

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LILIAN RODRIGUES DE OLIVEIRA

**A INFLUÊNCIA DO AQUECIMENTO NA ESTRUTURA
SEMICRISTALINA DA POLIANILINA
SAL DE ESMERALDINA (PANI-ES)**

Manaus
2015

LILIAN RODRIGUES DE OLIVEIRA

**A INFLUÊNCIA DO AQUECIMENTO NA ESTRUTURA
SEMICRISTALINA DA POLIANILINA
SAL DE ESMERALDINA (PANI-ES)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Manaus

2015

Ficha Catalográfica

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

O48i Oliveira, Lilian Rodrigues de
A influência do aquecimento na estrutura semicristalina da polianilina sal de esmeraldina (PANI-ES) / Lilian Rodrigues de Oliveira. 2015
80 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Polianilina. 2. Tratamento térmico. 3. DRX. 4. SAXS. 5. Ajuste Le Bail. I. Sanches, Prof. Dr. Edgar Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Tudo é do Pai, toda honra e toda glória, é Dele a vitória, alcançada em minha vida. Tudo é do Pai, se sou fraco e pecador, bem mais forte é meu Senhor, que me cura por amor.

(Pe. Fábio de Melo)

AGRADECIMENTOS

- ❖ A **Deus Pai**, pelo dom da vida, por não me deixar faltar nada até aqui. Minhas conquistas são para glorificar o Teu nome, pois sem Ti nada seria.
- ❖ À minha mãe **Maria Olinda Rodrigues**, por seu amor incondicional, por todo apoio que me deu durante a realização desse trabalho, por seu cuidado nos momentos difíceis e amizade. Repito: minhas vitórias também são suas. Amo-te infinitamente!
- ❖ Ao meu pai **Luciano Oliveira**, por toda ajuda e incentivo durante toda esta trajetória.
- ❖ Ao meu namorado, agora noivo, **Edieliton Oliveira**, por cuidar de mim com tanto amor e compreensão, sou muito feliz por tê-lo ao meu lado, meu amor.
- ❖ Ao meu orientador **Prof. Edgar A. Sanches**, muito obrigada por tudo, principalmente pela paciência. O senhor me tornou uma profissional melhor, aprendi a ser mais crítica com o que faço, sempre buscando o melhor. Obrigada por todas as sugestões, críticas e pelo apoio. Além de um excelente professor, és um ser humano que sempre admirarei.
- ❖ À minha pequena grande amiga **Katrine Paiva**, que sempre esteve nos momentos mais importantes, apoiando e animando durante o árduo período de graduação e pós-graduação. Nossa amizade levarei para o resto da vida. Obrigada por tudo mana!
- ❖ À minha família de sangue e de coração, **Tia Ivaneide, Tio Luis, Renata, Adalmir, Tia Estevânia, Tio Edilson**, por todo apoio e incentivo, amo todos vocês!!
- ❖ Às minhas queridas e amadas, **Maria** (Gata), que inúmeras vezes passava as madrugadas ao meu lado, dando carinho e se jogando em cima do computador. E **Juju** (cachorrinha), que com seus adoráveis lambeijos de recepção, me enchia de amor. Vocês são minhas princesas.
- ❖ Aos colegas de mestrado, que tive o grande prazer de conviver, **Cleverton, Cláudio, Marcílio, Adriane e Adrianos**, vocês são das galáxias!!!

- ❖ Aos colegas do Nanopol, **Sidney, Jéssikinha, Vânia e André**, pela ajuda sempre constante e oportunidade de aprender mais durante nossos experimentos nos laboratórios, através das conversas e momentos de descontração.
- ❖ Aos amigos da igreja, **Ítalo, Adnilson, Ellen, Tia Iracema, Juliene, Rafa e Andrey** por todo carinho, amizade, orações e principalmente, pelos momentos de cantoria, porque cantar lava a alma e revigora as forças.
- ❖ À professora **Angsula Ghosh**, por me incentivar a fazer a pós e por sua constante disposição a ajudar quando era preciso.
- ❖ Ao **Mitsuo Lopes**, por toda sua ajuda no manuseio correto do forno para o tratamento térmico das amostras. Obrigada pela disposição, aprendi muito contigo.
- ❖ Ao professor **Sérgio Michielon**, por ajudar e dispor dos equipamentos do laboratório LABMAT (UFAM), para a realização do tratamento térmico.
- ❖ Ao professor **Lizandro Manzato**, por disponibilizar o laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais (IFAM) e por sempre se mostrar disponível a ajudar.
- ❖ Ao professor **Haroldo Almeida**, por seu auxílio durante as medidas de condutividade elétrica.
- ❖ Ao **Laboratório de Raios X do Grupo de Cristalografia** – IFSC, pelas medidas de raios DRX. Ao **Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica** da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/UFSCar), pelas imagens de MEV. À empresa **Nanomed Nanotecnologia**- São Carlos/ SP, pelas medidas de FTIR.
- ❖ À **CAPES**, pela bolsa de mestrado concedida.
- ❖ À **UFAM**, por todo suporte durante o período de mestrado.

RESUMO

OLIVEIRA, L. R. (2015). **A influência do aquecimento na estrutura semicristalina da Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES)**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

A polianilina (PANI) é um polímero intrinsecamente condutor (PIC) que é muito estudado em diversas pesquisas devido as suas aplicações tecnológicas. O intuito desta pesquisa é investigar as modificações ocorridas na estrutura, morfologia e condutividade elétrica da Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES), quando a mesma é submetida a tratamento térmico nas temperaturas de 50, 100, 200 e 300°C, com duração de 1h para cada temperatura. A PANI-ES foi sintetizada quimicamente com Persulfato de Amônio e HCl 1M e as amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de DRX, SAXS, FTIR e MEV. Através dos dados obtidos por DRX, verificou-se a perda de cristalinidade das amostras tratadas termicamente através da modificação dos perfis dos difratogramas. Os dados de DRX também foram utilizados para realização do ajuste Le Bail visando à obtenção de informações microestruturais através do programa FULLPROF e para a estimativa do percentual de cristalinidade utilizando o programa *Peak Fitting Module*. No ajuste Le Bail foram adquiridos os valores dos tamanhos médios e anisotrópicos dos cristalitos: para a PANI-ES foi encontrado o valor de 36 Å e para as amostras tratadas termicamente, TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), este valor foi gradativamente diminuindo até chegar a 16 Å em 300 °C. Os percentuais de cristalinidade obtidos para PANI-ES e as amostras tratadas termicamente variaram de 51 para 19%. Através do SAXS foram obtidos os valores dos raios de giro (R_g) e a dimensão máxima das partículas ($D_{m\acute{a}x}$) a partir da função de distribuição de pares $p(r)$. Os dados de SAXS também foram utilizados para reconstrução estrutural do modelo do formato das partículas, mostrando que a temperatura ocasionou a perda do formato globular das partículas, bem como suas dimensões máximas e raios de giro foram diminuídos com o tratamento térmico. As análises de FTIR revelam que, quando a PANI-ES é submetida a 200°C ocorre uma mudança estrutural na cadeia polimérica através da reação de *crosslinking*, porém, sem ganho de cristalinidade. As imagens de MEV permitiram a visualização das distintas morfologias das amostras: a PANI-ES apresentou uma morfologia de nanofibras formadas por nanoesferas interconectadas, enquanto que as amostras tratadas termicamente perderam essa morfologia inicial, apresentando nanofibras muito menores e menos definidas, refletindo na perda de cristalinidade e condutividade elétrica das amostras. As medidas de condutividade elétrica foram diminuindo em virtude do tratamento térmico: a PANI-ES apresentou condutividade elétrica da ordem de $0,3 \times 10^{-4}$ S/cm e, após o tratamento térmico, a condutividade elétrica chegou a 4×10^{-6} S/cm, representando uma diminuição de 86%. Assim, esta pesquisa permitiu, através da caracterização estrutural e morfológica da PANI-ES, investigar as alterações ocorridas em sua estrutura após o tratamento térmico, e constatar que a diminuição do percentual de cristalinidade influencia nos valores de condutividade elétrica. Espera-se que estes resultados possam contribuir para um maior conhecimento das propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos materiais poliméricos.

Palavras-chave: Polianilina. Tratamento Térmico. DRX. SAXS. Ajuste Le Bail.

ABSTRACT

OLIVEIRA, L. R. (2015). **The influence of the heat treatment on the semi-crystalline structure of Polyaniline Emeraldine-salt form (ES-PANI)**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2015.

Polyaniline (PANI) is an Intrinsically Conducting Polymer (ICP) which is very studied in several areas due to their technological applications. The purpose of this study is to investigate the changes occurring in the structure, morphology and electrical conductivity of Polyaniline Emeraldine Salt form (PANI-ES) when it is subjected to heat treatment at temperatures of 50, 100, 200 and 300 °C for 1h at each temperature. PANI-ES was chemically synthesized with ammonium persulfate and HCl 1M, and the samples were characterized using XRD, SAXS, FTIR and SEM techniques. By XRD a loss of crystallinity was observed after heating treatment. XRD data were also used to perform the Le Bail method in order to obtain microstructural information through FullProf program and to estimate the percentage of crystallinity using the Peak Fitting Module program. Through Le Bail method the values of average and anisotropic crystallite sizes were acquired: for PANI-ES it was found the value of 36 Å and for the heat treated samples, TT (50) TT (100), TT (200) and TT (300), these values were gradually narrowed until it reaches 16 Å at 300 °C. The percentage of crystallinity obtained for the PANI-ES and heat-treated samples ranged from 51 to 19%. Through the SAXS technique it were obtained the values of the radius of gyration (Rg), and the maximum particle size ($D_{\text{máx}}$) from the pair distribution function $p(r)$. The SAXS data were also used for structural reconstruction of the model for particle size, showing that the increasing of temperatures caused a significant loss of globular particle shape and their maximum particle size ($D_{\text{máx}}$) and radius of gyration (Rg) were decreased after the heat treatment. FTIR analyzes showed a crosslinking reaction when PANI-ES was subjected to 200 °C, with no gain of crystallinity. SEM technique allowed different morphologies visualization: PANI-ES showed a nanofiber morphology formed by interconnected nanospheres, while samples heat treated lost this initial morphology having much smaller and less defined nanofibers, reflecting the loss of electrical conductivity and crystallinity. The electrical conductivity measurements have been decreasing because of the heat treatment: PANI-ES showed electrical conductivity of 0.3×10^{-4} S/cm and, after the heat treatment, the electric conductivity reached 4×10^{-6} S/cm, representing a decrease of 86%. Thus, this research allowed the structural and morphological characterization of PANI-ES, investigating the changes in its structure after heat treatment, and found that the decrease in the percentage of crystallinity influences in their electrical conductivity values. It is hoped that these results will contribute to a better understanding of the structural, morphological and electrical properties of polymeric materials.

Keywords: Polyaniline. Heat Treatment. XRD. SAXS. Le Bail Method

SUMÁRIO

RESUMO	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS	13
1 INTRODUÇÃO	14
1.1. Revisão Bibliográfica	15
1.1.1. Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados	18
1.1.2. A Polianilina e suas Particularidades	21
1.1.2.1. Estrutura da Polianilina	21
1.1.2.2. Síntese da Polianilina	23
1.1.2.3. Dopagem da PANI	24
1.1.3. Estudos aplicados a ICPs envolvendo Tratamento Térmico	26
2. OBJETIVOS	29
3. METODOLOGIA	30
3.1. Síntese da Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES)	30
3.2. Tratamento Térmico de Aquecimento da PANI-ES	31
3.3. Difração de Raios X (DRX)	32
3.3.1. Fator de Lorentz $L(\theta)$ e o Fator de Polarização $P(\theta)$	33
3.3.2. Amostras Policristalinas	34
3.3.3. Coleta de dados de DRX	36
3.3.4. Estimativa do Percentual de Cristalinidade	36
3.4. Ajuste Le Bail	38
3.4.1. Método dos Mínimos Quadrados	39
3.4.2. Fatores- R	39
3.4.3. Efeitos Microestruturais	41
3.5. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)	42
3.5.1 Características da Técnica de SAXS	43
3.5.2. Sistema de Partículas	44
3.5.3. Função de Distribuição de Pares de Distâncias — $p(r)$	45
3.5.4. Modelo <i>ab initio</i>	46
3.6. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	48
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.8. Condutividade Elétrica	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49

4.1. Difração de Raios X (DRX)	49
4.1.1. Estimativa do Percentual de Cristalinidade	50
4.2. Ajuste Le Bail	52
4.2.1. Escolha do Tetrâmetro e Modificações dos Parâmetros das Celas Unitárias	52
4.3. FTIR	59
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.4. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)	63
4.4.1. Curvas de Espalhamento	63
4.4.2. Curvas de Guinier	63
4.4.3. Cálculo da $p(r)$	64
4.5. Condutividade Elétrica	70
CONCLUSÕES	72
REFERÊNCIAS	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura de alguns PCIs.	16
Figura 2	(a) Diagrama da estrutura de bandas do pólaron elétron e do pólaron buraco. Em branco estão as bandas de valência, e em preto as bandas de condução; (b) Diagrama da estrutura de bandas de dois pólarons e de bipólaron. Em branco estão as bandas de valência, e em preto estão as bandas de condução.	20
Figura 3	Fórmula geral da PANI.	22
Figura 4	Estados de oxidação da PANI.	22
Figura 5	Representação esquemática do mecanismo de polimerização da PANI.	24
Figura 6	Mecanismo de dopagem da PANI.	25
Figura 7	Representação esquemática da interconversão dos diferentes estados de oxidação da PANI.	26
Figura 8	Estrutura do crosslinking na PANI.	28
Figura 9	Diagrama esquemático da síntese da PANI-ES, (a) Solução 1 sendo adicionada gota a gota à Solução 2; (b) PANI obtida após 3h de síntese e (c) Depois de filtrada a vácuo.	30
Figura 10	(a-b) Amostra em pó sendo pastilhada; (c) Forno tubular FT1200/1Z e (d) Software de programação FLYCON.	31
Figura 11	Geometria da difração de raios X descrita pela lei de Bragg.	32
Figura 12	Geometria de um difratometro.	35
Figura 13	Modelo de micela franjada.	37
Figura 14	Representação esquemática do equipamento de espalhamento de raios X.	43
Figura 15	Curvas de Guinier para sistemas (a) monodispersos e (b) polidispersos.	45
Figura 16	Representação no espaço real da função distribuição de pares – P(r)	45
Figura 17	Curvas de espalhamento e suas respectivas P(r) calculadas para típicos formatos de partículas: globulares (preto), prolato (vermelho), oblato (azul), halteres (verde) e longo cilindro (ciano).	47
Figura 18	Ambiente do programa DAMMIN.	48
Figura 19	(a) Pastilha para medida de condutividade e (b) Coleta de dados.	48
Figura 20	Difratogramas dos polímeros antes e após o tratamento térmico.	49
Figura 21	(a) Deconvolução dos picos da PANI-ES não tratada termicamente e tratada nas temperaturas de (b) 50, (c) 100, (d) 200 e (e) 300 °C.	51
Figura 22	Gráfico da estimativa dos percentuais de cristalinidade as amostras analisadas pelo método da deconvolução.	52
Figura 23	(a) Modelo especulativo de cela unitária para a amostra refinada de PANI-ES, (b) TT 50 e TT 100 e (c) TT 200 e TT 300.	56
Figura 24	Resultado final dos refinamentos e principais reflexões para (a) PANI-ES, (b) TT 50, (c) TT 100, (d) TT 200 e (e) TT 300.	57
Figura 25	Visualização dos cristalitos para (a) PANI-ES, (b) TT (50), (c) TT (100), (d) TT(200) e (e) TT(300), nas direções [100], [010] e [001].	58
Figura 26	Espectro do FTIR para PANI-ES, TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).	59
Figura 27	Reação de <i>crosslinking</i> na cadeia polimérica da PANI-ES.	60
Figura 28	Imagem de MEV para PANI-ES.	62

Figura 29	Imagens de MEV para (a) TT(50) , (b) TT(100) , (c) TT(200) (c) e (d) TT(300).	63
Figura 30	(a) Gráfico das curvas de espalhamento da PANI-ES e TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300). (b) Modelo especulativo para o formato das partículas, baseado nas curvas de espalhamento.	64
Figura 31	(a) Gráfico das curvas de Guinier para PANI-ES, TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300), (b) Região ampliada das curvas de Guinier.	65
Figura 32	Gráfico das curvas $P(r)$ para (a) PANI-ES, TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300). (b) Formato das partículas baseado na posição e forma da curva $p(r)$.	66
Figura 33	Ajuste das curvas de espalhamento para PANI-ES.	67
Figura 34	Ajuste das curvas de espalhamento do programa para TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).	67
Figura 35	Forma da partícula da PANI-ES e sua respectiva curva $p(r)$.	68
Figura 36	Forma das partículas para TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300) e suas respectivas curvas $p(r)$.	69
Figura 37	Gráfico da condutividade elétrica da PANI-ES e TT (50), TT (100) e TT (200).	71
Figura 38	Termograma da PANI-ES	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Alguns PCI's e seus respectivos valores de condutividade elétrica	17
Tabela 2	Estados de oxidação da PANI: Estrutura, cor e condutividade elétrica	23
Tabela 3	Valores estimados dos percentuais de cristalinidade da PANI-ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300). dos Polímeros tratados termicamente.	52
Tabela 4	Parâmetros refinados pelo Método de Le Bail através do programa Fullprof: parâmetros de cela, volume da cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância.	54
Tabela 5	Valores da <i>D_{máx}</i> para PANI- ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).	66
Tabela 6	Valores dos raios de giro para PANI- ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).	66
Tabela 7	Valores da condutividade elétrica da PANI e da TT (50), TT (100) e TT (200).	70

LISTA DE ABREVIATURAS

PICs	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PANI	Polianilina
PANI-ES	Polianilina Sal de Esmeraldina
TT (50)	PANI-ES tratada termicamente a 50°C
TT (100)	PANI-ES tratada termicamente a 100°C
TT (200)	PANI-ES tratada termicamente a 200°C
TT (300)	PANI-ES tratada termicamente a 300°C
DRX	Difração de raios X
PFM	<i>Peak Fitting Module</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulos.
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
(Q)	Anéis Quinóides
(B)	Anéis Benzenóides

1 INTRODUÇÃO

Após muitos avanços científicos, o mundo moderno tem se estabelecido sobre os pilares da nanotecnologia, notadamente dos Polímeros Condutores Intrínsecos, os quais fazem parte do presente e farão parte do futuro da indústria tecnológica. Desde que foram descobertos, estes polímeros vêm sendo objetos de diversas pesquisas, pois são capazes de associar características de materiais poliméricos com propriedades elétricas, magnéticas e ópticas de semicondutores de origem inorgânica e de metais. Assim, esses materiais possuem amplas possibilidades de atuação ^[1,2,3].

Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações conjugadas ao longo da cadeia polimérica, permitindo a existência de um fluxo de elétrons. Os elétrons π da dupla ligação podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico. Para que se consiga alcançar a condução elétrica é preciso que haja uma perturbação química ou eletroquímica na cadeia polimérica ^[4].

A Polianilina (PANI) é o principal polímero da classe dos PICs, podendo ser obtido diretamente no estado dopado (condutor), conhecido como Sal de Esmeraldina (PANI-ES). Este polímero tem sido demasiadamente estudado e aplicado em nanotecnologia devido à facilidade da polimerização, à boa estabilidade térmica e à possibilidade de ser facilmente sintetizado diretamente na forma condutora a partir de ácidos protônicos, além do baixo custo do monômero ^[5,6].

A análise estrutural e morfológica de polímeros condutores é de suma importância para diversos ramos de pesquisas, pois visa o aperfeiçoamento de diversas aplicações tecnológicas que podem ser executadas com esses materiais, além de correlacionar suas estruturas macromoleculares e morfologias com propriedades físico-químicas. Neste trabalho, a PANI foi obtida por polimerização oxidativa na forma Sal Esmeraldina (PANI-ES) e submetida a um tratamento térmico por 1 h em diferentes temperaturas para a avaliação de mudanças estruturais e morfológicas. Para isso, foi realizada uma caracterização estrutural sobre o ponto de vista da Difração de Raios X (DRX), Estimativa do Percentual de Cristalinidade, Refinamento Estrutural pelo Método de Le Bail, Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Medidas de Condutividade Elétrica.

1.1. Revisão Bibliográfica

Durante muitos anos os materiais poliméricos foram classificados como isolantes, uma vez que as ligações covalentes fortes e direcionais entre seus átomos não permitem a mobilidade necessária dos portadores de carga. A ideia de que um polímero pudesse ser um condutor elétrico parecia cientificamente impossível até a década de 70 do século passado, quando um novo marco nos materiais poliméricos foi alcançado através da descoberta dos chamados “Metais Sintéticos” ou “Polímeros Conjugados”^[7].

Em 1977, os pesquisadores Shirakawa, MacDiarmid e Heeger descobriram que a oxidação causada por vapores de cloro, bromo ou iodo tornava os filmes de Poliacetileno (PA) cerca de 10^9 vezes mais condutores. Esse tratamento realizado com halogênios foi chamado inicialmente de *dopagem*, em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos. A forma dopada do PA, com condutividade elétrica entre 10^2 e 10^4 S/cm, era a mais alta obtida para qualquer polímero até o momento. Para comparação, o teflon possui condutividade elétrica da ordem de 10^{-16} S/cm e a prata e o cobre, da ordem de 10^7 S/cm^[8].

O artigo relatando a síntese e a dopagem do PA foi publicado por H. Shirakawa e colaboradores, com o título “*Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene*” no *Journal of the Chemical Society – Chemical Communications* em 1977, proporcionando aos autores o prêmio Nobel de Química do ano 2000. As descobertas de Shirakawa e colaboradores representaram um significativo passo para aplicação dos materiais poliméricos em diferentes áreas, pois além de adquirirem características de materiais semicondutores ou condutores, mantinham ainda a baixa densidade, a processabilidade e as propriedades mecânicas de um polímero convencional^[9].

Essa nova classe de materiais poliméricos foi chamada de *Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs)*, do inglês *Intrinsically Conductive Polymers (ICPs)*, porque já se conheciam as propriedades condutoras de compósitos formados por polímeros e metais, mas com a condutividade atribuída ao metal. Entretanto, os PCIs conduzem corrente elétrica sem que haja a incorporação de cargas condutoras externas^[10].

Com relação à sua estrutura atômica, os PCIs são formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, o que permite a criação de um fluxo de elétrons em condições específicas^[11]. Na cadeia polimérica, os elétrons π pertencentes à dupla ligação podem ser removidos ou adicionados para formar um íon polimérico,

resultando na oxidação ou redução da cadeia. Isto ocorre devido aos agentes de transferência de carga, os quais podem receber ou doar elétrons, transformando assim um polímero isolante em um condutor ou semicondutor. Assim, esta série de reações redox é responsável pela condutividade elétrica e propriedades eletroquímicas, electrocrômicas e fotoeletroquímicas dos polímeros condutores. Porém, a PANI e os derivados da anilina são materiais de natureza singular, pois pertencem à classe de polímeros condutores em que a dopagem pode ser realizada por protonação, sem a ocorrência de ganhos ou perdas de elétrons na cadeia ^[12].

Enquanto em muitos outros PICs a condutividade é uma função do estado de oxidação, isto é, do número de elétrons de caráter π 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: do estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura, formando uma nova subclasse de polímeros dentro da classe dos PICs ^[13].

Maiores detalhes sobre a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados serão abordados no próximo capítulo. A **Figura 1** mostra a estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores e na **Tabela 1** estão alguns valores de condutividade elétrica atingida por esses materiais.

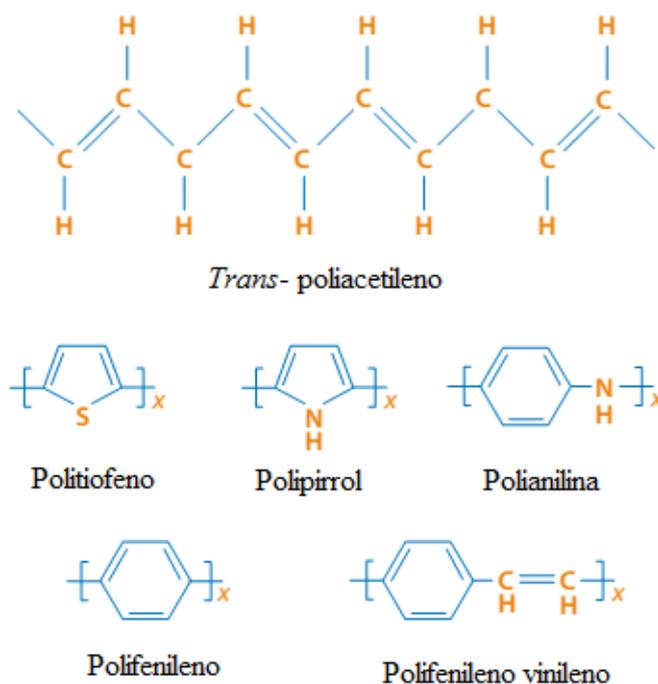
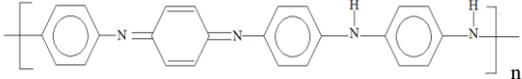
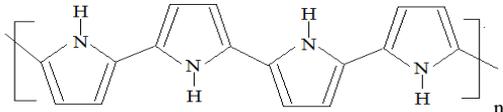


Figura 1: Estrutura de alguns PICs ^[14].

Tabela 1: Alguns PCIs e seus respectivos valores de condutividade elétrica ^[4]

PCI	Fórmula Estrutural	Condutividade Elétrica (S/cm)
Poliacetileno		10^3 a 10^6
Polianilina		10 a 10^3 10^{-3} ^[15] 10^{-10} ^[16]
Polipirrol		10^{-9} ^[17]

As perspectivas de aplicação desses materiais têm crescido consideravelmente e um grande impulso foi dado nos últimos anos, aumentando o interesse no estudo de outros PCIs, tais como polifenileno, polipirrol, politiofeno e derivados da polianilina. Ao longo de 40 anos diversas aplicações foram realizadas através da utilização dos polímeros condutores e pesquisadores do mundo todo continuam trabalhando no estudo de PCIs buscando enriquecer ainda mais as formas de aplicação desses polímeros ^[14].

Pesquisas realizadas com PCIs têm sido bastante intensificadas principalmente devido a algumas de suas propriedades relacionadas à instabilidade térmica, ambiental, improcessabilidade e solubilidade. Por outro lado, os PCIs também têm sido objetos de inúmeras pesquisas que resultaram em diversas aplicações tecnológicas ^[18]. Dentro da classe dos PCIs, a PANI e os polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção em diferentes áreas, viabilizando aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas industrialmente ^[19,20]. As aplicações desses materiais têm crescido consideravelmente, sendo utilizados na fabricação de baterias recarregáveis ^[21,22], como dispositivos eletrocromáticos ^[23,24], como sensores e biosensores ^[25,26], na proteção contra corrosão de materiais ^[27,28], em células solares ^[29,30] etc.

1.1.1. Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados

Uma propriedade chave de um polímero condutor é a presença de ligações duplas conjugadas alternadas ao longo da cadeia polimérica. Na conjugação, as ligações entre os átomos de carbono são alternadamente simples e duplas^[31]. Cada ligação dupla entre os átomos de carbono contém uma ligação sigma, σ , fortemente localizada devido à interpenetração frontal entre os orbitais $s-s$, $s-p$, $p-p$ e uma ligação pi, π , menos fortemente localizada e, por isso, mais fraca em virtude de ocorrer apenas nos orbitais do tipo p e através da atração entre orbitais em eixos paralelos^[32].

Mais especificamente, os orbitais p_z provenientes dos átomos de carbono hibridizados ($sp^2 + p_z$) são sobrepostos, e descrevem a estrutura eletrônica dos polímeros conjugados. Esta sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 , ligações σ , une os átomos de carbono na cadeia polimérica principal, já a sobreposição dos orbitais p_z , ligações π , dá origem aos orbitais ocupados π e vazio π^* , que se abrem, satisfazendo a instabilidade de Peierls, a qual proporciona aos orbitais moleculares características semelhantes às das bandas de condução e de valência presentes nos semicondutores inorgânicos^[33].

O primeiro modelo proposto para explicar a estrutura eletrônica dos polímeros condutores foi desenvolvido com base no PA. Inicialmente sua condutividade foi explicada assumindo-se que na dopagem tipo p ou tipo n os elétrons eram removidos do topo da banda de valência e adicionados na banda de condução. Entretanto, esse modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, do poli(p -fenileno) e do polipirrol estar associada a portadores de carga com *spin* zero e não aos elétrons desemparelhados. Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) comprovaram que os isômeros do PA apresentavam sinais de elétrons desemparelhados, entretanto, no isômero *trans* os elétrons estariam mais deslocalizados^[34,35]. Estas observações serviram mais tarde para indicar que a condutividade no PA se devia à existência de defeitos estruturais na cadeia polimérica, formados durante o processo de polimerização. Assim, um modelo de condutividade elétrica atribuída ao PA foi proposto por Su *et al.* (1979)^[36].

Por meio de um modelo baseado na existência de defeitos estruturais na cadeia decorrente da polimerização, foi proposta a formação de radicais no estado não dopado. Tal defeito deslocalizado no *trans*-poliacetileno (*t*-PA), é chamado de *sóliton neutro*, o qual leva a um nível eletrônico semipreenchido. De modo que, através de oxidação ou

redução é possível a remoção ou adição de um elétron, formando *sólitons carregados* e assim provocar a condução^[37].

O *t*-PA é um material que possui a estrutura química com o estado fundamental degenerado, isto é, existem dois tipos de configurações com a mesma energia, fazendo com que sua estrutura polimérica alterne entre essas duas configurações. Tais configurações são resultado do defeito estrutural originado durante o processo de polimerização. Na configuração *cis*, este defeito seria localizado por unir duas estruturas de energia ligeiramente diferentes, enquanto que na configuração *trans* o defeito por unir estruturas exatamente de mesma energia permite um rearranjo na cadeia do polímero, envolvendo o radical livre e os elétrons- π da ligação dupla mais próxima, simulando um deslocamento do defeito para o átomo de carbono vizinho. Esses defeitos estruturais são denominados *sólitons*, pela sua localização e translação sem perda energética, e sua presença está ligada à introdução de um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero^[33].

Assim, o *sóliton* é um defeito eletricamente neutro e possui *spin* eletrônico $\frac{1}{2}$. Ele também pode existir em dois outros estados, caso espécies doadoras ou receptoras sejam adicionadas à cadeia do *t*-PA por dopagem. Em ambos os casos, o *sóliton* não apresenta *spin* eletrônico, mas torna-se um portador positivo de carga (s^+) quando um elétron é removido (dopagem do tipo-*p*), ou negativo (s^-) quando um elétron é adicionado (dopagem do tipo *n*). Em termos da estrutura eletrônica, o defeito *sóliton* é responsável pelo aparecimento de um único nível de energia localizada exatamente 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. Porém, 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) e a formação de *sólitons* negativos (carbânion), respectivamente^[33,36].

O modelo de *sólitons*, entretanto, é limitado apenas a sistemas que apresentam degenerescência do estado fundamental. Tal requisito, porém, não é preenchido pelos PCIs que apresentam estruturas aromáticas na cadeia polimérica. A PANI e seus derivados não possuem estado fundamental degenerado. Neste caso, o que proporciona a condução destes polímeros não está relacionado aos *sólitons*, mas sim à formação de *pólarons* e *bipólarons*.

Quando uma molécula está em seu estado excitado é chamada de *poláron*. Porém, se ela sofrer uma oxidação, ou seja, a perda de elétron, será definida como *poláron buraco*, e se sofrer uma redução, adição de elétrons, será denominada de *poláron elétron*. Os *polárons* possuem spin $\frac{1}{2}$, formados pelo conjunto de carga e deformação da rede. Eles originam novos estados com energias bem definidas dentro de um *gap* ^[38]. A **Figura 2 (a)** mostra o diagrama esquemático da estrutura de bandas do *poláron elétron* e do *poláron buraco*. Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, surge mais um *poláron*. Caso seja retirado do *poláron* já existente, surge um bipoláron, como mostrado na **Figura 2(b)**, que é definido como um par de cargas idênticas (dicátion)^[39].

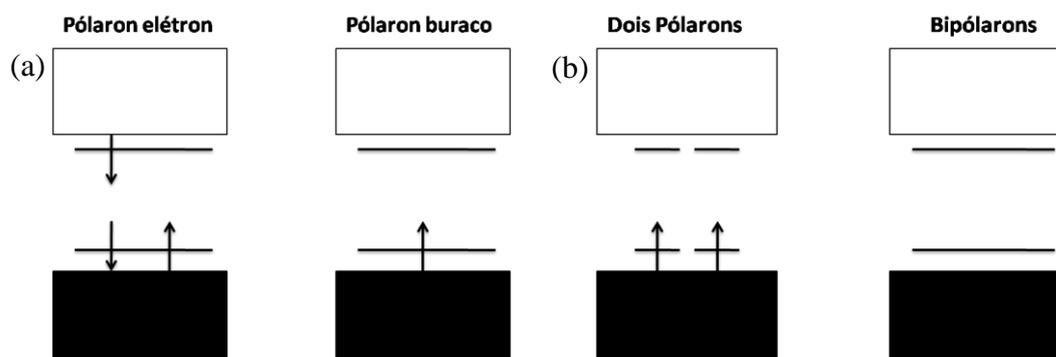


Figura 2: (a) Diagrama da estrutura de bandas do *poláron elétron* e do *poláron buraco*. Em branco estão as bandas de valência, e em preto as bandas de condução; (b) Diagrama da estrutura de bandas de dois *polárons* e de *bipoláron*. Em branco estão as bandas de valência, e em preto estão as bandas de condução.

Os polímeros condutores assim como os semicondutores inorgânicos, são dopados visando um maior aproveitamento de suas propriedades elétricas. Porém, diferente dos semicondutores, os portadores de cargas não são representados por elétrons ou buracos no interior de bandas, mas sim defeitos presentes ao longo da cadeia polimérica^[39]. O processo de dopagem de ICPs pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros aos vapores dos agentes de transferência de carga. As propriedades condutoras dos materiais poliméricos basicamente se restringem àqueles que apresentam estrutura conjugada, passando de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação (ou redução) do sistema π ^[40,41]. Essas reações, provocadas por dopantes ácidos, têm como consequência a formação de íons poliméricos deslocalizados, os quais podem ser neutralizados pela incorporação de ânions (ou cátions)^[37].

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^[33], assunto que será abordado no próximo capítulo.

1.1.2. A Polianilina e suas Particularidades

A polianilina (PANI) foi obtida pela primeira vez em 1834, mas só foi relatada nas literaturas científicas em 1862, e desde então, tem sido assunto de intensas pesquisas científicas^[42,43]. Somente na década de 80 as propriedades condutoras da polianilina foram reconhecidas. A partir daí, inúmeros artigos foram publicados visando um amplo conhecimento de sua estrutura e aplicações, com isso grandes avanços foram atingidos, tornando a polianilina o primeiro polímero condutor a ter aplicações comerciais^[44].

1.1.2.1. Estrutura da Polianilina

A PANI pertence a uma classe de polímeros cuja composição química na forma não dopada consiste na alternância de unidades repetitivas da formas reduzida (Y) e oxidada (1-Y), conforme mostra a **Figura 3**.

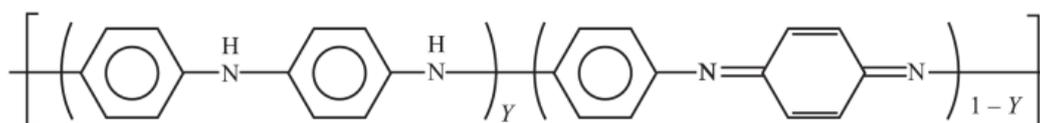


Figura 3: Fórmula geral da PANI.

Quando ocorre o processo de polimerização oxidativa do monômero anilina em meio ácido, o produto gerado é a PANI. As polianilinas podem ser encontradas em

diferentes estados de oxidação que consistem em unidades reduzidas Y, contendo nitrogênio amina, e oxidadas ($1 - Y$), contendo nitrogênios imina. O valor de Y pode variar de 1 para o polímero completamente reduzido, ou zero para o polímero completamente oxidado.

Estes estados de oxidação, os quais possuem nomes originalmente atribuídos por Green e Woodhead ^[45], conforme ilustra a **Figura 4**, são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina, quando Y for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente.

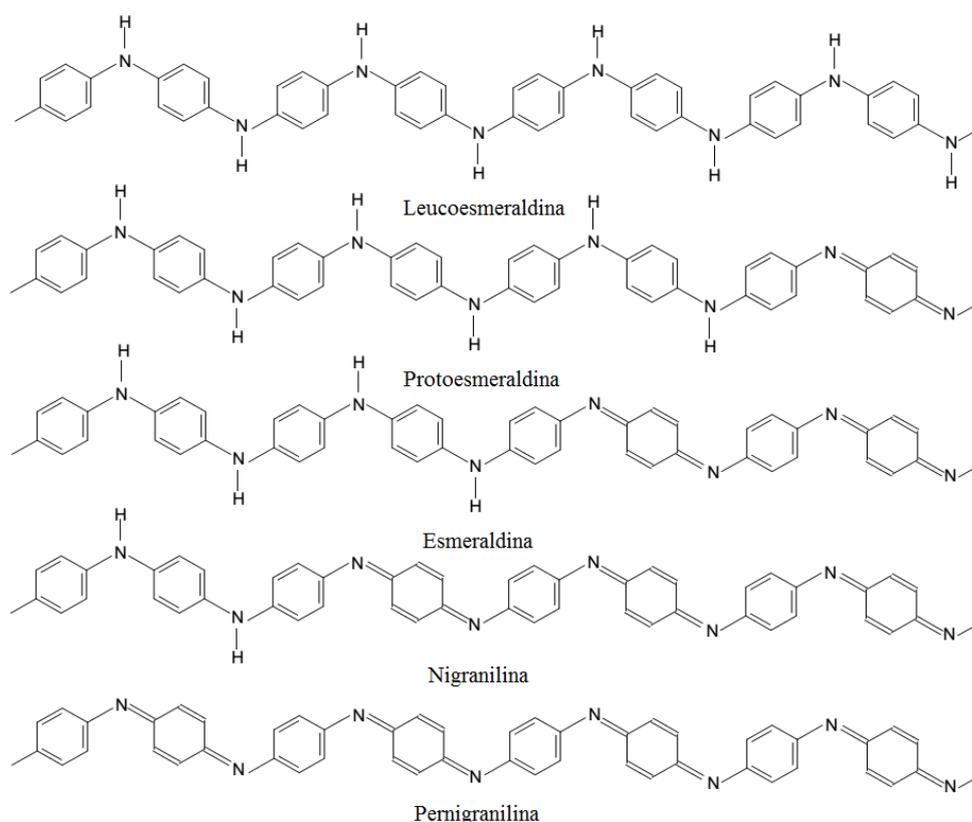


Figura 4: Estados de oxidação da PANI.

Os estados intermediários de oxidação como, protoesmeraldina e nigranilina, constituem-se, a nível molecular, na mistura de dois estados de oxidação ^[40]. Na **Tabela 2** são correlacionados os principais estados de oxidação da PANI e suas características relacionadas à condutividade elétrica.

Tabela 2: Estados de oxidação da PANI: Estrutura, cor e condutividade elétrica ^[4]

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

*Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (nm) onde a absorção é máxima.

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. 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 polímeros condutores, sendo por isso, o polímero condutor mais explorado em pesquisas científicas^[40].

1.1.2.2. 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 verde 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) ^[40]. 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. Um dos mecanismos propostos para a polimerização da PANI está esquematizado na **Figura 5**. 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 obtida diretamente no estado dopado, no entanto este tipo de síntese envolve diversas etapas como também a utilização de diversos reagentes. Em contrapartida, a síntese

número de elétrons inalterado^[47], um processo que está relacionado ao seu comportamento ácido-base.

A dopagem por protonação da Esmeraldina Básica em 0,1M HCl, um ácido forte que possui um alto grau de dissociação, produz um polímero ainda mais condutor, com aumento da condutividade de 10 ordens de grandeza, levando à formação da Esmeraldina Salina (PANI-ES). 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 NH₄OH)^[48].

No estado dopado a PANI é formada por radicais cátions deslocalizados de poli(semiquinona) que originam uma banda de condução polarônica^[49]. Esta banda é responsável pela condutividade da PANI^[50]. A dopagem protônica está exemplificada na **Figura 6**, onde pode ser observada a formação dos defeitos do tipo *pólaron* e *bipólaron* na cadeia polimérica durante a dopagem.

Em uma das formas isolantes da PANI, a base de esmeraldina, os números de segmentos quinônicos e benzênicos são proporcionais. As demais formas isolantes da PANI são as bases de leucoesmeraldina e pernigranilina, que apresentam sua forma totalmente reduzida e totalmente oxidada, respectivamente. O segmento semiquinônico e o esquema da interconversão das distintas formas que a PANI pode apresentar, estão ilustrados na **Figura 7**^[51].

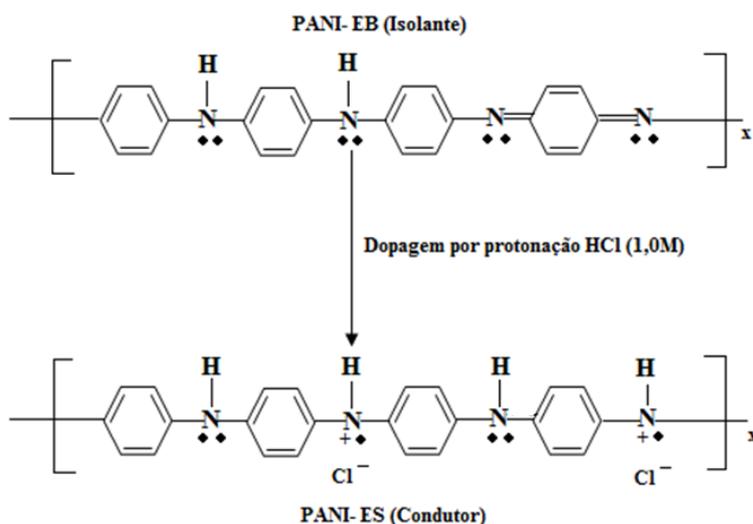


Figura 6– Mecanismo de dopagem da PANI ^[52].

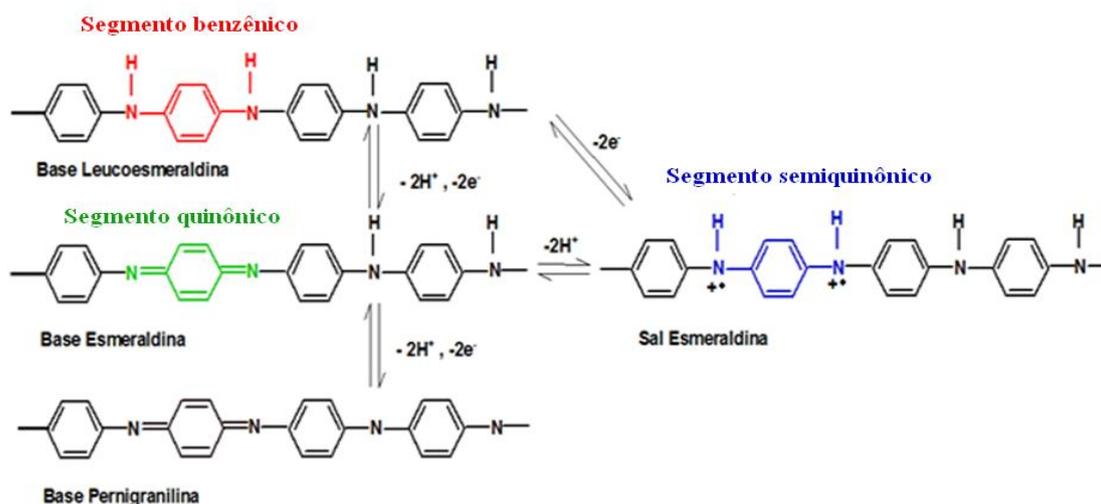


Figura 7: Representação esquemática da interconversão dos diferentes estados de oxidação da PANI[51].

1.1.3. Estudos aplicados a ICPs envolvendo Tratamento Térmico

Entre os muitos estudos feitos acerca das características dos polímeros condutores estão as análises baseadas em tratamento térmico, que buscam investigar possíveis alterações que ocorrem na estrutura/morfologia do polímero quando o mesmo é submetido a um aumento ou diminuição de temperatura. Muitos dos estudos que analisam a influência do tratamento térmico num polímero condutor, além de investigarem as possíveis mudanças estruturais, alguns fazem uma conexão desses resultados aos valores de condutividade elétrica que o material possuía antes e após o tratamento, visto que nos estudos dos polímeros condutores, é muito significativo verificar como um agente externo, seja por dopagem ou tratamento térmico, interfere nos valores de condutividade elétrica do material e em sua estrutura.

Chehimi *et al.* (2004) ^[53] fizeram um estudo de degradação do polipirrol (PPy) dopado com ânions cloreto (PPy/Cl) e *p*-tolueno sulfonado (TS) (PPy/TS), na forma de pó, aplicando técnicas como a cromatografia e espectroscopia de fotoelétrons. Entre as análises realizadas no material, uma delas foi o tratamento térmico, mostrando que o PPy/Cl sofreu desprotonação parcial em sua cadeia polimérica e o PPy/TS apresentou condutividade elétrica menor.

Lu *et al.* (1997) ^[54] realizaram um estudo sobre os efeitos do peso molecular na estrutura do Sulfeto de Polifenileno quando ele foi cristalizado a baixas temperaturas, demonstrando a existência de grandes frações de fases não cristalinas para altos pesos

moleculares. Masuda *et al.* (1985) ^[55] realizaram um estudo da estabilidade do poliacetileno com substituintes a temperatura ambiente.

Faria *et al.* (2007) ^[56] investigaram a possibilidade de produção de filmes de poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV) a baixas temperaturas de conversão por meio do processo da rota de síntese química que alterava os grupos laterais do PPV pelo grupo funcional sulfonato e constataram a influência da temperatura de conversão térmica do PPV através dos espectros de absorção, antes e após o tratamento térmico.

Na PANI, um fato bastante estudado e causado pelo tratamento térmico é o processo de reticulação em sua cadeia polimérica. Alguns pesquisadores já comprovaram este resultado em suas investigações. O processo de reticulação ocorre quando as cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, processo denominado *crosslinking* ou ligação cruzada^[57]. Kitani *et al.* (1987), relatou que a reticulação na cadeia polimérica da PANI pode ocorrer durante a síntese eletroquímica ^[49]. Pandey *et al.* (1993) por sua vez, mostrou que o *crosslinking* na cadeia polimérica da PANI também pode ocorrer quando a base de esmeraldina é tratada termicamente a 300°C ^[58].

Chandrakanthi *et al.* (2000) ^[59] relataram a reação de *crosslinking* em seu estudo relacionado à investigação da instabilidade térmica da PANI, mostrando que esse fenômeno surge para um longo tratamento térmico, e leva à redução da solubilidade da PANI e a diminuição da condutividade elétrica.

Luo *et al.* (2006) ^[60] constataram através de resultados espectroscópicos de FTIR que a reação de *crosslinking* na cadeia polimérica da PANI, sintetizada eletroquimicamente, ocorre quando a mesma é submetida a uma temperatura de 250°C. Cheng-Ho (2003) ^[61] analisou térmica e morfológicamente a PANI em pó na forma de base esmeraldina e confirmou a formação do *crosslinking* durante o tratamento térmico entre 170 e 340°C, através de análises de FTIR e DRX. A **Figura 8** mostra a modificação na estrutura da cadeia polimérica da PANI em virtude da reação de *crosslinking* que surge após o tratamento térmico.

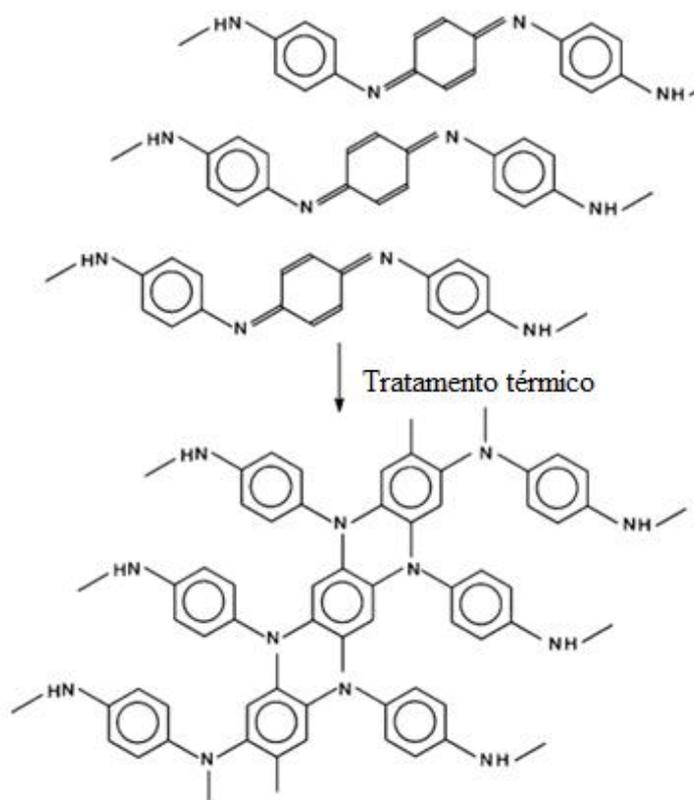


Figura 8: Estrutura do *crosslinking* na PANI.

Bhadra *et al.* (2007) ^[62] realizaram um estudo baseado nas modificações estruturais da PANI durante tratamento térmico e averiguaram que o tratamento de 150 a 250°C da PANI dopada com HCl destrói sua estrutura cristalina, ocasionando numa cisão de cadeia, *crosslinking* e conversão de anéis quinóides em benzenóides, ao longo do processo de dopagem e desdopagem, dependendo da temperatura de tratamento térmico. Esses resultados refletiram diretamente em sua condutividade elétrica e solubilidade.

2. OBJETIVOS

- Realizar a síntese química da Polianilina (PANI) na forma salina utilizando-se 1,0 M HCl, por um período de 3 h;
- Realizar tratamento térmico de aquecimento nos polímeros durante 1 h em 50, 100, 200 e 300°C;
- Coletar dados de Difração de Raios X (DRX) para os polímeros tratados termicamente;
- Estimar o percentual de cristalinidade através dos perfis de DRX através do programa *Peak Fitting Module* (PFM);
- Realizar o ajuste Le Bail no programa FULLPROF, utilizando-se os perfis de DRX coletados no modo de varredura passo a passo, para a obtenção de parâmetros de cela e tamanho e forma dos cristalitos;
- Obter informações estruturais através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR);
- Realizar medidas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), para a obtenção de Curvas de Espalhamento, Raios de Giro de Guinier, Função de Distribuição de Pares – $p(r)$;
- Analisar a morfologia dos polímeros através de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Correlacionar os dados anteriormente obtidos com medidas de Condutividade Elétrica.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese da Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES)

A síntese da PANI-ES (Polianilina - Sal de Esmeraldina) foi realizada conforme o método descrito por Bhadra (2007)^[62] com algumas modificações. Para a polimerização, duas soluções foram preparadas. Solução (I): adicionou-se 11,6 g de APS (Persulfato de Amônio) em 200 mL de HCl 1,0 M. Solução (II): Adicionou-se 20 mL de anilina em 300 mL de HCl 1,0 M. Mantendo-se a solução II sob agitação constante, adicionou-se à ela a Solução I, gota a gota. O sistema permaneceu sob agitação constante por 3 h. Após esse período, a dispersão foi filtrada a vácuo e o precipitado foi lavado com acetona. A PANI-ES de coloração verde foi mantida em dessecador até que sua massa permanecesse constante. A **Figura 9** representa o diagrama esquemático da síntese da PANI-ES.

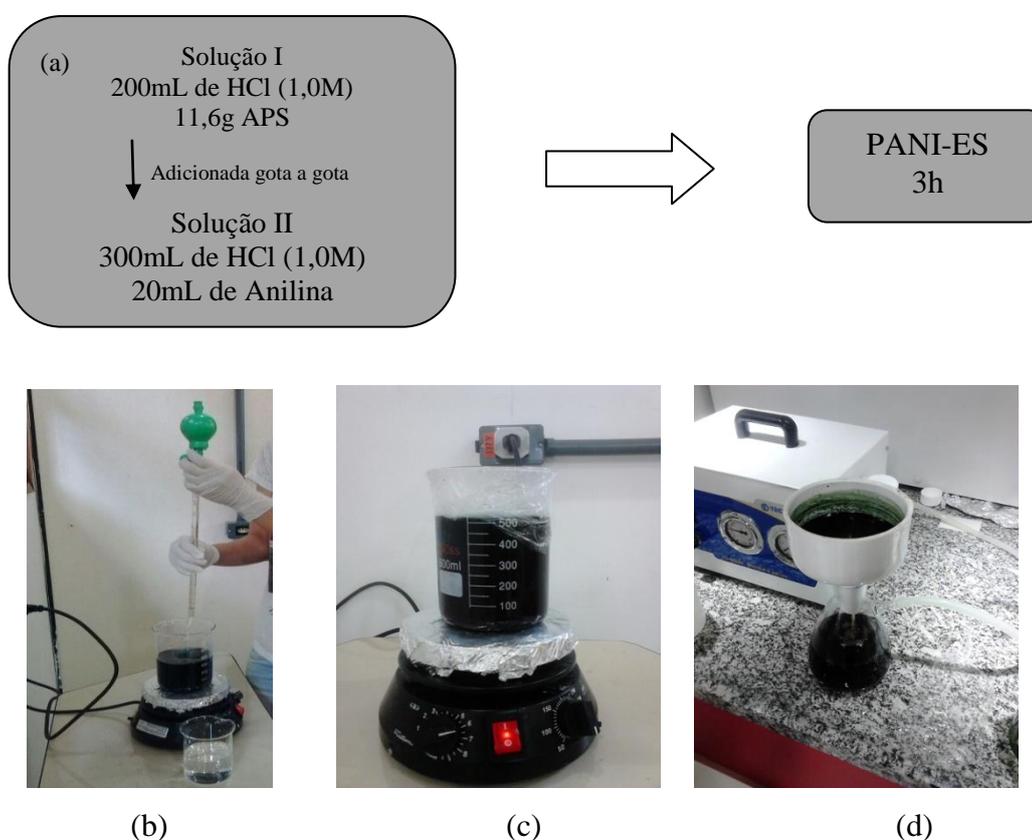


Figura 9: Diagrama esquemático da síntese da PANI-ES, (a) Solução 1 sendo adicionada gota a gota à Solução 2; (b) PANI obtida após 3h de síntese e (c) Depois de filtrada a vácuo.

3.2. Tratamento Térmico de Aquecimento da PANI-ES

O tratamento térmico da PANI-ES foi realizado no Laboratório de Pesquisa em Materiais (LABMAT-UFAM), utilizando-se o forno tubular FT1200/1Z (**Figura 10a-d**). Amostras pastilhadas contendo aproximadamente 0,6 g de PANI-ES foram submetidas durante 1 h às temperaturas de 50°, 100°, 200° e 300°C, utilizando-se o software FLYCON para a programação de temperatura, patamar e taxa de aquecimento.

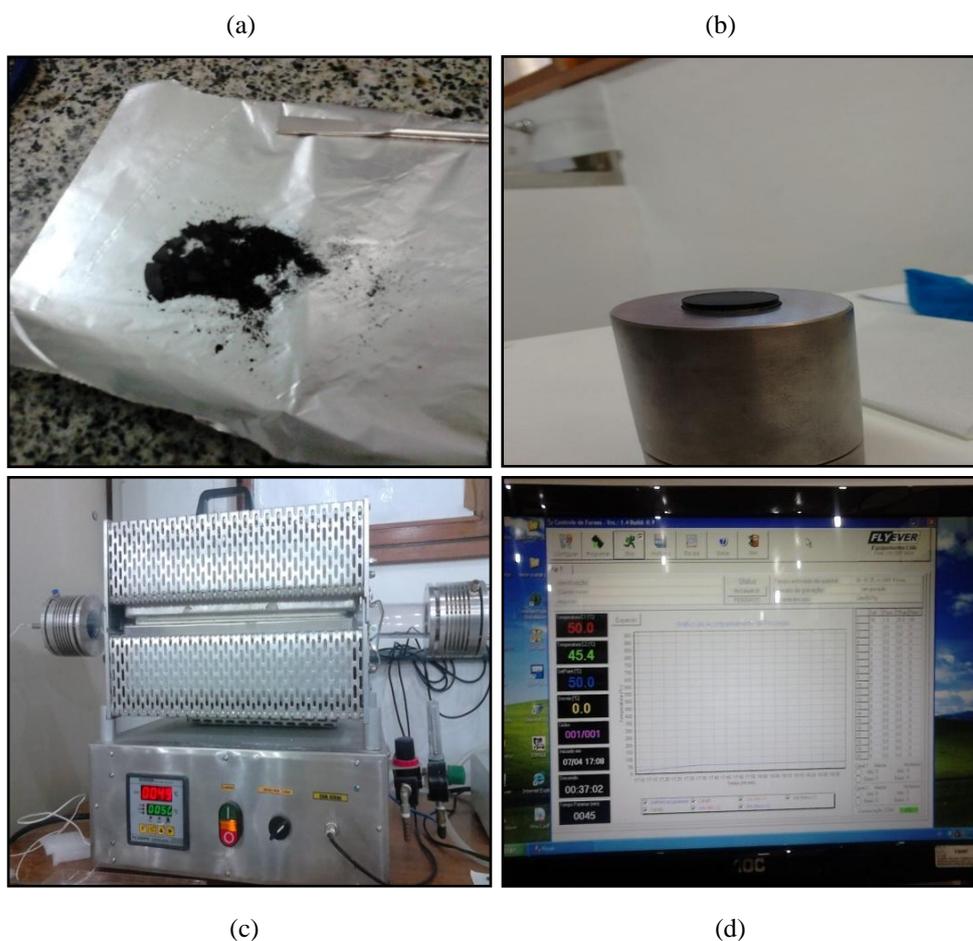


Figura 10: (a-b) Amostra em pó sendo pastilhada; (c) Forno tubular FT1200/1Z e (d) Software de programação FLYCON.

3.3. Difração de Raios X (DRX)

A difração é o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão, cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de radiação X. Para que haja difração, os feixes de raios X espalhados por planos cristalinos adjacentes precisam estar em fase. Do contrário, ocorrerá uma interferência destrutiva de ondas e nenhuma intensidade espalhada será observada [63].

Geometricamente, para que haja a interferência construtiva é necessário que seja satisfeita a Lei de Bragg, para que um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo sobre um conjunto de planos (hkl), cuja distância interplanar é d_{hkl} , fazendo um ângulo θ em relação a esse plano, seja difratado, fazendo o mesmo ângulo θ [64].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Eq. (1)}$$

onde (n) é um número inteiro chamado de ordem de difração. A magnitude da distância entre dois planos de átomos adjacentes e paralelos, d_{hkl} , é uma função dos índices de Miller (h k l), assim como dos parâmetros da rede cristalina. A **Figura 11** mostra a geometria da difração de raios X descrita pela lei de Bragg.

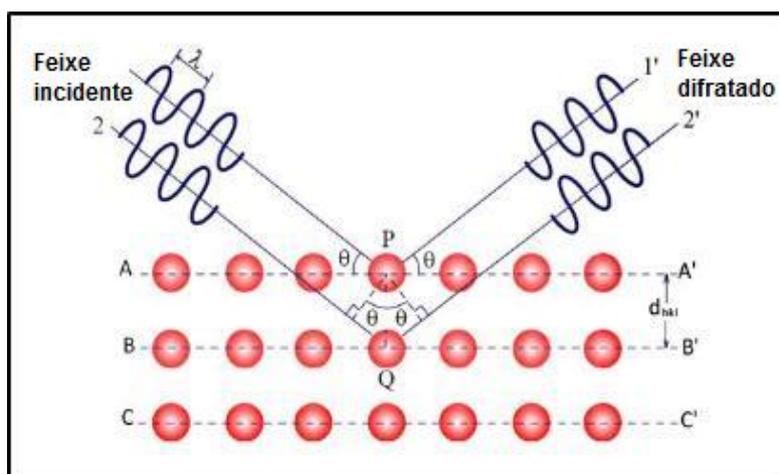


Figura 11: Geometria da difração de raios X descrita pela lei de Bragg.

A lei de Bragg é uma condição necessária, porém não suficiente para a difração. Ela especifica quando a difração irá ocorrer para as celas unitárias que possuem átomos posicionados somente nos vértices da célula. Mas, os átomos situados em outras posições atuam como centros de dispersão adicionais, que podem produzir uma dispersão fora de fase em certos ângulos de Bragg. Em decorrência disso, há ausência de alguns feixes difratados.

A intensidade integrada $I(hkl)$ de um feixe difratado por um plano (hkl) é dada por.

$$I(hkl) \propto N \cdot p(hkl) \cdot L(\theta) \cdot P(\theta) \cdot A \cdot T(T) \cdot |F(f, x, y, z, h, k, l)|^2 \quad \text{Eq. (2)}$$

onde N representa o número de células unitárias sobre as quais o feixe incidente interage, $p(hkl)$ é chamada de multiplicidade do plano (hkl) e depende da simetria do cristal, A é o fator de absorção que reduz a intensidade do feixe difratado, devido à absorção causada pela própria amostra, $T(T)$ corresponde à uma função da temperatura e diminui com o aumento da temperatura da amostra e F o fator de estrutura. Este fator depende f o qual é chamado de fator de espalhamento atômico e está relacionado ao número de elétrons do átomo, dos índices de Miller h, k, l , do plano difratado e da posição (x, y, z) de cada átomo dentro da cela unitária. $L(\theta)$ e $P(\theta)$ são os fatores de Lorentz e de polarização, que dependem de θ e do método de difração que é aplicado [65].

3.3.1. Fator de Lorentz $L(\theta)$ e o Fator de Polarização $P(\theta)$

Em geral, os métodos utilizados para calcular a intensidade do feixe monocromático (com uma única frequência) difratado, são para o caso da rotação de um cristal, uma vez que há uma variedade de orientações disponíveis entre as partículas, nas quais algumas satisfazem a lei de Bragg e outras não. Baseado nisso, outro fator geométrico deve ser levado em consideração no cálculo da intensidade integrada [66].

Nos experimentos de DRX, observa-se que os raios X provenientes das fontes não são polarizados, entretanto os raios difratados pelo cristal são. Desta forma, para o

cálculo da intensidade serão combinados dois fatores: o fator de Lorentz $L(\theta)$ e o fator de polarização $P(\theta)$.

Os fatores de Lorentz e de polarização são obtidos pelas expressões abaixo.

$$L(\theta) = \frac{1}{4\text{sen}^2\theta\text{cos}\theta} \quad P(\theta) = \frac{1}{2}(1 + \text{cos}^2 2\theta) \quad \text{Eq. (3)}$$

A combinação dos dois fatores (LP) é expressa da seguinte forma.

$$LP = \frac{1 + \text{cos}^2 2\theta}{\text{sen}^2\theta\text{cos}\theta} \quad \text{Eq. (4)}$$

Foram discutidos os fatores que determinam a intensidade integrada do feixe difratado, porém, vale ressaltar que quando o fator de estrutura (F) assumir um valor nulo, não haverá feixe difratado, ainda que o arranjo experimental satisfaça a geometria da lei de Bragg. Desta forma, pode ser estabelecida uma condição necessária e suficiente para que haja a difração de um feixe de raios X: que o fator de estrutura do plano (hkl) seja diferente de zero.

3.3.2. Amostras Policristalinas

Os sólidos cristalinos, em geral, são compostos por um conjunto de pequenos cristais, os quais são chamados de policristais. Num padrão de difração de uma amostra em pó, cada pico corresponde a difração do feixe de raios X, com determinado comprimento de onda λ radiação para manter os picos, por um conjunto de planos cristalinos paralelos (d_{hkl}) em diversas partículas de pó. Experimentalmente, o equipamento utilizado para a análise do feixe difratado é o difratômetro, o qual monitora eletronicamente por meio de um detector de radiação com varredura mecânica controlada, a intensidade do feixe ^[65].

A técnica de difração empregada em amostras policristalinas é composta por diversas partículas finas e orientadas aleatoriamente que são expostas a uma radiação X monocromática. Cada partícula é um cristal e a existência de um número grande de partículas distribuídas de forma aleatória, assegura que algumas estão orientadas de

maneira correta, de modo que todos os conjuntos de planos cristalográficos possíveis estarão disponíveis para a difração. A **Figura 12** ilustra a geometria de um difratômetro.

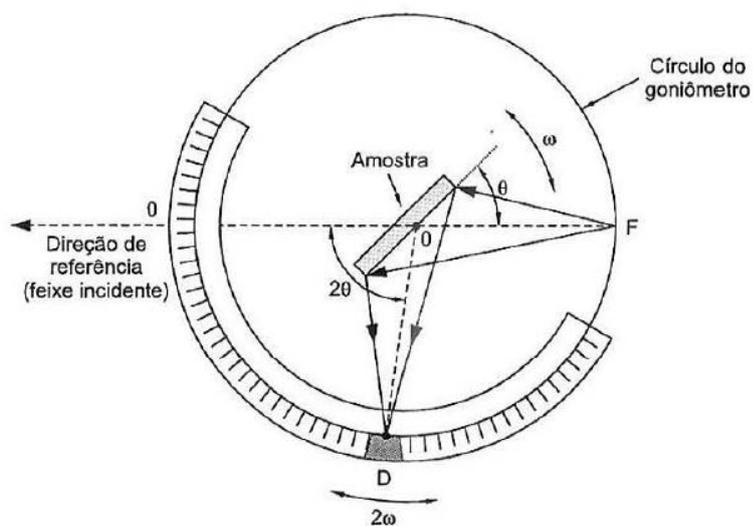


Figura 12: Geometria de um difratômetro ^[65].

Na **Figura 12** estão representadas, esquematicamente, as principais partes que compõem um difratômetro de raios X, onde F é a fonte de raios X, a qual pode ser alimentada por um fonte de potência adequada; D o detector de raios X, um dispositivo eletrônico que converte a ionização de um gás apropriado em pulsos elétricos, que são registrados por um computador, que fornecerá o difratograma. Esta ionização ocorre durante a penetração de um fóton de raios X na região que contém o gás.

No círculo goniométrico, além da fonte e detector de raios X, está também uma escala em graus, que possui a origem na mesma direção do feixe transmitido. Sobre o goniômetro é medido o ângulo de difração 2θ , sendo que o mesmo pode estar na posição vertical ($\theta - 2\theta$ ou $\theta - \theta$) ou na horizontal ($\theta - 2\theta$). O goniômetro se move com velocidade angular (2θ /passo). A mesa do porta-amostras é um dispositivo no qual o porta-amostras é preso, e então ela rotaciona com a metade da velocidade angular do detector, de tal forma que o arranjo em determinados instantes obedece a geometria da Lei de Bragg, fazendo com que as linhas FO e OD tenham uma relação com a face do porta-amostra ^[65].

Para a obtenção do difratograma de uma amostra, primeiramente deve-se colocá-la adequadamente no porta-amostras e, em seguida, fixar o porta-amostra na mesa e posicionar o detector no início da faixa de ângulos que será varrida. Após isto, acionar o tubo de raios X e os movimentos sincronizados da mesa e do detector e, por fim, obter a

gravação da intensidade de raios X que chega ao detector em função do ângulo de difração 2θ .

A coleta de dados de difração de raios X gera tabelas de 2θ vs I e gráficos correspondentes, os difratogramas. As contagens em cada posição angular 2θ são registradas em intervalos de tempo e de ângulo 2θ . O padrão de difração da amostra representa as contagens em função da posição angular 2θ .

No caso dos ICPs, os difratogramas mostram a presença de regiões cristalina e não-cristalinas, as quais coexistem nesses materiais. Assim, em seus difratogramas é possível observar picos definidos e regiões difusas referentes à contribuição não-cristalina.

3.3.3. Coleta de dados de DRX

Os dados de DRX foram obtidos no Laboratório de Raios X do Grupo de Cristalografia – IFSC utilizando-se o difratômetro RigakuRotaFlex – tubo com ânodo rotatório, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 100 mA e equipado com monocromador de grafite. Os difratogramas de pó foram obtidos no intervalo $2\theta = 3 - 50^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e 3 segundos/passos.

3.3.4. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A cristalinidade em materiais poliméricos no estado sólido está relacionada à maneira como as cadeias moleculares estão empacotadas: as cadeias podem estar desordenadas, formando uma fase não cristalina; ou ordenadas, definindo uma fase cristalina. Sabendo-se que não existem polímeros 100% cristalinos, a cristalinidade referente a um determinado polímero corresponde ao alinhamento dos segmentos de cadeias num arranjo tridimensional.

Diferentemente dos sólidos cristalinos, o processo de cristalização de polímeros representa uma natureza característica do material. Os domínios cristalinos, denominados cristalitos, são muito menores do que os cristais normais e estão interconectados com as regiões não cristalinas. A estrutura cristalina dos polímeros refere-se à organização das longas cadeias poliméricas, isto é, à disposição espacial na qual os segmentos moleculares ocupam a cela unitária.

A análise de que diversos polímeros são parcialmente cristalinos pode ser observada através da DRX. Comparados aos materiais cristalinos, que apresentam padrões de difração bem definidos, os polímeros apresentam reflexões de Bragg largas em um padrão difuso, caracterizando a coexistência de regiões ordenadas e desordenadas no mesmo material.

O modelo da micela franjada, representado na **Figura 13**, descreve essa interpretação. Uma vez que as cadeias poliméricas são longas, observam-se as moléculas passando sucessivamente por um número desses cristalitos e regiões não cristalinas. Este modelo explica de maneira razoável os efeitos da cristalinidade sobre as propriedades mecânicas e oferece uma interpretação simplificada do grau de cristalinidade em termos de percentagens de regiões ordenadas e amorfas presentes nos polímeros^[67].

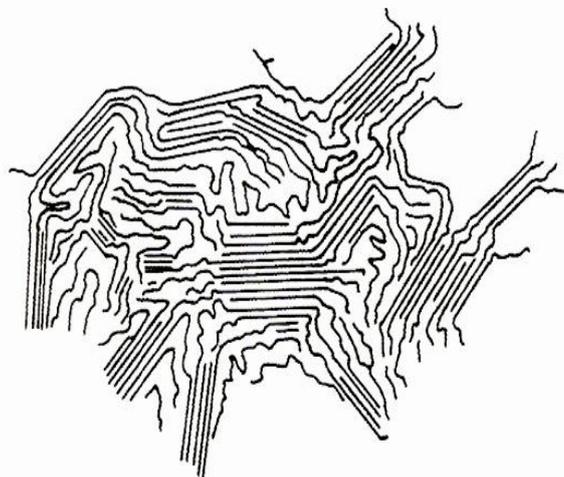


Figura 13: Modelo de micela franjada.

A deconvolução dos picos de um difratograma é uma análise comum em pesquisas, que é realizada por intermédio de programas computacionais que geram bons resultados, ainda que sua utilização na maioria das vezes necessite de muita atenção. Em geral, o ajuste da curva pode apresentar um excelente resultado matemático, mas com geração de curvas pouco relacionadas ao objeto de estudo^[68].

Este método requer um *software* para separar as contribuições das fases não cristalina e cristalina do difratograma usando um processo de *fitting* de curvas. Para o *fitting* do difratograma, poucas são as considerações, como a forma e o número de picos. Para este método, o *fitting* da curva deve ser realizado a partir da deconvolução dos picos presentes no difratograma e de um pico largo representando o perfil não cristalino.

Várias funções de forma de perfil podem se ajustar ao difratograma completo através do método dos mínimos quadrados. Na maioria das vezes as funções gaussianas são usadas para a deconvolução dos picos do difratograma, entretanto, os procedimentos de ajuste também podem ser realizados por funções Lorentziana, combinação de Gaussiana e Lorentziana e Funções Voigt.

A cristalinidade aparente (%) é estimada por meio da razão entre a área dos picos cristalinos e a área total, incluindo a fração não cristalina através da equação:

$$C = 100 \frac{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Cm}}{I_{Cr1} + I_{Cr2} + \dots + I_{Cm} + I_{NC}} \quad Eq. (5)$$

onde C 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 difratograma, e assim por diante. I_{NC} representa a área não cristalina do difratograma.

O programa *Peak Fitting Module*^[69] incluso no programa Microcal Origin versão 7.5^[70] foi utilizado para a decomposição e determinação das áreas dos picos presentes nos difratogramas das amostras de PANI original e PANI tratada termicamente. A função Gaussiana foi utilizada como função de ajuste e a determinação do percentual cristalino e amorfo das amostras obtido pela razão entre as áreas dos picos e a área de contribuição da fase amorfa no difratograma.

3.4. Ajuste Le Bail

Uma das formas de determinar e caracterizar estruturas cristalinas é por meio de programas computacionais de refinamento de estruturas. Para isso, são utilizados como dados de entrada a coleta de dados de difração de raios X e algumas informações adicionais acerca da estrutura do material em estudo.

O procedimento proposto por Le Bail^[71] necessita de poucos dados de entrada, como a proposição de um grupo estrutural e de parâmetros de cela razoáveis. O que o programa faz é tentar aproximar a medida experimental da teórica pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se uma função de perfil. Assim, através da aplicação deste método é possível obter informações sobre a cela unitária, tamanho e forma de cristalitos.

3.4.1. Método dos Mínimos Quadrados

É uma técnica frequentemente utilizada para atingir o melhor ajuste entre um modelo e um conjunto de dados experimentais, o qual é obtido pela minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada. O peso atribuído para cada medida é inversamente proporcional ao quadrado do desvio padrão estimado^[72].

No decorrer do ajuste, é calculada uma intensidade $y_{(calc)i}$ para cada um dos n pontos do difratograma, a qual é comparada com a intensidade observada $y_{(obs)i}$. O ajuste Le Bail executa a variação dos parâmetros de modo que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo. A função de minimização, M , é dada por:

$$M = \sum_i w_i \{y_i - y_{c,i}\}^2 \quad Eq. (6)$$

com $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$, sendo σ^2 a variância da intensidade y_i .

3.4.2. Fatores- R

Durante o refinamento é fundamental que haja fatores que informem a qualidade do ajuste entre os perfis observado e calculado. A cada ciclo, estes fatores indicam se o refinamento está progredindo de forma adequada e quando ele deve ser finalizado^[72]. O programa FULLPROF possui dois conjuntos de índices que são calculados baseados no significado do número inteiro n . No primeiro conjunto, n é o número total de pontos usados no refinamento. E no segundo, somente os pontos com contribuição de Bragg. A seguir são mostrados os fatores- R relacionados a cada conjunto de pontos.

Primeiro Conjunto:

Fator de perfil

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} |y_i - y_{c,i}|}{\sum_{i=1,n} y_i} \quad Eq. (7)$$

Fator de perfil ponderado

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{c,i}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. (8)}$$

Fator de perfil ponderado esperado

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{Eq. (9)}$$

Indicador de bom ajuste das curvas

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{Eq. (10)}$$

Segundo Conjunto:

Chi-quadrado reduzido

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2 \quad \text{Eq. (11)}$$

Fator de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad \text{Eq. (12)}$$

Fator cristalográfico

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,k} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|} \quad \text{Eq. (13)}$$

3.4.3. Efeitos Microestruturais

Os efeitos microestruturais foram tratados no programa FULLPROF através da função de perfil *pseudo*-Voigt modificada Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ)^[73]. As funções de perfil são utilizadas para ajustar a forma dos picos ao padrão de difração durante o ajuste. Para determinados tipos de refinamentos, como aqueles onde os parâmetros térmicos são sensíveis à função do perfil, estas devem ser escolhidas adequadamente. No caso dos polímeros semicristalinos, os quais possuem difratogramas com picos alargados e superpostos devido à baixa cristalinidade, provavelmente outras funções de perfil poderiam ser utilizadas, entretanto, esta é a mais comumente encontrada em estudos^[74].

A função pV-TCHZ possui dois modelos de anisotropias, um para ajustar os alargamentos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos, e outro para ajustar os decorrentes dos efeitos da microdeformação da rede. As contribuições Gaussianas e Lorentzianas para os alargamentos a meia altura são dadas por:

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G(1/\cos^2\theta) \quad \text{Eq. (14)}$$

$$H_L = X \tan(\theta) + Y/\cos(\theta) \quad \text{Eq. (15)}$$

onde U e X são parâmetros relativos ao alargamento do pico, caracterizado pelas microdeformações da cela. I_G e Y são parâmetros associados ao alargamento do pico por conta da mudança nos tamanhos dos cristalitos, e V e W representam as medidas relacionadas ao equipamento.

Esta função constitui uma metodologia que utiliza os dados em pares (η , β) no programa FULLPROF. Estes pares estão relacionados aos perfis experimental e instrumental das linhas de reflexões da amostra estudada, e do material padrão. Com esses dados é feita a separação dos alargamentos integrais.

O modelo usado nos alargamentos anisotrópicos resultante dos tamanhos dos cristalitos com a função TCHZ é baseado em uma expansão dos coeficientes em harmônicos esféricos (SPH)^[75], cuja fórmula para a análise SPH é:

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos\theta} = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{lmp} a_{lmp} y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h) \quad \text{Eq. (16)}$$

onde β_h representa a contribuição de tamanho para a largura integral da reflexão h e $y_{imp}(\Theta_h, \Phi_h)$ são os harmônicos esféricos reais. Os argumentos correspondem aos ângulos polares do vetor h em função dos eixos cristalográficos.

O refinamento inicia com a inserção dos dados referentes aos parâmetros de cela, de um material considerado padrão de referência, o qual serve para o ajuste da função de resolução instrumental. Uma função é usada para o ajuste dos perfis.

O ajuste Le Bail foi realizado através do pacote de programas FULLPROF^[76], no ambiente WINPLOTR^[77]. Utilizou-se a função de perfil pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings^[73]. Os parâmetros que constituem a função de resolução instrumental $(U, V, W)_{instr.}$ foram obtidos através de um padrão de hexaborato de lantânio, LaB₆. O tamanho dos cristalitos foi determinado anisotropicamente em termos de esféricos harmônicos. As visualizações dos cristalitos foram obtidas através do programa GFOURIER^[78].

3.5. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

O estudo da difração de raios X a baixos ângulos foi introduzido quando tornou-se necessário a detecção do espaçamento de redes em ampla escala. Estes espaçamentos estão presentes em determinados minerais e em algumas moléculas complexas, tais como proteínas ou polímeros. Para estruturas macromoleculares de cristais, os padrões de DRX devem ser alargados para incluir os menores valores de ângulos. O espalhamento de uma partícula pode ser visto como o padrão de interferência produzido por todo feixe de luz detectado pela partícula, sendo que este padrão oscilante é característico da forma partícula.

A técnica de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos – SAXS (*Small-angle X-ray Scattering*) é aplicada a materiais que possuem uma flutuação de densidade eletrônica. Num polímero semicristalino, por exemplo, o que corresponde ao contraste de densidade eletrônica é a diferença de densidade eletrônica existente entre as partículas das regiões cristalinas e as das regiões não cristalinas. Isto é, à medida que a cristalinidade de uma amostra diminui, também há uma diminuição na ordenação das cadeias poliméricas^[79].

O SAXS permite a análise de partículas que sofrem modificações estruturais causadas por alterações nas condições externas. Ao longo dos anos houve um grande

progresso nas aplicações da técnica de SAXS para a obtenção de informações estruturais de amostras não cristalinas no campo da Física, Ciência de Materiais e Biologia. Um resultado que se deve aos avanços na instrumentação e métodos computacionais que visam o desenvolvimento da aplicação da técnica^[80].

Dentre os métodos computacionais utilizados para o tratamento dos dados de SAXS, o que mais se destaca é o pacote ATSAS de análise de dados^[81], que oferece diversas ferramentas para processamento, cálculo de parâmetros e determinação do formato de partículas pelo modelo *ab initio*. Neste trabalho os programas do pacote ATSAS utilizados foram o GNOM, DAMMIN e MASSHA, que serão abordados mais adiante^[82].

3.5.1 Características da Técnica de SAXS

Quando um feixe de raios X, partindo de uma fonte (F), atravessa um colimador (C) e incide sobre a amostra (A), que pode ser uma proteína ou uma macromolécula complexa em solução, a radiação espalhada é gravada num detector (D), enquanto o feixe é absorvido pelo *beam stop* (B), como ilustra a **Figura 14**^[83].

A coleta dos dados iniciais da curva de espalhamento é limitada pela sombra do *beam stop*, o qual protege o detector contra a incidência do feixe direto, tornando o máximo tamanho observável limitado por esta restrição de natureza experimental.

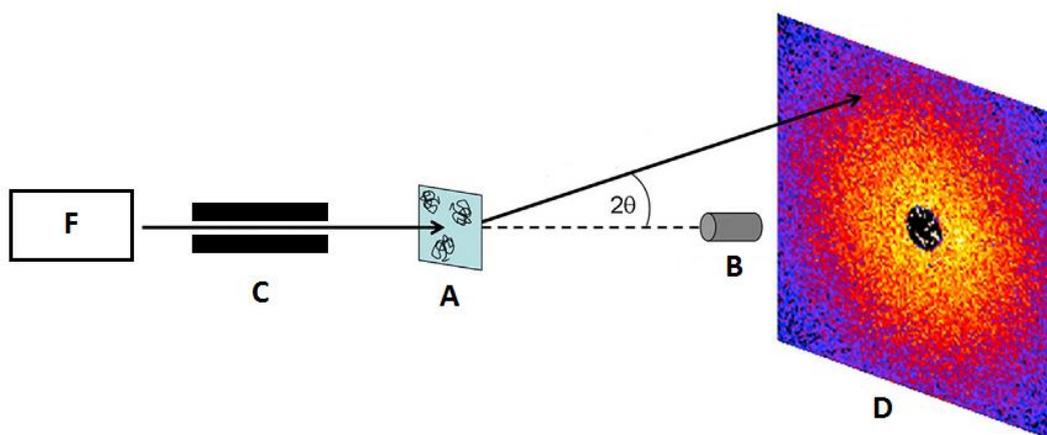


Figura 14: Representação esquemática do equipamento de espalhamento de raios X.

O padrão de espalhamento é descrito pela intensidade I como uma função da amplitude do vetor espalhamento q :

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Eq. (17)}$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e θ a metade do ângulo entre a radiação incidente e a espalhada. Como λ possui um valor fixo e θ é muito pequeno ($\theta < 3^\circ$), então $I(q)$ versus q representa a intensidade em função do ângulo de espalhamento.

3.5.2. Sistema de Partículas

As análises dos dados de SAXS dependem das características do sistema que está sendo investigado. Os sistemas de partículas podem ser considerados monodispersos ou polidispersos. Nos Sistema Monodispersos as partículas são idênticas, enquanto que nos Sistemas Polidispersos as partículas podem apresentar tamanhos diferentes.

Quando um sistema é considerado monodisperso, é assumido um caso ideal, em que não há interação das partículas em solução. Desta forma, o sistema é tomado como uma função isotrópica $I(q)$, proporcional ao espalhamento em todas as orientações de uma única partícula de tamanho médio^[83].

Através da Lei de Guinier é possível fazer uma análise da intensidade espalhada $I(q)$ na região em que os valores de q são muito baixos,

$$I(q) \cong I_o \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad \text{Eq. (18)}$$

onde R_g é o raio de giro da partícula e I_o a intensidade no ângulo zero. Plotando o gráfico de Guinier ($\ln I(q)$ vs q^2), obtém-se uma função linear.

$$\ln I(q) = \ln I_o - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad \text{Eq. (19)}$$

onde o coeficiente angular da reta $b = -\frac{R_g^2}{3}$, fornece o raio de giro da partícula. Baseado na linearidade da curva de Guinier pode-se classificar se o sistema de partículas é monodisperso ou polidisperso, conforme ilustra a **Figura 15**.

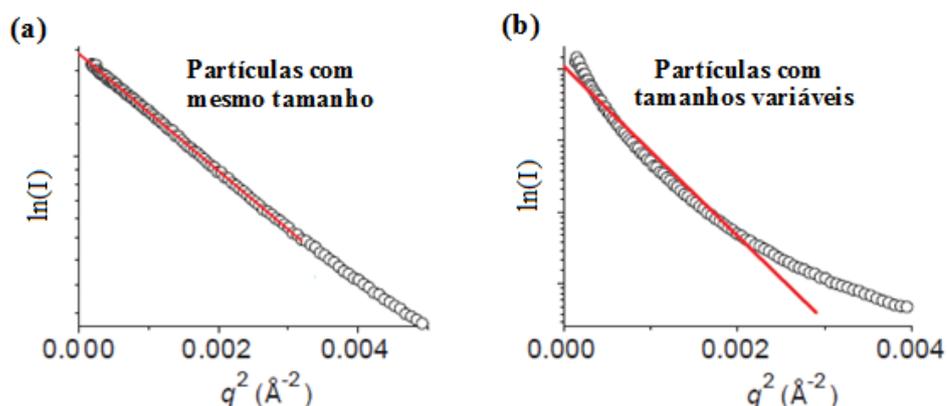


Figura 15: Curvas de Guinier para sistemas (a) monodispersos e (b) polidispersos.

Outro método que também pode ser utilizado para a determinação de $I(0)$ e R_g , é o cálculo por meio da função $p(r)$ ^[83].

$$R_g^2 = \frac{\int P(r)r^2 dr}{2 \int P(r) dr} \quad I(0) = 4\pi \int_0^{D_{max}} P(r) dr \quad Eq. (20)$$

3.5.3. Função de Distribuição de Pares de Distâncias — $p(r)$

A curva de espalhamento pode fornecer informações relacionadas ao formato da partícula, entretanto devido às limitações da aproximação de Guinier a extração de determinados valores, como o raio de giro, dos dados de espalhamento, é feita através da utilização do método matemático da transformada inversa de Fourier, o qual resulta na função de distribuição de pares — $p(r)$ ^[83]. A $P(r)$ é uma representação dos dados de espalhamento no espaço real ^[84], como mostra a **Figura 16**. Através da visualização da $p(r)$ é possível obter informações relacionadas ao formato da partícula, o raio de giro R_g e o D_{max} (máxima distância intra partícula).

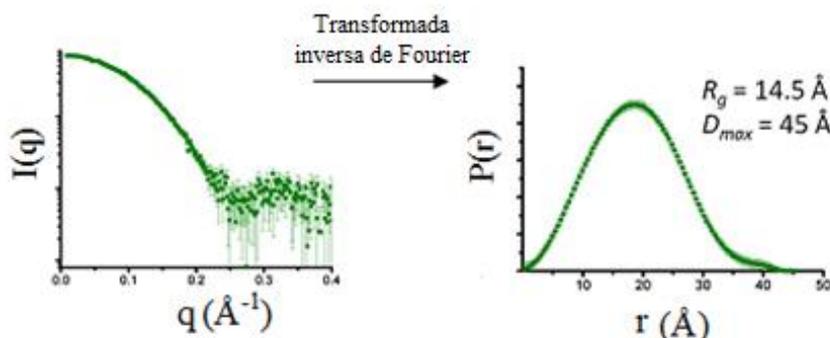


Figura 16: Representação no espaço real da função distribuição de pares — $p(r)$.

A partir dos padrões de espalhamento são estabelecidos os possíveis formatos das $p(r)$, as quais, dependendo da localização do máximo das curvas, apresentam determinados formatos de partículas. Por exemplo, partículas com formatos globulares tendendo ao esférico possuem uma $p(r)$ com um máximo aproximadamente em $D_{max}/2$. Porém, as $p(r)$ de algumas partículas não possuem este padrão simétrico, onde seus máximos são deslocados para distâncias menores que $D_{max}/2$. Um exemplo disso são partículas com formato oblato (achatado) e prolato (alongado)^[85]. Outras formas típicas de partículas também estão exemplificadas na **Figura 17**.

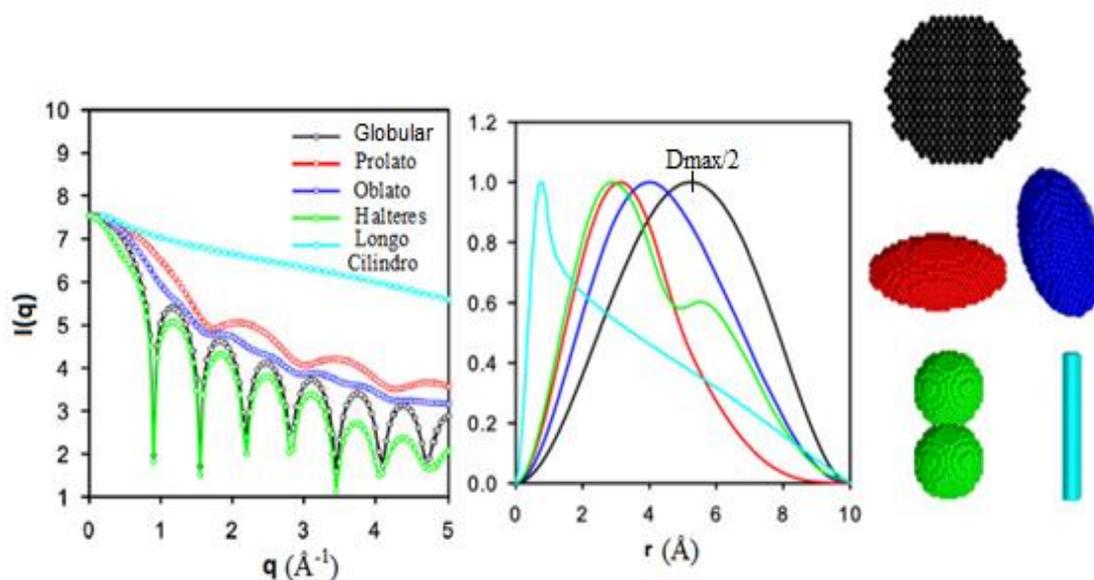


Figura 17: Curvas de espalhamento e suas respectivas $P(r)$ calculadas para típicos formatos de partículas: globulares (preto), prolato (vermelho), oblato (azul), halteres (verde) e longo cilindro (ciano).

3. 5.4. Modelo *ab initio*

Através do tratamento dos dados de SAXS é possível obter os parâmetros que descrevem o tamanho, forma e volume da partícula. Entretanto, além da caracterização estrutural da partícula por meio de gráficos e dados numéricos, complementa-se o estudo com métodos computacionais que forneçam um modelo tridimensional de sua estrutura. O modelo *ab initio* realiza uma reconstrução estrutural a partir dos dados de espalhamento por meio de métodos computacionais^[86].

O programa GNOM^[87] fundamentado no método da transformada de inversa de Fourier realiza o ajuste da $p(r)$ baseado em alguns critérios como escala angular, tipo de sistema, máximo diâmetro da partícula e outros fatores que são inseridos pelo

programa automaticamente, proporcionando ao usuário os meios para identificar e obter um valor satisfatório para o D_{max} e o R_g da partícula.

A modelagem da partícula é feita através de um programa que emprega o formalismo dos esféricos harmônicos aos dados de espalhamento inseridos^[88].

Em geral, o *ab initio* mais utilizado para a reconstrução estrutural da forma da partícula é denominado “modelagem por pérolas”, o qual é implementado no programa DAMMIN (*Dummy Atom Model Minimisation*)^[87]. O modelo é reconstruído a partir de um conjunto denso de átomos chamado *dummy*, do qual através de uma simulação computacional é obtido a estrutura do modelo pelo programa, através do ajuste dos dados experimentais com os calculados^[88].

A **Figura 18** mostra o ambiente do programa DAMMIN durante o ajuste das curvas experimental (azul) e a calculada (vermelha). Acima do ajuste das curvas está o modelo estrutural, que inicialmente é uma esfera com volume definido por um raio R suficientemente maior que da própria partícula a ser modelado, conforme evolui o ajuste das curvas o conjunto de átomos se desloca dentro do modelo até que o ajuste seja finalizado. Os dados numéricos são referentes aos ciclos de cada simulação.

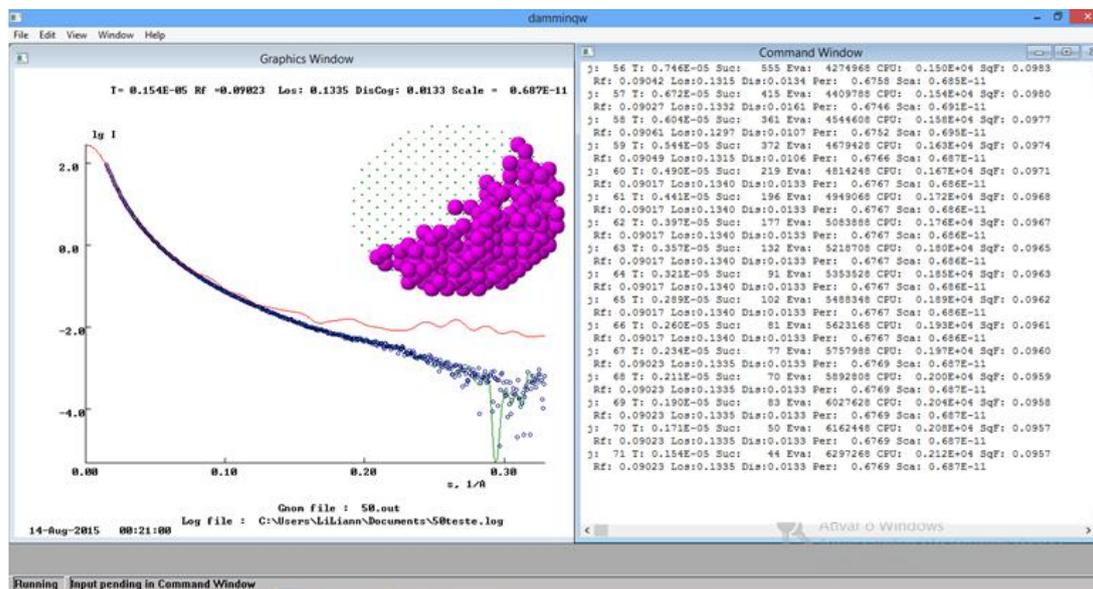


Figura 18: Ambiente do programa DAMMIN.

Os dados de saída do programa DAMMIN possuem a extensão PDB (*Protein Data Bank*), que proporciona um padrão para a representação dos dados da estrutura macromolecular. Estes dados podem ser executados no programa MASSHA^[89], um sistema que gera imagens tridimensionais do modelo estrutural obtido.

3.6. Análise de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na empresa Nanomed Nanotecnologia (São Carlos – SP) utilizando-se o equipamento BOMEM modelo MB-102, no intervalo $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. As pastilhas foram preparadas com KBr na proporção em massa de 1:100 utilizando uma prensa hidráulica Perkin-Elmer a uma pressão de 15 toneladas.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35, existente no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/UFSCar). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.8. Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Física Moderna (UFAM). Foram feitas pastilhas, às quais foram conectados fios com uma tinta condutora, como mostra a **Figura 19(a)**. A coleta de dados é ilustrada na **Figura 19(b)**.

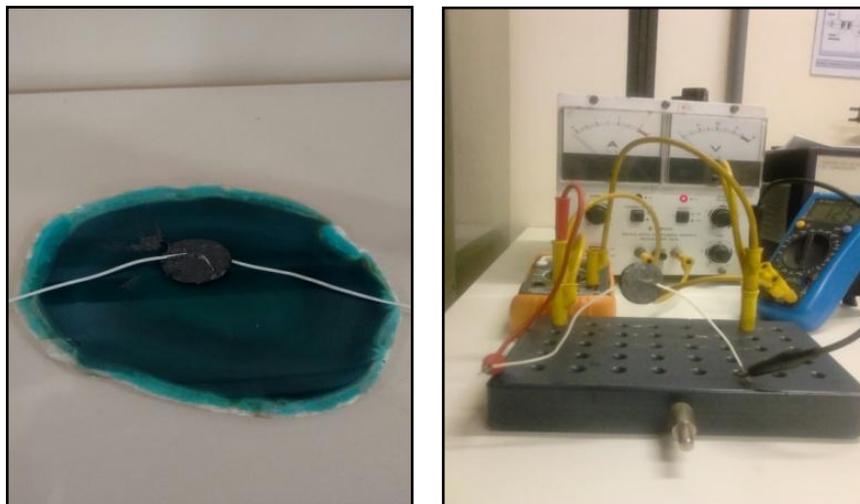


Figura 19: (a) Pastilha para medida de condutividade e (b) Coleta de dados

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para a verificação de possíveis mudanças estruturais nos polímeros após os mesmos serem submetidos ao tratamento térmico de aquecimento. Os difratogramas da amostra inicial (PANI-ES, sem tratamento térmico) e das amostras tratadas termicamente por 1 h a 50, 100, 200 e 300°C estão ilustrados na **Figura 20**.

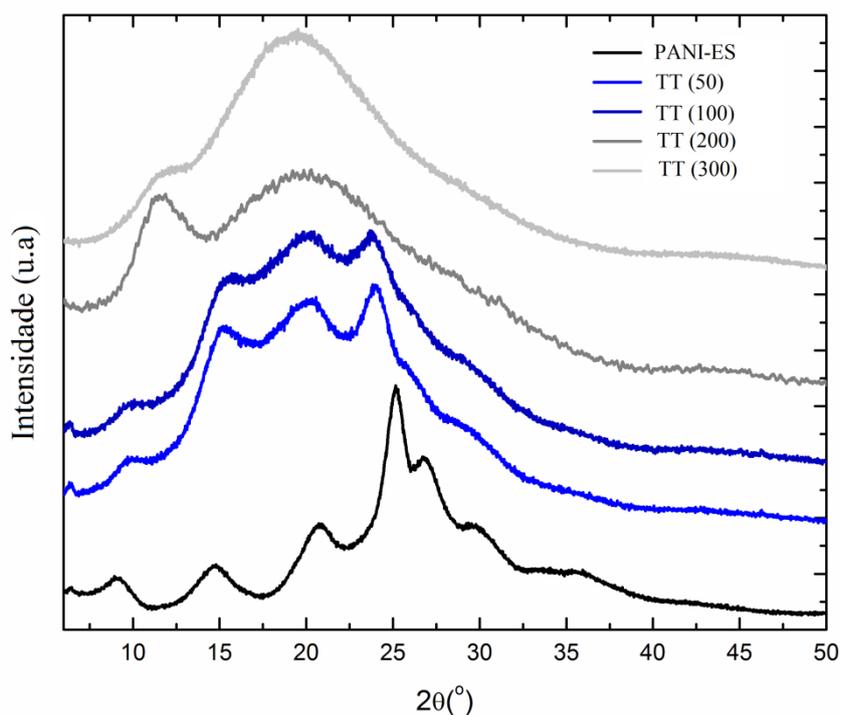


Figura 20: Difratogramas dos polímeros antes e após o tratamento térmico.

A **Figura 20** mostra cinco perfis de DRX, sendo um deles da amostra original de partida (PANI-ES) e os outros da PANI-ES tratada termicamente por 1h a 50, 100, 200 e 300 °C. É possível perceber nestes perfis a evolução de degradação estrutural da PANI-ES ocasionada pelo aumento de temperatura.

O perfil de DRX da PANI-ES apresenta picos localizados em $2\theta = 6.3, 9.2, 14.7, 20.7, 25.2$ e 26.9° , dois picos mais alargados em $2\theta = 28.9^\circ$ e 32.2° , e outro entre $2\theta = 32.2^\circ$ e 39.5° . Quando esta amostra foi submetida ao tratamento térmico por 1h a 50 °C, observa-se que seu perfil difere do perfil da amostra original PANI-ES, apresentando um número de picos menor e mais alargados.

Por outro lado, o perfil de DRX da amostra tratada a 50°C é muito semelhante ao da amostra tratada em 100°C, porém esta possui picos mais largos que a anterior, os quais estão localizados em $2\theta = 6.3^\circ, 9.8^\circ, 15.2^\circ, 20.2^\circ$ e 24° .

As principais observações nos formatos dos difratogramas aconteceram para as amostras tratadas em 200 e 300 °C. Para estas, os padrões de DRX mostraram que houve maior perda de cristalinidade. Para a amostra tratada a 200°C, um pico largo se encontra na posição $2\theta = 11.5^\circ$, e outro centrado aproximadamente em $2\theta = 19.9^\circ$, enquanto que para amostra tratada a 300°C as mesmas características foram observadas, entretanto, houve mais perda de cristalinidade, evidenciada pela diminuição da intensidade do pico localizado em $2\theta = 11.5^\circ$. Desta forma, é possível observar que a exposição da PANI-ES a diferentes temperaturas causou perda gradativa de cristalinidade, sendo observada pelas variações número de picos dos difratogramas, especialmente em suas formas, larguras e intensidades.

4.1.1. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

Materiais como os da PANI, tanto a não tratada quanto a tratada termicamente, apresentam difratogramas característicos de materiais semicristalinos. O tratamento térmico causa a perda de cristalinidade dos materiais poliméricos à medida que a temperatura aumenta. Como já observado, os perfis de DRX dos polímeros tratados termicamente apresentam uma redução no número de picos, os quais se tornaram mais largos quando comparados à PANI-ES. Este tipo de característica pode ser um indicativo do aumento da contribuição não cristalina e da diminuição do tamanho dos cristalitos à medida que a temperatura foi aumentada.

Para estimar o percentual de cristalinidade de polímeros semicristalinos, é assumido que o polímero possui regiões cristalinas e não cristalinas. Diversos métodos têm sido aplicados para estimar o percentual de cristalinidade de materiais semicristalinos, porém nem todos estes métodos fornecem o mesmo resultado. Contudo, todos os métodos utilizados atualmente assumem um modelo em que materiais semicristalinos são formados por duas fases distintas, com cristalitos pequenos dispersos numa matriz não cristalina^[67].

Um dos métodos usado para determinar a porção cristalina de um material é o chamado *Método da Deconvolução*, o qual utiliza os dados do DRX para a decomposição de picos^[68]. No ajuste da curva, é preciso considerar a forma e o número

de picos, como também o emprego de uma função de perfil apropriada. Ao realizar esta análise, uma suposição importante, é que o aumento da contribuição não cristalina é o principal fator para o alargamento dos picos. Entretanto, além da perda de cristalinidade do material, existem também fatores intrínsecos que influenciam no alargamento dos picos, tais como o tamanho dos cristalitos e as deformidades do cristal, além da natureza do material. A deconvolução dos picos de DRX de cada amostra está ilustrada na **Figura 21**. Os valores estimados dos percentuais de cristalinidade resultantes destas deconvoluções estão apresentados na **Tabela 2**.

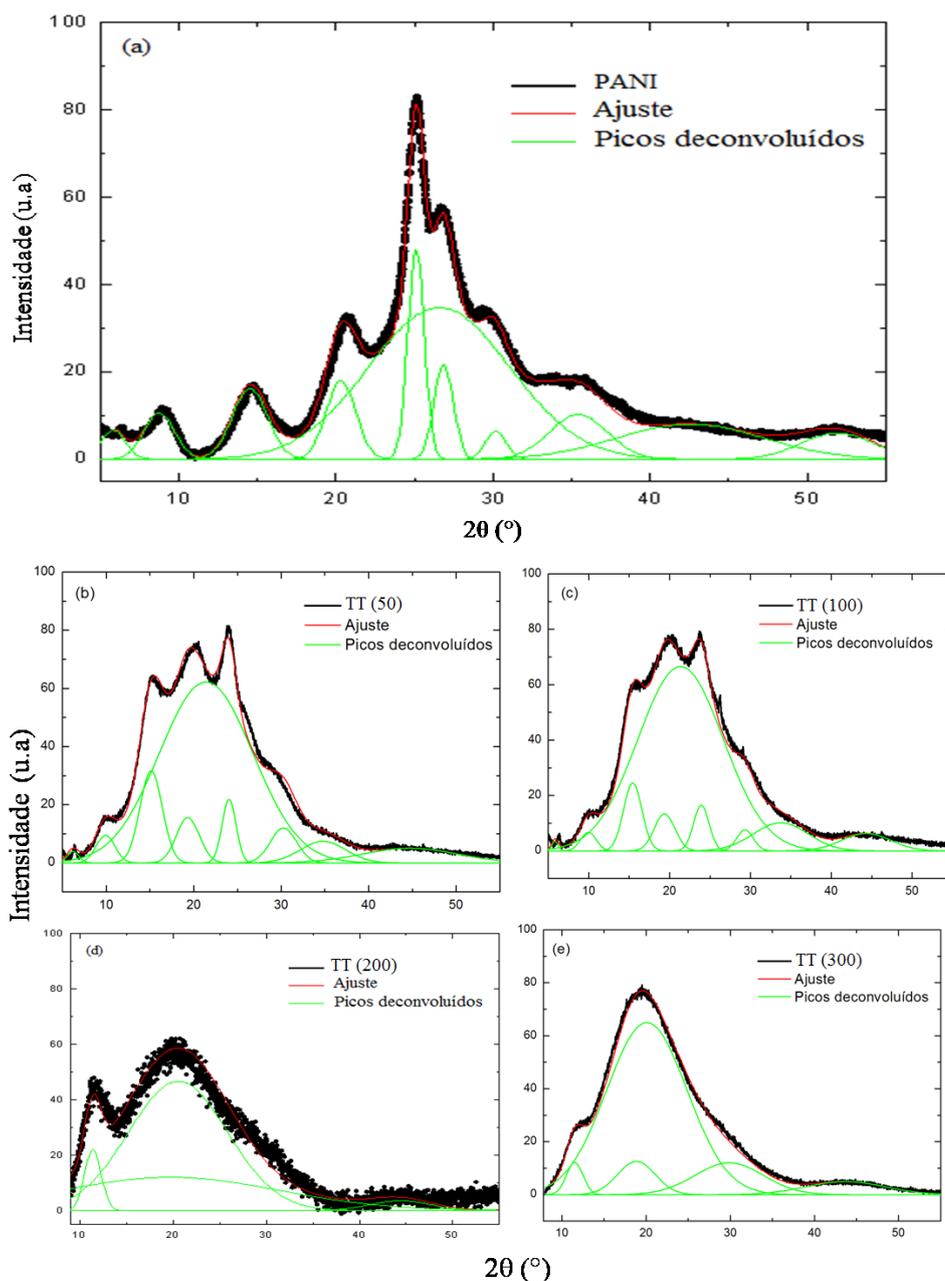


Figura 21: (a) Deconvolução dos picos para a PANI-ES e (b) TT (50), (c) TT (100), (d) TT (200) e (e) TT (300).

Tabela 3: Valores estimados dos percentuais de cristalinidade da PANI-ES e dos polímeros tratados termicamente, TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300)

AMOSTRA	CRISTALINIDADE (%)
PANI-ES	51 (± 5)
TT 50	39 (± 5)
TT 100	27 (± 5)
TT 200	22 (± 5)
TT 300	19 (± 5)

A **Figura 22** mostra graficamente a variação dos percentuais de cristalinidade para as amostras analisadas pelo método da deconvolução.

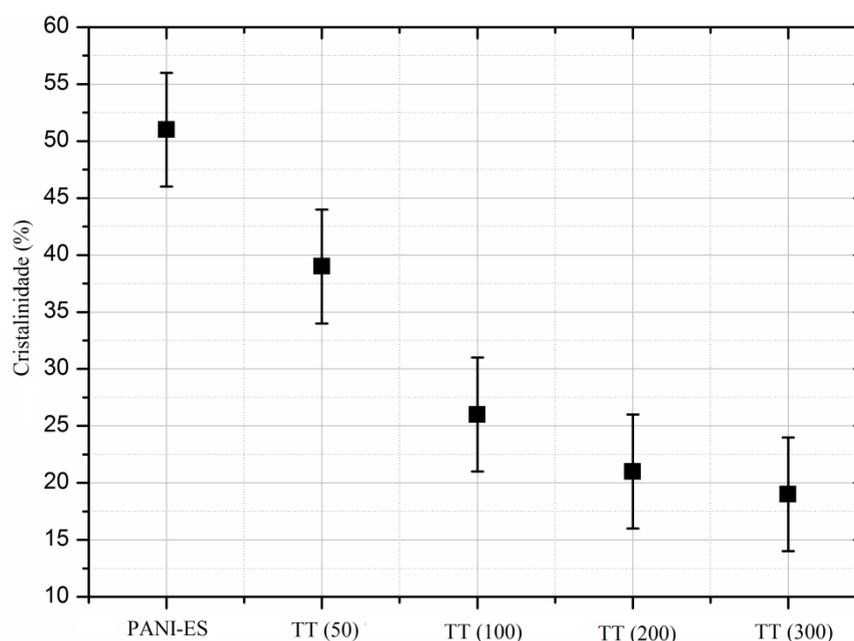


Figura 22: Gráfico da estimativa dos percentuais de cristalinidade as amostras analisadas pelo método da deconvolução.

4.2. Ajuste Le Bail

4.2.1. Escolha do Tetrâmetro e Modificações dos Parâmetros das Celas Unitárias

O método Le Bail ^[90] é uma técnica muito utilizada em caracterização de materiais com o intuito de obter informações estruturais como parâmetros de cela e tamanhos de cristalitos. É um método aplicado mais frequentemente no estudo de materiais cristalitos, porém, tem sido uma ferramenta importante na caracterização de polímeros e de materiais com baixa cristalinidade ^[91,92,93,94].

Para a aplicação do método, foram realizados ajustes levando em consideração o tamanho e a periodicidade intramolecular das cadeias da polianilina. Para isso, foi utilizada a simetria e os parâmetros de cela unitária propostos por Evain *et al.*^[95] referentes ao tetrâmero da polianilina. O ajuste foi conduzido admitindo-se a hipótese de que as reflexões que contribuem para o perfil podem ser simuladas com a função de perfil selecionada^[73]. Assim, o valor da intensidade calculada nesse processo não inclui o cálculo do fator de estrutura (F), mas é obtida pelo refinamento dos valores dos parâmetros da função de perfil selecionada para cada possível reflexão hkl , de modo a obter o melhor ajuste.

Os ajustes, dependendo da amostra, seguiram basicamente a mesma sequência:

- alteração dos parâmetros de cela “ b ” e/ou “ c ”;
- refinamento da largura dos picos;
- refinamento de a , b e c ;
- refinamento de a , b , c , α , β e γ ;

Após estas etapas, o ajuste foi concentrado nos parâmetros de cela e nos parâmetros de largura a meia altura, sendo refinados juntos e/ou separadamente até que os valores dos fatores de discordância e valores dos parâmetros refinados fossem satisfatórios e coerentes. A relação entre os parâmetros de cela e os tamanhos anisotrópicos dos cristalitos nas respectivas direções foi utilizada como um indicativo da qualidade do refinamento, levando em consideração que os tamanhos anisotrópicos dos cristalitos devem ser maiores que os parâmetros de cela nesta respectiva direção. Os valores dos parâmetros refinados de todas as amostras estão na **Tabela 4**.

Tabela 4: Parâmetros refinados pelo Método de Le Bail através do programa Fullprof: parâmetros de cela, volume da cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância

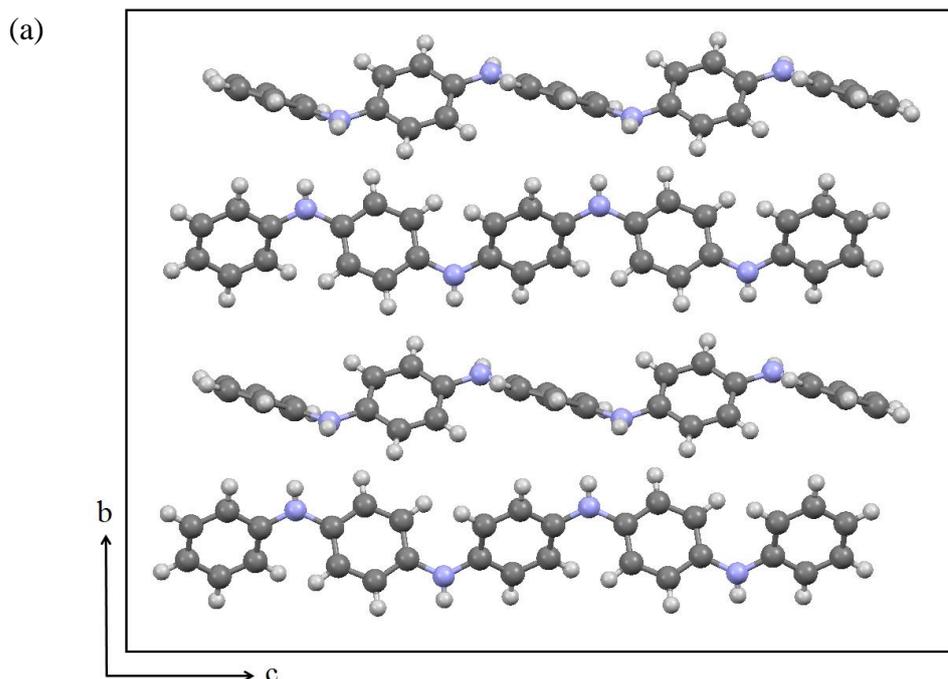
Parâmetros Refinados	Evain <i>et al.</i> (2002)	PANI-ES	TT (50)	TT (100)	TT (200)	TT (300)
a (Å)	5,7328	5,7180	5,7240	5,8036	5,7967	5,5997
b (Å)	8,8866	17,8344	18,4721	18,8705	8,8377	8,9502
c (Å)	22,6889	23,0154	19,0456	19,0945	14,3877	14,5773
α (°)	82,7481	83,3509	79,5264	79,5822	82,4561	83,9821
β (°)	84,5281	84,8781	83,5375	83,8496	85,4585	85,1372
γ (°)	88,4739	88,2333	88,1858	87,6066	87,5559	89,0417
V (Å ³)	1141,29	2.321,3	1.967,5	2.044,3	728,0	723,9
Tamanho médio global (anisotr.) (Å)	-----	36 (10)	22 (5)	22 (4)	19 (4)	16 (3)
Crystallite Apparent size ₁₀₀ (Å)	-----	43	24	25	19	18
Crystallite Apparent size ₀₁₀ (Å)	-----	43	21	19	12	12
Crystallite Apparent size ₀₀₁ (Å)	-----	25	20	20	20	18
R_{wd} (%)	-----	1,69	2,23	2,42	8,18	2,20
R_p (%)	-----	1,34	1,52	1,67	5,55	1,51

Após analisar os parâmetros obtidos por refinamento, observa-se que há dois conjuntos de amostras com aspectos estruturais semelhantes: o primeiro conjunto é formado pelas amostras TT (50) e TT (100), enquanto que o segundo conjunto é formado pelas amostras TT 200 e TT 300.

Para as amostras PANI-ES, TT (50) e TT (100) foi possível obter um melhor ajuste apenas quando o parâmetro de cela “ b ” foi modificado para aproximadamente 18 Å. Este aumento é necessário para a acomodação do contração proveniente do ácido protônico (neste caso HCl, ou seja, Cl⁻) na estrutura polimérica. Alguns autores já reportaram esse fato ^[96,97], mostrando que é preciso que a cela unitária seja aumentada para que esses contrações possam ser incorporados na estrutura polimérica. Outra alteração importante observada é a diminuição do parâmetro de cela “ c ”, em torno de 4 Å, nas amostras TT (50) e TT (100). Considerando que este valor é próximo do comprimento de um monômero de anilina, é possível propor que, por meio do tratamento térmico, houve uma mudança no tamanho da cadeia polimérica disposta ao longo do eixo “ c ”. O valor de “ c ” obtido acomoda exatamente uma cadeia trimérica de polianilina, sugerindo que, após o tratamento térmico, as cadeias passaram de tetraméricas para triméricas. Além disso, esta modificação estrutural observada logo em

50 °C fica evidente no perfil do difratograma e no percentual de cristalinidade estimado anteriormente, passando de 51 % (no caso da PANI-ES) para 39 % (no caso da TT 50) e 27% (no caso da TT 100).

A alteração de perfil de DRX mais evidente ocorre nas amostras TT (200) e TT (300), mostrando uma considerável diminuição das regiões cristalinas e, conseqüentemente no tamanho dos cristalitos. Para estas amostras, observam-se mudanças consideráveis nos parâmetros “*b*” e “*c*”. No caso do parâmetro “*b*”, observa-se que seu valor voltou a ser o valor original proposto por Evain *et al.*^[95], sugerindo que, neste estágio, os contraíons foram retirados da cadeia polimérica devido ao aumento de temperatura. Por outro lado, nota-se que o aquecimento a 200 e 300 °C foi tão eficiente na destruição das regiões cristalinas, que o parâmetro de cela “*c*”, relacionado com o tamanho das cadeias poliméricas na cela unitária, foi consideravelmente diminuído, sugerindo que tais tratamentos térmicos tenham evoluído de uma cadeia trimérica para uma dimérica. As **Figuras 23 (a-c)** mostram modelos especulativos de cela unitária baseados apenas nos parâmetros de cela obtidos após refinamento e nos tamanhos das cadeias poliméricas. A intenção destes modelos é apenas sugerir, sem nenhuma base de cálculo, como as cadeias poliméricas (tetraméricas, triméricas ou diméricas) poderiam estar dispostas na cela unitária, levando-se em consideração apenas o tamanho das cadeias e os parâmetros de cela unitária. Vale ressaltar também que os contraíons não foram considerados nestes modelos.



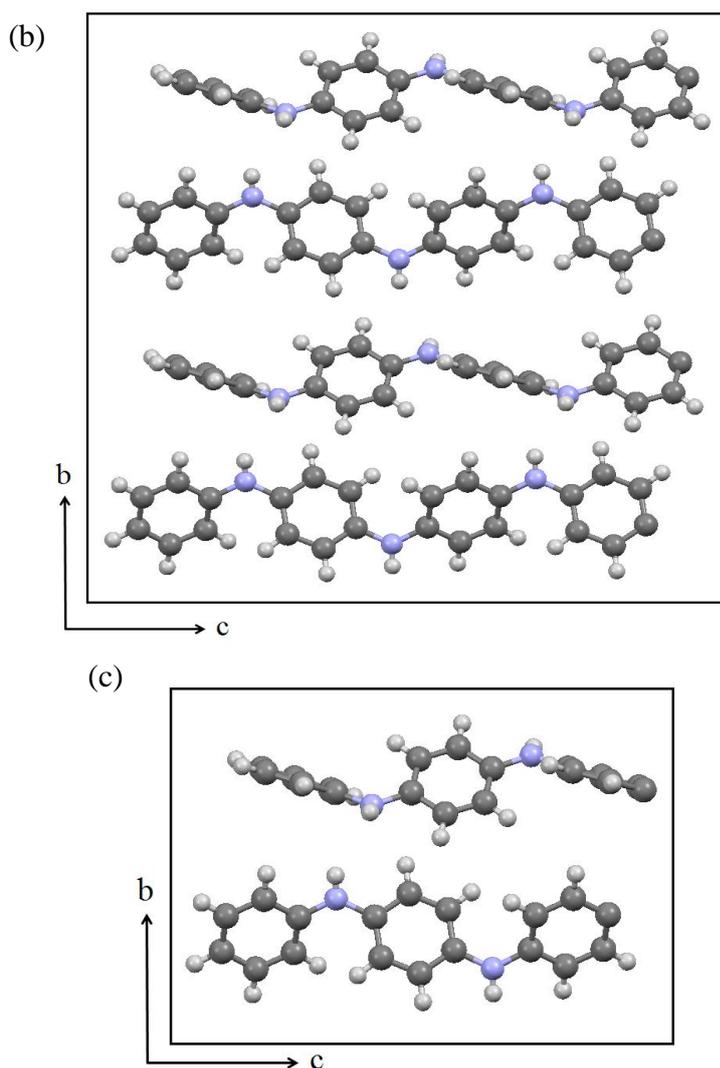


Figura 23: (a) Modelo especulativo de célula unitária para a amostra refinada de PANI-ES, (b) TT (500 e TT (100) e (c) TT (200) e TT (300).

A diminuição da fase cristalina devido ao aumento de temperatura está diretamente relacionada com a diminuição dos tamanhos dos cristalitos. No caso da PANI-ES, sem tratamento térmico, o tamanho médio do cristalito é da ordem de 36 Å e, após o final do tratamento a 300 °C observa-se que os cristalitos diminuíram para 16 Å, representando uma diminuição de 55 % em tamanho médio. Um resultado também observado após o refinamento está relacionado com o formato dos cristalitos. Observou-se que, após o tratamento a 300 °C, a anisotropia passou de 10 para 3, sugerindo que o aumento da temperatura, além de diminuir o tamanho dos cristalitos, também ocasionou mudanças em seus formatos, tornando-os mais globulares.

As **Figuras 24(a-e)** mostram o resultado final dos refinamentos. As curvas em preto representam a medida de DRX experimental (Y_{obs}). As curvas em cinza representam os difratogramas teóricos (Y_{calc}) e as curvas em azul representam as diferenças entre os difratogramas experimentais e teóricos ($Y_{obs} - Y_{calc}$). Nestas figuras também estão indicados os principais planos cristalográficos de cada pico de difração presente nos difratogramas. Nota-se que as principais reflexões foram inseridas mesmo nos picos mais alargados, embora estas reflexões tenham contagens muito baixas.

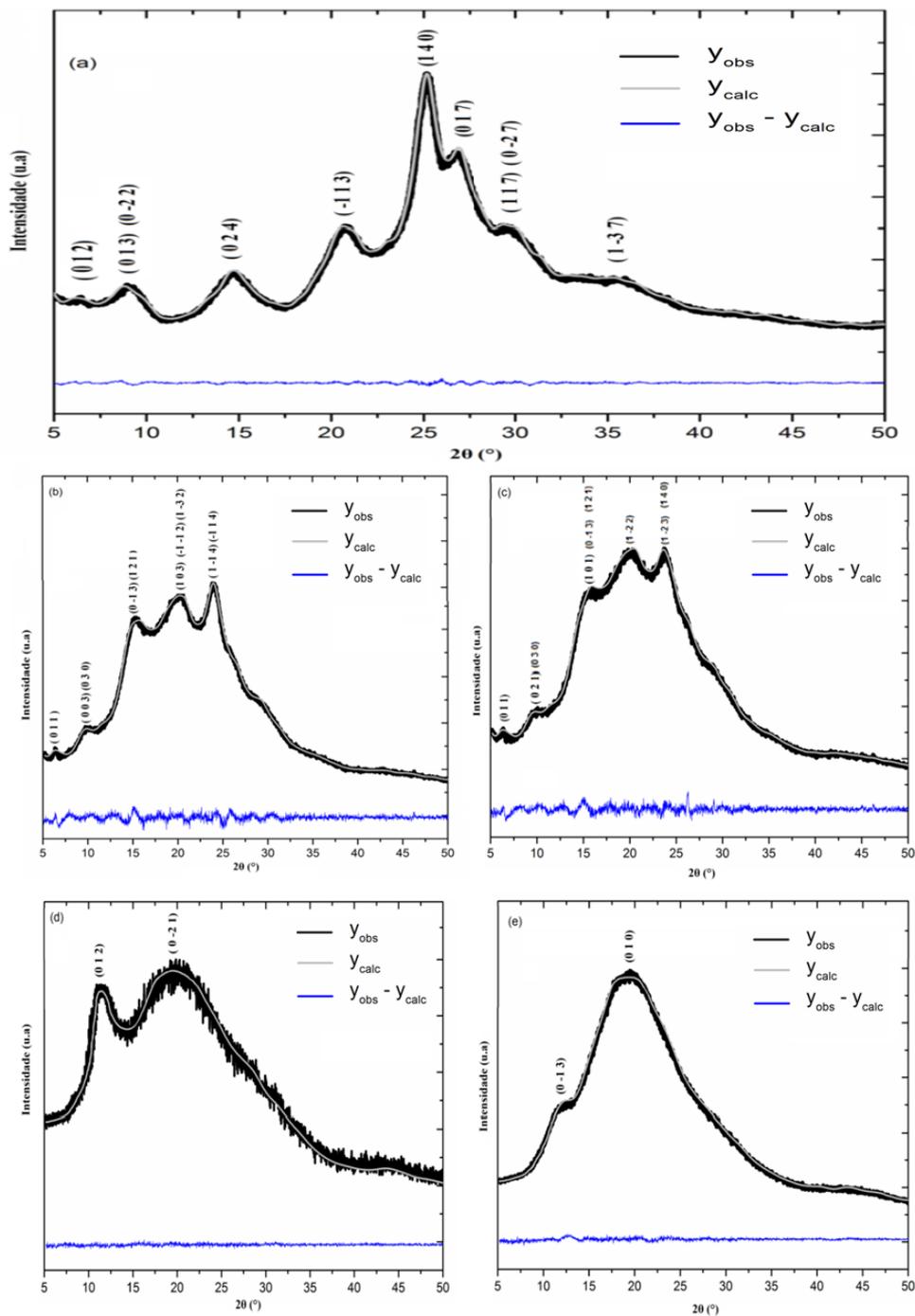


Figura 24: Resultado final dos refinamentos e principais reflexões para (a) PANI-ES, (b) TT (50), (c) TT (100), (d) TT (200) e (e) TT (300).

A forma dos cristalitos foi visualizada nas direções [100], [010] e [001] utilizando o programa de Gfourier^[78]. Vale ressaltar, que esta forma não se refere a forma real do cristalito, e sim a características de um modelo muito semelhante ao real. De tal forma, este formato define propriedades de simetria da distribuição das colunas de centro de espalhamento nos domínios cristalinos de uma determinada fase.

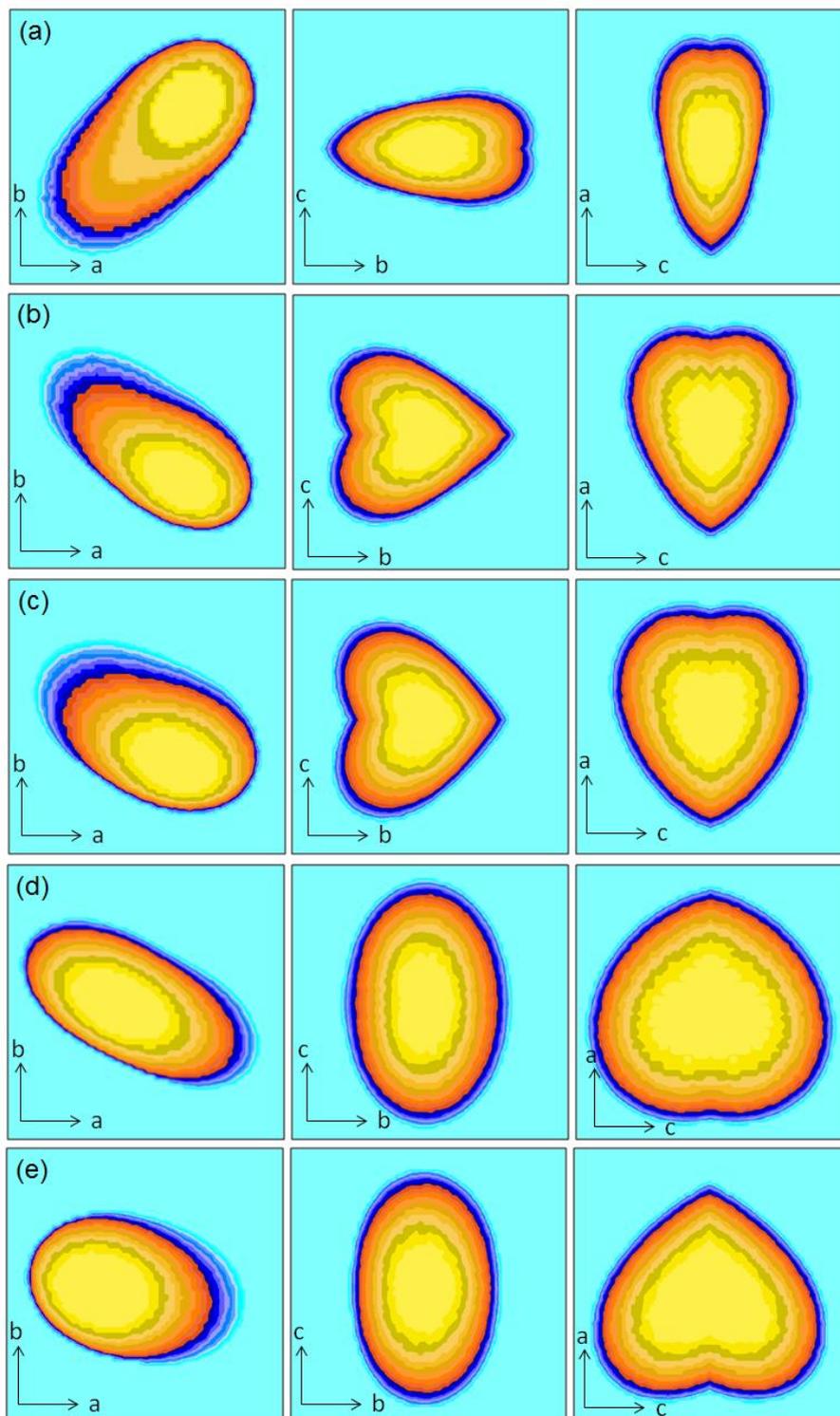


Figura 25: Visualização dos cristalitos para (a) PANI-ES, (b) TT (50) , (c) TT (100), (d) TT(200) e (e) TT(300), nas direções [100], [010] e [001].

É possível observar que o aumento da temperatura causou mudanças estruturais nos cristalitos, as quais puderam ser detectadas pelo refinamento estrutural. Nota-se que, para amostras tratadas termicamente, o aumento da temperatura promoveu a formação de cristalitos mais globulares. Ao final do tratamento térmico, em 300 °C é possível observar um cristalito muito mais globular que o cristalito observado para a PANI-ES original, o qual apresenta essencialmente um caráter prolato. Este fato está relacionado à diminuição da área cristalina devido à destruição do arranjo regular polimérico causado pelo aumento da temperatura.

4.3. FTIR

As modificações ocorridas na estrutura da PANI-ES decorrentes do tratamento térmico foram analisadas através da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.

Algumas investigações já haviam sido reportadas em literatura abordando mudanças estruturais na PANI-ES após o tratamento térmico acima de 200°C, constatando-se ligações cruzadas entre as cadeias de polianilina, conhecidas por *crosslinking*. Averiguaremos esta e outras mudanças através dos espectros de FTIR para a PANI-ES, TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300), como mostrado na **Figura 26**.

A PANI-ES apresenta bandas de absorção localizadas em 1561 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} , referentes à deformação de estiramento dos anéis quinóides (Q) e benzenóides (B), respectivamente. A banda localizada em 1298 cm^{-1} corresponde à deslocalização dos elétrons- π , devido à dopagem por protonação, ou também pela vibração de estiramento (C–N–C). Em 1238 cm^{-1} há uma banda característica da vibração de estiramento C–N⁺ na estrutura polarônica.

A banda 1130 cm^{-1} é referente ao modo de vibração de –NH⁺ = na forma protonada da PANI-ES. Em 794 cm^{-1} há uma banda de absorção que corresponde à deformação fora do plano de C–H dos anéis benzenóides 1-4 dessubstituídos.

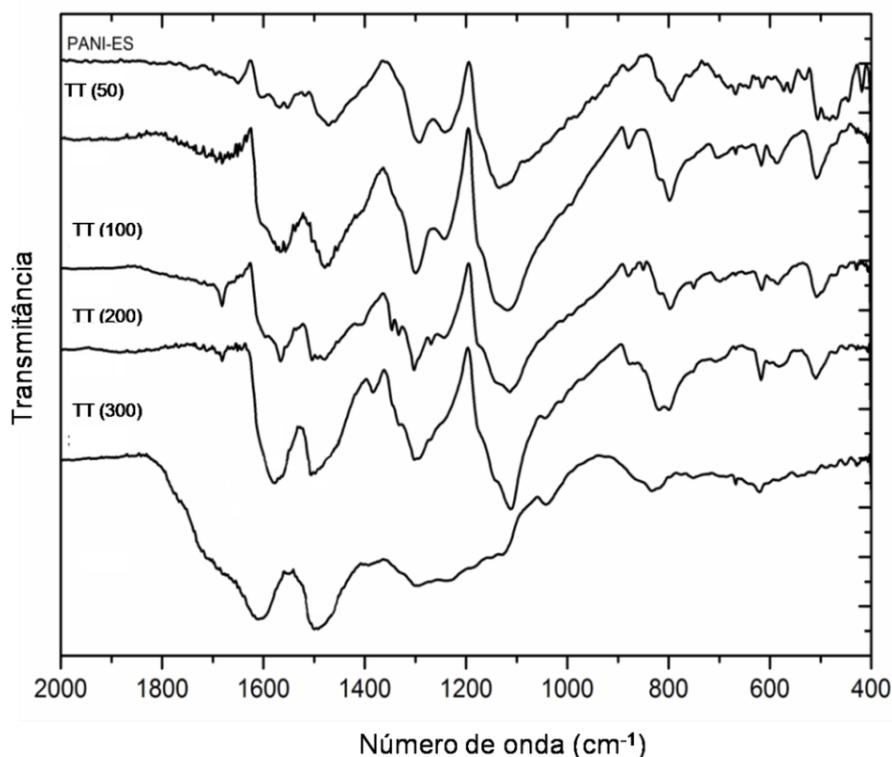


Figura 26: Espectro do FTIR para PANI-ES, TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).

Ao tratar a PANI-ES a 200°C (TT 200), um deslocamento é observado na banda de 1561 cm^{-1} para 1590 cm^{-1} . No caso, para TT (300) o mesmo pico está localizado em 1610 cm^{-1} . Trchová e colaboradores (2004) abordaram esta mudança, que ocorre devido à remoção do contraíon dopante. Bhadra e Khastgir (2008) relataram que há perda de HCl após o tratamento térmico acima de 200°C, isto se deve à remoção parcial ou modificação da concentração de HCl. Na banda de 1470 cm^{-1} também é observada uma mudança similar.

A modificação da banda de 1130 cm^{-1} para 1106 cm^{-1} é observada com o aumento de temperatura de tratamento da PANI-ES devido à diminuição na sequência esmeraldina após o tratamento térmico.

Vale ressaltar que existem alterações de intensidade dos picos de (Q) para (B) da PANI-ES para a TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), que são decorrentes da alteração relativa na concentração de anéis (Q) e (B) presentes na cadeia da PANI-ES, um fator que influencia na diminuição da sequência esmeraldina.

Quando a PANI-ES é tratada a 200°C, a intensidade de anéis (Q) para (B) aumenta, comparada à PANI-ES não tratada termicamente. Isto indica que está havendo uma conversão de anéis (B) em (Q) característicos da oxidação da PANI-ES.

Ao tratar a PANI a 300°C a intensidade de anéis (Q) para (B) diminui, ou seja, anéis (Q) estão sendo convertidos em anéis (B). Este resultado é devido à reação de *crosslinking* na cadeia polimérica da PANI-ES. Em ambos os casos, anéis (Q) são convertidos em (B). A **Figura 27** mostra uma representação esquemática da modificação na cadeia polimérica da PANI-ES quando ocorre a reação de *crosslinking*.

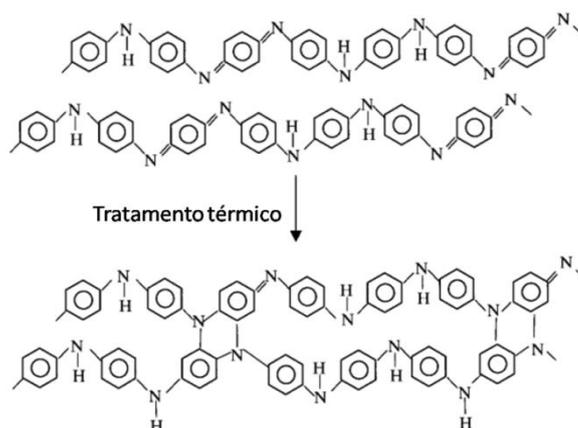


Figura 27: Reação de *crosslinking* na cadeia polimérica da PANI-ES [61].

Quando a PANI-ES é tratada entre 200 e 300°C, as bandas de absorção localizadas em 1299 cm^{-1} e 1239 cm^{-1} desaparecem do espectro. Isto indica que há uma grande diminuição na deslocalização do elétron π devido à diminuição do nível de protonação e sequência esmeraldina, causando assim, a destruição da estrutura polarônica.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica do MEV foi aplicada para observação da morfologia da PANI-ES não tratada e tratada termicamente, como mostra a **Figura 28**. Nota-se que as nanofibras da PANI não tratada termicamente estão bem definidas, sendo também possível observar que as nanofibras parecem ser formadas pela conexão de nanoesferas, cujo tamanho não pode ser mensurado com precisão. Também pode ser visto que o tamanho das nanofibras diminuem à medida que a temperatura aumenta. Assim, na PANI-300 as nanofibras não são tão longas como as observadas na PANI não tratada termicamente.

No decorrer da análise morfológica de cada amostra, é possível propor que o aumento de temperatura causa a degradação parcial das cadeias e, conseqüentemente, a degradação das nanofibras. Este fator pode estar relacionado com a diminuição da cristalinidade e condutividade elétrica do polímero.

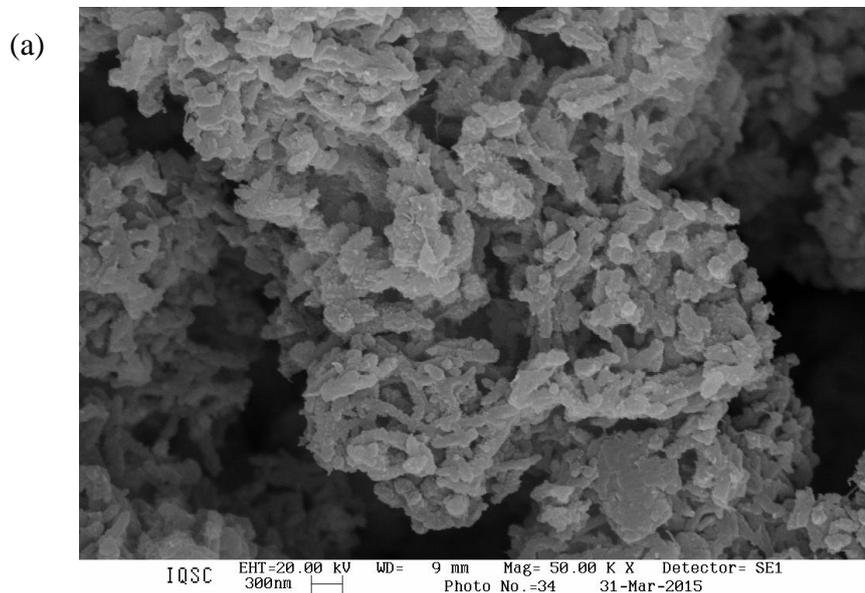


Figura 28: Imagem de MEV para PANI-ES.

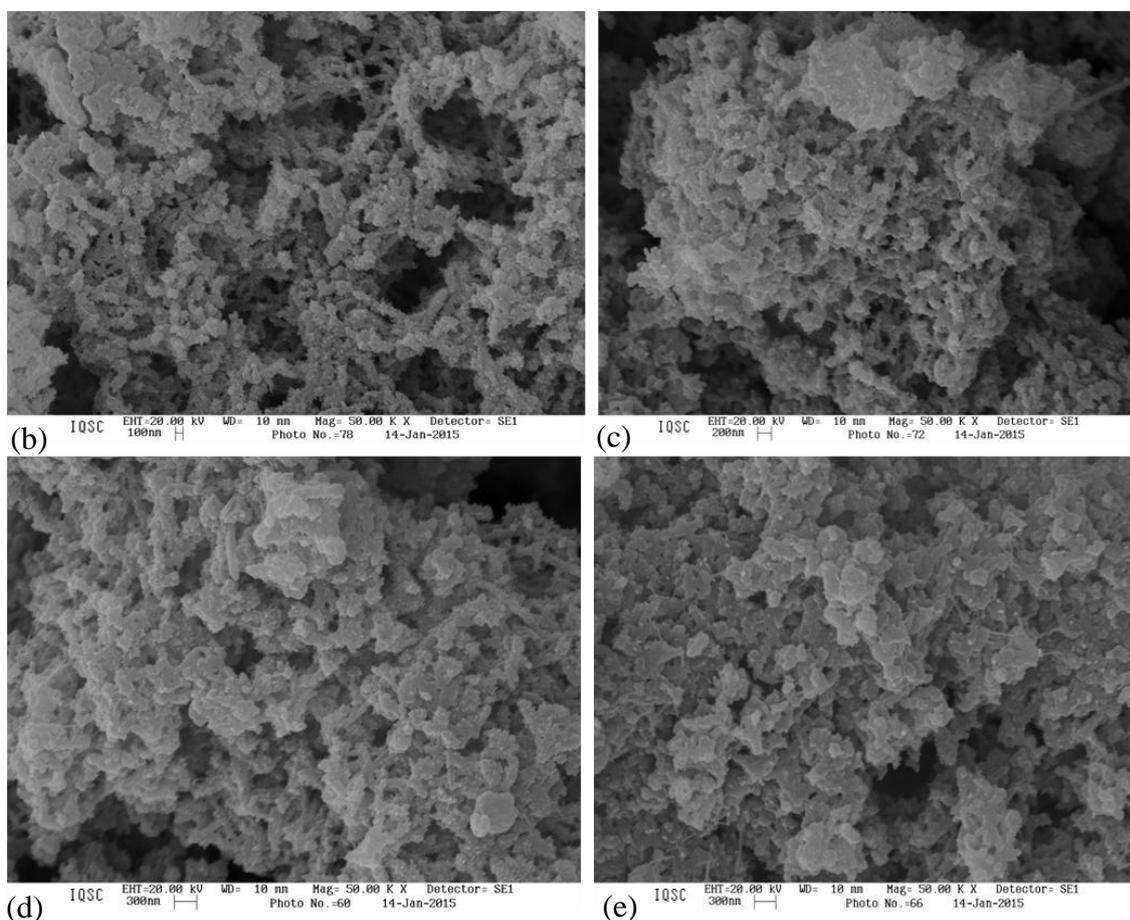


Figura 29: Imagens de MEV para (a) TT(50) , (b) TT(100) , (c) TT(200) (c) e (d) TT(300).

4.4. Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS)

4.4.1. Curvas de Espalhamento

A **Figura 30 (a)** mostra as curvas de espalhamento da PANI-ES e PANI tratada termicamente, referentes à TT-50 e TT-100, TT-200 e TT-300. A **Figura 30 (b)** mostra os possíveis formatos das partículas baseados na localização da curva de espalhamento. Estes dados são apresentados em literatura de maneira qualitativa e empírica. Segundo esse modelo de formato de partículas que leva em consideração a posição das curvas de espalhamento, podemos propor que a PANI-ES apresenta partículas com formatos mais globulares que as amostras TT-50 e TT-100, TT-200 e TT-300.

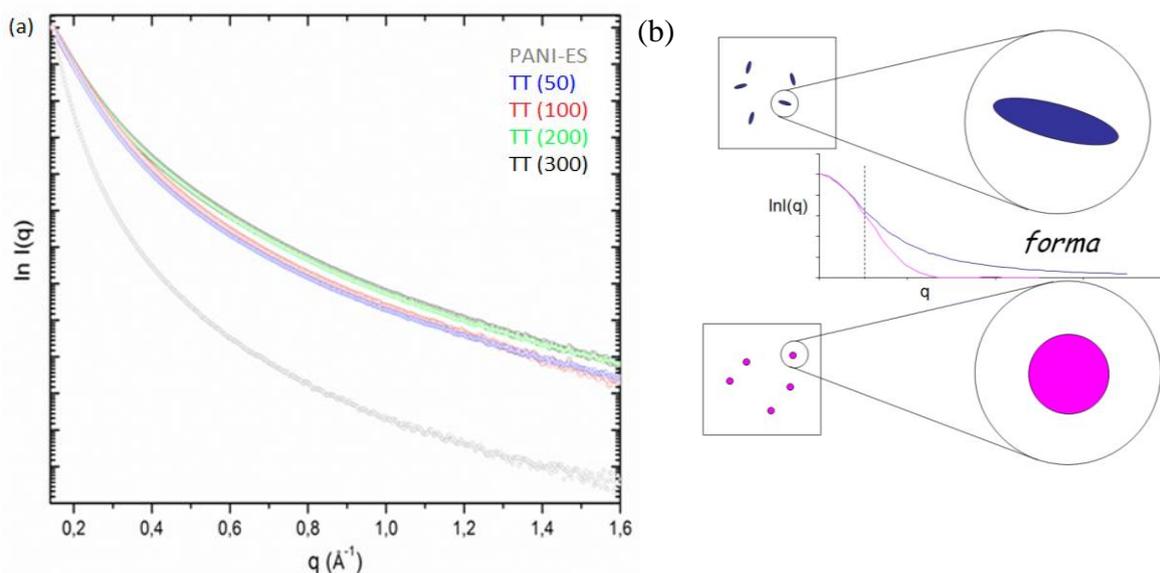


Figura 30: (a) Curvas de espalhamento da PANI-ES e TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300); (b) Modelo especulativo para o formato das partículas, baseado em curvas de espalhamento empíricas.

4.4.2. Curvas de Guinier

Por meio das curvas de espalhamento foram obtidas as curvas de Guinier da PANI-ES e das amostras tratadas termicamente. As curvas de Guinier ajudam a identificar a polidispersividade do sistema em estudo. Assim, é possível estimar se as partículas que compõem o sistema são monodispersas (mesmo formato e tamanhos

semelhantes) ou polidispersas (formatos e tamanhos variados), como mostra **Figura 31 (a)**. A **Figura 31 (b)** mostra ampliadamente uma região da curva de Guinier, onde é perceptível esta polidispersividade. Contudo, é possível notar que a polidispersividade é mais acentuada na PANI-ES não tratada termicamente do que nos sistemas tratados termicamente.

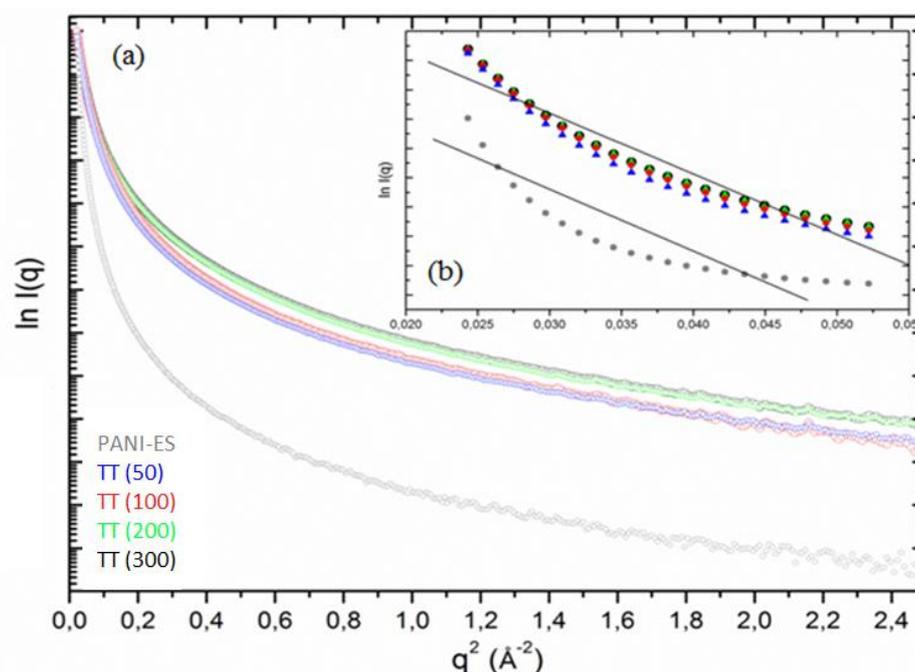


Figura 31: (a) Gráfico das curvas de Guinier para PANI-ES, TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300), (b) Região ampliada das curvas de Guinier.

4.4.3. Cálculo da $p(r)$

O cálculo da função de distribuição de pares - $P(r)$ é um mecanismo determinante para a observação das eventuais modificações nas formas das partículas, como também para a obtenção dos valores dos raios de giro Rg das mesmas, os quais podem ser utilizados para cálculos de volumes das partículas. A **Figura 32 (a)** mostra as curvas de $p(r)$ obtidas através do programa GNOM, para a PANI-ES e TT (50), TT(100), TT(200) e TT(300).

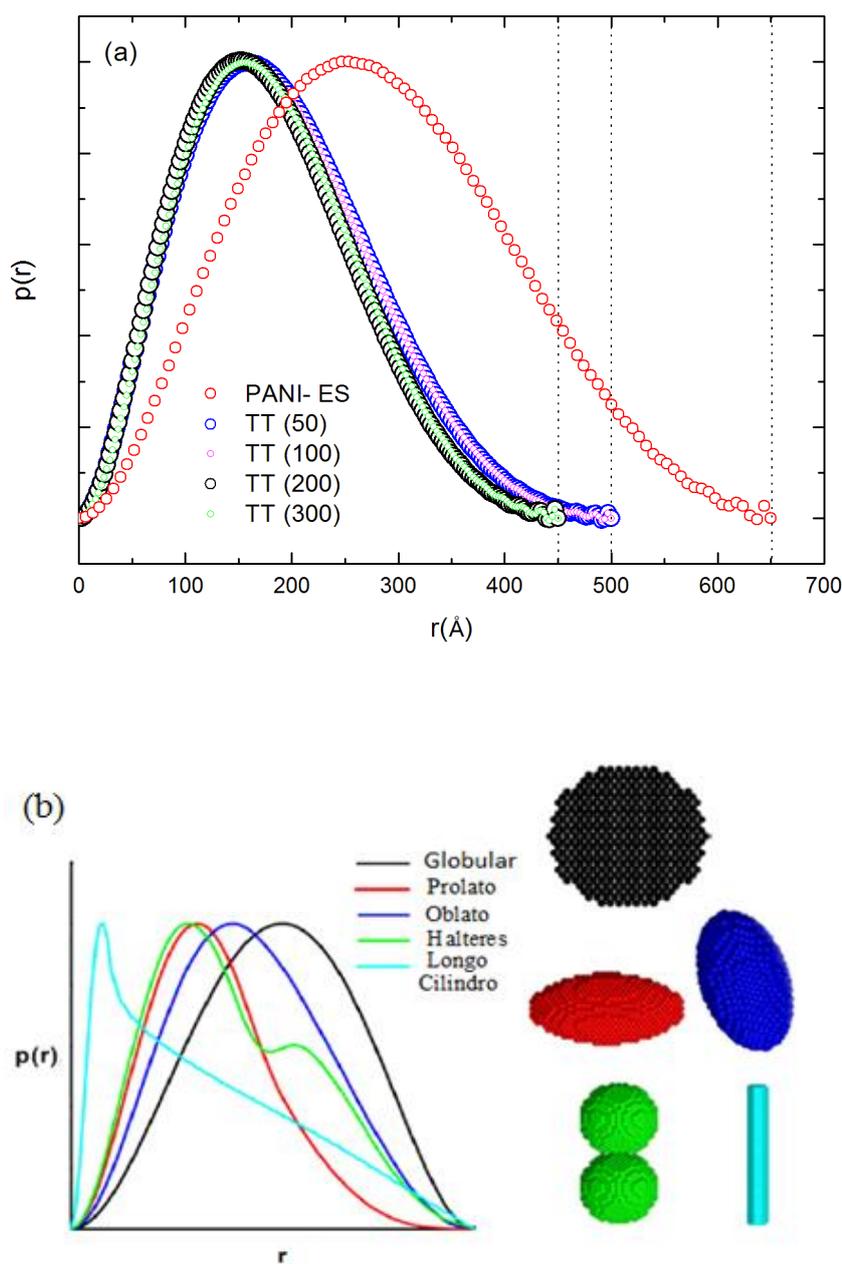


Figura 32: Gráfico das curvas $P(r)$ para (a) PANI-ES, TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300). (b) Formato das partículas baseado na posição e forma da curva $p(r)$ [85].

A **Figura 32 (b)** exemplifica os possíveis formatos das partículas, baseados nas modificações dos formatos das curvas $p(r)$ [83]. Analisando a localização da posição $D_{\text{máx}}/2$ de cada curva $p(r)$, observa-se que a PANI-ES possui partículas tendendo para formas mais globulares e esféricas, corroborando com as informações obtidas pela sua

curva de espalhamento. Porém, após submetida ao tratamento térmico, foram observadas modificações nos formatos de suas $p(r)$. É possível observar este comportamento através da posição $D_{m\acute{a}x}/2$ de cada curva $p(r)$, da TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), as quais passam a ter menores valores de r conforme a temperatura de tratamento térmico é aumentada, fator que também influencia nos formatos das partículas, que passam a tender para as formas prolatas.

A **Tabela 5** mostra os valores de $D_{m\acute{a}x}$ para PANI- ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).

Tabela 5: Valores da $D_{m\acute{a}x}$ para PANI- ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300)

Amostra	$D_{m\acute{a}x}$ (Å)
PANI-ES	650
TT (50)	500
TT (100)	500
TT (200)	450
TT (300)	450

Através da **Tabela 5** nota-se que há uma mudança mais significativa nos valores de $D_{m\acute{a}x}$ da PANI-ES e TT (50), uma diminuição em torno de 23%. Enquanto que para os valores de $D_{m\acute{a}x}$ da TT (100) e TT (200), uma diminuição de 10%. Essa diminuição nos valores de $D_{m\acute{a}x}$ está diretamente relacionada com os tamanhos das partículas. Assim, observa-se que as partículas estão diminuindo após o tratamento térmico, o que já era esperado após análise dos padrões de DRX e refinamento estrutural, anteriormente abordados.

Os valores dos raios de giro (R_g) obtidos através da $p(r)$ para a PANI-ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300) estão apresentados na **Tabela 6**.

Tabela 6: Valores dos raios de giro para PANI- ES e TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300)

Amostras	Raios de Giro (Å)
PANI-ES	217
TT (50)	146
TT (100)	146
TT (200)	139
TT (300)	139

Os valores dos raios de Giro estão de acordo com os valores obtidos para os $D_{máx}$, mostrando diminuição ao longo do tratamento térmico e sugerindo que as dimensões das partículas são diminuídas com o aumento da temperatura.

Para a proposição de um modelo para o formato das partículas estimadas anteriormente pelas curvas $p(r)$ foi realizado o ajuste das curvas de espalhamento através do programa DAMMIN. As curvas resultantes exibem o ajuste da curva observada (preta) com a calculada (ciano). Os modelos mais precisos para os formatos das partículas dependem do mais adequado ajuste entre as duas curvas. A **Figura 33** mostra o ajuste da curva de espalhamento da PANI-ES e a **Figura 34** mostra os ajustes das amostras TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), realizado através do programa DAMMIN.

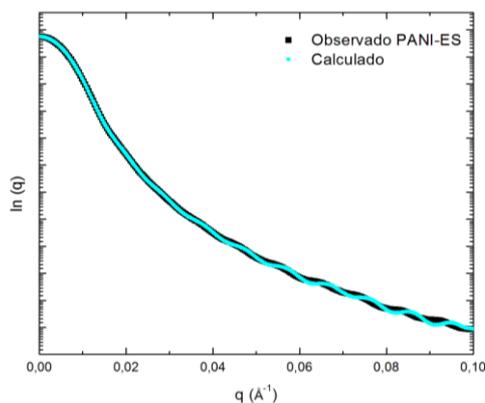


Figura 33: Ajuste das curvas de espalhamento para a PANI-ES.

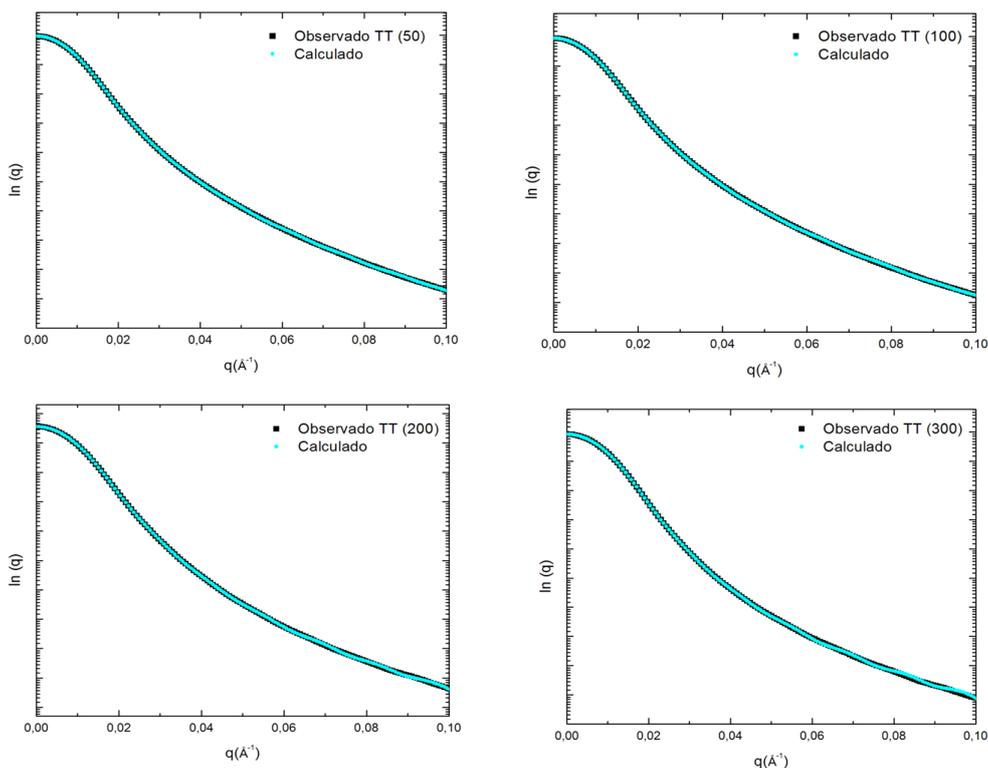


Figura 34: Ajuste das curvas de espalhamento para TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300).

Os modelos para os formatos das partículas foram obtidos utilizando-se o programa MASSHA através da leitura do arquivo resultante dos ajustes feitos pelo programa DAMMIN. Nota-se que o ajuste das curvas atingiu um resultado satisfatório, os dados provenientes do ajuste das curvas de espalhamento da PANI-ES e TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300), foram executados no programa MASSHA para a reconstrução estrutural dos formatos das partículas. Como já foi abordado, o formato das partículas é previsto através da observação da forma das curvas $p(r)$, porém, com a utilização de um programa computacional adequado é possível visualizá-los tridimensionalmente.

A **Figura 35** mostra o modelo para o formato da partícula da PANI-ES e a **Figura 36** mostra os modelos para os formatos das partículas das amostras TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), juntamente com as respectivas curvas $p(r)$.

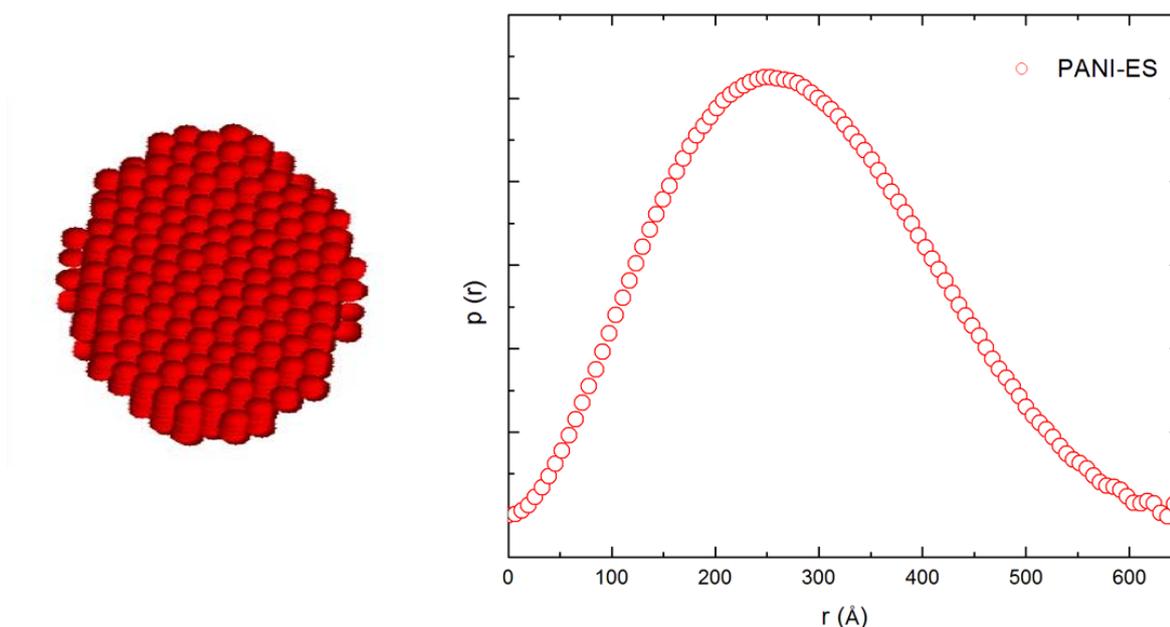


Figura 35: Forma da partícula da PANI-ES e sua respectiva curva $p(r)$.

Através da visualização das formas das partículas, é possível notar que as mesmas estão de acordo com os previstos pelas curvas $p(r)$ ^[83,84,90]. Conforme a temperatura de tratamento térmico aumenta, o formato das partículas tende para o formato prolato, a partir de um formato esférico encontrado na amostra original de PANI-ES.

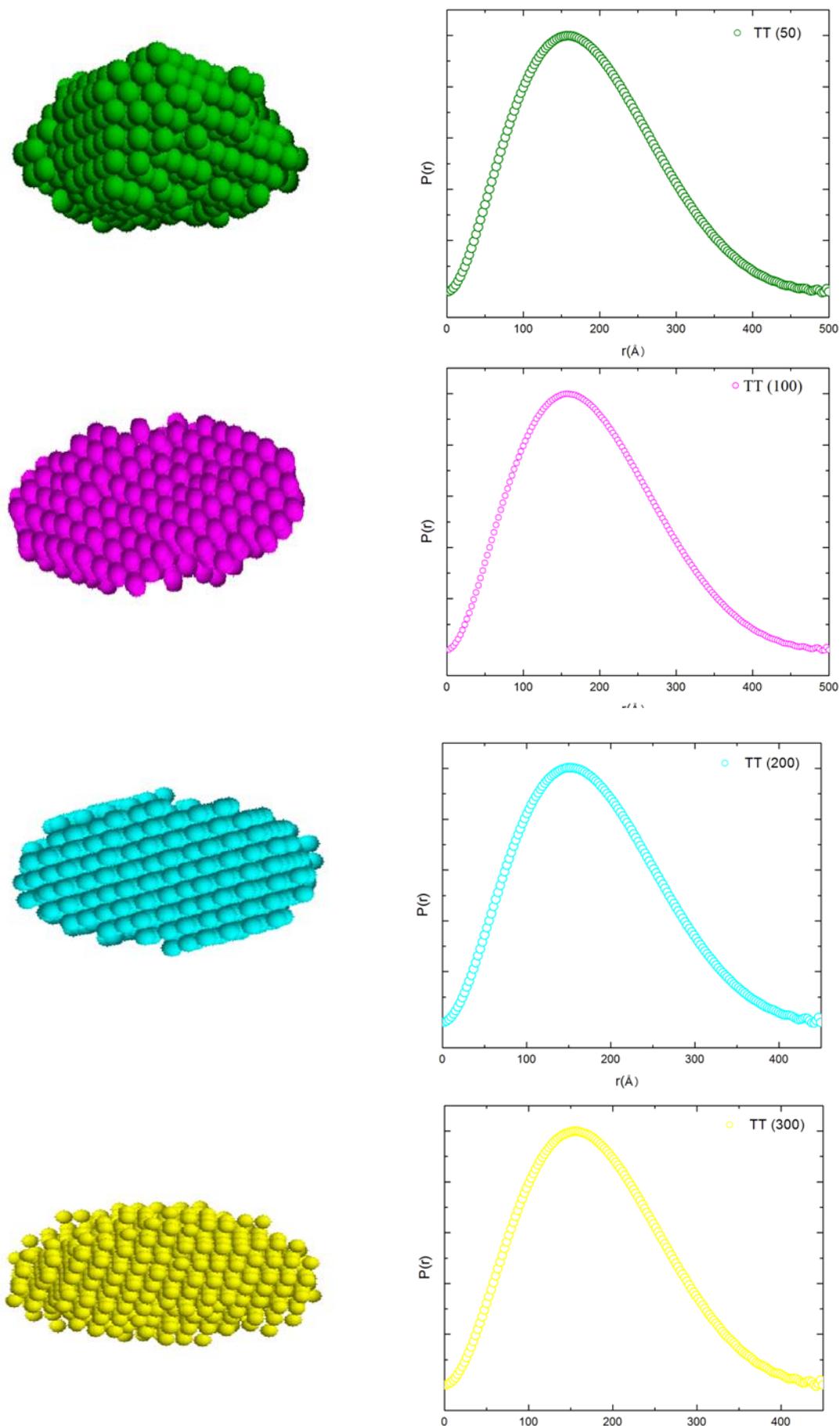


Figura 36: Modelo de formato para as partículas das amostras TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300) e suas respectivas curvas $p(r)$.

4.5. Condutividade Elétrica

Polímeros intrinsecamente condutores são materiais semicristalinos, de tal forma que sua condutividade elétrica depende, além dos arranjos ordenados presentes na cadeia polimérica, ou seja, da região cristalina, da presença de contraíons nas cadeias poliméricas inseridos por processos de dopagem.

Como observado anteriormente, durante o tratamento térmico, as regiões cristalinas existentes na amostra original PANI-ES vão diminuindo gradativamente devido à perda das sequências de esmeraldina e remoção dos íons cloreto, um resultado que influencia diretamente no valor da condutividade elétrica da amostra. Quando mais ordenado estiverem as cadeias poliméricas, mais facilidade os contraíons terão para se movimentarem ao longo das cadeias na presença de um campo elétrico externo. Assim, com a remoção dos contraíons através do aumento da temperatura, e também com a diminuição das regiões ordenadas, espera-se que a condutividade elétrica dos polímeros tratados termicamente tenham seus valores diminuídos à medida que a temperatura aumenta ^[98].

Os valores de condutividade elétrica das amostras PANI-ES e TT(50), TT(100) e TT(200) estão apresentados na **Tabela 7** e na **Figura 37**. Nota-se através dos resultados que os valores das condutividades elétricas diminuíram com o aumento da temperatura, como era esperado. Sambhu e colaboradores^[99] abordou essa diminuição na condutividade elétrica da PANI, obtendo valores cuja ordem de grandeza é de 10^{-3} . Sanches e colaboradores^[100], por sua vez, obteve valores com ordem de 10^{-4} .

Tabela 7: Valores da condutividade elétrica da PANI e TT (50), TT(100) e TT (200)

Amostra	Condutividade elétrica (S/cm)
PANI-ES	$0,3 \times 10^{-4}$
TT(50)	$0,1 \times 10^{-4}$
TT(100)	$0,6 \times 10^{-5}$
TT(200)	$0,4 \times 10^{-5}$

Para 300°C não foi possível a obtenção de um valor para a condutividade elétrica, em virtude da modificação sofrida pela amostra a esta temperatura. Uma vez que a metodologia empregada para a medida da condutividade elétrica envolvia a compactação da amostra em forma de pastilha, este procedimento não pode ser executado devido à mínima umidade necessária (água de hidratação interna) para a

compactação, impossibilitando o pastilhamento desta amostra. A **Figura 38** mostra a curva de TG da amostra PANI-ES, mostrando a remoção da água de hidratação interna em temperatura inferior a 300°C.

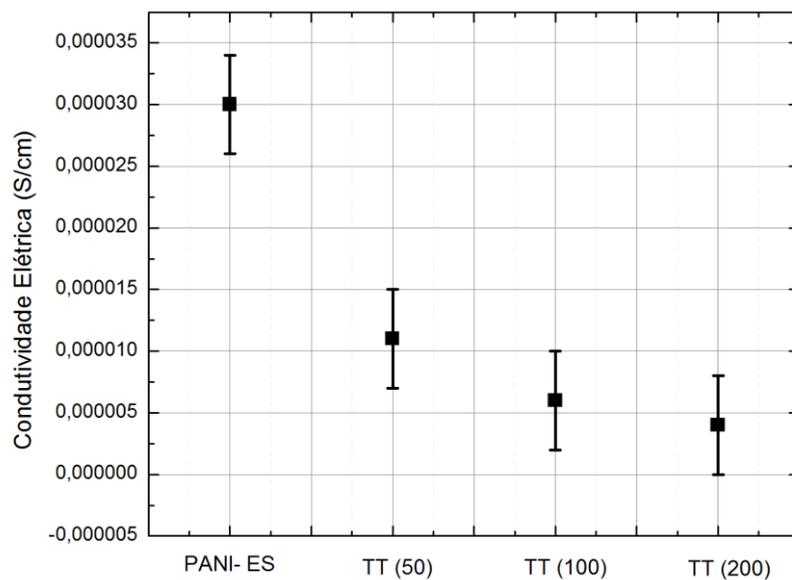


Figura 37: Gráfico da condutividade elétrica da PANI-ES e TT(50), TT(100) e TT(200).

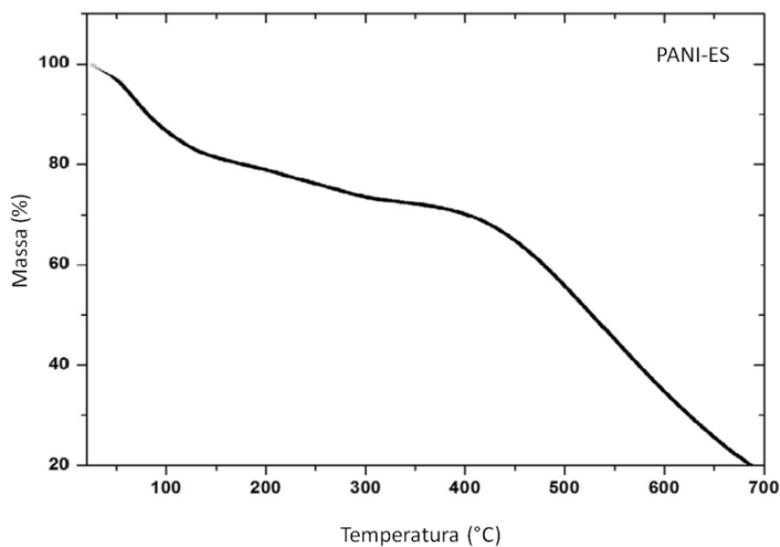


Figura 38: Termograma da PANI-ES.

CONCLUSÕES

As informações obtidas através da técnica de DRX mostraram que, ao tratar termicamente a PANI-ES, sua cristalinidade diminuiu. Ao analisar os perfis dos difratogramas da TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300) observou-se essa diminuição, e alguns dos picos presentes na PANI-ES alargaram-se e outros desapareceram com o aumento da temperatura. Os dados de DRX também foram utilizados para a estimativa do percentual de cristalinidade e para o ajuste Le Bail. Através da estimativa do percentual de cristalinidade foi constatado que a porcentagem de região cristalina das amostras tratadas termicamente diminuiu. Para a PANI-ES o percentual foi 51 %, para TT (50), TT (100), TT (200) e TT (300), os percentuais foram 39, 27, 22 e 19%.

Através do ajuste Le Bail foram obtidos os valores dos parâmetros de cela e tamanho e forma de cristalito. Após o refinamento estrutural, o parâmetro de cela “*b*” da PANI-ES foi modificado para a melhor acomodação dos contraíons cloreto oriundos do ácido protônico à estrutura polimérica. Para as amostras TT(200) e TT(300), este parâmetro retoma ao seu valor original devido à retirada dos contraíons da cadeia polimérica devido o aumento de temperatura a partir de 200°C. Outro resultado obtido por meio do ajuste Le Bail foi o tamanho médio dos cristalitos de cada amostra, os quais diminuíram de 36 Å (para a PANI-ES) para 16 Å (para TT(300)), representando uma diminuição de 56 % no tamanho dos cristalitos com o aumento de temperatura, ou seja, na região ordenada da amostra.

Os espectros de FTIR foram importantes para a caracterização estrutural das amostras e mostrou também que, ao se tratar a PANI-ES a 200°C, uma alteração estrutural na cadeia polimérica foi observada devido ao surgimento da reação de *crosslinking*, que causa uma reticulação na cadeia, porém, sem ganho de cristalinidade.

Os dados adquiridos através da técnica de SAXS exibem algumas mudanças nas curvas $p(r)$ após o tratamento térmico, indicando que as partículas tiveram seus formatos modificados pelo aumento da temperatura. O diâmetro máximo da partícula ($D_{máx}$) da PANI-ES, que era cerca de 650 Å, passa a ser de 450 Å após tratamento a 300 °C. Acompanhando esse fato, observa-se o deslocamento do $D_{máx}/2$ para a esquerda, devido ao aumento de temperatura e, corroborando com as mudanças

observadas nos formatos das partículas, que perdem seu caráter globular com o aumento da temperatura, tornando-se mais prolatas.

As imagens de MEV mostraram que a morfologia da PANI-ES apresentou nanofibras compostas por nanoesferas interconectadas e, após o tratamento térmico, as amostras TT(50), TT(100), TT(200) e TT(300) não apresentaram mais essa morfologia nanofibrilar, resultado este que pode estar associado com a perda de cristalinidade e condutividade elétrica das amostras.

Através da obtenção das medidas de condutividade elétrica foi constatado que o tratamento térmico causou diminuição nos seus valores. A PANI-ES apresentou $0,3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, enquanto as amostras TT (50), TT (100) e TT (200) apresentaram valores cada vez mais baixos, representando uma perda de aproximadamente 87 % até entre a amostra original não tratada termicamente e a tratada a 200 °C. Não foi possível a obtenção do valor da condutividade elétrica da amostra TT(300) devido à impossibilidade de compactação do pó para a amostra sem água de hidratação.

Os resultados da condutividade elétrica estão de acordo com os obtidos por DRX, SAXS e MEV, isto é, correlacionando todos os resultados obtidos por cada técnica verifica-se que os dados adquiridos são complementares, ou seja, ao submeter a PANI-ES a tratamento térmico através do aumento de temperatura, sua cristalinidade diminui, causando assim, uma diminuição na condutividade elétrica. Isto foi comprovado não apenas pelos perfis de DRX, como também pelo ajuste Le Bail através da diminuição do tamanho médio dos cristalitos e estimativa do percentual de cristalinidade. Com os dados de SAXS foi averiguada a modificação no formato das partículas após o aumento de temperatura, com diminuição dos valores de diâmetros máximos e raios de giro. Na análise morfológica das amostras, estes resultados puderam ser ainda mais reforçados, observando-se a perda da morfologia nanofibrilar da PANI-ES à medida que a temperatura foi aumentada. E por fim, com a obtenção dos valores de condutividade foi confirmado que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumentava, a condutividade elétrica tendia para valores ainda menores.

Dessa forma, com este trabalho espera-se ter fornecido dados estruturais e morfológicos sistemáticos da PANI-ES submetida ao tratamento térmico por aumento de temperatura, podendo contribuir com a comunidade científica da área de materiais poliméricos nanoestruturados.

REFERÊNCIAS

-
- ¹FOU, A. C.; ONITSUKA, O.; FERREIRA, M.; RUBNER, M. F.; HSIEH, B. R.; *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 7501.
- ²HEEGER, A. J. **Semiconducting and metallic polymers**: the fourth generation of polymeric materials. [S. l.;s.n.]. Nobel Lecture.
- ³DE ABREU ALVES, M. R.; REZENDE CALADO, H. D.; MATENCIO, T. e DONNICI, C. L. **Química Nova**, v. 33, p. 2165-2175, 2010.
- ⁴FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. de; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G. e DE PAOLI, M. A. **Química Nova na Escola**, p. 13-18, 2000.
- ⁵AMARAL, T. P.; BARRA, G. M., BARCIA, F. L. e SOARES, B. G. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 149-157, 2001.
- ⁶MAIA, D. J.; DE PAOLI, M- A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- ⁷HEEGER, A. J. **Synthetic Metals**, v. 125, p. 23 – 44, 2002.
- ⁸DE PAOLI, M- A; MENESCAL. R. K. **Química Nova**, v.9, p. 133-140, 1986.
- ⁹DIAS, I. F. L. e SILVA, A. T. **Polímeros semicondutores**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.
- ¹⁰ZOOPI, R. A.; DE PAOLI, M-A. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, p. 19-31, 1995.
- ¹¹DE PAOLI, M-A. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, p. 9-12, 2001.
- ¹²GENIÉS, E. M. *et al.* **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139-182, 1990.
- ¹³HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G, **Polymer**, v.34, p. 1833-1845, 1993.
- ¹⁴HALL, N. **Chemical Communications**, p. 1-4, 2003.
- ¹⁵BHADRA, S.; KHASTGIR, D. **Polymer Degradation an Stability**, v. 93, p.1094-1099, 2008.
- ¹⁶SANCHES, E. A.; GOMES, L. C. A.; SOARES, J. C.; SILVA, R.; MASCARENHAS, Y. P.; **Journal of Molecular Structure**, v.1063, p. 336-340, 2014.
- ¹⁷MATOSSO, L. H. C. **Química Nova na Escola**, v.19, p. 388-399, 1996.
- ¹⁸ROTH, S.; GRAUPNER, W. **SyntheticMetals**, v. 57, p. 3623 – 3631, 1993.
- ¹⁹AMARAL, T. P.; BARRA, G. M. O. ; BARCIA, F. L.; SOARES, B.G. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, p. 149 – 157, 2001.
- ²⁰RYU, K. S. **Synthetic Metals**, v. 110, p. 213 – 217, 2000.

-
- ²¹DUEK, E. A. R.; DE PAOLI, M. A.; MASTRAGOSTINO, M. **Advanced Materials**, v. 5, p. 650 – 652, 1993.
- ²²RAM, M. K.; SUNDARESAN, N. S.; MALHOTRA, B. D. **Journal of Material Science Letter**, v. 13, p. 1490 – 1493, 1994.
- ²³ANDREU, Y. ; MARCOS, S.; CASTILHO, J. R.; GALBÁN, J. **Talanta**, v. 65, p. 1045 – 1051, 2005.
- ²⁴ROVER JR, L.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L. T. **Química Nova**, v. 20, p. 519 – 527, 1997.
- ²⁵DEBARNOT, D. M.; EPAILLARD, F. P. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, p. 1 – 15, 2003.
- ²⁶MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.;MATTOSO, L. H. C. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, p. 62 – 77, 2012.
- ²⁷SATHIYANARAYANAN, S.; SYED AZIM, S.; VENKATACHARI, G. **Synthetic Metals**, v. 157, p. 205 – 213, 2007.
- ²⁸SKOTHEIN, T. A. **Handbook of conducting polymers**. New York: Marcel Dekker, 1986.
- ²⁹ATES, M.; KARAZEHIR, T.; SARAC, A. S. **Current Physical Chemistry**, v. 2, p. 224- 240, 2012.
- ³⁰SILVA, A. S. **Caracterização estrutural e morfológica da poli(*o*- etoxianilina) sal de esmeraldina (POEA-ES) por FTIR, DRX, ajuste Le Bail e MEV**. (Monografia). Universidade Federal do Amazonas, 2014.
- ³¹CANEVALORO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2.ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- ³²DIAS, I. F.L.; SILVA, M. A. T. **Polímeros Semicondutores**. 1.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012.
- ³³BREDAS, J. L.; STREET, G. B. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 309- 315, 1985.
- ³⁴BARROS, R. A. **Síntese, Caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica**. 95. f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- ³⁵SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, J. A. **Physical Review Letters**, v. 42, p. 1698- 1701, 1979.

-
- ³⁶ZOOPI, R. A.; DE PAOLI, M-A. *Química Nova*, v.16, p. 560-569, 1993.
- ³⁷SKOTHEIN, T.A. (1986). **Handbook of conducting polymers**. New York: Marcel Dekker.
- ³⁸SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A.J.; **J. C. S. Chem. Com.**, 578, 1977.
- ³⁹POPE, M.; SWEMBERG, C.E. **Electronic process in organic crystals and polymers**. 2.ed. Oxford: Oxford Press, 1999.
- ⁴⁰LUX, F. **Polymer**, v. 35, p. 2915-2936, 1994.
- ⁴¹MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. **Synthetic Metals**, 69, 85, 1995.
- ⁴²SANCHES, E. A.; CAROLINO, A. S.; SANTOS, A. L.; FERNANDES, E. G. R.; TRICHES, D. M.; MASCARENHAS, Y. P. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- ⁴³SANCHES, E. A.; SOARES, J. C.; MAFUD, A. C.; FERNANDES, E. G. R.; LEITE, F. L.; MASCARENHAS, Y. P. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121-126, 2013.
- ⁴⁴FEAST, W. J.; TSIBOUKLIS, J.; POWWER, K. L.; GROENENDAAL, L. MEIJER, E. W. **Polymer**, v. 37, p. 5017-5047, 1996.
- ⁴⁵GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 127, p. 001-036, 1925.
- ⁴⁶ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. **Progr. Polym. Sci**, v. 23, 993, 1988.
- ⁴⁷WANG, P. C.; HUANG, Z., MACDIARMID, A. G. **Synthetic Metals**, v. 101, p. 852-853, 1999.
- ⁴⁸MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. **In: SALAMONE, J.C., ed. Polymeric materials encyclopedia**, v. 7, p. 5505-5513, 1996.
- ⁴⁹KITANI, A.; KAYA, M., YANO, J.; YOSHIKAWA, K.; SASAKI, K. **Synth. Met.** 18, 341, 1987.
- ⁵⁰MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F.; EPSTEIN, A. J. **Synthetic Metals**, 18, 285, 1987.
- ⁵¹**FERREIRA, D. C.** Caracterização espectroscópica dos produtos da polimerização da aniline- correlação entre a estrutura química e morfologia. **125 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.**

-
- ⁵²WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; TEASDALE, P. R.; KANE-MAGUIRE, L. A. P. **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems**. CRC Press, 2002.
- ⁵³CHEHIMI, M. M.; ABDELJALIL, E. **Synthetic Metals**, v. 145, p. 15-22, 2004.
- ⁵⁴LU, S. X.; CEBE, P. **Macromolecules**, v. 30, p. 6243-6250, 1997.
- ⁵⁵MASUDA, T.; TANG, B. Z.; HIGASHIMURA, T.; YAMAOKA, H. **Macromolecules**, 1985, v. 18, pp 2369–2373, 1985.
- ⁵⁶FARIA, A. D.; SANTOS JR, D. S.; HIDALGO, A. A.; MARLETTA, A. **Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos (GPSC)**- Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, Brasil, 2007.
- ⁵⁷BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.
- ⁵⁸PANDEY, S. S.; ANNAPOORNI, S.; MALHOTRA, B. D. **Macromolecules**, 26, 3190, 1993.
- ⁵⁹CHANDRAKANTHI, N.; CAREEM, M. A. **Polymer Bulletin**, v. 44, p. 101–108, 2000.
- ⁶⁰LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 2660-2664, 2006.
- ⁶¹CHENG-HO, C. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2142- 2148, 2003.
- ⁶²BHADRA, S.; SINGHA, N. K. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 1900-1904, 2007.
- ⁶³SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- ⁶⁴RODRIGUES, J. A. **Raios X: difração e espectroscopia**. São Carlos, EdUFSCAR, 2013.
- ⁶⁵CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. 2. ed. New York: Addison-Wesley, 1980.
- ⁶⁶CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- ⁶⁷LISBÃO, A. S. **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar, 2004.
- ⁶⁸PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 1-10, 2010.

-
- ⁶⁹PEAK fitting module. Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, 2002.
- ⁷⁰MICROCAL origin software (version 7.5). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza.
- ⁷¹LE BAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. **Materials Research Bulletin**, v. 23, p. 447-452, 1988.
- ⁷²RIETVELD, H. M. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2. P. 65- 71, 1969.
- ⁷³THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. (1987). **Journal of Applied Crystallography**, v.27, p.492-496.
- ⁷⁴ARAÚJO, J. C. et al. (2007). Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853 – 1859.
- ⁷⁵POPA, N. C. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, p. 176- 180.
- ⁷⁶RODRIGUEZ- CARVAJAL, J. **Fullprof program**. Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of x-ray and/or neutron data. (powder and/or single-crystal). [S.l]: Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). Version 2005.
- ⁷⁷ROISNEL, T.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Winplort**: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. In: EUROPEAN POWDER DIFFRACTION conference, 7., p. 118-123, 2000
- ⁷⁸GONZALEZ-PLATAS, RODRIGUEZ-CARVAJA, J. **GFourier**: a Windows/Linux program to calculate and display Fourier maps. Program available within the FullProf Suite, 2005.
- ⁷⁹GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small angle scattering of x-rays**. New York: Wiley, 1955.
- ⁸⁰FEIGIN, L. A.; SVERGUN, D. I. **Structure analysis by small-angle x-ray and neutron scattering**. New York: Plenum Press, 1987.
- ⁸¹PETOUKHOV, M. V.; FRANKE, D.; SHKUMATOV, A. V.; TRIA, G.; KIKHNEY, A. G.; GAJDA, M.; GORBA, C.; MERTENS, H. D. T.; KONAREV, P. V.; SVERGUN, D. I. **Journal of applied crystallography**, v.45, p. 342-350, 2012.
- ⁸²GRAEWERT, M. A.; SVERGUN, D. I. **Current opinion in structural biology**, v. 23, p. 748-754, 2013.
- ⁸³JACQUES, D. A.; TREWHELLA, J. **Protein Science**, v. 19, p. 642-657, 2010.
- ⁸⁴SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. **The SAXS guide: getting acquainted with the principles**. 2. ed. Austria: Anton Paar GmbH, 2011.

-
- ⁸⁵PUTNAM, C.D.; HAMMEL, M.; HURA, G. L.; TAINER, J. A. **Quarterly Reviews of Biophysic**, v. 40, p. 191-285, 2007.
- ⁸⁶SVERGUN D.I. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, p. 495-503, 1992.
- ⁸⁷SVERGUN, D. I. **Biophysical Journal**, v, 76, p. 2879-2886, 1999.
- ⁸⁸VIÇOTI, M. M. **Estudos conformacionais de diversas proteínas em solução utilizando a técnica de espalhamento de raios-x à baixo ângulo – saxs**. Tese (Doutorado). São Paulo, 2009.
- ⁸⁹KONAREV, P. V.; PETOUKHOV, M. V.; SVERGUN, D. I. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 527-532, 2001.
- ⁹⁰LE BAIL, A.; LAFONTAINE, M. A. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 671–680, 1990.
- ⁹¹SANCHES, E. A.; DA SILVA, J. M.S.; FERREIRA, J. M. O.; SOARES, J. C.; DOS SANTOS, A. L.; TROVATI, G.; FERNANDES, E. G. R.; MASCARENHAS, Y. P. **Journal of Molecular Structure**, v. 1074, p. 732-737, 2014.
- ⁹²SANCHES, E. A.; SOUZA, S. M.; CARVALHO, A-P.; TROVATI, G.; FERNANDES, E. G. R.; MASCARENHAS, Y. P. **International Journal of Materials Research**, p.1-7, 2015.
- ⁹³SANCHES, E. A.; ALVES, S. F.; SOARES, J. C.; SILVA, A. M.; SILVA, C. G.; SOUZA, S. M.; FROTA, H. O. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- ⁹⁴SANCHES, E. A.; CAROLINO, A. S.; SANTOS, A. L.; FERNANDES, E. G. R.; TRICHES, D. M.; MASCARENHAS, Y. P. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- ⁹⁵EVAIN, M. et al. **Acta Crystallographica E: Structure Reports Online**, v. 58, p. o343-o344, 2002.
- ⁹⁶SANCHES, E. A.; DA SILVA, J. M.S.; FERREIRA, J. M. O.; SOARES, J. C.; DOS SANTOS, A. L.; TROVATI, G.; FERNANDES, E. G. R.; MASCARENHAS, Y. P. **Journal of Molecular Structure**, v. 1074, p. 732-737, 2014.
- ⁹⁷SANCHES, E. A.; SOUZA, S. M.; CARVALHO, A-P.; TROVATI, G.; FERNANDES, E. G. R.; MASCARENHAS, Y. P. **International Journal of Materials Research**, p.1-7, 2015.
- ⁹⁸BOYLE A, PENNEAU J. F, GENIES E, RIEKEL C. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 30, p. 265–74, 1992.

⁹⁹SAMBHU, B.; DIPAK, K. **Polymer Testing**, v. 27, p. 851-857.

¹⁰⁰SANCHES, E. A.; SOARES, J. C.; MAFUD, A. C.; FERNANDES, E. G. R.; LEITE, F. L.; MASCARENHAS, Y. P. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 121–126, 2013.