6352 for POEA) and in *b* (from 8.8866 for PANI to 12.4220 for POEA) due to the presence of the POEA side group. POEA crystallites presented a prolate shape. The FTIR spectra showed that, chemically, POEA was not sensitive to the presence of metallic Zn in the form of composites, suggesting the physical interaction between the phases. The doping of POEA using HNO<sub>3</sub> played a fundamental role in the formation of multimorphologies, with the presence of vesicles, nanorods, nanofibers and granules being observed in both pure POEA and composites. The presence of the metal did not change the morphology of the POEA in the form of a composite, corroborating the suggestion of physical interaction between the phases.

**Keywords:** Poly(*o*-ethoxyaniline); Zinc; Composite; XRD, FTIR, SEM.

---

**LISTA DE FIGURAS**


---

<b>Figura 1:</b> Estrutura molecular de alguns polímeros conjugados [20].	16
<b>Figura 2:</b> Hibridização $sp^2$ do carbono [26].	17
<b>Figura 3:</b> Comparação entre os valores de condutividade de diversos materiais [28].	18
<b>Figura 4:</b> Diagrama de energias de um material semiconductor em analogia aos semicondutores inorgânicos [29].	18
<b>Figura 5:</b> Esquema de criação de sóliton positivo, negativo e estado neutro.	19
<b>Figura 6:</b> (a) Diagrama da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco. (b) Diagrama da estrutura de bandas de dois pólarons e de bipólaron.	20
<b>Figura 7:</b> Rede de condutividade de um polímero condutor com (a) indicando transporte de carga <i>intracadeia</i> , (b) indicando transporte <i>intercadeia</i> , (c) indicando transporte <i>interpartícula</i> e as setas mostrando o caminho do transportador de carga migrando pelo material[21].	22
<b>Figura 8:</b> Estrutura química geral da PANI [45].	23
<b>Figura 9:</b> Representação generalizada das formas mais comuns da PANI [47].	24
<b>Figura 10:</b> Representação esquemática da PANI – Sal de Esmeraldina [48].	25
<b>Figura 11:</b> Monômeros e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POEA [37].	28
<b>Figura 12:</b> Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga: representação tridimensional da dispersão destas em matriz polimérica [64].	31
<b>Figura 13:</b> Dinâmica da Síntese Química Convencional da POEA – ES e POEA/Zn.	36
<b>Figura 14:</b> Padrão DRX para Zn, POEA, e compósitos POEA/Zn.	40
<b>Figura 15:</b> Ampliação do padrão de DRX, mostrando os dois picos do Zn presentes no compósito POEA + 1,5g Zn.	42
<b>Figura 16:</b> Deconvolução de picos da POEA.	44
<b>Figura 17:</b> Ajuste entre as curvas observada ( $y_{obs}$ ) e calculada ( $y_{cal}$ ) para a POEA.	46
<b>Figura 18:</b> Mapa de visualização dos cristalitos da POEA.	48
<b>Figura 29:</b> Espectros de FTIR da POEA e compósitos POEA/Zn.	49

<b>Figura 20:</b> Imagem da POEA-ES (10 kX) mostrando a presença de microplacas, microbastões e grânulos.....	52
<b>Figura 21:</b> Imagem da POEA-ES (50 kX) mostrando a presença de nanofibras.....	52
<b>Figura 22:</b> Imagem da POEA-ES (5 kX) mostrando as vesículas.....	53
<b>Figura 23:</b> Imagem da POEA-ES (2,5 kX) mostrando a grande quantidade de esferas.....	534
<b>Figura 24:</b> Imagem da POEA-ES (50 kX) evidenciando a morfologia de nanobastões.....	535
<b>Figura 25:</b> Imagem da POEA-ES (5 kX) evidenciando a morfologia de grânulos.....	535
<b>Figura 26:</b> Imagem do Zn metálico (150 X).....	536
<b>Figura 27:</b> Imagem do Zn metálico (500 X).....	536
<b>Figura 28:</b> Imagem do Zn metálico (2,5 kX).....	537
<b>Figura 29:</b> Imagem do Zn metálico (10 kX).....	537
<b>Figura 30:</b> Imagem do Zn metálico (97 kX).....	538
<b>Figura 31:</b> Imagem do compósito POEA/Zn (20 kX) com 0,5 g de Zn.....	539
<b>Figura 32:</b> Imagem do compósito POEA/Zn (25 kX) com 1,5 g de Zn.....	539
<b>Figura 33:</b> Imagem do compósito POEA/Zn (50 kX) com 1,5 g de Zn.....	60

---

**LISTA DE TABELAS**

---

<b>Tabela 1:</b> Parâmetros de cela reportados por Evain <sup>94</sup> .....	38
<b>Tabela 2:</b> Posições angulares dos picos em função dos ângulos de Bragg para os padrões de DRX obtidos.....	40
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros Refinados para POEA. ....	46

---

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

---

**APS** – Persulfato de Amônio

**CMC** – Compósitos de Matriz Cerâmica

**CMM** – Compósitos de Matriz Metálica

**CMP** – Compósitos de Matriz Polimérica

**DRX** – Difração de Raios-X

**FT** – Faculdade de Tecnologia

**FTIR** – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy*)

**HOMO** – *Highest Occupied Molecular Orbital*

**IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**LABMAT** – Laboratório de Materiais

**LUMO** – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

**MEV** – Microscopia Eletrônica de Varredura

**NANOPOL** – Laboratório de Polímeros Nanoestruturados

**PANI** – Polianilina

**PANI-EB** – Polianilina Esmeraldina Básica

**PANI-ES** – Polianilina Esmeraldina Salina

**PIC** – Polímeros Intrinsecamente Condutores

**POEA** – Poli(*o*-etoxianilina)

**POEA-ES** – Poli(*o*-etoxianilina) Sal de Esmeraldina

**PPGCEM** – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**SUMÁRIO**

---

RESUMO .....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE FIGURAS .....	6
LISTA DE TABELAS .....	8
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS .....	9
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS .....	14
2.1. Objetivo Geral.....	14
2.2. Objetivos Específicos.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1. Polímeros Condutores .....	15
3.1.1. Estrutura Eletrônica dos Polímeros Condutores .....	16
3.1.1. Transporte de Carga versus Cristalinidade .....	21
3.2. Polianilina .....	23
3.2.1. Síntese da Polianilina .....	25
3.2.2. Dopagem da Polianilina .....	26
3.3. Poli(o-etoxianilina) – POEA.....	27
3.4. Materiais Compósitos .....	28
3.4.1. Nanocompósitos.....	30
3.4.1.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica.....	31
3.4.1.2. (Nano)compósitos de Matriz Polimérica com Adição de Metais.....	32
3.4.1.3. Aplicações Alternativas de Nanocompósitos de Metal-Polímero.....	34
3.5. Metais.....	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1. Materiais.....	36
4.2. Síntese Química Convencional dos Polímeros Condutores e Compósitos	36
4.3. Difração de Raios X (DRX).....	37
4.4. Estimativa do Percentual de Cristalinidade .....	37
4.5 Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail.....	38
4.7. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .	39

4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1. Análise por DRX.....	40
5.2. Estimativa do Percentual de Cristalinidade .....	43
5.3. Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail.....	45
5.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .	49
5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	51
6. CONCLUSÕES .....	61
REFERÊNCIAS .....	63



---

## 1. INTRODUÇÃO

---

O presente projeto tem como objetivo sintetizar e caracterizar compósitos de matriz polimérica formados por poli(*o*-etoxianilina) e zinco metálico sob os pontos de vista estrutural, espectroscópico e morfológico. Dentro da classe dos chamados Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC), a polianilina (PANI) e seus derivados têm recebido grande atenção devido ao baixo custo do monômero, facilidade de síntese e dopagem e estabilidade química sob condições ambientes, possibilitando aplicações tecnológicas desenvolvidas industrialmente [1]. Apesar do destaque que a PANI apresenta dentro da classe dos PIC, existem algumas limitações que dificultam o seu uso em larga escala industrial, como a baixa solubilidade em solventes orgânicos, a baixa flexibilidade mecânica e dificuldades de processabilidade. Várias alternativas ainda são propostas para contornar estas limitações, sendo que uma delas, relacionada à sua solubilidade, consiste em obter derivados da PANI através da introdução de grupos funcionais polares ou de grupos alcoxi ligados quimicamente à sua cadeia principal. A poli(*o*-etoxianilina) (POEA) é um derivado da PANI e sua diferença estrutural está na presença do grupo (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) na posição *orto* dos anéis benzênicos da anilina [2]. O zinco metálico e sais de zinco inorgânicos têm sido usados também como enchimentos anticorrosivos na produção de matrizes de revestimento de PANI [3,4], sendo verificadas melhorias em suas propriedades. Desta forma, compósitos constituídos por polímeros conjugados e materiais inorgânicos, como o Zn, são de grande interesse em aplicações tecnológicas, destacando-se em eletrônica, conversão de energia e sensores [5].

Pretende-se avançar nessas pesquisas avaliando a interação entre as fases que constituem compósitos formados por POEA e Zn, variando a massa do metal durante a polimerização. Sentiu-se a necessidade de compreender as interações moleculares entre as fases que compõem esses nanocompósitos afim de interpretar detalhadamente esses processos: esses resultados permitirão a proposição do tipo de interação resultante (química ou física) entre matriz e reforço, além de correlacionar esses dados com a morfologia apresentada por esses

materiais, resultando em uma avaliação sistemática das propriedades estruturais, espectroscópicas e morfológicas dos nanocompósitos sintetizados.

Destacam-se em meio a esses compósitos híbridos os que possuem como componentes polímeros condutores e óxidos metálicos/nanopartículas metálicas [9–12]. Materiais dessa natureza apresentam propriedades intrínsecas como condutividade elétrica controlada por troca de cargas no processo de protonação e estabilidade ambiental, combinadas com a resistência térmica. No entanto, importantes características desses nanocompósitos híbridos poderão ser observadas sob o ponto de vista estrutural, espectroscópico e morfológico. A disposição ou arranjo das fases que compõem os nanocompósitos híbridos de reforço polimérico tem como consequência a influência direta nas propriedades dos mesmos, de maneira que o controle da variação das composições das fases e da morfologia possibilitaria projeções e obtenções de propriedades finais desejáveis [13–15].

Recentemente, nos trabalhos desenvolvidos pelo proponente deste projeto, foram verificados comportamentos interessantes de alguns óxidos metálicos/nanopartículas metálicas utilizados na síntese de nanocompósitos: em alguns casos os polímeros condutores apresentaram comportamento ativo na formação dos mesmos, depositando-se na superfície dos óxidos/nanopartículas metálicas como reforço [9–11,21]. Assim, estas estruturas híbridas representam interessantes sistemas a serem investigados. Com base nas propostas estruturais existentes na literatura e considerando a importância desses materiais em aplicações tecnológicas, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo das características estruturais e espectroscópicas do nanocompósito POEA/Zn, verificando possíveis interações de fase por meio da incorporação de partículas de Zn à POEA-ES durante sua polimerização *in situ*, através da variação da massa de zinco presente nos compósitos. As técnicas de Difração de Raios X (DRX), Refinamento Estrutural pelo método de Le Bail, estimativa do percentual de cristalinidade, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram empregadas para as análises dos materiais puros e dos compósitos.

---

## 2. OBJETIVOS

---

### 2.1. Objetivo Geral

Caracterizar espectro e estruturalmente compósitos poliméricos formados por poli(*o*-etoxianilina) e zinco metálico, com diferentes massas de zinco (0,5 g e 1,5 g) incorporadas ao compósito durante a polimerização.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar a POEA através da polimerização química convencional;
- Realizar medidas de Difração de Raios X (DRX) para a obtenção dos padrões de difração;
- Utilizar os padrões de DRX para estimar os percentuais de cristalinidade através do Método de Deconvolução dos Picos;
- Realizar o refinamento estrutural pelo Método de Le Bail;
- Avaliar a estrutura molecular da POEA-ES, do Zn metálico e dos compósitos POEA/Zn por meio de medidas de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).
- Avaliar as morfologias da POEA-ES, do Zn metálico e dos compósitos POEA/Zn através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

---

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

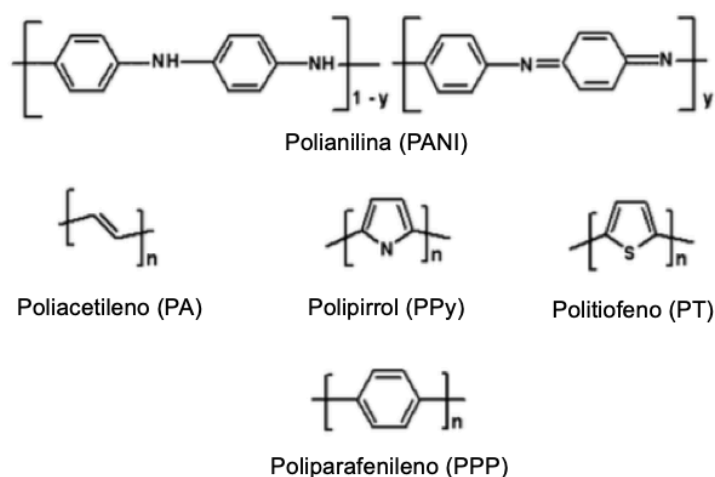
---

#### 3.1. Polímeros Condutores

Durante muito tempo os materiais poliméricos possuíam sua aplicabilidade voltada exclusivamente ao uso como isolantes e dielétricos, já que as ligações covalentes fortes e direcionais entre os átomos de sua estrutura não permitem a mobilidade necessária dos portadores de carga para condução elétrica. Nos anos 1970, no entanto, essa visão que se tinha dos polímeros foi se tornando cada vez mais inconsistente a partir da descoberta de propriedades elétricas associadas a determinados polímeros quando submetidos a um tratamento envolvendo sua oxidação em vapores de cloro, bromo ou iodo. Este foi o princípio da descoberta dos Polímeros Intrinsecamente Condutores (PIC) [22,23].

Esses polímeros são também chamados de *metais sintéticos* ou *polímeros conjugados*, devido ao fato das ligações entre os átomos de carbono que formam a cadeia polimérica principal serem alternadas entre simples e duplas, permitindo, desta forma, a criação de um fluxo de cargas [23–25]. A partir de seu descobrimento, os PIC têm recebido grande atenção devido a sua ampla aplicabilidade tecnológica, abrindo diversas possibilidades. Uma das mais importantes é o desenvolvimento de uma geração de materiais que apresentam tanto as propriedades ópticas e elétricas associadas aos materiais metálicos ou semicondutores, quanto as propriedades e vantagens de processamento encontradas nos materiais poliméricos convencionais [26,27].

As perspectivas de aplicação dos PIC têm crescido notadamente e um grande impulso foi dado nos últimos anos, passando a aplica-los na fabricação de baterias recarregáveis [28,29], como dispositivos eletrocromicos [30,31], como sensores [25,32], na proteção contra corrosão de materiais [3,33], em células solares [24,34], entre outros. Isso representa um estímulo na busca por novos métodos de síntese e diferentes mecanismos de condução, tornando esses materiais alvos dos mais diversos grupos de pesquisa. A **Figura 1** mostra alguns dos PIC mais conhecidos e estudados.



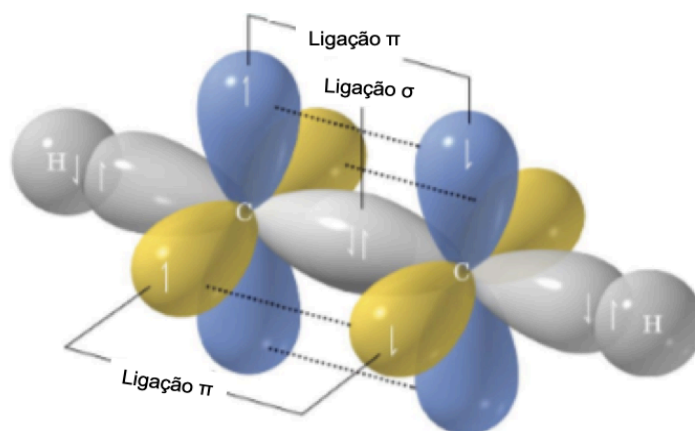
**Figura 1:** Estrutura molecular de alguns polímeros conjugados [35].

### 3.1.1. Estrutura Eletrônica dos Polímeros Condutores

A condução elétrica em materiais condutores e semicondutores inorgânicos já é bastante fundamentada. A teoria do mar de elétrons e a influência da estrutura de bandas explica de maneira bastante satisfatória o porquê desses materiais serem considerados condutores, semicondutores ou isolantes. O mecanismo de condução em polímeros, todavia, acontece de maneira diferente, com algumas características próprias, uma vez que a dopagem em polímeros conjugados resulta em defeitos de carga na cadeia polimérica, os quais são explicados pela teoria dos *sólitons*, *pólarons* e *bipólarons* [36].

A principal característica estrutural encontrada nos PIC é a presença de ligações duplas alternadas com ligações simples (**Figura 1**), gerando ligações sigma ( $\sigma$ ) e pi ( $\pi$ ) formadas através da hibridização dos orbitais atômicos na forma  $sp^2 + p_z$ . Nesses polímeros, os quatro elétrons de valência apresentados pelo carbono sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo  $sp^2$ , ou seja, tais átomos de carbono fazem ligações com três outros átomos [24,37–39]. Assim, dos quatro elétrons disponíveis, três estão localizados em orbitais do tipo  $\sigma$  e o quarto elétron fica localizado no orbital tipo  $p_z$ , constituindo uma ligação do tipo  $\pi$  [37,40]. Portanto, os átomos que apresentam esse tipo de processo de hibridização

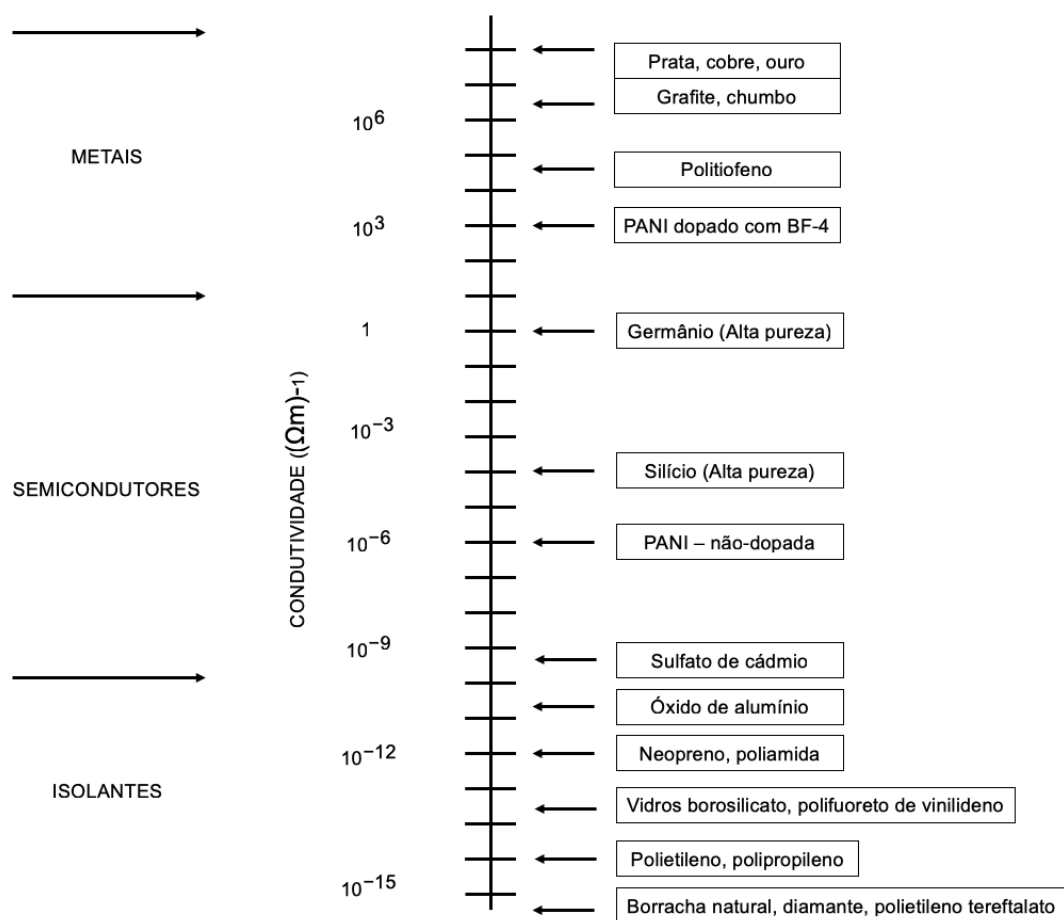
realizam ligações duplas e simples alternadas, onde essas ligações tipo  $\pi$  apresentam um caráter deslocalizado, como mostra a **Figura 2**.



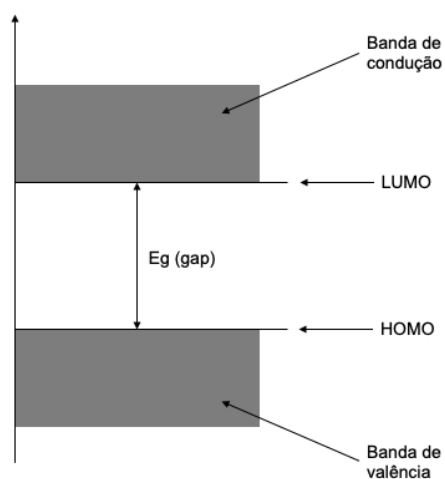
**Figura 2:** Hibridização  $sp^2$  do carbono [41].

A condutividade encontrada em alguns PIC está relacionada à alternância que ocorre com essas ligações, que associadas à presença de defeitos induzidos na cadeia polimérica – sendo pela incorporação (redução) ou remoção de elétrons (oxidação), processo esse também chamado de *dopagem* – acaba resultando nas condições ideais para a condutividade elétrica [42]. Devido ao processo de dopagem e, dependendo do estado de oxidação do polímero condutor, a condutividade elétrica em alguns PIC pode ser comparada à de alguns materiais metálicos, como pode ser observado na **Figura 3**.

A soma e a subtração das funções de onda dos orbitais atômicos dão origem aos orbitais moleculares ligante ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ), e os níveis de energia associados aos orbitais moleculares são chamados de bandas HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), estabelecidas de acordo com a Teoria do Orbital Molecular. A interação entre os orbitais ligantes  $\pi$  (HOMO) assemelha-se à banda de valência e a interação entre os orbitais antiligantes  $\pi^*$  (LUMO) assemelha-se à banda de condução dos semicondutores inorgânicos (**Figura 4**).



**Figura 3:** Comparação entre os valores de condutividade de diversos materiais [43].

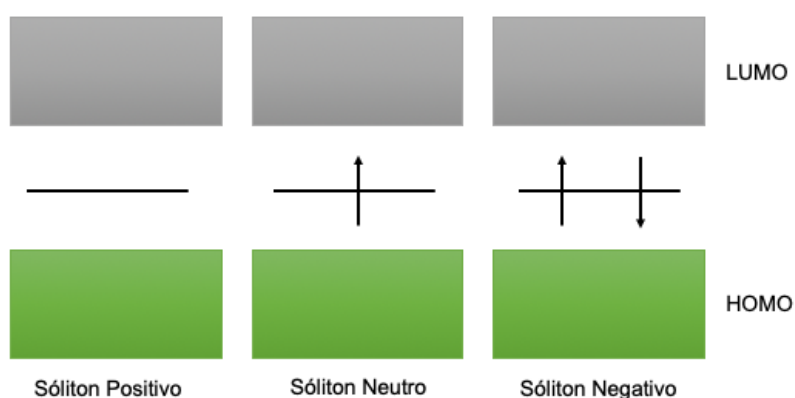


**Figura 4:** Diagrama de energias de um material semiconductor em analogia aos semicondutores inorgânicos [44].

Semelhantemente aos semicondutores inorgânicos, os PIC apresentam também uma lacuna de energia, chamada de  $E_g$  (*gap*), que é a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO. De modo geral,  $E_g$  varia de 1,5 a 3,2 eV, fornecendo a esses polímeros propriedades eletrônicas [27,36,44,45].

Nos PIC, o processo de dopagem representa o mecanismo pelo qual o polímero é exposto a agentes oxidantes ou redutores para converter efetivamente polímeros conjugados em polímeros condutores. Durante este processo, defeitos estruturais são criados ao longo da cadeia, resultando na distorção da mesma e na formação de radicais.

Polímeros que possuem degenerescência no estado fundamental possuem defeitos denominados *sóliton* [46,47]. Um *sóliton* é um defeito eletricamente neutro que possui elétrons desemparelhados que resultam no surgimento de um único nível de energia localizado no meio do *gap*, devido à degenerescência do sistema no estado fundamental. Este nível de energia, por estar associado a um radical livre (*sóliton* neutro), apresenta um elétron desemparelhado. Contudo, é possível através do processo redox não apenas aumentar o número de defeitos formando uma banda de energia semipreenchida, como também retirar ou adicionar elétrons, dando origem à formação de *sólitons* positivos (*carbocátion*) ou *sólitons* negativos (*carbânion*), respectivamente [27,36,38,46,48] (**Figura 5**).



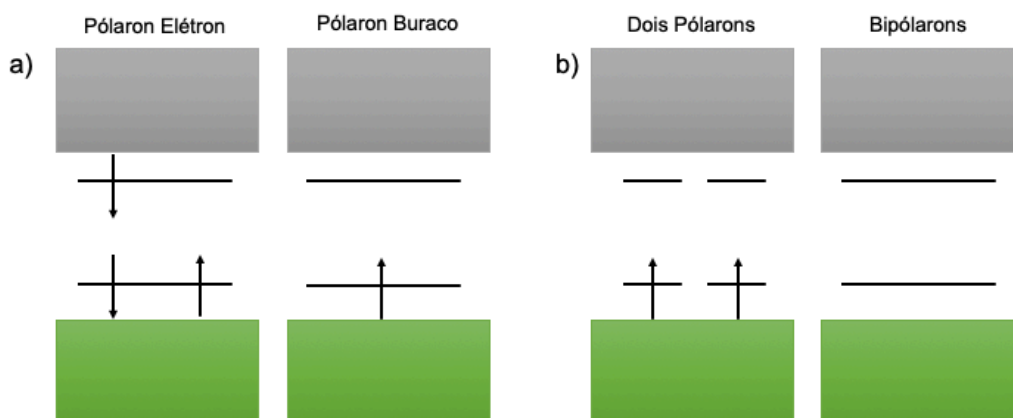
**Figura 5:** Esquema de criação de sóliton positivo, negativo e estado neutro.

O modelo de *sólitons*, entretanto, é limitado apenas aos sistemas que apresentam degenerescência do estado fundamental. Tal requisito, porém, não é preenchido pelos PIC que apresentam estruturas aromáticas na cadeia polimérica.



A polianilina (PANI) e seus derivados não possuem estado fundamental degenerado. Neste caso, a condução destes polímeros não está relacionado aos *sólitons*, mas sim à formação de *pólarons* e *bipólarons*.

Um *pólaron* é uma quase partícula carregada formada pelo conjunto de carga e deformação da cadeia, que dá origem a novos estados de energia bem definidos dentro do *gap*. Caso ocorra a excitação de uma molécula, um elétron salta da banda HOMO para a LUMO, deixando uma vacância na banda em que o elétron pertencia, e esse estado da molécula é chamado de *pólaron*. No entanto, se essa molécula sofrer oxidação, ou seja, a perda de elétron, será definida como *pólaron buraco*, e se sofrer uma redução, adição de elétron, será assim denominada de *pólaron elétron*. Os *pólarons* possuem spin 1/2, formados pelo conjunto de carga e deformação da rede. Eles originam novos estados com energias bem definidas dentro de um *gap* [23]. A **Figura 6 (a)** mostra o diagrama esquemático da estrutura de bandas do *pólaron elétron* e do *pólaron buraco*. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, surge mais um *pólaron*. Caso seja retirado do *pólaron* já existente, surge um *bipólaron*, como mostrado na **Figura 6 (b)**, que é definido como um par de cargas idênticas (*dicátion*) [27,36,40,46].



**Figura 6:** (a) Diagrama da estrutura de bandas do *pólaron elétron* e do *pólaron buraco*. (b) Diagrama da estrutura de bandas de dois *pólarons* e de *bipólaron*.

Além dos defeitos já descritos, há uma terceira possibilidade, decorrente da excitação de um elétron e a formação de um *éxciton*, que consiste

numa quase partícula eletricamente neutra resultante da interação *coulombiana* entre um *pólaron* elétron e um *pólaron* buraco, o qual da origem a redistribuição da densidade eletrônica, relaxando estruturalmente a molécula.

Os polímeros condutores assim como os semicondutores inorgânicos, são dopados visando um maior aproveitamento de suas propriedades elétricas. No entanto, diferentemente dos semicondutores, os portadores de cargas não são representados por elétrons ou buracos no interior de bandas, mas sim por defeitos presentes ao longo da cadeia polimérica [40].

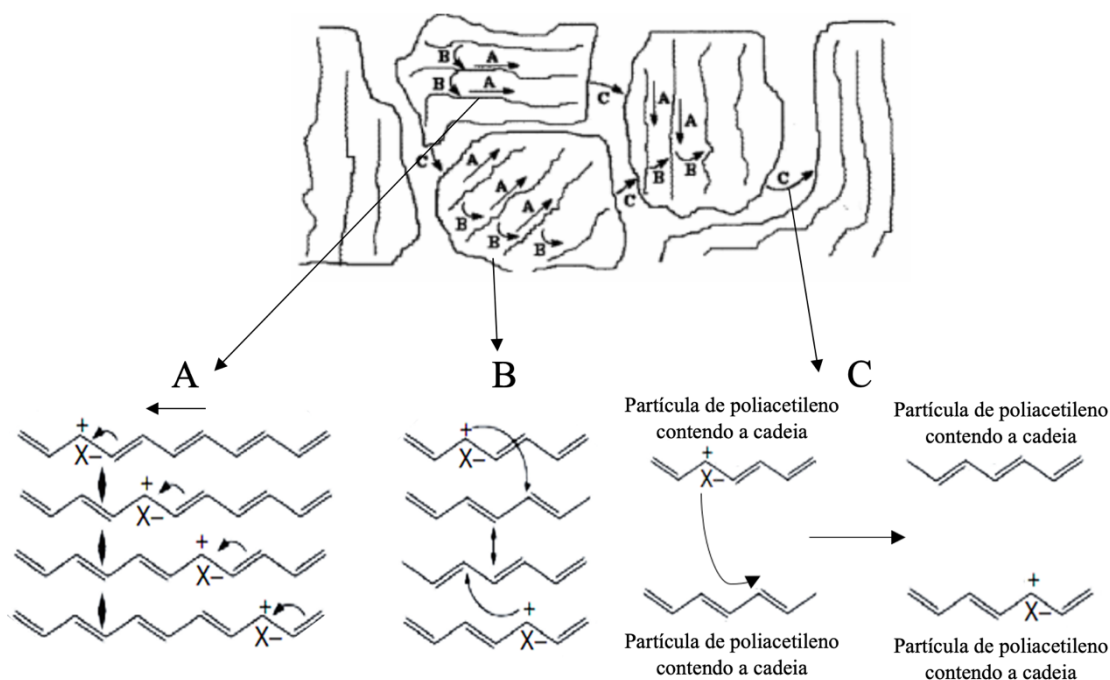
Embora a PANI suporte, no estado condutor, defeitos do tipo *pólarons* e *bipólarons*, ela apresenta algumas peculiaridades que a distingue dos outros polímeros condutores: (a) os elétrons de menor potencial de ionização são os elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio e (b) a formação das unidades quinoidais na PANI não são simplesmente estruturas alternativas de ressonância e requerem também a remoção de prótons. Estas peculiaridades na estrutura da PANI permitem que a formação dos defeitos do tipo *pólaron* e *bipólaron* possam ser criados por meio da dopagem por protonação [38].

### 3.1.1. Transporte de Carga *versus* Cristalinidade

O transporte de carga dentro de um polímero dopado, quando em ambiente favorável, pode ser considerado como uma deslocalização de elétrons e buracos ao longo do esqueleto  $\pi$ -conjugado. Este mecanismo de transporte ambipolar permite a mobilidade de cargas dentro da cadeia (*intracadeia*) e está associado ao contra íon do agente dopante. Contudo, a condutividade atribuída ao material está além da capacidade de deslocalização de elétrons e buracos ao longo da conjugação do polímero (*intracadeia*), mas também da capacidade de mobilização de cargas entre as cadeias (*intercadeias*) [49] e entre “ilhas condutoras”, uma vez que o esqueleto  $\pi$ -conjugado é interrompido devido ao polímero possuir regiões ordenadas e desordenadas [50,51].

Desta forma, o transporte de cargas nos polímeros dopados pode ocorrer em três direções [36]: transporte *intracadeia* ou *intramolecular*

(deslocalização), transporte *intercadeia* ou *intermolecular* (*hopping*) e transporte *interpartícula* ou *ilhas condutoras* (percolação), como mostra a **Figura 7** [36].



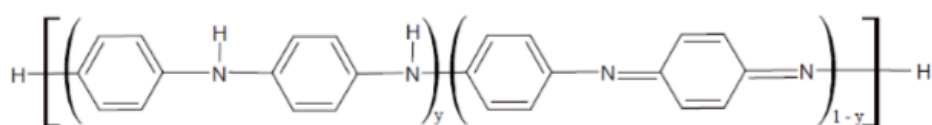
**Figura 7:** Rede de condutividade de um polímero condutor com (a) indicando transporte de carga *intracadeia*, (b) indicando transporte *intercadeia*, (c) indicando transporte *interpartícula* e as setas mostrando o caminho do transportador de carga migrando pelo material[36].

Assim, os três meios de mobilidade de carga contribuem para a condutividade efetiva do material, levando em consideração o encurvamento das cadeias, ligações cruzadas, conformação e configuração do polímero, bem como o grau de cristalinidade. Via de regra, quanto maior o grau de cristalinidade, ou seja, quanto mais presentes ou maiores forem as regiões ordenadas do polímero, maior a probabilidade de mobilidade dos transportadores de carga [52].

### 3.2. Polianilina

A Polianilina (PANI), um dos principais polímeros pertencentes a classe dos polímeros condutores, e seus derivados, tem se destacado amplamente em relação a outros PIC e tornaram-se alvo dos cientistas, devido à sua facilidade de síntese e dopagem, facilidade de polimerização, ampla faixa de condutividade elétrica, processabilidade e baixo custo de produção [35,42,53–57]. Isso indica o potencial desse material na construção de dispositivos eletrônicos das mais diversas funções, como baterias recarregáveis, sensores óticos, catalisadores, revestimentos anticorrosivos, supercapacitores e dispositivos para células solares.

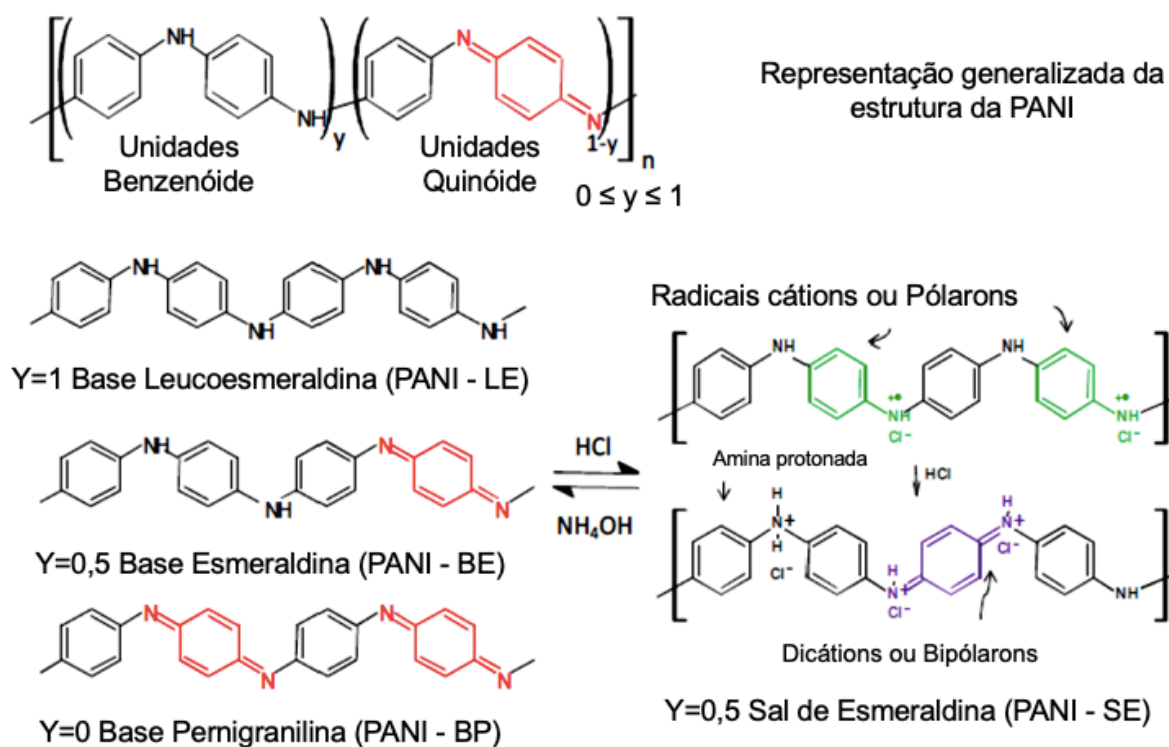
A PANI é o produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Sua síntese química tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e elevada pureza. As polianilinas formam uma nova classe de polímeros condutores por serem facilmente dopadas por protonação, ou seja, o número de elétrons na cadeia polimérica se mantém inalterado [58,59]. A estrutura química da PANI, para seu estado não dopado (forma base) pode ser composta por unidades distintas chamadas de benzenóides (espécie reduzida) e quinóides (espécie oxidada), onde o grau de contribuição destas unidades para a estrutura será determinado pelo estado de oxidação do polímero [35,45]. Esta estrutura molecular está ilustrada na **Figura 8**.



**Figura 8:** Estrutura química geral da PANI [60].

Pode-se observar na **Figura 8** uma estrutura composta por  $y$  e  $(1 - y)$  unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. A PANI possui estados de oxidação bem definidos, os quais vão desde a forma completamente reduzida ( $y = 1$ ), chamada Leucoesmeraldina Básica, que possui somente nitrogênios amina, passando pelas formas semi-oxidadas ( $y = 0,5$ ), conhecida como Esmeraldina (Básica ou Salina), até a forma completamente

oxidada ( $y = 0$ ), denominada Pernigranilina Básica, que possui apenas nitrogênios imina [45]. A estrutura da PANI consiste em uma sequência de unidades benzenóide e quinóide, como mostra a **Figura 9**. Através de processos de oxidação e redução da cadeia, ocorre a variação da quantidade de unidades benzenóide e quinóide e obtém-se, assim, diferentes estados de oxidação [61].

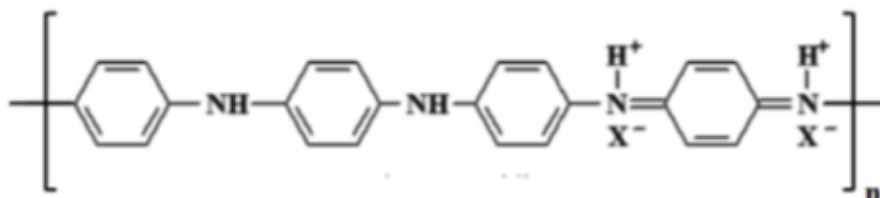


**Figura 9:** Representação generalizada das formas mais comuns da PANI [62].

Enquanto em muitos outros PIC a condutividade é uma função do estado de oxidação, isto é, do caráter deslocalizado dos sítios de condutividade criados pelas ligações  $\pi$  que podem ser adicionados ou removidos da estrutura do polímero neutro, a PANI foi o primeiro caso em que a condutividade dependia de duas variáveis: o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura, sendo que o processo de protonação pode resultar em um aumento de até 10 vezes no grau de condutividade do polímero [35].

Sendo assim, a forma condutora da PANI é obtida quando há uma parcial oxidação de seus estados, isto é, no estado de oxidação esmeraldina. Para isto, a PANI passa por um processo de dopagem por protonação. Esse processo é atingido a partir da protonação dos átomos de nitrogênio da PANI em estado de base

esmeraldina, utilizando uma solução ácida, introduzindo um portador de carga, chamado de contra-íon na cadeia polimérica sem modificar o número de elétrons presentes, alterando seu estado de Base para Sal de Esmeraldina (**Figura 10**).



**Figura 10:** Representação esquemática da PANI – Sal de Esmeraldina [63].

O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual, após a dopagem, a PANI alcança os maiores valores de condutividade e isso a coloca num lugar de destaque entre os PIC, já que pode ser dopada pelo processo de protonação [58], sendo por isso, o polímero condutor mais explorado em pesquisas científicas [64].

### 3.2.1. Síntese da Polianilina

A PANI pode ser sintetizada por meio da oxidação do monômero anilina utilizando métodos químicos ou eletroquímicos. No método químico a síntese pode ser obtida na forma de pó com a utilização de um agente oxidante apropriado e um ácido protônico. Em geral, a síntese química mais empregada utiliza como agente oxidante o persulfato de amônio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  em meio aquoso ácido (HCl) [64]. A polimerização da PANI em meio ácido ocorre a partir da oxidação do monômero, por meio da remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, formando um radical cátion. A síntese também pode ser obtida na forma de filmes finos por métodos eletroquímicos, através da oxidação eletroquímica do monômero.

A síntese química produz um polímero com alta massa molecular que é obtido diretamente no estado dopado. No entanto, este tipo de síntese envolve diversas etapas como também a utilização de diversos reagentes. Em contrapartida, a síntese eletroquímica é conduzida em apenas uma etapa com um menor uso de reagentes, mas produzindo uma baixa massa molecular.

A oxidação da anilina é a síntese mais utilizada para obtenção da PANI, seja por polimerização química ou eletroquímica. Porém, para estudos das propriedades físicas e aplicações tecnológicas, a síntese química é a mais adequada, uma vez que em polímeros condutores a condutividade elétrica pode aumentar significativamente com o aumento da massa molecular [64,65].

### 3.2.2. Dopagem da Polianilina

A PANI forma uma subclasse de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação. Assim, os nitrogênios desta espécie podem estar total ou parcialmente protonados. A forma Esmeraldina Básica (PANI-EB),  $y = 0,5$ , é o primeiro exemplo bem sucedido de dopagem de um polímero que teve como resultado um regime altamente condutor. No processo de dopagem por protonação, a PANI permanece com o número de elétrons inalterado [66], um processo que está relacionado ao seu comportamento ácido-base.

A protonação da Esmeraldina Básica (azul - forma básica, baixa condutividade) em 0,1M HCl produz um aumento da condutividade de 10 ordens de grandeza, levando à formação da Esmeraldina Salina (PANI-ES) (verde - forma dopada, elevada condutividade). Os nitrogênios imina podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal, ou seja, na forma dopada. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (0,1M NH<sub>4</sub>OH) [58].

Além da facilidade de obtenção, a PANI tem se destacado nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientais. Sua síntese química tem a grande vantagem de produzir um polímero diretamente no estado dopado, a PANI-ES e em grandes quantidades, o que viabiliza várias aplicações tecnológicas, as quais já vêm sendo desenvolvidas industrialmente [54].

Os PIC, devido à natureza apresentada, foram considerados durante alguns anos como sendo insolúveis e improcessáveis, devido à rigidez das cadeias poliméricas conjugadas. No entanto, estudos continuam sendo realizados em busca da melhoria de propriedades como processabilidade, solubilidade e condutividade,

sem, contudo, comprometer totalmente outras propriedades do material. Uma das soluções encontradas foi o uso de polímeros derivados daqueles que apresentam boas propriedades, como os derivados da PANI, uma vez que a incorporação de grupos funcionais laterais no monômero de anilina aumenta a solubilidade dos mesmos em solventes orgânicos [41].

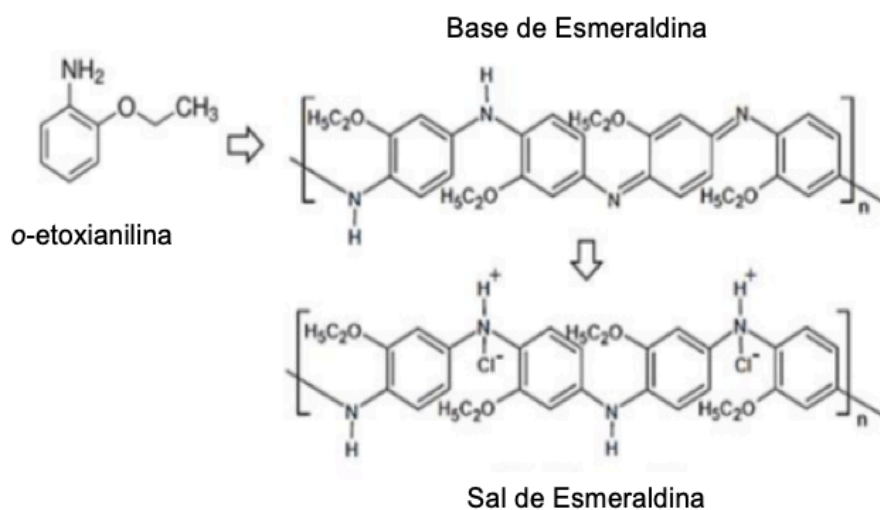
### 3.3. Poli(*o*-etoxianilina) – POEA

A PANI, por ser um polímero insolúvel na maioria dos solventes orgânicos devido à rigidez da cadeia polimérica, torna sua produção industrial comprometida, além de impossibilitar alguns tipos de aplicações tecnológicas. Dessa maneira, para aumentar sua solubilidade sem afetar em grandes proporções suas propriedades elétricas e eletroquímicas, polímeros derivados da PANI vêm sendo produzidos através da introdução de grupos funcionais polares e grupos alquila longos e flexíveis ligados à cadeia principal polimérica, obtendo-se assim um polímero solúvel em uma maior variedade de solventes orgânicos, facilitando sua processabilidade [33,53,67–69].

Um desses polímeros derivados da PANI é a poli(*o*-etoxianilina) (POEA), que apresenta como diferença na cadeia polimérica (em comparação com a PANI) a presença do grupo lateral (-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) na posição *orto* do anel aromático da anilina (**Figura 11**) [52]. Os estados de oxidação da POEA são semelhantes aos encontrados na PANI, sendo que os mais estudados são os estados de base e sal de esmeraldina.

As características já estudadas para a POEA envolvem a influência do ácido dopante, o mecanismo de condução nesse polímero e o seu potencial para proteção de metais contra corrosão [52,70–72]. Além disso, verificou-se distorções na rede do material devido a presença do grupo lateral, além de diferenças na cristalinidade, morfologia e nos valores de condutividade elétrica [53].





**Figura 11:** Monômeros e estruturas de Base e Sal de Esmeraldina para a POEA [52].

### 3.4. Materiais Compósitos

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), define-se compósito como sendo um material multicomponente que compreende a diferentes fases (não gasosas), em que ao menos uma fase é contínua [73]. Desta forma, um material compósito trata-se de um material multifásico no qual suas fases constituintes devem ser quimicamente diferentes e estarem separadas por uma interface distinta. Estes materiais, por sua vez, exibem as propriedades de ambas as fases que os constituem, de tal maneira que se obtém uma melhor combinação de suas propriedades [74]. Para a formação do material compósito é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o agente de reforço, proporcionando a transferência de esforços mecânicos da matriz polimérica para os reforços [75].

Os materiais compósitos são geralmente formados por duas fases: a primeira é conhecida como matriz, a qual deve ser contínua e de maior fração volumétrica na mistura envolvendo desta maneira a segunda fase, a qual é chamada de fase dispersa ou simplesmente carga. A finalidade desta combinação consiste em

agregar características específicas para o material resultante, as quais dependerão da aplicação desejada.

Desta forma, os diferentes tipos de compósitos podem ser classificados em três classes principais, agrupados de acordo com a natureza da matriz: a primeira classe é a de compósitos de matriz metálica (CMM), a segunda classe é a de compósitos de matriz polimérica (CMP) e por fim, a terceira classe trata-se de compósitos de matriz cerâmica (CMC)[76]. Os materiais compósitos podem ser projetados de forma a obter excelentes combinações de resistência, tenacidade, densidade, dureza, condução, resistência a altas temperaturas e corrosão.

Outra classificação também adotada para os materiais compósitos tem como parâmetro as características geométricas e espaciais das partículas que se encontram na fase dispersa, tendo em vista que estes dois fatores podem influenciar nas propriedades finais dos compósitos. Por conseguinte, as propriedades dos compósitos dependem das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa, a qual é influenciada pela forma, tamanho, distribuição e orientação das partículas. De um modo geral, em um compósito do tipo orgânico-inorgânico, os componentes orgânicos contribuem para com as características de elasticidade e fragilidade enquanto que os componentes inorgânicos contribuem fortemente para com características de resistência do material [74].

Compósitos contendo uma matriz polimérica têm se tornado muito comuns, sendo utilizados constantemente em diversos setores industriais. Dessa forma, pode-se promover ganhos em termos de propriedades mecânica, térmica, óptica e físico-química quando comparado com o polímero puro [77].

A formação de uma rede tridimensional de um polímero na presença de um agente de reforço apresenta peculiaridades em relação ao processo a partir da reação sem a presença de uma carga. O aspecto principal que se deve levar em consideração em uma reação de policondensação com a presença de um agente de reforço consiste no comportamento da reação na região interfacial [78].

### 3.4.1. Nanocompósitos

São considerados nanocompósitos os materiais híbridos nos quais a fase dispersa (material de reforço) possui ao menos uma de suas dimensões em escala nanométrica [73]. O entendimento, controle e exploração de materiais e sistemas, cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos ou biológicos significativamente novos e/ou modificados devido à sua escala nanométrica, é conhecido por nanotecnologia.

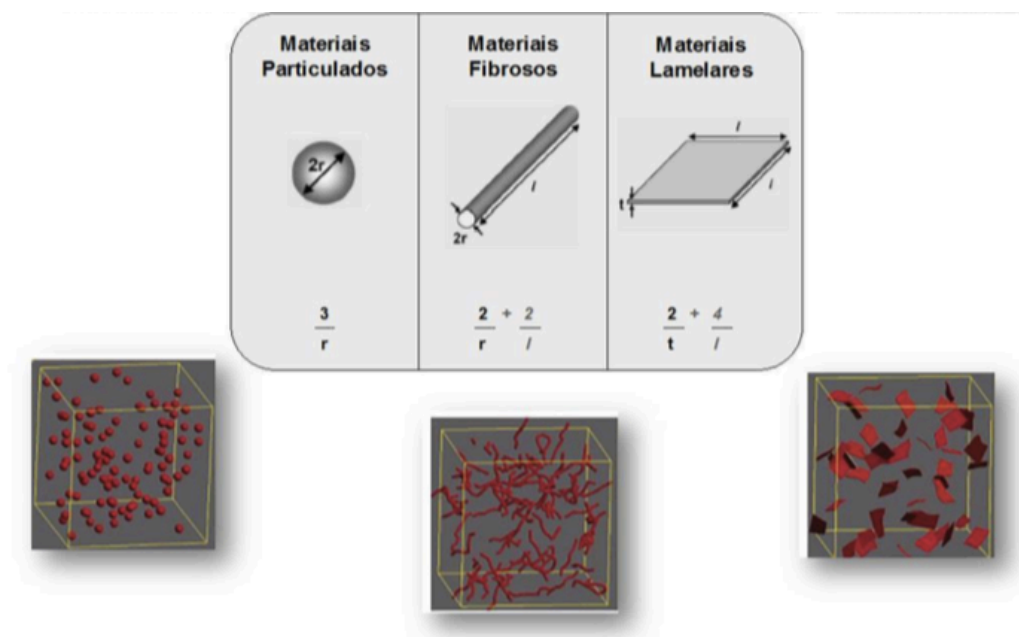
Atualmente, o interesse em nanotecnologia engloba diversas áreas e encontra diversas aplicações, como nanobiotecnologia, nanoeletrônicos e materiais nanoestruturados, dos quais os nanocompósitos representam uma parcela significativa [79]. Em termos práticos, os nanocompósitos representam uma nova classe de materiais compósitos, podendo ser polímeros, cerâmicas ou metais, reforçados com cargas dispersas que possuem pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm.

Assim como ocorre no caso dos compósitos, há diferentes tipos de nanocompósitos, podendo, os mesmos, serem classificados de acordo com seus elementos de carga. As propriedades dos nanocompósitos dependem da escala de tamanho de seus componentes e do grau de mistura entre as fases. Dependendo da natureza de seus componentes e do seu método de preparo, diferenças significativas nas propriedades dos materiais são observadas.

De acordo com o número de dimensões pertencentes à escala nanométrica as nanocargas são classificadas em três grupos: quando as três dimensões estão na ordem de nanômetros (nm), fala-se em nanopartículas isodimensionais, tais como as nanopartículas esféricas de sílica obtidas por métodos *in situ* do tipo sol-gel [80]. Todavia, se apenas duas dimensões estão na escala nanométrica, tem-se uma estrutura de forma alongada onde se exemplifica os nanotubos de carbono ou os nanofilamentos de celulose os quais tem sido largamente estudados devido aos excepcionais ganhos de propriedades [81].

O terceiro grupo de nanocompósitos é caracterizado por possuir apenas uma dimensão na faixa nanométrica. Neste caso, a carga se apresenta na forma de folhas com espessura de cerca de 1 nm e largura na ordem de centenas a

milhares de nanômetros. Essa família de compósitos pode ser identificada sob a nomenclatura de nanocompósitos de polímero-cristais lamelares cuja obtenção, em grande parte, se dá por meio da intercalação do polímero, ou monômero a ser polimerizado, no interior das galerias destes cristais lamelares. As geometrias comuns e suas respectivas relações área superficial/volume são apresentadas na **Figura 12**.



**Figura 12:** Relação de área superficial/volume para diversas geometrias de nanocarga: representação tridimensional da dispersão destas em matriz polimérica [79].

### 3.4.1.1. Nanocompósitos de Matriz Polimérica

Os polímeros têm sido, por quase todo o período em que vêm sendo produzidos, reforçados com materiais inorgânicos rígidos, materiais como silicatos (mica, talco), fibra de vidro, óxidos metálicos, carbonato de cálcio e negro de fumo introduzidos na matriz polimérica para produzir os compósitos. A intenção é proporcionar propriedades não atingidas por ambas as fases sozinhas, objetivando-se a melhora das propriedades mecânicas dos polímeros, como o baixo módulo e baixa resistência, em comparação ao metais e as cerâmicas [82].

E para os materiais nanocompósitos, as melhorias de propriedades podem ser ainda obtidas para concentrações de carga muito menores, surgindo também outras vantagens em relação aos compósitos convencionais, tais como: melhores propriedades mecânicas, barreiras contra umidade e gases, aumento na resistência ao fogo e ignição e especialmente menor densidade [77,82].

Pressupõe-se que as melhorias adquiridas são originárias do desenvolvimento de grandes interfaces, devido às dimensões nanométricas dos elementos de carga. E, de fato, atualmente, os estudos mostram que uma mistura intrínseca de materiais orgânicos e inorgânicos em escalas nanométricas permite atingir combinações de propriedades que não podem ser atingidas pelos componentes individuais [80,82].

Todavia, a incorporação de partículas muito pequenas em matrizes poliméricas não necessariamente leva a um forte aumento de resistência, pois, partículas muito finamente divididas tendem a se aglomerar e são difíceis de dispersar [83]. Contudo, modificações na superfície de carga podem facilitar a compatibilidade para que se obtenha uma boa dispersão e propriedades superiores para os nanocompósitos.

#### **3.4.1.2. (Nano)compósitos de Matriz Polimérica com Adição de Metais**

A literatura mostra que os compósitos poliméricos de nanopartículas de metal são geralmente na forma de filmes finos de polímeros, pois estes são frequentemente os mais fáceis de produzir, além de fazerem uso da flexibilidade dos filmes. Uma grande quantidade de métodos tem sido usado para colocar nanopartículas de metal com sucesso em uma ampla variedade de polímeros. Estes podem ser divididos em duas abordagens. A primeira é uma abordagem extrínseca ou *ex situ*, na qual nanopartículas metálicas são produzidas, muitas vezes por alguma abordagem química ou deposição de vapor, e então introduzidas no polímero, que pode ser uma solução de polímero, monômero líquido, solução de polímero dissolvido ou pó de polímero, por exemplo, adicionando nanopartículas durante a polimerização [84].

O segundo é uma abordagem intrínseca ou *in situ*, na qual as nanopartículas metálicas são cultivadas dentro do polímero. Isto pode ser através da redução química de um precursor metálico que já foi dissolvido no polímero, decomposição termólise [85], decomposição de fotólise, preparação fotoquímica, incorporação durante a eletrossíntese de polímeros, ou formação de nanopartículas durante a polimerização.

Em cada caso, existe a necessidade de desenvolver métodos pelos quais o tamanho das partículas, a morfologia das partículas e a energia superficial sejam controlados, pois essas propriedades determinam as propriedades finais do compósito. Com a adição de partículas inorgânicas nanométricas em matrizes poliméricas, o novo material compósito exibirá propriedades inesperadas, que diferem daquelas dos materiais convencionais. Entretanto, a retenção da dispersão homogênea de nanopartículas no processo de preparação de nanocompósitos é muito difícil, devido à forte tendência de aglomeração das nanopartículas [86].

Para evitar a formação de nanopartículas aglomeradas em polímeros, a combinação de partículas inorgânicas com polímeros é geralmente realizada por modificação de superfície. Sabe-se que a modificação da superfície das nanopartículas por meio de polímeros enxertados sobre a mesma é uma maneira eficaz de melhorar a sua dispersão na matriz polimérica e, assim, melhorar a matriz polimérica, aumentando desta forma as propriedades dos compósitos resultantes. O ZnO, por exemplo, como uma das nanopartículas inorgânicas multifuncionais, atraiu atenção crescente nos últimos anos devido à sua grande estabilidade física e química, alta atividade de catálise, função antibacteriana e bactericida eficaz, adsorção ultravioleta e infravermelho intensiva [87,88]. Ainda, o avanço das nanopartículas de ZnO poderia melhorar as propriedades da matriz polimérica. No entanto, as nanopartículas de ZnO, como outras nanopartículas, possuem alta energia superficial, que pode ser dispersa em solvente orgânico e matriz. A partir daí, é necessário preparar nanocompósitos de ZnO/polímero para evitar a formação de nanopartículas aglomeradas. Os nanocompósitos podem melhorar a estabilidade da dispersão do ZnO e aumentar a adesão interfacial entre os polímeros e as nanopartículas de ZnO.

### 3.4.1.3. Aplicações Alternativas de Nanocompósitos de Metal-Polímero

Uma variedade de nanopartículas metálicas foi incorporada para uma ampla gama de aplicações, por exemplo, ouro, cobre, prata, paládio e cobalto [89,90]. Nanopartículas de metal foram adicionadas a polímeros para usos como sensores químicos, fotocatalise, dispositivos microeletrônicos, biossensores, dispositivos de memória, células fotovoltaicas, proteção contra corrosão e sensores. Em geral, os nanocompósitos proporcionam desempenho superior, seja em níveis de detecção, comutação mais rápida ou vida mais longa, como exemplificado abaixo [89,91]. Estudos já mostraram que a incorporação de nanopartículas de platina em filme de PANI melhorou a longevidade da proteção contra corrosão fornecida ao aço inoxidável em soluções ácidas fortes em comparação com o filme de polianilina sozinho [91].

## 3.5. Metais

Os metais constituem uma grande parte dos materiais nas indústrias de construção, médica, petróleo e gás, petroquímica e afins. Nessas indústrias, o material metálico, como resultado da interação com o meio ambiente, perde suas propriedades essenciais durante um período de tempo. Como resultado, o material não pode executar a função pretendida de forma eficaz e confiável [92,93]. A corrosão de metais tem inúmeras consequências adversas e há muito tempo é conhecida como uma questão de séria preocupação para especialistas.

O uso do inibidor como um método econômico e fácil de reprimir a corrosão do metal é um fato comum. Compostos orgânicos estão no topo da tabela de inibidores de corrosão de metal no presente, contudo, alguns desses compostos orgânicos são considerados hostis ao ecossistema e caros [94]. Polímeros foram identificados como potenciais inibidores de corrosão ecologicamente corretos e acessíveis [95]. No entanto, sua solubilidade limitada em meios corrosivos aquosos comuns e a dessorção a altas temperaturas impediu sua ampla aplicação como inibidores de corrosão.

As nanopartículas de óxido de metal são de interesse especial devido às suas diversas propriedades mecânicas, estruturais, térmicas, eletrônicas, magnéticas e ópticas. Entre a grande variedade de nanopartículas de óxido de metal, o ZnO é um dos mais promissores devido às suas propriedades únicas, como estabilidade térmica e mecânica à temperatura ambiente, boa estabilidade física e química, respeito ao meio ambiente, disponibilidade abundante e baixo custo. Há relatos de utilização de polipirrol/ZnO [96], poli(*o*-fenilenodiamina-co-anilina)/ZnO [97], e polianilina/ZnO [98] como aditivos anticorrosivos em diferentes ambientes corrosivos. As nanopartículas de ZnO também foram encontradas para melhorar o comportamento térmico dos polímeros [99,100].



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Os reagentes utilizados para a síntese da POEA, bem como dos compósitos de POEA + Zn, foram:

- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) adquirido da empresa LABSYNTH Ltda;
- Persulfato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) adquirido da empresa SIGMA ALDRICH Ltda;
- *O*-Fenetidina ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ ) adquirida da empresa SIGMA ALDRICH Ltda;
- Zn metálico adquirido da empresa ALFA AEASAR.

### 4.2. Síntese Química Convencional dos Polímeros Condutores e Compósitos

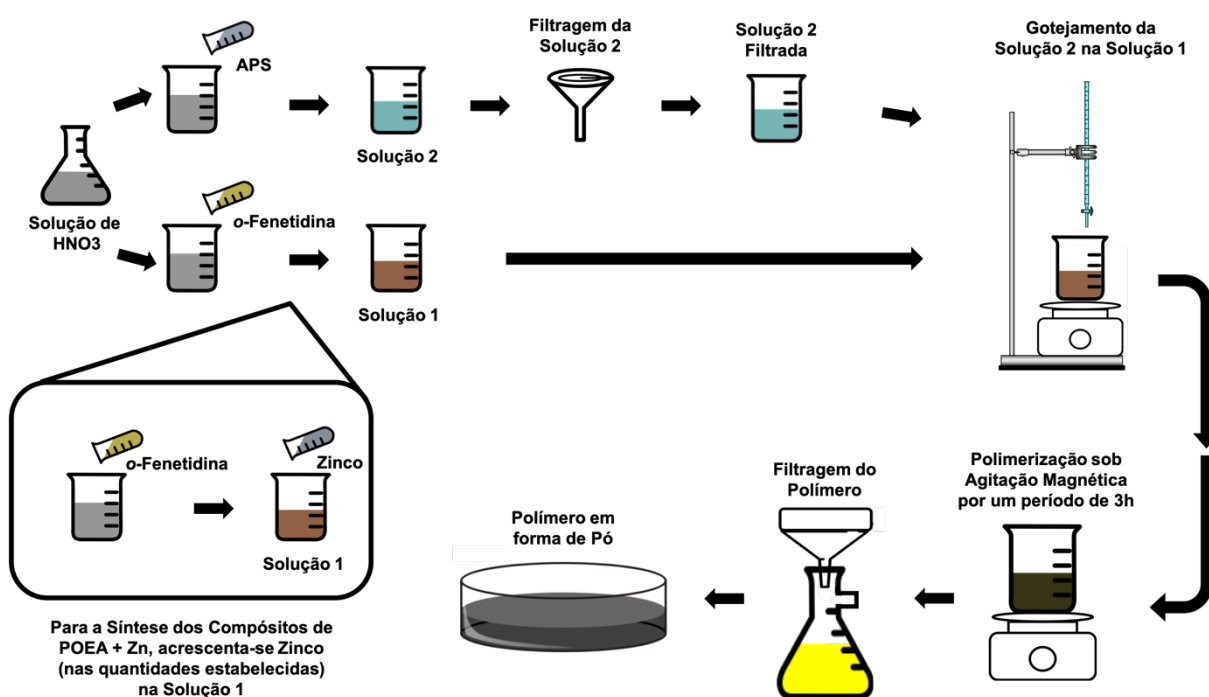


Figura 13: Dinâmica da Síntese Química Convencional da POEA – ES e POEA/Zn.

Conforme ilustrado na **Figura 13**, o procedimento experimental para a polimerização da POEA-ES ocorreu utilizando-se 14 mL de monômero *o*-Fenetidina, adicionado a uma solução de 250 mL de HNO<sub>3</sub> 1M, formando a Solução 1. Em seguida, realizou-se o gotejamento de uma solução filtrada, constituída de 150 mL de HNO<sub>3</sub> 1M e 5,8g de APS, denominada Solução 2. Para os compósitos, foram adicionados, ainda, 0,5 g ou 1,5 g de Zn na Solução 1, antes de ser realizado o gotejamento da Solução 2. Após o processo de gotejamento, realizou-se a polimerização, sob agitação magnética, durante um intervalo de tempo de 3 h. Em seguida, realizou-se a filtragem da solução para obter o polímero em forma de pó.

### 4.3. Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de Raios x (DRX) foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Física (ICE) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), utilizando o difratômetro de Raios X Panalytical, Modelo Empyrean, K<sub>α</sub>Cu, operado em 100kV e 100 mA. As medidas foram obtidas no modo *stepscanning*, com incremento angular de 0,013° em 2θ e 5 s/ passo.

### 4.4. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

Sabe-se que os materiais poliméricos tendem a apresentar como característica estrutural a semicristalinidade, resultante da conformação das cadeias poliméricas que apresentam regiões ordenadas que coexistem com regiões desordenadas. Assim, a estimativa do percentual de cristalinidade vem a ser uma ferramenta que pode corroborar com propriedades que estão associadas a cristalinidade. O percentual de cristalinidade das amostras foi estimado pelo método da deconvolução dos picos, através do pacote *Peak Fitting Module* incluso no programa Origin 7.5., utilizando funções Gaussianas para representar a contribuição de cada pico [41].

#### 4.5 Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail

O refinamento estrutural foi realizado pelo método de Le Bail que consiste em ajustar um padrão de DRX teórico, cujos valores dos parâmetros de rede são conhecidos, aos picos de um difratograma obtido experimentalmente, minimizando a diferença entre os padrões de pontos experimentais e o padrão de pontos calculados, pelo método dos mínimos quadrados. Tal metodologia já é comumente utilizada na análise estrutural de materiais semicristalinos, incluindo os polímeros condutores [7,101].

Para o refinamento estrutural das amostras, foram utilizados os dados de DRX, coletados no modo varredura passo a passo, e o pacote de programas FULLPROF [102], sendo utilizada a função de perfil *pseudo-Voigt* modificada Thompson-Cox-Hastings [103] e uma combinação linear das funções Gaussiana e Lorentziana, para tratamento dos efeitos microestruturais. As funções de perfil são utilizadas para ajustar a forma dos picos ao padrão de difração durante o refinamento [103].

O ajuste Le Bail foi realizado utilizando-se o grupo espacial P-1 e os parâmetros de cela reportados por Evain *et al.*, (2002)[104], disponíveis na Tabela 1, associados ao tetrâmetro da polianilina [53], servindo como parâmetros de entrada do FULLPROF. De forma anisotrópica em termos de esféricos harmônicos, foi determinado o tamanho dos cristalitos [105]. Ainda, por meio da utilização do programa GFOURIER [106], foi possível obter as imagens dos cristalitos.

**Tabela 1:** Parâmetros de cela reportados por Evain [104]

Parâmetros Refinados	Evain <i>et al.</i> , 2000
a (Å)	5,7328
b (Å)	8,8866
c (Å)	22,6889
$\alpha$ (*)	82,7481
$\beta$ (*)	84,5281
$\gamma$ (*)	88,4739

#### **4.7. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

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

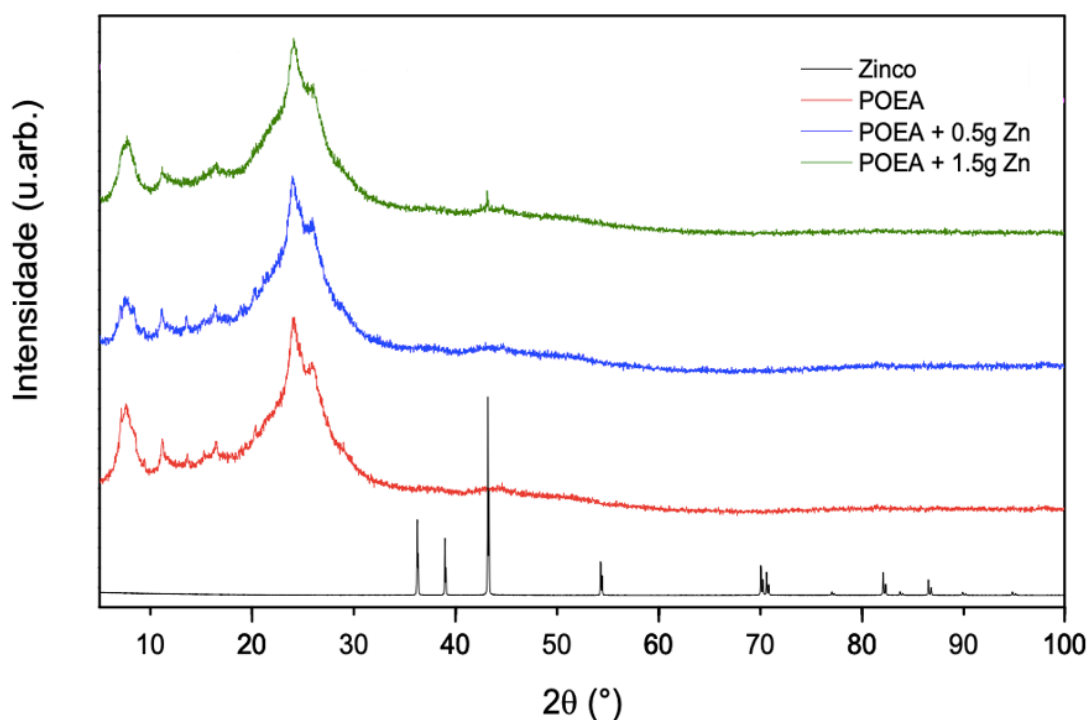
#### **4.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas em um equipamento Carl Zeiss, modelo Supra 35, utilizando 1,0 kV a 25 °C. Os polímeros foram acomodados em fita de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Análise por DRX

Os padrões de DRX obtidos para o Zn, POEA e compósitos de POEA/Zn são mostrados na **Figura 14**. As posições angulares obtidas para cada amostra estão indicadas na **Tabela 2**.



**Figura 14:** Padrão DRX para Zn, POEA, e compósitos POEA/Zn.

Verificou-se que os seis principais picos de difração característicos do Zn foram encontrados nas posições angulares  $36,2^\circ$ ,  $38,8^\circ$ ,  $43,2^\circ$ ,  $54,3^\circ$ ,  $70,2^\circ$  e  $82,1^\circ$  em  $2\theta$ , e correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (002), (100), (101), (102), (110) e (112) [107]. Todas as posições dos picos de difração são consistentes com a estrutura hexagonal do Zn [108], e não foram observados outros picos de difração oriundos de possíveis fases de impureza.

Apesar do polímero condutor mencionado neste estudo ser derivado da polianilina (PANI), um dos mais estudados desta classe de materiais, poucos trabalhos são encontrados envolvendo a POEA e suas características estruturais. No

entanto, foi possível verificar as posições dos picos de difração (em  $2\theta$ ) relatadas na literatura para a POEA, que de acordo com Leite *et al.* (2008)[52] estão em  $2\theta = 4^\circ, 8^\circ, 12^\circ, 16^\circ, 24^\circ, 26^\circ, 38^\circ, 44^\circ$  e  $52^\circ$  e Carolino *et al.* (2017)[41] em  $2\theta = 7,54^\circ, 11,68^\circ, 16,9^\circ, 24,24^\circ, 25,86^\circ, 36,38^\circ, 43,32^\circ$  e  $52,37^\circ$ . Desta forma, foi possível constatar que as posições encontradas estão de acordo com aquelas reportadas previamente. Ainda, entre  $18^\circ$  e  $25^\circ$  ( $2\theta$ ) foram observados vários picos de difração de baixa intensidade e localizados em posições angulares muito próximas, tornando imprecisas as suas exatas posições angulares.

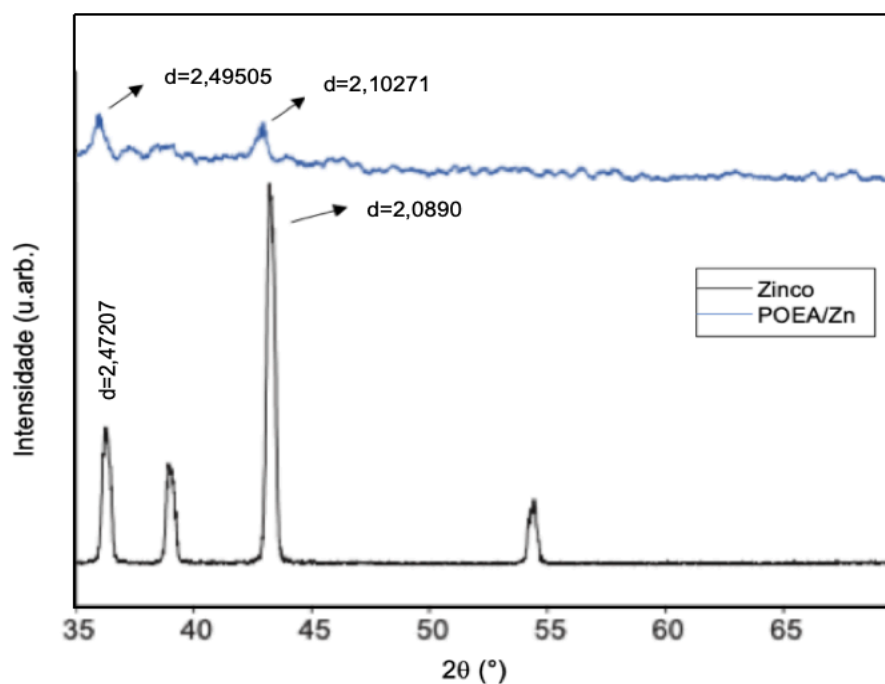
**Tabela 2:** Posições angulares (em  $2\theta$ ) observadas nos padrões de DRX.

Posições $2\theta$			
POEA	Zn	POEA + 0,5g Zn	POEA + 1,5g Zn
7,6°	-	7,6°	7,6°
11,1°	-	11,1°	11,1°
16,5°	-	16,5°	16,5°
24,1°	-	24,1°	24,1°
25,9°	-	25,9°	25,9°
36,2°	36,2°	36,2°	36,2°
-	38,8°	-	-
-	43,2°	-	43,2°
44,7°	-	44,7°	44,7°
-	54,3°	-	-
-	70,2°	-	-
-	82,1°	-	-

Nota-se ainda, que os picos de difração mais definidos da POEA pura (difratograma em vermelho) estão presentes em posições angulares abaixo de  $2\theta = 30^\circ$ . Observa-se um halo em torno de  $2\theta = 25^\circ$ , corroborando com a semicristalinidade do polímero [53], ou seja, a coexistência de uma fase não cristalina juntamente com a fase cristalina polimérica. Por outro lado, a largura pronunciada dos picos de difração sugere a presença de cristalitos nanométricos.

Como apresentado na **Figura 14**, para os compósitos POEA + 0,5g Zn (difratograma em azul) e POEA + 1,5g Zn (difratograma em verde), o padrão DRX

exibe, principalmente, os picos de difração característicos da POEA. No entanto, no compósito POEA + 1,5g de Zn pode ser observado um pico de difração mais evidente da fase Zn localizado em  $2\theta = 43,2^\circ$ , provavelmente devido à maior massa de Zn, o que confirma a presença de ambas as fases neste compósito. No entanto, o material compósito POEA + 1,5g Zn, apresentou, após observação ampliada do difratograma (**Figura 15**), dois picos de difração característicos do Zn metálico em  $2\theta = 43,2^\circ$  (como já mencionado anteriormente), e outro em  $2\theta = 36,2^\circ$ .



**Figura 15:** Ampliação do padrão de DRX, mostrando os dois picos do Zn presentes no compósito POEA + 1,5g Zn.

Os padrões de DRX mostram ainda que houve um aumento no espaçamento interplanar ( $d$ ) na estrutura cristalina do Zn metálico após sua adição na matriz POEA/Zn. Os valores foram aumentados de  $2,0890 \text{ \AA}$  para  $2,10271 \text{ \AA}$  (para o pico de difração mais intenso localizado em  $2\theta = 43,2^\circ$ ), e de  $2,47207 \text{ \AA}$  para  $2,49505 \text{ \AA}$  (para o pico de difração menos intenso localizado em  $2\theta = 36,2^\circ$ ). Esses dados podem indicar uma possível interação física entre as fases polimérica e metálica, resultando em possíveis tensões na rede cristalina do Zn, modificando seu espaçamento interplanar.

Esperava-se observar de forma mais evidente a presença da fase Zn nos compósitos, em função do aumento da massa utilizada durante a polimerização. Além disso, por se tratar de um material de elevada cristalinidade, a fase Zn deveria difratar com maior eficiência quando comparada à fase polimérica. Tais observações não foram constatadas nos materiais sintetizados. Dessa forma, os questionamentos levantados acima ainda serão objeto de investigação em pesquisas futuras para entender de que forma as fases que constituem os compósitos sintetizados interagem ou se comportam para que a fase Zn não seja perfeitamente detectada nos padrões de DRX. Por outro lado, a presença do Zn metálico, aparentemente, não alterou a estrutura cristalina da POEA, uma vez que os padrões de difração da POEA pura e da POEA na forma de compósito são semelhantes. Já foi reportado que algumas nanopartículas metálicas podem interferir na estrutura cristalina do polímero condutor durante a polimerização, como aconteceu no caso da incorporação de nanopartículas de Au/Citrato em Polianilina- Sal de Esmeraldina (PANI-ES), tornando o polímero com cristalinidade reduzida após a adição das nanopartículas metálicas [10].

## 5.2. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A técnica mais sofisticada para a estimativa do percentual de cristalinidade de materiais semicristalinos é dada pelo procedimento de deconvolução de picos de difração aplicada aos padrões de DRX através do auxílio de programas computacionais apropriados, visando a separação das contribuições cristalinas e não cristalinas de um dado material semicristalino [109]. A deconvolução de picos de difratogramas é uma rotina comum em pesquisas, sendo facilitada pelo desenvolvimento de diversos programas computacionais que geram bons resultados, embora sua utilização necessite de certos cuidados e senso crítico: muitas vezes o ajuste da curva pode apresentar excelente resultado matemático, mas com geração de curvas pouco relacionadas ao material analisado [110].

Poucas são as considerações do método, como a forma e o número de picos [111]. Para este método, o ajuste das curvas deve ser realizado a partir da



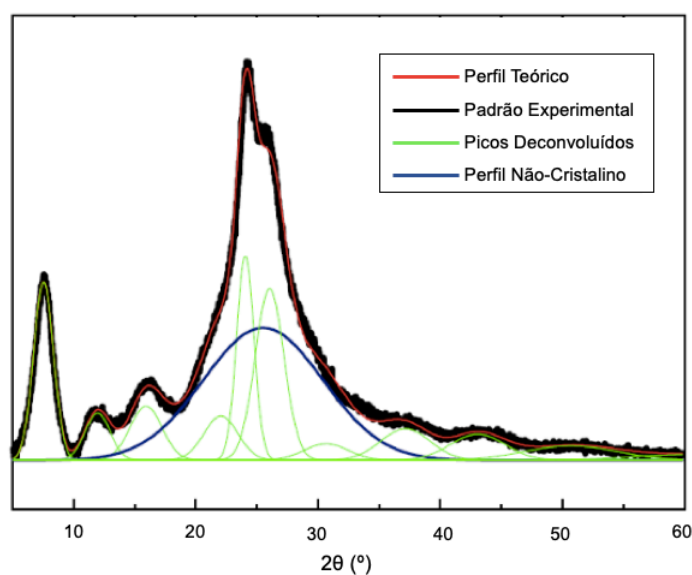
deconvolução dos picos presentes no difratograma, e de um pico alargado que representa a fase não cristalina. Muitas funções de forma de perfil podem ser utilizadas neste procedimento. As funções gaussianas são usadas na maioria das vezes, mas os procedimentos também podem adotar funções Lorentziana, combinação de Gaussiana e Lorentziana e Funções Voigt [109].

A cristalinidade ( $\chi$ ) é então estimada a partir da razão entre a área dos picos para a área total do padrão de DRX, incluindo a contribuição não cristalina, através da equação:

$$\chi = 100 \frac{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn}}{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Crn} + I_{NC}}$$

onde  $\chi$  é a cristalinidade estimada,  $I_{Cr1}$  representa a área deconvoluída do pico 1 do difratograma;  $I_{Cr2}$  representa a área deconvoluída do pico 2 do padrão de DRX, e assim por diante.  $I_{NC}$  representa a área não cristalina do difratograma.

O percentual de cristalinidade da POEA foi estimado pelo método de deconvolução dos picos, utilizando funções Gaussianas para representar a fase cristalina e a fase não cristalina. A partir deste método foi possível chegar a uma cristalinidade de 58 ( $\pm 2$ ) % para a POEA. A deconvolução dos picos das amostras sintetizadas é mostrada na **Figura 16**.

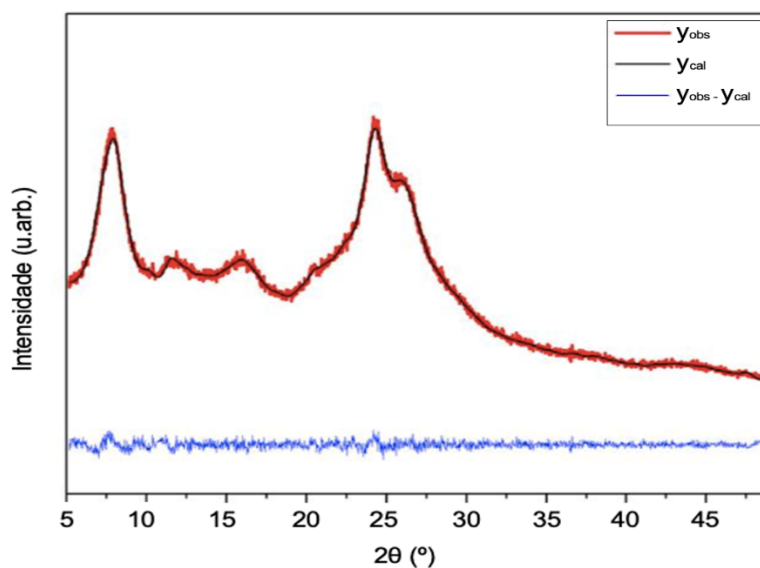


**Figura 16:** Deconvolução de picos da POEA.

O padrão de difração da POEA apresentou, além do pico central localizado na faixa de  $20^\circ$  a  $35^\circ$  em  $2\theta$ , também um pico muito intenso e estreito na região de  $5^\circ$  a  $12^\circ$  em  $2\theta$ , podendo ser estes planos de difração que contribuem para o elevado percentual de cristalinidade. Mesmo que seja levado em consideração a presença desse pico intenso entre  $5^\circ$  e  $12^\circ$  em  $2\theta$ , o que encontramos de interessante e controverso aqui, é o fato de que, teoricamente, a presença de grupos laterais volumosos na cadeia principal deveriam prejudicar o empacotamento dessas cadeias poliméricas, resultando em percentuais de cristalinidade menores [112]. Todavia, esse pressuposto não corrobora com os resultados obtidos para a POEA. Estima-se que o percentual de cristalinidade dos compósitos seja similar ao da POEA pura, uma vez que a contribuição do Zn metálico em termos de picos de difração foi quase imperceptível nos padrões de DRX dos compósitos.

### 5.3. Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail

O refinamento estrutural da POEA representa uma importante ferramenta de identificação de possíveis mudanças estruturais que não seriam possíveis de identificar através apenas da análise visual dos padrões de DRX, como aquelas associadas aos parâmetros de rede dos materiais. O refinamento estrutural da POEA foi realizado pelo método de Le Bail, através do ajuste do padrão de DRX teórico ao padrão obtido experimentalmente. As informações cristalográficas teóricas da PANI foram utilizadas como dados de entrada no refinamento a partir dos dados reportados por Evain *et al.* (2002)[104]. A **Figura 17** mostra os ajustes realizados para a POEA a partir do refinamento estrutural pelo Método de Le Bail.



**Figura 17:** Ajuste entre as curvas observada ( $y_{obs}$ ) e calculada ( $y_{cal}$ ) para a POEA.

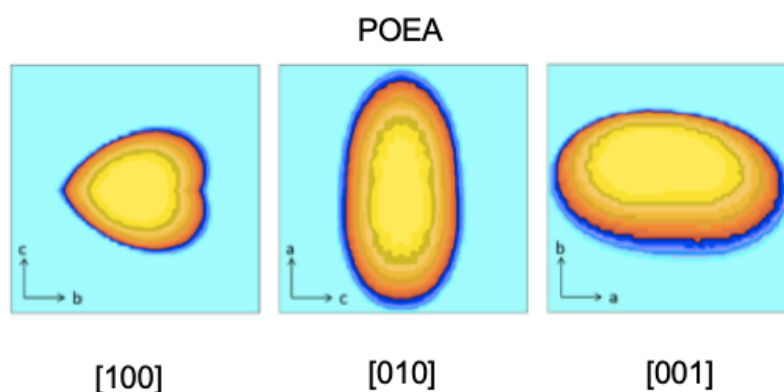
Podemos verificar um ajuste satisfatório entre os difratogramas teórico e experimental da POEA sintetizada. Além disso, todos os parâmetros de discordância apresentaram valores inferiores a 4%, destacando-se o  $X^2$ , o qual foi inferior a 1,5% (**Tabela 3**).

**Tabela 3:** Parâmetros Refinados para POEA.

Parâmetros Refinados	POEA	PANI [41,104]
a (Å)	7,6352	5,7328
b (Å)	12,4220	8,8866
c (Å)	18,7624	22,6889
$\alpha$ (*)	81,0362	82,7481
$\beta$ (*)	85,5331	84,5281
$\gamma$ (*)	88,3814	88,4739
Tamanho médio do cristalito (anisotropia) (Å)	33 (7)	39
Cristalito $_{[100]}$ (Å)	52	49
Cristalito $_{[010]}$ (Å)	29	26
Cristalito $_{[001]}$ (Å)	25	34
V (Å <sup>3</sup> )	1752	1155,8
$R_{wp}$ (%)	3,2	1,57
$R_p$ (%)	2,2	2,55
$X^2$	1,1	3,51

Na **Tabela 3** podem ser encontrados os parâmetros refinados obtidos para a POEA, e os parâmetros obtidos na literatura para a PANI, como efeito de comparação. A partir das informações obtidas pelo refinamento podemos notar que a estrutura cristalina apresentada por esse polímero é pertencente ao sistema triclinico, caracterizado por apresentar os parâmetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  diferentes entre si. Na comparação de diferenças estruturais da PANI e POEA, fica claro o deslocamento dos picos localizados abaixo de  $2\theta = 30^\circ$  para menores valores angulares em  $2\theta$ . Este deslocamento é resultado de celas unitárias com parâmetros maiores (no caso da POEA), estando de acordo com o fato do grupo lateral localizado na posição *orto* necessitar de mais espaço para a acomodação de suas moléculas em suas respectivas celas unitárias. Esse aumento no volume das celas unitárias da POEA é evidente para os parâmetros de cela unitária  $a$  e  $b$ , uma vez que o comprimento das cadeias (dispostas ao longo do eixo  $c$ ) não interfere na acomodação dos grupos laterais [41]. Ao comparar os parâmetros de cela da PANI e POEA, foi possível observar o aumento em  $a$  para a POEA (de 5,7328 para a PANI para 7,6352 para a POEA) e em  $b$  (de 8,8866 para a PANI para 12,4220 para a POEA). O aumento dos parâmetros de cela  $a$  e  $b$  da POEA se justifica, portanto, à introdução do grupo lateral na posição *orto* dos anéis da POEA, que refletem em diferentes dimensões de cela unitária nessas direções. Apesar de também observarmos a diminuição do valor do parâmetro de cela  $c$  na POEA quando comparado com aquele da PANI, tal diminuição não está relacionada aos grupos laterais na posição *orto* da POEA. Essa diferença se dá ao fato dos dados teóricos da PANI serem relativos ao seu tetrâmetro na forma "*phenyl end-capped*", ou seja, o tetrâmetro possui um grupo fenil localizado no final da cadeia polimérica tetramérica com a função de finalizar a polimerização, ou seja, trata-se de um agente finalizador inserido durante a síntese. Em nosso caso, a polimerização não foi interrompida, e então o tetrâmetro da POEA não possui esse finalizador no final da cadeia, resultando em um parâmetro de cela  $c$  aproximadamente 4 Å menor quando comparado ao da PANI.

A partir dos parâmetros refinados e dos arquivos gerados, utilizando o software GFOURIER, foi possível estimar as projeções apresentadas pelos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] para a POEA (**Figura 18**).



**Figura 18:** Mapa de visualização dos cristalitos da POEA.

Os cristalitos da POEA apresentaram formato prolato, ou seja, semelhante a uma bola de futebol americano. Esse é um indicativo de elevada anisotropia do cristalito, a qual está possivelmente relacionada à dificuldade de empacotamento polimérico, notadamente nas direções [010] e [001], conforme **Figura 18**. Neste caso, provavelmente a direção de maior dificuldade de empacotamento seja a [010] devido à presença do grupo lateral (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) localizado na posição *orto*, o qual dificulta a disposição das cadeias poliméricas ao longo dessa direção, sendo um dos fatores responsáveis pela cristalinidade resultante e também pelo formato dos cristalitos. Além disso, geralmente os cristalitos tendem a crescer nas direções de menores celas unitárias, o que justifica o maior crescimento em [100] (52 Å) e menor crescimento em [001] (25 Å), conforme indicado na **Tabela 3**.

Os fatores de qualidade de ajuste mostram que os difratogramas teórico e experimental estão satisfatoriamente em concordância. O perfil residual ( $R_p$ ) e o perfil residual ponderado ( $R_{wp}$ ) apresentaram valores inferiores a 3,2. Como

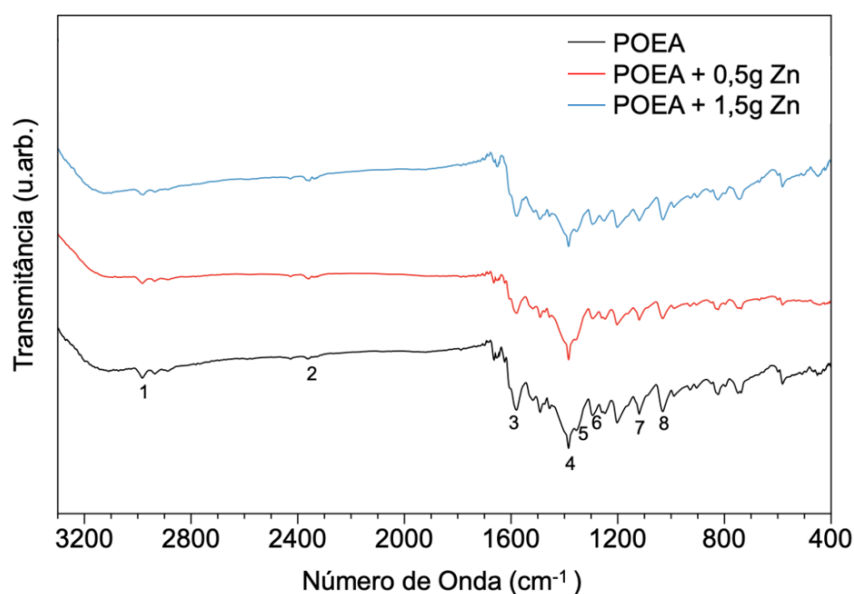
$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1}^n |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1}^n y_i} \text{ e } R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1}^n w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right]^{1/2},$$

o bom acordo entre os difratogramas calculado e os experimental é devido ao fato de não serem observadas grandes discrepâncias entre os valores observados e calculados de intensidades  $y$  em cada ponto  $i$  dos difratogramas.

Silva *et al.* (2014) [111] sintetizaram a POEA utilizando HCl. Os padrões de XRD também mostraram um bom ajuste após a alteração dos parâmetros da cela *a* e *b*. Após o ajuste, foi possível visualizar os cristalitos nas direções [100], [010] e [001], e os autores reportaram tamanho médio de cristalito de 26 Å. A utilização de diferentes ácidos dopantes (em nosso caso foi utilizado HNO<sub>3</sub>) pode resultar em polímeros com diferentes tamanhos/formatos de cristalitos e morfologia de partículas, como será descrito mais adiante. Utilizando HCl como ácido dopante, além de obter a forma condutora da POEA com menor tamanho de cristalito em comparação com o obtido neste presente trabalho, os autores também reportaram que a principal morfologia da POEA é a vesicular, enquanto a utilização de HNO<sub>3</sub> como ácido dopante promoveu a formação de partículas com multimorfologias.

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

Com o intuito de caracterizar as amostras estruturalmente e verificar possíveis interações que ocorreram entre a POEA e o Zn durante o processo de polimerização, na **Figura 19**, temos os espectros de FTIR da POEA (em preto), POEA + 0,5g de Zn (em vermelho) e POEA + 1,5g de Zn (em azul).



**Figura 19:** Espectros de FTIR da POEA e compostos POEA/Zn.

As bandas de absorção da POEA-ES estão de acordo com aquelas observadas em literatura [113,114]. A banda observada em  $2967\text{ cm}^{-1}$  (pico 1), corresponde ao alongamento plano simétrico N-H devido às aminas e iminas secundárias presentes na estrutura da POEA-ES. A banda localizada em  $2358\text{ cm}^{-1}$  (pico 2) está relacionada à deformação angular do grupo lateral (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) localizado na posição *orto* dos anéis de carbono da POEA-ES. As absorções observadas em  $1581\text{ cm}^{-1}$  (pico 3) e  $1491\text{ cm}^{-1}$  (pico 4) correspondem aos anéis quinóide e benzenóide da POEA, respectivamente. O alongamento plano simétrico relacionado ao C-N resultou em bandas de absorção em  $1349\text{ cm}^{-1}$  (pico 5) e  $1294\text{ cm}^{-1}$  (pico 6). Os picos em  $1117\text{ cm}^{-1}$  (pico 7) e  $1027\text{ cm}^{-1}$  (pico 8), este último assemelhando-se a uma banda larga, são atribuídas à deformação simétrica das ligações (C-N)<sup>+</sup> de aminas secundárias ligadas a grupos aromáticos e -NH<sup>+</sup>= indicando, portanto, que os polímeros encontram-se no estado dopado [113,114], ou seja, sal de esmeraldina.

Não foram observadas diferenças significativas entre os espectros da POEA pura e dos compósitos de POEA/Zn. Os picos de absorção característicos da POEA, podem ser observados em todos os espectros, e não há nenhum pico de absorção que demonstre que o Zn apresentou influências significativas na estrutura da POEA. Os espectros de FTIR mostram que, quimicamente a POEA não foi sensível à presença de Zn metálico na forma de compósitos. Esses dados nos fazem sugerir que não ocorreram interações químicas entre POEA e Zn, uma vez que não foi observada a formação de novos picos (em caso de novos possíveis estiramentos em decorrência de interações químicas), e nem deslocamentos (shifts) de picos de absorção, que também podem ser indicativos de interações químicas entre as duas fases. Assim, sugerimos que houve uma interação física entre POEA e Zn na forma de compósitos. Essa possibilidade também corrobora com os dados de DRX, que mostram que a estrutura cristalina da POEA não foi alterada com a adição de Zn metálico durante a polimerização, além de confirmar a presença do Zn. Ainda, considerando os dados de DRX, poderemos sugerir também que essa interação física entre as duas fases resultou numa possível tensão da cela unitária do Zn, verificada pela mudança dos espaçamentos interplanares do metal sem, no entanto, indicar o surgimento de novas fases (em caso de interações químicas).

Carolino *et al.* (2015) [9] também verificaram interações físicas em compósitos formados por PANI e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Também não foram encontradas bandas de absorção nos espectros de FTIR relacionadas a novas ligações químicas, indicando que o nanocompósito foi formado por deposição física do polímero condutor sobre o óxido metálico. Essa deposição foi verificada por imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os autores observaram, ainda, que a polimerização da PANI sobre partículas de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu um aumento da condutividade em torno de 1.300 vezes quando comparada à PANI pura. Para explicar esse aumento na condutividade, foi sugerido que a interface PANI-ES/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provavelmente criou caminhos mais fáceis para os portadores de carga nos nanocompósitos.

### 5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

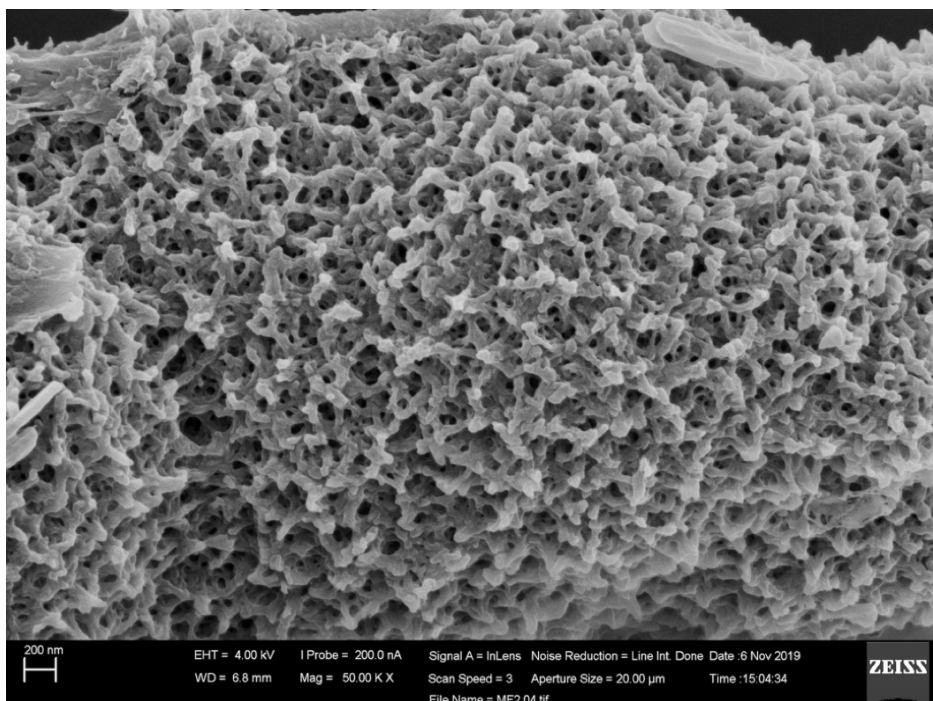
A morfologia dos PIC é uma característica de particular interesse para o entendimento das propriedades intrínsecas desses materiais e serve como sistemas modelos para elucidar as relações estrutura-propriedade, além de ajudar a abordar o papel dos domínios macro, micro e nanoestruturais [115]. A forma como a morfologia de polímeros e materiais em geral se apresenta é consequência direta do arranjo molecular estrutural característico dos mesmos [116,117].

A morfologia da POEA-ES (**Figura 20**; 10 kX) mostra a presença de multimorfologias, como microplacas, microbastões e esferas. Quando a imagem foi obtida em maior magnitude (**Figura 21**; 50 kX) foi possível verificar também a presença de nanofibras [116]. Mudanças nas condições de sínteses podem induzir a ocorrência de muitos tipos diferentes de estruturas em micro e nanoescalas. Essas, por sua vez, respondem pelos mais variados tipos de morfologias, podendo ser nanogrânulos e nanoplacas, nanofibras, nanofios, nanotubos, nanobastões e, em combinação com suportes (*template*), estruturas mais complexas, como as que possuem forma de escova (*nanobrushes*) e aquelas que têm semelhança de flores (*nanoflower*) [115].



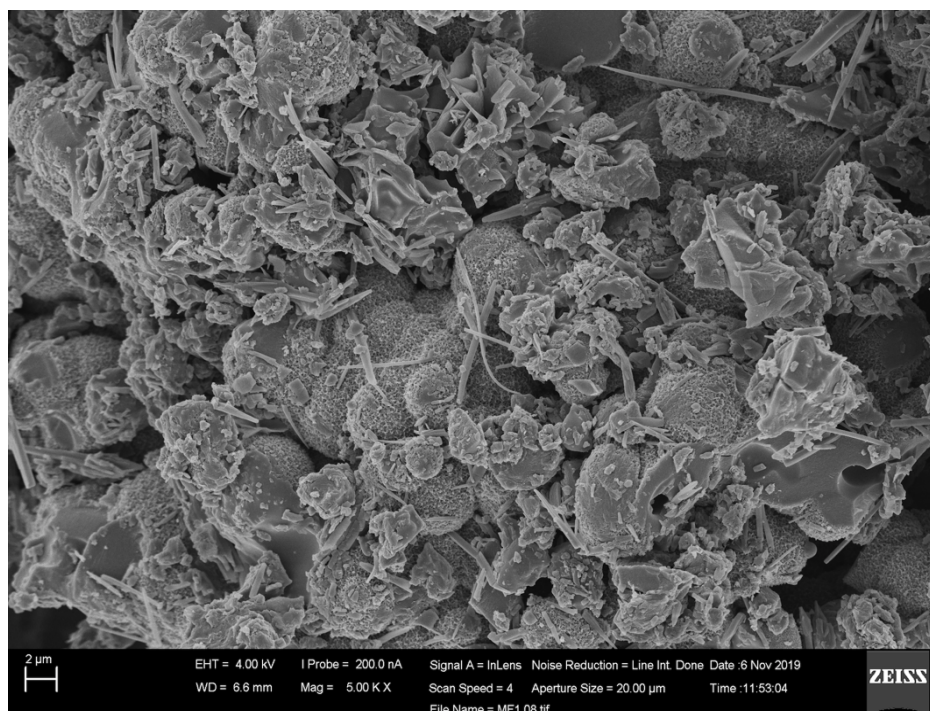


**Figura 20:** Imagem da POEA-ES (10 kX) mostrando a presença de microplacas, microfibras e grânulos.



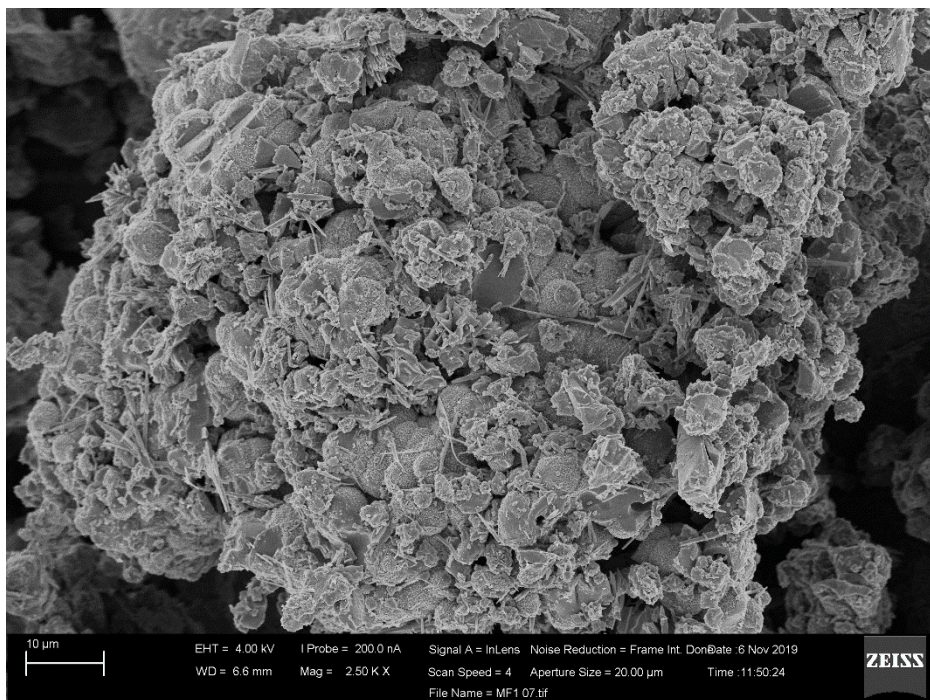
**Figura 21:** Imagem da POEA-ES (50 kX) mostrando a presença de nanofibras.

Com os métodos de sínteses químicos oxidativos convencional utilizado para sintetizar POEA-ES com o uso de HCl como ácido dopante, obtém-se majoritariamente a morfologia vesicular esférica (esferas ocas) [53]. Neste caso, a rápida interação entre o monômero e agente oxidante proporciona a formação de vesículas com uma ampla variação de diâmetros, atingindo tanto escala nano quanto micrométrica. Porém, havendo variação nessa interação, poderá ocorrer crescimento secundário e surgimento de estruturas e superestruturas em meio às nanofibras [118]. Sugerimos que a modificação do ácido dopante (em nosso caso foi utilizado  $\text{HNO}_3$ ) teve papel fundamental para a formação de multimorfologias. Alguns trabalhos vêm mostrando a influência do ácido dopante e da concentração do mesmo na morfologia polimérica para um mesmo polímero condutor [119,120]. Possivelmente, essas diferentes morfologias podem estar relacionadas com a forma e tamanho dos contra íons moleculares dopantes oriundos do ácido dopante, que resultam em diferentes morfologias durante o empacotamento/polimerização das cadeias poliméricas. Quando a POEA-ES foi observada em baixa magnitude (**Figura 22**; 4 kX e **Figura 23**; 2,5 kX), foi possível verificar a ampla presença das vesículas. Embora a parte oca das vesículas não tenha sido visualizada consistentemente, acredita-se tratar de esferas ocas.



**Figura 22:** Imagem da POEA-ES (5 kX) mostrando as vesículas.

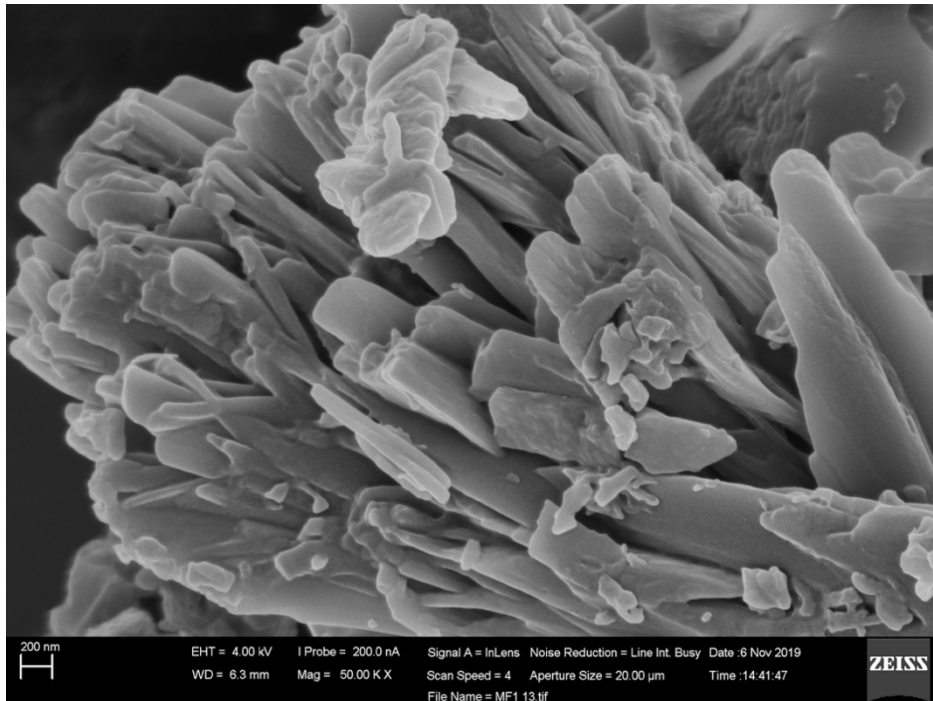




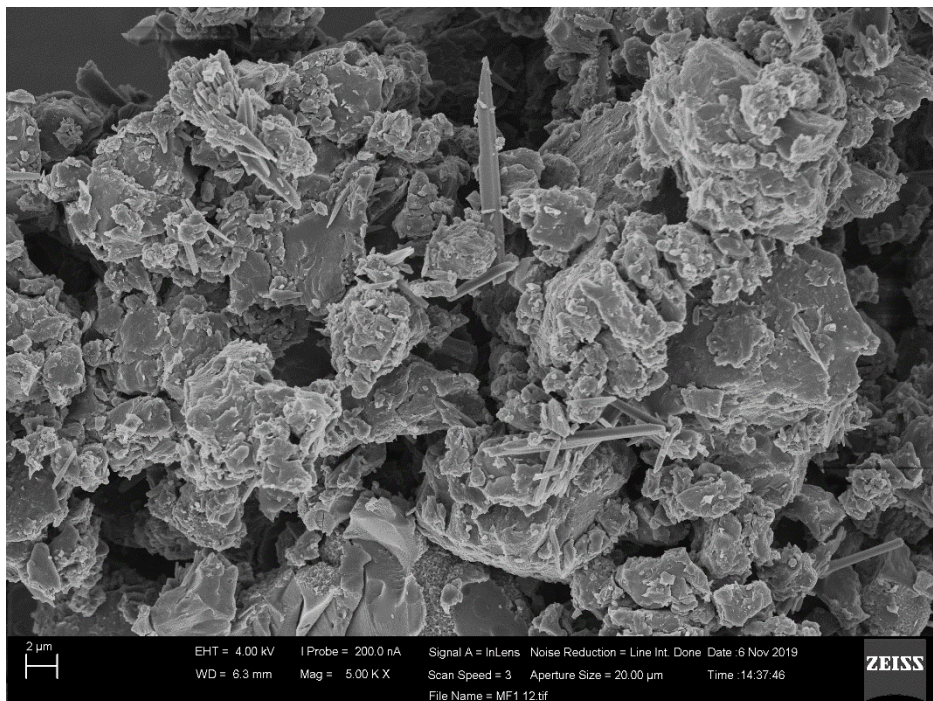
**Figura 23:** Imagem da POEA-ES (2,5 kX) mostrando a grande quantidade de esferas.

Ainda, a morfologia de nanobastões também foi amplamente verificada (**Figura 24;** 50 kX) na POEA-ES. Esse tipo de morfologia também foi observada para PANI [120] e POMA [121] sintetizadas com  $\text{HNO}_3$ . O método de polimerização oxidativa convencional dessa pesquisa utilizando-se  $\text{HNO}_3$  como ácido dopante produziu, majoritariamente, esferas vesiculares.

Todavia, o fato de a formação dessas morfologias resultar do crescimento a partir de um centro de nucleação e de também depender do acoplamento entre os radicais e do tamanho e geometria do contra íon molecular dopante oriundo do  $\text{HNO}_3$ , possibilitou a ocorrência de multimorfologias, como também os nanobastões. Embora a morfologia de nanobastões possa ser imediatamente associada a estruturas com elevada cristalinidade devido ao seu formato semelhante à agulhas e elevada regularidade morfológica, tal morfologia não interferiu significativamente na cristalinidade da POEA-ES, a qual esteve dentro dos valores encontrados em literatura científica [53]. Ainda, a (**Figura 25;** 5 kX) mostra morfologias não definidas da POEA-ES, as quais chamaremos aqui de grânulos.



**Figura 24:** Imagem da POEA-ES (50 kX) evidenciando a morfologia de nanobastões.



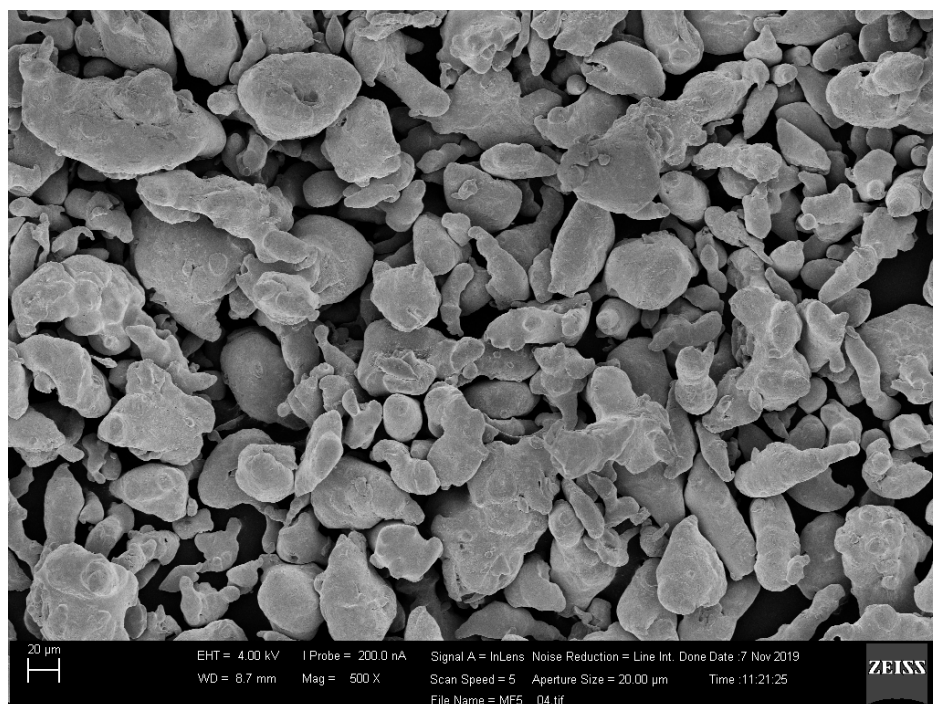
**Figura 25:** Imagem da POEA-ES (5 kX) evidenciando a morfologia de grânulos.



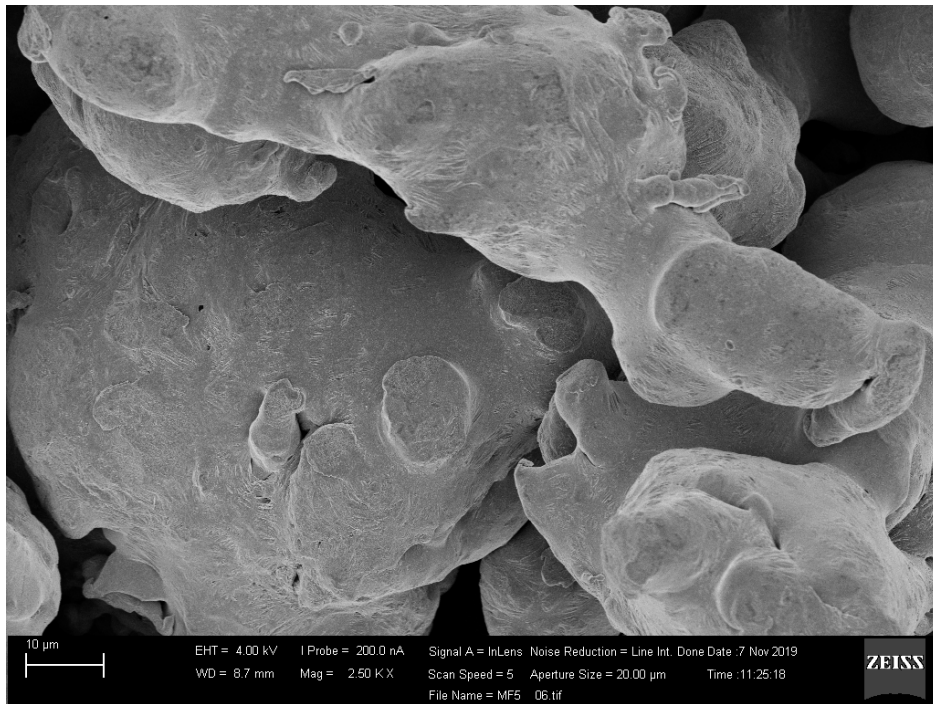
As imagens do Zn metálico mostradas nas **Figuras 26 a 29** evidenciam que o mesmo possui um formato granular irregular, e são condizentes com as morfologias encontradas na literatura [122,123].



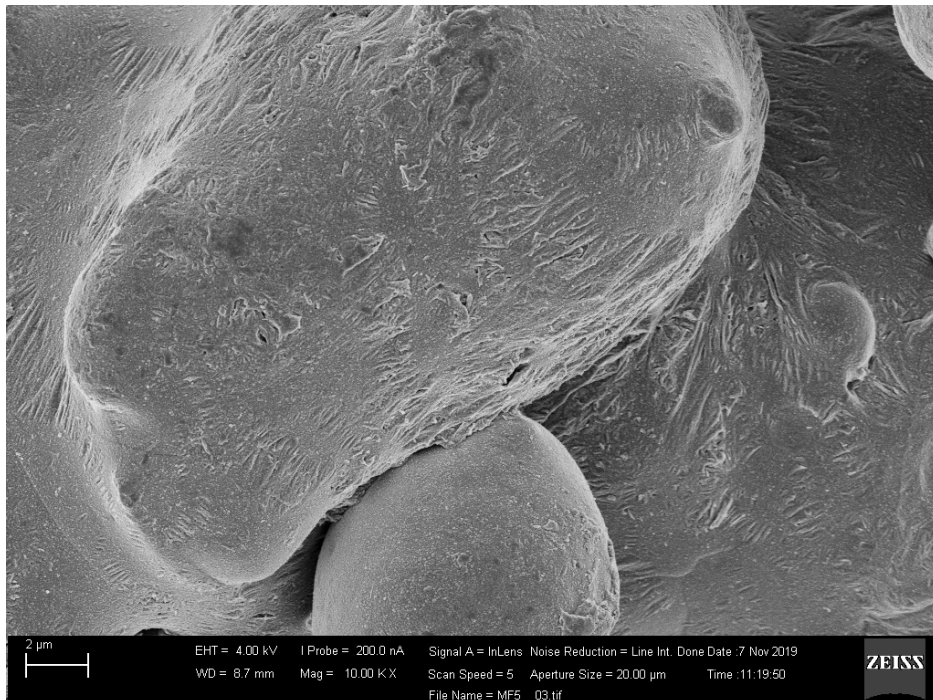
**Figura 26:** Imagem do Zn metálico (150 X).



**Figura 27:** Imagem do Zn metálico (500 X).

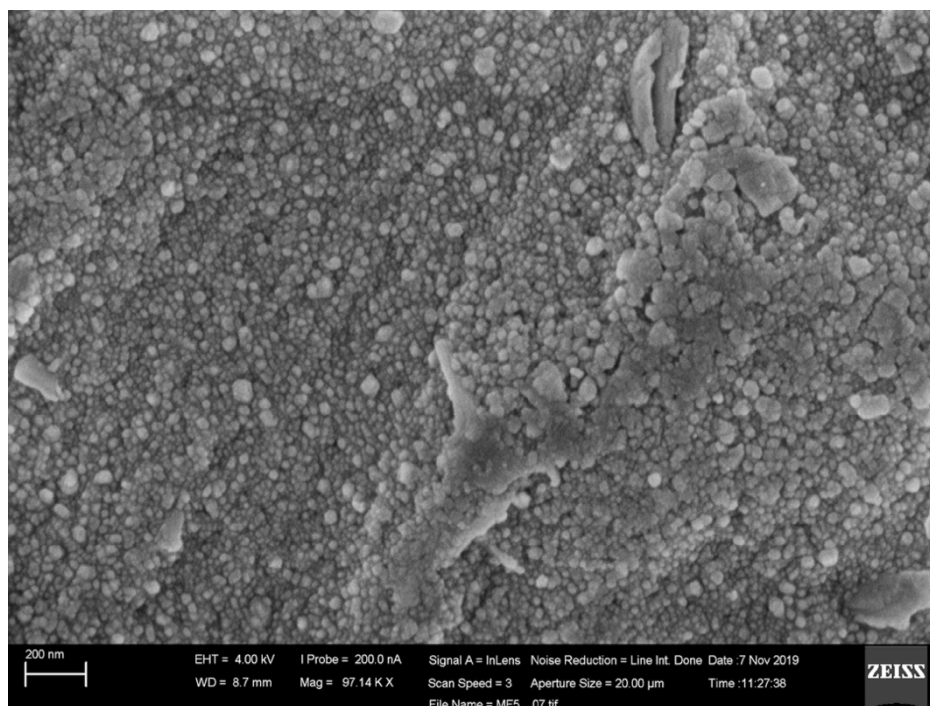


**Figura 28:** Imagem do Zn metálico (2,5 kX).



**Figura 29:** Imagem do Zn metálico (10 kX).

Apesar das partículas de Zn metálico não apresentarem forma definida e serem micrométricas, conforme mostram as **Figuras 26 e 27**, elas são compostas por nanopartículas, conforme ilustra a **Figura 30**. Ainda, é possível inferir que essas nanopartículas majoritariamente são inferiores a 50 nm, com forma geométrica tendendo à esférica.

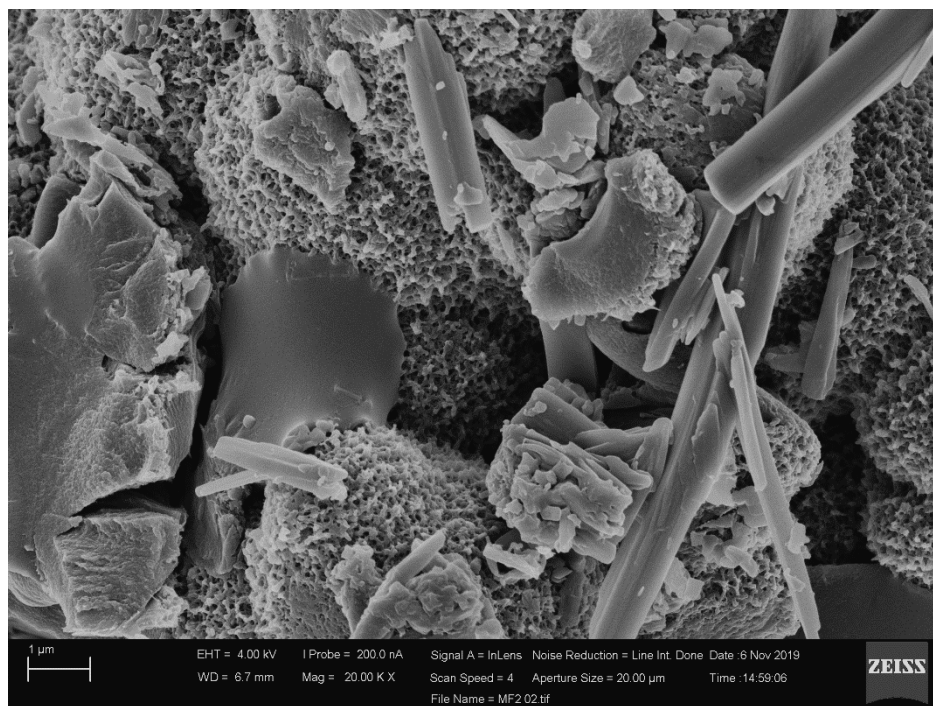


**Figura 30:** Imagem do Zn metálico (97 kX).

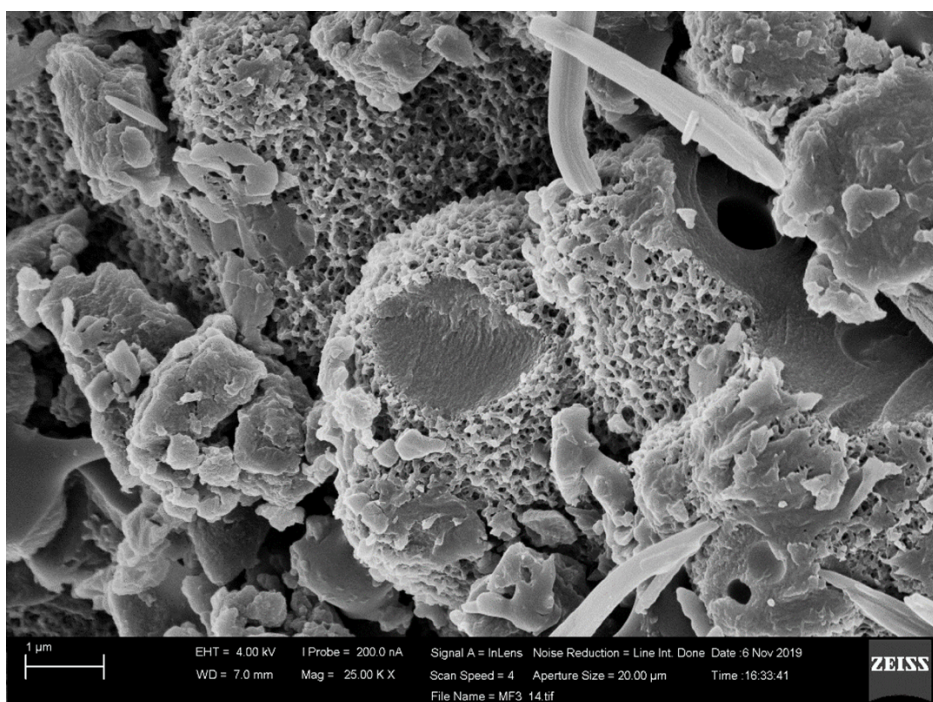
As imagens de MEV obtidas para os compósitos de POEA/Zn com diferentes massas de Zn (0,5 g e 1,5 g) podem ser observadas na (**Figura 31**; 150 X) e (**Figura 32**; 150 X).

Na morfologia dos compósitos, podemos verificar que a POEA apresentou as mesmas morfologias observadas em sua forma pura (esferas, nanobastões e grânulos). Essas morfologias são mais bem visualizadas quando analisamos as imagens com maiores magnitudes para os compósitos POEA/Zn, com massas de 0,5g e 1,5g de Zn.





**Figura 31:** Imagem do compósito POEA/Zn (20 kX) com 0,5 g de Zn.



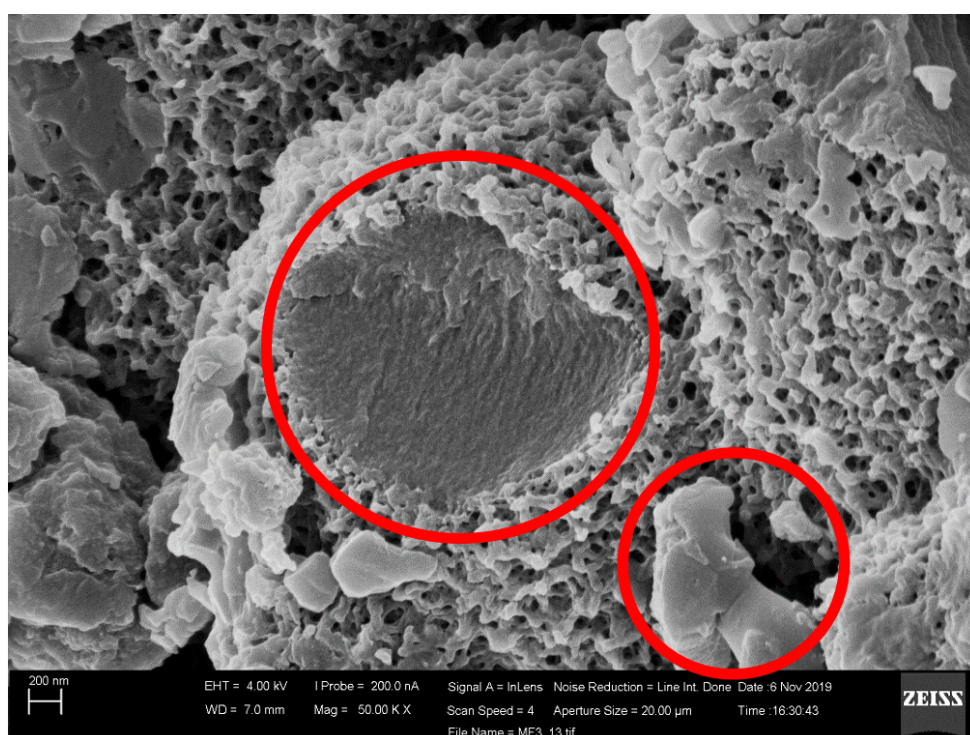
**Figura 32:** Imagem do compósito POEA/Zn (25 kX) com 1,5 g de Zn.

É possível verificar que a adição de Zn metálico durante o processo de polimerização não alterou as morfologias do polímero, quando comparadas com as morfologias observadas na fase pura da POEA. Esses dados corroboram com os



resultados de DRX (mostrando que não houve alteração de estrutura cristalina da POEA) e FTIR (mostrando que não houve interação química entre as fases individuais).

Ainda, não foi possível verificar claramente a fase de Zn metálico nas imagens de MEV, possivelmente porque a polimerização ocorreu sobre as partículas do metal, impossibilitando sua visualização. No entanto, considerando o compósito com maior massa de Zn (1,5 g), foi possível verificar as partículas do metal (circuladas em vermelho), como mostra a (**Figura 33**; 50 kX).



**Figura 33:** Imagem do compósito POEA/Zn (50 kX) com 1,5 g de Zn.

Silva *et al.* (2018) [21] também verificaram a polimerização de pirrol sobre partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$  quando esses óxidos metálicos foram adicionados durante a formação do polipirrol. Nas imagens de MEV não foi possível observar claramente a presença dos óxidos metálicos devido ao eficiente recobrimento dos mesmos pelo polímero condutor. No entanto, os dados de DRX mostraram mais claramente os picos de difração das fases metálicas, coexistindo com o padrão semicristalino do polímero.

---

## 6. CONCLUSÕES

---

A síntese química convencional da POEA e dos compósitos POEA/Zn foi realizada com sucesso.

Os dados de DRX mostraram que a POEA pura apresentou picos de difração condizentes com dados já reportados previamente. Além disso, os padrões de DRX do compósito para a fase POEA foi semelhante ao do polímero puro, indicando que a adição de Zn metálico não alterou sua estrutura cristalina. Ainda, os picos de difração do Zn metálico foram observados no padrão do compósito contendo 1,5 g de Zn e mostraram um pequeno deslocamento angular provavelmente causado por tensões na rede cristalina do Zn, modificando seu espaçamento interplanar.

Os padrões de DRX foram utilizados para a estimativa do percentual de cristalinidade através do Método de Deconvolução de picos, sendo encontrado superior a 50%. Como não foram observadas mudanças significativas nos padrões de DRX do polímero e dos compósitos, sugere-se que o percentual de cristalinidade dos mesmos seja semelhante ao do polímero puro.

O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail mostrou que o grupo lateral da POEA altera os parâmetros de cela quando comparados com a PANI, especialmente nas direções *a* e *b*. além disso, ficou evidente que os grupos laterais também afetam a maneira como as cadeias poliméricas empacotam para formar os cristalitos, mostrando que os mesmos crescem mais ao longo de [100]. Os cristalitos apresentaram o formato prolato, sendo um indicativo de elevada anisotropia, que possivelmente está relacionada à dificuldade de empacotamento polimérico em alguma direção, podendo estar relacionado à presença do grupo lateral (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) localizado na posição *orto* da POEA.

Os espectros de FTIR foram similares para a POEA pura e para os compósitos, mostrando que, quimicamente, a POEA não foi sensível à presença de Zn metálico na forma de compósitos. Esses dados nos fazem sugerir que não ocorreram interações químicas entre POEA e Zn, uma vez que não foi observada a formação de novos picos e nem deslocamentos de picos de absorção já existentes. Assim, sugerimos que houve uma interação física entre POEA e Zn na forma de compósitos.

A dopagem da POEA com  $\text{HNO}_3$  teve papel fundamental para a formação de multimorfologias. Alguns trabalhos vêm mostrando a influência do ácido dopante e da concentração do mesmo na morfologia polimérica para um mesmo polímero condutor. Possivelmente, essas diferentes morfologias podem estar relacionadas com a forma e tamanho dos contra íons moleculares dopantes oriundos do ácido dopante, que resultam em diferentes morfologias durante o empacotamento/polimerização das cadeias poliméricas. Dessa forma, foram observadas, tanto na POEA pura quanto nos compósitos, a presença de vesículas, nanobastões, nanofibras e grânulos. As imagens dos compósitos não mostraram claramente a presença das partículas de Zn. No entanto, foi possível observá-las mais timidamente no compósito contendo 1,5 g de Zn. Além disso, as imagens de MEV também mostraram que a presença do metal não alterou a morfologia da POEA na forma de compósito, corroborando com a sugestão de interação física entre as fases anteriormente observada pelos dados de DRX e FTIR.

Essas singularidades tornaram o presente projeto um importante objeto de pesquisa, mostrando a importância das várias análises aplicadas para investigar possíveis interações entre fases de compósitos formados por polímeros condutores, buscando entender como se comportam as fases que constituem os compósitos e como cada fase influencia a outra durante a polimerização. Estudos futuros ainda serão realizados para avaliar outros aspectos e propriedades físicas desses materiais afim de elucidar ainda mais essa interação entre as fases polimérica e metálica dos compósitos POEA/Zn.

---

**REFERÊNCIAS**

---

- [1] S. Roth, W. Graupner, Conductive polymers: Evaluation of industrial applications, *Synth. Met.* 57 (1993) 3623–3631.  
[https://doi.org/10.1016/0379-6779\(93\)90487-H](https://doi.org/10.1016/0379-6779(93)90487-H).
- [2] C. Eiras, I.N.G. Passos, A.C.F. De Brito, J.R. Dos Santos, V. Zucolotto, O.N. Oliveira, I.L. Kitagawa, C.J.L. Constantino, H.N. Da Cunha, Nanocompósitos eletroativos de poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais, *Quim. Nova.* 30 (2007) 1158–1162. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500020>.
- [3] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Preparation of polyaniline-TiO<sub>2</sub> composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline, *Synth. Met.* 157 (2007) 205–213.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.01.012>.
- [4] S. Sathiyarayanan, S. Syed Azim, G. Venkatachari, Corrosion protection of galvanized iron by polyaniline containing wash primer coating, *Prog. Org. Coatings.* 65 (2009) 152–157.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.11.002>.
- [5] S.S. Shariffudin, M.H. Mamat, M. Rusop, N.S. Jumali, Z. Shaameri, A.S. Hamzah, Electrical & optical properties of nanocomposite MEH-PPV/ZnO thin film, 2010 Int. Conf. Electron. Devices, Syst. Appl. ICEDSA 2010 - Proc. (2010) 380–383. <https://doi.org/10.1109/ICEDSA.2010.5503036>.
- [6] E. Livshits, R. Baer, A Density Functional Theory for Symmetric Radical Cations from Bonding to Dissociation † A Density Functional Theory for Symmetric Radical Cations from Bonding to Dissociation, (2008) 12789–12791. <https://doi.org/10.1021/jp803606n>.
- [7] E.A. Sanches, S.F. Alves, J.C. Soares, A.M. Da Silva, C.G. Da Silva, S.M. De Souza, H.O. Da Frota, Nanostructured polypyrrole powder: A structural and morphological characterization, *J. Nanomater.* 2015 (2015).  
<https://doi.org/10.1155/2015/129678>.
- [8] A.S. Reis, E.A. Sanches, H.O. Frota, Energy band structure and electronic transport properties of chlorine-doped polyaniline from ab initio

- calculations, *Synth. Met.* 231 (2017) 89–94.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.004>.
- [9] E.A. Sanches, A.S. Carolino, A.L. Santos, E.G.R. Fernandes, D.M. Trichês, Y.P. Mascarenhas, The use of Le Bail Method to analyze the semicrystalline pattern of a nanocomposite based on polyaniline emeraldine-salt form and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015 (2015) 1–8.
- [10] E.A. Sanches, J.C. Soares, R.M. Iost, V.S. Marangoni, G. Trovati, T. Batista, A.C. Mafud, V. Zucolotto, Y.P. Mascarenhas, Structural characterization of emeraldine-salt polyaniline/gold nanoparticles complexes, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2011/697071>.
- [11] J.S.M. da Silva, S.M. de Souza, G. Trovati, E.A. Sanches, Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO<sub>2</sub>: Structural analysis of the core-shell nanocomposite, *J. Mol. Struct.* 1127 (2017) 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.114>.
- [12] E.A. Sanches, S.M. de Souza, A.P.L. Carvalho, G. Trovati, E.G.R. Fernandes, Y.P. Mascarenhas, Nanocomposite based on polyaniline emeraldine- base and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A structural characterization, 106 (2015) 1094–1100.
- [13] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 3559–3592.  
<https://doi.org/10.1039/B509097K>.
- [14] P.H.C. Camargo, K.G. Satyanarayana, F. Wypych, Nanocomposites : Synthesis , Structure , Properties and New Application Opportunities, *Mater. Res.* 12 (2009) 1–39. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000100002>.
- [15] K. Gupta, G. Chakraborty, S. Ghatak, P.C. Jana, A.K. Meikap, R. Babu, Synthesis, magnetic, optical, and electrical transport properties of the nanocomposites of polyaniline with some rare earth chlorides, *J. Appl. Phys.* 108 (2010).  
<https://doi.org/10.1063/1.3489899>.
- [16] M. Radoičić, Z. Šaponjić, J. Nedeljković, G. Ćirić-Marjanović, J. Stejskal, Self-assembled polyaniline nanotubes and nanoribbons/titanium dioxide nanocomposites, *Synth. Met.* 160 (2010) 1325–1334.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.04.010>.
- [17] L. Sun, Y. Shi, Z. He, B. Li, J. Liu, Synthesis and characterization of

- SnO<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposites by sol-gel technique and microemulsion polymerization, *Synth. Met.* 162 (2012) 2183–2187.  
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.10.004>.
- [18] M.A. Abd El-Ghaffar, A.M. Youssef, A.A. Abd El-Hakim, Polyaniline nanocomposites via in situ emulsion polymerization based on montmorillonite: Preparation and characterization, *Arab. J. Chem.* 8 (2015) 771–779. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.01.001>.
- [19] P. Dallas, D. Niarchos, D. Vrbanic, N. Boukos, S. Pejovnik, C. Trapalis, D. Petridis, Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 48 (2007) 2007–2013. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.01.058>.
- [20] M. Habib Ullah, C.S. Ha, In situ prepared polypyrrole–Ag nanocomposites: optical properties and morphology, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 7536–7544. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0033-2>.
- [21] A. Silva, S. de Souza, E. Sanches, Polypyrrole@  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and polypyrrole@CeO<sub>2</sub> core-shell hybrid nanocomposites, *J. Compos. Mater.* 52 (2018) 1433–1441. <https://doi.org/10.1177/0021998317725908>.
- [22] A.G. MacDiarmid, “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 40 (2001) 2581–2590.
- [23] H. Shirakawa, L.J. Louis, A.G. Macdiarmid, C.K. Chwan, A.J. Heeger, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, *Polymer (Guildf)*. 36 (1977) 578–580.
- [24] R. Faez, C. Reis, P.S. De Freitas, O.K. Kosima, G. Ruggeri, M. De Paoli, *Polímeros condutores: Estudos e utilização de polímeros condutores*, 2000.
- [25] A.L.D.E. Abreu, *Modificação química de resíduo lignocelulósico para a preparação de compósito*, Universidade Federal de Lavras, 2011.
- [26] A.J. Heeger, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001) 247–267.  
[https://doi.org/10.1016/S1567-1739\(01\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S1567-1739(01)00053-0).
- [27] I.F.L. Dias, M.A.T. Silva, *Polímeros Semicodutores*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2012.
- [28] K.S. Ryu, K.M. Kim, S.G. Kang, G.J. Lee, J. Joo, S.H. Chang, *Electrochemical and*

- physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery, *Synth. Met.* 110 (2000) 213–217.  
[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00288-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00288-X).
- [29] H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, A new design for dry polyaniline rechargeable batteries, *J. Power Sources.* 117 (2003) 255–259.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00168-X).
- [30] E.A.R. Duek, M. -A De Paoli, M. Mastragostino, A solid-state electrochromic device based on polyaniline, prussian blue and an elastomeric electrolyte, *Adv. Mater.* 5 (1993) 650–652.  
<https://doi.org/10.1002/adma.19930050912>.
- [31] M.K. Ram, N.S. Sundaresan, B.D. Malhotra, Performance of electrochromic cells of polyaniline in polymeric electrolytes, *J. Mater. Sci. Lett.* 13 (1994) 1490–1493. <https://doi.org/10.1007/BF00419144>.
- [32] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors, *Anal. Chim. Acta.* 50 (2003) 180–181.
- [33] D. Zhang, Preparation of core-shell structured alumina-polyaniline particles and their application for corrosion protection, *J. Appl. Polym. Sci.* 101 (2006) 4372–4377. <https://doi.org/10.1002/app.24326>.
- [34] C.K. Chiang, C.R. Fincher, J.Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyethylene, *Polym. Bull.* 5 (1981) 311–316. <https://doi.org/10.1007/BF00255123>.
- [35] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783–810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [36] P. Kar, *Doping in Conjugated Polymers*, Wiley, n.d.
- [37] T.F. Otero, *Conducting Polymers Bioinspired Intelligent Materials and Devices*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2015.
- [38] J.L. Bredas, G.B. Street, Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 309–315.  
<https://doi.org/10.1021/ar00118a005>.
- [39] H.S. Nalwa, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Volume 2, *Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, John

- Wiley, 1997.
- [40] M. Pope, H.E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers*, Oxford Press, 1999.
- [41] A. de S. Carolino, *ESTIMATIVA DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE DE POLÍMEROS SEMICRISTALINOS DERIVADOS DA ANILINA ATRAVÉS DOS PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X*, Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- [42] L. Henrique C. Mattoso, *Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades*, *Quim. Nova*. 19 (1996) 388–399.
- [43] A.A. FERREIRA, *MULTIMORFOLOGIAS DE POLIANILINAS HIDROCLORADAS OBTIDAS POR SÍNTESE QUÍMICA CONVENCIONAL E INTERFACIAL*, Universidade Federal do Amazonas, 2017.
- [44] I. a. Hümmelgen, L.S. Roman, J.R. De Lima, *Polímeros conjugados como camada ativa de diodos emissores de luz e fotodetectores*, *Polímeros*. 8 (1998) 55–63. <https://doi.org/10.1590/S0104-14281998000300008>.
- [45] K.M. Molapo, P.M. Ndingili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline*, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11859–11875. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2013.01.005>.
- [46] C.A. Amorim, Cleber Alexandre de Amorim *Fabricação e Caracterização Elétrica de Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz Derivados de poli(p-fenilene vinilene) (PPV)*, Universidade Federal de São Carlos, 2010.
- [47] L.A. Ribeiro Jr., *EFEITOS DE TEMPERATURA SOBRE A ESTABILIDADE DE QUASI-PARTÍCULAS EM POLÍMEROS CONDUTORES*, Universidade de Brasília, 2012.
- [48] R.A. Zoppi, M.-A. De Paoli, *Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais*, *Quim. Nova*. 16 (1993) 560–569.
- [49] A. Van Vooren, J.S. Kim, J. Cornil, *Intrachain versus interchain electron transport in poly(fluorene-alt- benzothiadiazole): A quantum-chemical insight*, *ChemPhysChem*. 9 (2008) 989–993. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700847>.



- [50] S. Capaccioli, M. Lucchesi, D. Prevosto, P.A. Rolla, Inter-chain and intra-chain hopping transport in conducting polymers, *Phys. Status Solidi C Conf.* 1 (2004) 148–151. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303611>.
- [51] B.O. Conchuir, C. Tarantini, C.R. McNeill, S. Hüttner, A. Zaccone, Chain-assisted charge transport in semicrystalline conjugated polymers, *J. Phys. Chem. C*. 120 (2016) 14539–14548. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04714>.
- [52] F.L. Leite, W.F. Alves, M. Mir, Y.P. Mascarenhas, P.S.P. Herrmann, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira, TEM, XRD and AFM study of poly(o-ethoxyaniline) films: New evidence for the formation of conducting islands, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 93 (2008) 537–542. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4686-9>.
- [53] A.S. Silva, J.C. Soares, A. Carolina, S.M. De Souza, E.G.R. Fernandes, Y.P. Mascarenhas, E.A. Sanches, Structural and morphological characterization of Poly(o-ethoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, LeBail Method and SEM, *J. Mol. Struct.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.039>.
- [54] E.A. Sanches, Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli ( o - metoxianilina ), Universidade de São Paulo, 2011.
- [55] J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid, X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules*. 24 (1991) 779–789. <https://doi.org/10.1021/ma00003a022>.
- [56] R. Ramasubramaniam, J. Chen, H. Liu, Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2928–2930. <https://doi.org/10.1063/1.1616976>.
- [57] S.S. Ozdemir, M.G. Buonomenna, E. Drioli, Catalytic polymeric membranes: Preparation and application, *Appl. Catal. A Gen.* 307 (2006) 167–183. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.058>.
- [58] E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, Polyaniline: A historical survey, *Synth. Met.* 36 (1990) 139–182. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(90\)90050-U](https://doi.org/10.1016/0379-6779(90)90050-U).
- [59] M. ANGELOPOULOS, G.E. ASTURIAS, S.P. ERMER, A. RAY, E.M. SCHERR, A.G.

- MACDIARMID, Polyaniline: Solutions, Films and Oxidation State, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (2007) 37–41.
- [60] A.T. De Santana, POLÍMEROS CONDUTORES: ESTUDOS E UTILIZAÇÃO DE POLÍMEROS CONDUTORES, Centro Universitário Estadual da Zona Oeste (UEZO), 2012.
- [61] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores, *Rev. Eletrônica Mater. e Process.* 2 (2012) 62–77.
- [62] G.M. do Nascimento, RESONANCE RAMAN OF POLYANILINES NANOFIBERS, in: *Adv. Conduct. Polym. Res.*, 2015.
- [63] A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synth. Met.* 69 (1995) 85–92. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(94\)02374-8](https://doi.org/10.1016/0379-6779(94)02374-8).
- [64] F. Lux, Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings, *Polymer (Guildf)*. 35 (1994) 2915–2936. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90402-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90402-2).
- [65] J.H. Sung, S.J. Kim, K.H. Lee, Preparation of compact polyaniline films: Electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications, *J. Power Sources*. 126 (2004) 258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.08.015>.
- [66] P.C. Wang, Z. Huang, A. MacDiarmid, Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface, *Synth. Met.* 101 (1999) 852–853. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01329-0](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01329-0).
- [67] L.H.C. Mattoso, L.O.S. Bulhões, Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films, *Synth. Met.* 52 (1992) 171–181. [https://doi.org/10.1016/0379-6779\(92\)90305-3](https://doi.org/10.1016/0379-6779(92)90305-3).
- [68] P. Mokreva, D. Tsocheva, G. Ivanova, L. Terlemezyan, Copolymers of aniline and o-methoxyaniline: Synthesis and characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* 99 (2006) 75–81. <https://doi.org/10.1002/app.22221>.
- [69] M.R. Nabid, M. Golbabaee, A.B. Moghaddam, A.R. Mahdavian, M.M. Amini, Polyvinyl Alcohol-Modified Pithecellobium Clypearia Benth Herbal Residue

- FiberPolypropylene Composites, *Polym. Compos.* 37 (2009) 915–924.  
<https://doi.org/10.1002/pc>.
- [70] S. Chaudhari, P.P. Patil, Corrosion protective poly(o-ethoxyaniline) coatings on copper, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 927–933.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.08.002>.
- [71] M. Kraljić Roković, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, L. Duić, Poly(ortho-ethoxyaniline) in corrosion protection of stainless steel, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2567–2580. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.12.010>.
- [72] F.L. Leite, W.F. Alves, M.O. Neto, I. Polikarpov, P.S.P. Herrmann, L.H.C. Mattoso, O.N. Oliveira, Doping in poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films studied with atomic force spectroscopy (AFS), *Micron.* 39 (2008) 1119–1125. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.07.003>.
- [73] W.J. Work, K. Horie, M. Hess, R.F.T. Stepto, B. Road, H. Valley, U. Duisburgessen, P. Science, T. Group, G. Street, W.J. Work, DEFINITIONS OF TERMS RELATED TO POLYMER BLENDS , COMPOSITES , AND MULTIPHASE POLYMERIC MATERIALS, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1985–2007.
- [74] J. Willian D. Callister, D.G. Rethwisch, *Ciência dos materiais - Callister - 8ª Ed - Livro - Português.pdf*, 8th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2012.
- [75] L.R. NUNES, A. RODOLFO JR., W. ORMANJI, *Tecnologia do PVC*, ProEditors / Braskem, São Paulo, 2006.
- [76] T.W. Clyne, D. Hull, *AN INTRODUCTION TO COMPOSITE MATERIALS*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1996.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781139170130>.
- [77] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.* 28 (2000) 1–63. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7).
- [78] Y.S. Lipatov, *Polymer Reinforcement*, ChemTec Publishing (1995), Kiev, 1995.
- [79] E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Nanocomposites in context, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 491–516.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003>.
- [80] J.E. Mark, *Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics*,

- Polym. Eng. Sci. 36 (1996) 2905–2920. <https://doi.org/10.1002/pen.10692>.
- [81] G.D. Fu, G.L. Li, K.G. Neoh, E.T. Kang, Hollow polymeric nanostructures - Synthesis, morphology and function, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 127–167. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.011>.
- [82] J. Jordan, K.I. Jacob, R. Tannenbaum, M.A. Sharaf, I. Jasiuk, Experimental trends in polymer nanocomposites - A review, *Mater. Sci. Eng. A.* 393 (2005) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.044>.
- [83] N.N. Herrera, S. Persoz, J.-L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami, Synthesis of Polymer Latex Particles Decorated with Organically-Modified Laponite Clay Platelets via Emulsion Polymerization, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2016) 421–431. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.919>.
- [84] M.M. Oliveira, E.G. Castro, C.D. Canestraro, D. Zanchet, D. Ugarte, L.S. Roman, A.J.G. Zarbin, A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 17063–17069. <https://doi.org/10.1021/jp060861f>.
- [85] A.D. Pomogailo, A.S. Rosenberg, G.I. Dzhardimalieva, Self-organized metal-polymer nanocomposites, *Solid State Phenom.* 94 (2003) 313–318. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.313>.
- [86] Y. Yang, Z.K. Zhu, J. Yin, X.Y. Wang, Z.E. Qi, Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods, *Polymer (Guildf).* 40 (1999) 4407–4414. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00675-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00675-2).
- [87] R. Wu, C. Xie, Formation of tetrapod ZnO nanowhiskers and its optical properties, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.12.009>.
- [88] Y. Yang, H. Chen, B. Zhao, X. Bao, Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives, *J. Cryst. Growth.* 263 (2004) 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2003.12.010>.
- [89] P. Satyananda, K.Æ. Balasubramanian, Synthesis and Characterization of Metal Nanoparticle Embedded Conducting Polymer – Polyoxometalate Composites, *Nanoscale Res Lett.* (2008) 14–20.

- <https://doi.org/10.1007/s11671-007-9107-z>.
- [90] S.H. Liao, H.J. Jhuo, Y.S. Cheng, S.A. Chen, Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (PTB7-Th) for high performance, *Adv. Mater.* 25 (2013) 4766–4771. <https://doi.org/10.1002/adma.201301476>.
- [91] M.A. Malik, M.T. Galkowski, H. Bala, B. Grzybowska, P.J. Kulesza, Evaluation of polyaniline @ lms containing traces of dispersed platinum for protection of stainless steel against corrosion, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 2157–2163.
- [92] S.I. Durowaye, V.O. Durowaye, B.M. Begusa, Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by methyl red (2, 4-dimethylamino-2'-carboxylazobenzene), *Int. J. Eng. Technol.* 4 (2014) 469–475.
- [93] P. Rajeev, A.O. Surendranathan, C.S.N. Murthy, Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors-A review, *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (2012) 856–869.
- [94] M. Nasibi, M. Mohammady, E. Ghasemi, A. Ashrafi, D. Zaarei, G. Rashed, Corrosion inhibition of mild steel by Nettle (*Urtica dioica* L.) extract: Polarization, EIS, AFM, SEM and EDS studies, *J. Adhes. Sci. Technol.* 27 (2013) 1873–1885. <https://doi.org/10.1080/01694243.2013.764144>.
- [95] T. Shanthi, S. Rajendranb, Influence of Polyacrylamide on Corrosion Resistance of Mild Steel Simulated Concrete Pore Solution Prepared In Well Water, *IOSR J. Appl. Chem.* 5 (2013) 25–29. <https://doi.org/10.9790/5736-0562529>.
- [96] D.P. Valença, K.G.B. Alves, C.P. De Melo, N. Bouchonneau, Study of the efficiency of polypyrrole/ZnO nanocomposites as additives in anticorrosion coatings, *Mater. Res.* 18 (2015) 273–278. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.371614>.
- [97] P. Karthikeyan, M. Malathy, R. Rajavel, Poly(o-phenylenediaminecoaniline)/ZnO coated on passivated low nickel stainless steel, *J. Sci. Adv. Mater. Devices.* 2 (2017) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2016.11.003>.
- [98] F. Alvi, N. Aslam, S.F. Shaikat, Corrosion Inhibition Study of Zinc Oxide-Polyaniline Nanocomposite for Aluminum and Steel, *Am. J. Appl. Chem.* 3

- (2015) 57. <https://doi.org/10.11648/j.ajac.20150302.14>.
- [99] Q. Luo, X. Yang, X. Zhao, D. Wang, R. Yin, X. Li, J. An, Facile preparation of well-dispersed ZnO/cyclized polyacrylonitrile nanocomposites with highly enhanced visible-light photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 304–315. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.037>.
- [100] S. Chouhan, A.K. Bajpai, J. Bajpai, R. Katare, S.J. Dhoble, Mechanical and UV absorption behavior of zinc oxide nanoparticles: reinforced poly(vinyl alcohol-g-acrylonitrile) nanocomposite films, *Polym. Bull.* 74 (2017) 4119–4141. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-1942-1>.
- [101] J.S.M. da Silva, S.M. de Souza, G. Trovati, E.A. Sanches, Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO<sub>2</sub>: Structural analysis of the core-shell nanocomposite, *J. Mol. Struct.* 1127 (2017) 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.114>.
- [102] J. Rodriguez-Carvajal, ChemInform Abstract: Magnetic Structure Determination from Powder Diffraction Using the Program FullProf, *ChemInform.* 32 (2010) no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.200151234>.
- [103] J.B. Thompson, P., Cox, D.E., Hasting, Rietveld refinement of Deybe-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Jorunal Apply Crystallogr.* 20 (1987) 79–83.
- [104] M. Evain, S. Quillard, B. Corraze, W. Wang, A.G. MacDiarmid, A phenyl-end-capped tetramer of aniline, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online.* 58 (2002) o343–o344. <https://doi.org/10.1107/S1600536802002532>.
- [105] N.C. Popa, The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement, *J. Appl. Crystallogr.* 31 (1998) 176–180. <https://doi.org/10.1107/S0021889897009795>.
- [106] J. Gonzalez-Platas, J. Rodríguez-Carvajal, GFourier: a Windows/Linux program to calculate and display Fourier maps. Program available within the FullProf Suite., (n.d.).
- [107] X. Xia, I. Zhitomirsky, J.R. McDermid, Electrodeposition of zinc and composite zinc-ytria stabilized zirconia coatings, *J. Mater. Process. Technol.* 209 (2009) 2632–2640. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.06.031>.
- [108] C. Hu, Y. Qing, Y. Li, N. Zhang, Preparation of poly(o-ethoxyaniline)-nano SiC

- composite and evaluation of its corrosion resistance properties, *J. Alloys Compd.* 717 (2017) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.111>.
- [109] G.M. Morales, Effects of high hydrochloric acid concentration on aniline chemical polymerization, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 5247–5250.
- [110] M. Akay, *Introduction to polymer science and technology*, 1st ed., Mustafa Akay & Ventus Publishing ApS, Frederiksberg, 2012.
- [111] A.D.S. Silva, J.C. Soares, A.C. Mafud, S.M. De Souza, E.G.R. Fernandes, Y.P. Mascarenhas, E.A. Sanches, Structural and morphological characterization of Poly(o-ethoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, Le Bail Method and SEM, *J. Mol. Struct.* 1071 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.039>.
- [112] S. V. Canevarolo Jr., *Ciência dos polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 3rd ed., Artiber Editora Ltda, São Paulo, 2013.
- [113] M. Angelopoulos, R. Dipietro, W.G. Zheng, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, Effect of selected processing parameters on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity, *Synth. Met.* 84 (1997) 35–39. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)80659-5](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)80659-5).
- [114] P.C. Rodrigues, M.P. Cantão, P. Janissek, P.C.N. Scarpa, A.L. Mathias, L.P. Ramos, M.A.B. Gomes, Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 2213–2217. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00114-3).
- [115] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420–1481. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006>.
- [116] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420–1481. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006>.
- [117] G.M. Do Nascimento, P.Y.G. Kobata, M.L.A. Temperini, Structural and vibrational characterization of polyaniline nanofibers prepared from interfacial polymerization, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 11551–11557. <https://doi.org/10.1021/jp804154k>.
- [118] H.D. Tran, J.M. D’Arcy, Y. Wang, P.J. Beltramo, V.A. Strong, R.B. Kaner, The

- oxidation of aniline to produce “polyaniline”: a process yielding many different nanoscale structures, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3534–3550.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM02699A>.
- [119] T.N. Veras, A.S. Carolino, S.X. Lima, M.M. Biondo, N.A. Santos, P.H. Campelo, Y.L. Ruiz, H.O. Frota, E.A. Sanches, Characterization and DFT calculation of poly(m-anisidine) synthesized with different dopant acids, *J. Mol. Struct.* 1201 (2020) 127182. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127182>.
- [120] A.A. Ferreira, E.A. Sanches, Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 294–305. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.104>.
- [121] M.M. Biondo, L. Medeiros de Oliveira, S.X. Lima, A. de S. Carolino, A.L. Farias Rocha, J.P. da Silva, Y.L. Ruiz, V.M. Giaccon, P.H. Campelo, E.A. Sanches, Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties, *J. Mol. Struct.* 1205 (2020) 127588. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127588>.
- [122] W.C. Guaglianoni, A.P. Garcia, T.M. Basegio, Caracterização Microestrutural E Atividade Activity of Zinc Oxide Nanostructured Synthesized By, (2015) 153–158.
- [123] B. Veriansyah, J.D. Kim, B.K. Min, Y.H. Shin, Y.W. Lee, J. Kim, Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluids.* 52 (2010) 76–83.  
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.11.010>.