

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

VÂNIA SILVA DE SOUZA

**NANOCOMPÓSITO FORMADO POR POLIANILINA E
ÓXIDO DE COBRE II: CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA**

Manaus

2016

Ficha Catalográfica

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

S729np	<p>Souza, Vânia Silva de Nanocompósito formado por polianilina e óxido de cobre II: caracterização estrutural e morfológica / Vânia Silva de Souza. 2016 86 f.: il. color; 31 cm.</p> <p>Orientador: Edgar A. Sanches Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Amazonas.</p> <p>1. Polianilina. 2. CuO (óxido de cobre II). 3. Nanocompósito. 4. Método Le Bail. 5. DRX (Difração de raio x). I. Sanches, Edgar A. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título</p>
--------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

VÂNIA SILVA DE SOUZA

**NANOCOMPÓSITO FORMADO POR POLIANILINA E
ÓXIDO DE COBRE II: CARACTERIZAÇÃO
ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA**

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

ORIENTADOR: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

Manaus

2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao querido Pai, digno de toda honra e toda a glória. A todos os meus amigos e aos que, assim como eu, buscam na ciência a concretização de ideias.

AGRADECIMENTOS

**“São tão raros, que se consagram. São tão presentes, que participam.
São tão importantes, que não se esquecem”**

(Autor desconhecido)

- **Ao querido Deus**, por me conceder o dom da vida, me permitindo alcançar mais um objetivo e por colocar sempre pessoas iluminadas em meu caminho me proporcionando a chance de, a cada dia, tentar ser uma pessoa melhor.
- Ao meu pai **Moacir**, por sempre me mostrar, com amor, disciplina e dedicação, o caminho certo e por trabalhar tanto para que eu pudesse viver esse momento.
- À minha mãe **Maria do Carmo**, por estar ao meu lado sempre com todo o seu amor, dedicação e fé na minha vitória e por facilitar a rotina diária para que eu pudesse ter mais tempo para estudar. Obrigada por acreditar em mim.
- Aos meus irmãos **Reison** e **Mariza**, por todo o apoio recebido, amizade, incentivo e fé incondicional em todos os momentos.
- Ao meu filho **Pedro Henrique**, pelos abraços apertados após longas jornadas de estudos e por seu incondicional amor. Obrigada por existir.
 - Ao querido **José Airton**, pelas tardes de estudo, livros fornecidos e por sua disponibilidade incondicional em ajudar. Obrigada pela amizade.
- Às queridas **Ana Ferreira** e **Aline Alves**, pela amizade, orações e palavras de otimismo que foram fundamentais em todos os momentos.
- Ao meu estimado orientador **Prof. Dr. Edgar A. Sanches** pela amizade, apoio, pela proposta para trabalhar em um tema tão interessante e enriquecedor e, principalmente, pela paciência. Obrigada por ser tão prestativo.
 - Às amigas **Jéssica Montenegro** e **Lilian Oliveira** pela ajuda nas medidas de condutividade.
- Aos parceiros de **NANOPOL Adriano Carolino** e **Adriano Silva** pela imensa ajuda nos Refinamentos de uma e duas fases.
- Aos meus amigos **Sidney Azevedo**, **Jéssica Montenegro**, **Lilian Oliveira**, **André Andrade** e todos dos grupos **NANOPOL** e **NANONAT** pela amizade e grande contribuição para o desenvolvimento da pesquisa.
- Ao meu grande amigo (*in memoriam*) **Gualter Leite** por todo apoio e amizade que jamais esquecerei.

- Às queridas ***Cryslane Antony, Bárbara Corrêa e Roseane Vargas*** pela compreensão e companheirismo em todos os momentos. Obrigada!
- Aos meus amados amigos do grupo “Os Melhores” em especial ***Bruna Corrêa, Enéas Almeida e Samuel Mariano***, pelos momentos de descanso em meio a tantas leituras!
Amo vocês demais!!!!
- Aos técnicos ***Alfredo Alexandrino e Miércio*** dos respectivos ***Laboratórios de Minerais e de Materiais*** pelas medidas de Difração de Raio X.
- Ao professor ***Haroldo*** por ceder o ***Laboratório de Física Moderna*** para as medidas de condutividade e por seu auxílio sempre que foi necessário.
- À ***CAPES*** pela concessão da bolsa, que auxiliou muito no desenvolvimento da pesquisa.

“É preciso força pra sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê.”

Marcelo Camelo

“Não te mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o SENHOR, teu Deus, é contigo por onde quer que andares.”

Josué 1:9

“Nunca ande pelo caminho traçado, pois ele conduz somente até onde os outros foram”.

Alexandre Graham Bell

“A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.”

Sir. Isaac Newton

RESUMO

SOUZA, V. S. (2016). Nanocompósito Formado por Polianilina e Óxido de Cobre II: Caracterização Estrutural e Morfológica. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Materiais, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

Os Nanocompósitos são atualmente materiais mais intensamente estudados devido às melhorias em algumas propriedades que os mesmos apresentam quando comparados aos materiais que os constituem. Este estudo propõe a avaliação estrutural e morfológica de um nanocompósito de matriz polimérica, formado por Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES), reforçada por Óxido de Cobre II (CuO). Considerando a classe dos Polímeros Condutores Intrínsecos, a Polianilina é o mais estudado devido ao baixo custo do monômero e facilidade de síntese. Por outro lado, o óxido de cobre II vem sendo reportado em diversas aplicações tecnológicas. Propriedades relacionadas aos materiais isolados e na forma de nanocompósito como, por exemplo, as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas, foram investigadas. Tais informações serem úteis para a proposição de possíveis aplicações tecnológicas para este material. As técnicas de Difração de Raios X (DRX), refinamento estrutural pelo Método de Le Bail, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Medidas de Condutividade Elétrica foram realizadas para a caracterização dos constituintes puros e do nanocompósito. A técnica de DRX permitiu visualizar a amorfização da fase polimérica no nanocompósito, sugerindo algum tipo de interação entre os constituintes a nível de interface. O percentual de Cristalinidade calculado para a PANI-ES foi estimado em 24%, chegando a 38% na forma de Nanocompósito O Método de Le Bail mostrou a necessidade de uma cela unitária maior que a proposta em literatura para a PANI-ES, afim de acomodar os contra íons inseridos na estrutura molecular do polímero durante o processo de dopagem. Foram encontrados tamanhos médios de cristalitos para a PANI-ES em torno de 21 Å. O CuO apresentou cristalitos muito maiores, conforme esperado, com tamanho médio isotrópico de 119 Å. As imagens de MEV da PANI-ES possibilitaram verificar sua morfologia de nanofibras bem definidas com variações no tamanho e espessura, e confirmou a mudança previamente verificada por DRX, uma vez que a morfologia do polímero no nanocompósito não é mais fibrilar. A morfologia das partículas do CuO apresentou-se esférica, resultante da deposição de nanoplacas do material. O MEV do nanocompósito mostrou partículas do óxido imersas na matriz polimérica, sendo possível verificar uma baixa regularidade das nanofibras da PANI-ES e elevada organização das nanoplacas que compõem as esferas do CuO, justificando o aumento da cristalinidade no nanocompósito. Sugere-se que a polimerização da PANI-ES sobre as partículas de CuO a fim de formar o nanocompósito afetou o alinhamento natural das cadeias do polímero, prejudicando o arranjo molecular ordenado do polímero. As medidas de condutividade da PANI-ES e do nanocompósito foram de $1,11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ e $2,77 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, respectivamente, sendo o nanocompósito 60 vezes mais condutor que a PANI-ES. Desta forma, através desta pesquisa, foi possível averiguar as propriedades estruturais e morfológicas da PANI-ES, CuO e PANI/CuO.

Palavras-chave: Polianilina. CuO. Nanocompósito. DRX. MEV. Método de Le Bail.

ABSTRACT

SOUZA, V. S. (2016). **Formed by polyaniline nanocomposite and Oxide Copper II: Structural Characterization and Morphological.** Dissertação (Mestrado) – Departamento de Materiais, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2016.

The nanocomposites are currently materials most intensively studied due to improvements in some properties that they present when compared to materials that constitute them. This study proposes the structural and morphological assessment of a nanocomposite polymer matrix formed by polyaniline Esmeraldina salt (PANI-ES), reinforced by Oxide Copper II (CuO). Considering the class of Conductive Polymer Intrinsic, the polyaniline is the most studied due to low cost and ease of monomer synthesis. On the other hand, copper II oxide has been reported in several technological applications. Properties related to materials and isolated in the form of nanocomposites, such as structural, thermal and electrical properties were investigated, such information may be useful to propose possible technological applications. Chemical synthesis of PANI-ES was performed using ammonium persulfate and 0.1M HCl and the sample was characterized by XRD, TG and SEM. The data obtained from the XRD analysis were used to practice the adjustment Le Bail in order to obtain information about the microstructure using FullProf program, and estimating the percentage of crystallinity. The structural refinement by the method of Le Bail, has shown the average size of the crystallites and anisotropic for the PANI-ES that were around 21 Å. The CuO crystallite showed much higher, as expected, with an average size of 179 isotropic Å. O percentage of crystallinity calculated for the PANI-ES it was estimated at 14% to 38% as nanocomposite. SEM of PANI-ES images allowed to check their nanofiber morphology well defined with variations in size. The morphology of the CuO presents spherical resulting deposition nanoplas material. The nanocomposite SEM shows the particles of oxide immersed in the extension of polymeric nanofibers, and you can see a low setting of nanofibers of PANI-ES and high organization of nanoplas that compose the CuO balls, justifying the increase in crystallinity. The polymerization of PANI-ES on the CuO particles to form the nanocomposite affected the natural alignment of the polymer chains, resulting in a better and larger crystallite molecular rearrangement. The conductivity measurements of PANI-ES and nanocomposite were $1,11 \times 10^{-4} \text{ S / cm-1}$ and $2,77 \times 10^{-4} \text{ S / cm-1}$, respectively. As the nanocomposite 60 times more conductive than the PANI-ES. Thus, through this research, it was possible to ascertain the nanocomposite properties through its structural and morphological characterization, as well as the isolated materials, and confirm that the crystallinity percentage interfere directly in the electrical conductivity values. Thus, in this study, a systematic structural and morphological investigation of PANI-ES was reported, the CuO and PANI / CuO

Keywords: Polyaniline. CuO. Nanocomposite. DRX. ME V. Le Bail Method.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura hipotética do t-PA	20
Figura 2	Pólarons e bipólarons em polímeros aromáticos	20
Figura 3	Polimerização oxidativa da anilina em meio ácido	23
Figura 4	Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas e ordenadas, e regiões amorfas desordenadas	23
Figura 5	Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte entre os domínios cristalinos	24
Figura 6	Estrutura da PANI na forma oxidada e reduzida	26
Figura 7	Estruturas dos estados de oxidação da Polianilina	28
Figura 8	Equilíbrio redox e ácido-base da PANI	29
Figura 9	Estrutura da PANI Base de Esmeraldina	29
Figura 10	Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio	30
Figura 11	Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio produzindo hidrocloreto de polianilina (esmeraldina)	32
Figura 12	Mecanismo de polimerização da PANI	33
Figura 13	O óxido cúprico nas morfologias ouriço, bastonete e fibras	35
Figura 14	Óxido de cobre: (a) cela unitária e (b) estrutura molecular	36
Figura 15	Relação de área superficial/volume para variadas geometrias de nanocargas	39
Figura 16	Diagrama esquemático da síntese da PANI-ES	43
Figura 17	Diagrama esquemático da síntese do nanocompósito PANI/CuO	44
Figura 18	Geometria da Difração de Raio X pela Lei de Bragg	45
Figura 19	Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X	46
Figura 20	Arranjo de cadeias moleculares na cela unitária do polietileno.	48
Figura 21	Método Le Bail aplicado ao Nanocompósito PANI/Alumina	51
Figura 22	(a)Difratograma da PANI-ES, CuO e do PANI/CuO(a) e (b) ampliação da região que evidencia os picos do CuO presentes no nanocompósito	56
Figura 23	DRX da síntese das NPS CuO (A), PANI-ES(B) e CS CuO/PANI-ES(C)	59
Figura 24	Método de Separação de Áreas aplicado à PANI-ES (a) e para PANI/CuO (b)	61
Figura 25	Passos do Refinamento da PANI-ES no programa FULLPROF	63
Figura 26	Evolução dos parâmetros de cela a, b e c durante o refinamento	64
Figura 27	Polianilina com estrutura “Phenyl-end-capped”	65
Figura 28	(a) modelo inicial e (b) modelo especulativo baseado no aumento do volume da cela unitária da PANI-ES na direção [010] pela presença do Pheny-end-capped	67
Figura 29	Refinamento pelo Método de Le Bail da fase CuO (a) inicial e (b)	68

	final	
Figura 30	Visualização dos cristalitos da PANI-ES gerados no GFOURIER, com suas dimensões nas direções [100], [010] e [001]	70
Figura 31	Formato dos Cristalitos de Óxido de Cobre II nas direções [100], [010] e [001].	70
Figura 32	Imagens de MEV da PANI-ES com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX	71
Figura 33	Imagens de MEV do CuO com aumentos de (a) 10, 35 e (c) 50 KX	73
Figura 34	Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 5 e (b) 10 KX, determinando a fase matriz e reforço	74
Figura 35	Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX identificando as interconecções matriz-reforço, com a formação das interfaces entre os materiais que constituem o nanocompósito	75
Figura 36	Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX identificando as interconecções matriz-reforço, com a formação das interfaces entre os materiais que constituem o nanocompósito	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Alguns ICPs e suas condutividades elétricas	17
Tabela 2	Aplicação de alguns polímeros condutores	19
Tabela 3	Condutividade e tipos de dopagem de alguns Polímeros Conjugados	22
Tabela 4	Estados de oxidação da Polianilina	27
Tabela 5	Diferentes tipos de nanocompósitos	38
Tabela 6	Método de Le Bail aplicado para CuO, PANI-ES e nanocompósito usando o programa Fullprof: parâmetros e volume de cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância	69

LISTA DE SIGLAS

ADPA	<i>p</i> -aminodifenilamina
APS	Persulfato de Amônio
CNT	Nanotubos de Carbono
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ICP	Polímeros Intrinsecamente Condutores
LEB	Leucoesmeraldina Básica
LED	Diodos Emissores de Luz
MOS	Semicondutores de Óxidos Metálicos
NMS	Nanomateriais
NPS	Nanopartículas
PA	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PANI/CuO	Nanocompósito de Polianilina com Óxido de Cobre II
PANI-EB	Polianilina Base de Esmeraldina
PANI-ES	Polianilina Sal de Esmeraldina
PEN	Pernigranilina
PNB	Pernigranilina Básica
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TG	Termogravimetria
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
XRD	Difração de Raio X

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	15
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES INTRÍNSECOS	16
1.2. A POLIANILINA (PANI)	22
1.2.1. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA POLIANILINA	25
1.2.2. REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA.....	30
1.3. ÓXIDOS METÁLICOS	33
1.3.1. ÓXIDO DE COBRE II	34
1.4. NANOCOMPÓSITOS	36
1.4.1. NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR POLIANILINA E CUO	40
<u>2. OBJETIVOS</u>	42
2.1. GERAL	42
2.2. ESPECÍFICOS	42
<u>3. METODOLOGIA</u>	43
3.1. SÍNTESE DA POLIANILINA SAL DE ESMERALDINA (PANI-ES) E DO NANOCOMPÓSITO	43
3.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X E ESTIMATIVA DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE	45
3.2.1. ANÁLISE DE DRX DE POLICRISTAIS	46
3.2.2. COLETA DE DADOS	47
3.3. ESTIMATIVA DO PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE	47
3.4. REFINAMENTO PELO MÉTODO DE LE BAIL	50
3.4.1 FATORES DE DISCORDÂNCIA (R).....	52
3.4.2 EFEITOS MICROESTRUTURAIS	53
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	55
3.6. MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	55
<u>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	56
4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X	56
4.2 PERCENTUAL DE CRISTALINIDADE	60
4.3 MÉTODO DE LE BAIL	62
4.4.4 ANÁLISE DOS CRISTALITOS	69
4.5 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	77
4.6. PERSPECTIVAS FUTURAS	78
<u>CONCLUSÕES</u>	78
<u>REFERÊNCIAS</u>	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

1. INTRODUÇÃO

A ciência associada à tecnologia passou por grandes avanços e esse processo vem refletindo bastante no desenvolvimento de novos produtos. Novos materiais surgem e substituem os antigos por apresentarem propriedades melhoradas, tendo maiores opções de aplicações. Diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de obter novos materiais compósitos de matrizes poliméricas, associando as propriedades dos polímeros com as propriedades mecânicas e ópticas de outros materiais como os metais e as cerâmicas (ZARBIN, 2007).

O polímero investigado nesta pesquisa é a Polianilina (PANI), o principal polímero pertencente à classe de polímeros condutores intrínsecos. Sua escolha está associada às suas propriedades elétricas e ao baixo custo da síntese, além de apresentar um processo de polimerização oxidativa fácil de ser realizada em laboratório, resultando na obtenção de grande quantidade de massa do polímero com alta estabilidade em temperatura ambiente. Os materiais cerâmicos, por sua vez, possuem diversas aplicações tecnológicas, devido às suas características físicas, químicas e mecânicas. Dentre os variados óxidos metálicos, o óxido cúprico (CuO) ou Óxido de Cobre II, é um material semicondutor que apresenta excelentes propriedades físicas e químicas. Suas aplicações estão presentes em catálise, sensores de gases e de conversão de energia solar (PHIWDANG, 2013).

A correlação entre as propriedades estruturais/morfológicas e a condutividade elétrica de nanocompósitos formados por polímeros semicristalinos e óxidos metálicos continua sendo um importante tópico de pesquisa em muitas áreas, representando uma importante ferramenta para o entendimento de suas propriedades físico-químicas, bem como a determinação do arranjo regular atômico desses materiais. Dessa forma, esta

pesquisa tem como objetivo realizar um estudo de caracterização elétrica, estrutural e morfológica do nanocompósito PANI/CuO, sintetizado em laboratório através da oxidação química da anilina na presença do óxido metálico. A técnica de Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para a obtenção dos perfis de difração das amostras, bem como para a estimativa dos percentuais de cristalinidade do polímero e do nanocompósito. O método de Le Bail fez uso dos padrões de difração para a obtenção dos parâmetros de cela unitária e determinação do tamanho e forma de cristalitos para todas as fases. A Microscopia Eletrônica de Varredura possibilitou a avaliação da morfologia dos materiais. Por fim, os resultados obtidos foram correlacionados com medidas de Condutividade Elétrica.

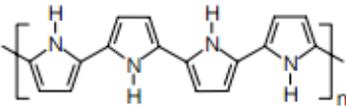
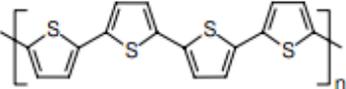
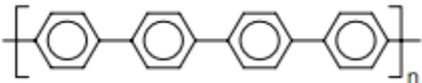
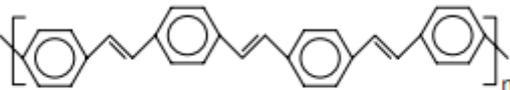
1.1. Polímeros Condutores Intrínsecos

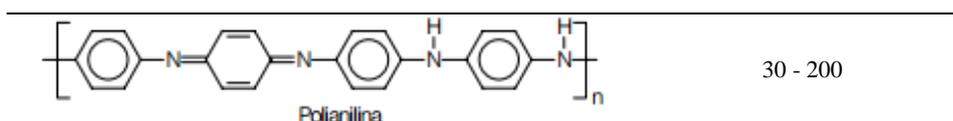
As estruturas poliméricas estão presentes no cotidiano desde a antiguidade. Porém, tal reconhecimento deu início à descoberta dos *polímeros sintéticos*, como os plásticos, borrachas, tintas, nylon etc. Interessantes macromoléculas continuam sendo criadas com o objetivo de conhecer suas propriedades e propor novas aplicações, o que representa um vínculo multidisciplinar (WAN *et al.*, 2001). Mais tarde, com a continuidade das pesquisas, descobriu-se que a condutividade elétrica de um determinado grupo de polímeros poderia atingir valores da ordem de alguns metais, desencadeando uma série de estudos e aplicações em dispositivos eletrônicos (CHIANG *et al.*, 1977). A partir daí, os materiais poliméricos vêm ganhando espaço pela facilidade e baixo custo de processamento, além de uma extensa aplicação tecnológica (WAN, GALEMBECK, GALEMBECK, 2001).

O descobrimento dos ICPs (*Intrinsically Conducting Polymers*) possibilitou a produção de polímeros com propriedades mecânicas, processabilidade e comportamento elétrico, óptico e magnético semelhante aos dos metais e semicondutores inorgânicos (MATTOSO, 1996). Dentre as várias aplicações desses novos materiais pode-se destacar a utilização em baterias recarregáveis, blindagem contra radiação eletromagnética, proteção contra corrosão e sensores (FAEZ *et al.*, 2000; BHADRA *et al.*, 2009).

Um dos grandes interesses na investigação dos ICPs atualmente é o desenvolvimento de nanocompósitos que possam combinar a condutividade elétrica do polímero com outras propriedades do material reforço (BRUCE, 1997). Conhecido como metais sintéticos, os ICPs ganharam a atenção da comunidade científica após estudos com o Polipirrol, Politiofeno, Polifurano e os Poliaromáticos como o Poli(*p*-fenileno) e a Polianilina, conforme mostra a **Tabela 1**.

Tabela 1: Alguns ICPs e suas condutividades elétricas (FAEZ *et al.*, 2000)

POLÍMERO CONDUTOR	CONDUTIVIDADE (S/cm)
 <p>Poliacetileno</p>	$10^3 - 1.7 \times 10^5$
 <p>Polipirrol</p>	$10^2 - 7.5 \times 10^3$
 <p>Politiofeno</p>	$10 - 10^3$
 <p>Poli(<i>p</i>-fenileno)</p>	$10^2 - 10^3$
 <p>Poli(<i>p</i>-fenileno vinileno)</p>	$3 - 5 \times 10^3$



Em 2000, os pesquisadores Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid e Hideki Shirakawa dividiram o prêmio Nobel de química pela descoberta e desenvolvimentos de polímeros condutores.

Os ICPs são assim chamados por conduzirem corrente elétrica sem a incorporação de cargas externas. Inicialmente, em meados da década de 1960, verificou-se que conforme as cargas condutoras como fibras metálicas ou negro de fumo eram incorporadas à matriz polimérica, a resistência elétrica do material sofria um decréscimo, de acordo com a Lei de Ohm. Com o crescimento da indústria no setor eletrônico ampliaram-se as aplicações dos polímeros nos campos da blindagem contra radiação eletromagnética e proteção antiestática de circuitos eletrônicos por conta da sua condutividade e de seu baixo custo de produção. Tais materiais foram chamados de condutores extrínsecos, pois as cargas incorporadas é que asseguram a condução elétrica do polímero (DE PAOLI, 1986).

Em 1976, no Laboratório do Instituto de Tecnologia de Tóquio, a tentativa de sintetizar o poliacetileno (PA), acidentalmente, deu início à descoberta dos polímeros condutores. Um ano depois, Shirakawa juntamente com Alan MacDiarmid e Alan J. Heeger trabalhando na Universidade da Pensilvânia (USA) observaram que, após a dopagem com iodo, que o tratamento do *trans*-poliacetileno (PA) aumentava drasticamente sua condutividade de 10^{-8} à 10^3 S.cm⁻¹ de forma intrínseca, da mesma ordem de grandeza de alguns metais a temperatura ambiente como a Platina ou o Cobre, considerando que sua condutividade original fica em torno de 10^{-5} a 10^{-9} S.cm⁻¹. Tal procedimento ficou conhecido como dopagem, em analogia à dopagem realizada em semicondutores inorgânicos (SHIRAKAWA, IKEDA, 1971). Na década de 1980,

Naarmann e Theophilou da BASF, Alemanha, conseguiram incrementar ainda mais a condutividade do PA através do uso de um novo catalisador e algumas alterações na metodologia, elevando sua condutividade para 10^6 S. cm^{-1} (FAEZ *et al.*, 2000).

As propriedades encontradas nos polímeros condutores são responsáveis pela aplicação dos mesmos em diferentes campos, como mostra a **Tabela 2**.

Tabela 2: Aplicação de alguns polímeros condutores (FAEZ *et al.*, 2000)

Aplicação	Fenômeno	Uso
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores
Dispositivos eletrocromicos	Variação da cor com a aplicação do potencial	Janelas inteligentes
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LED's	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferência nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações

Foi a partir do PA que se iniciaram os estudos acerca da estrutura eletrônica dos polímeros condutores. Inicialmente o modelo de bandas foi utilizado para explicar a condutividade, entretanto, a teoria de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, do poli(*p*-fenileno) e do polipirrol não estar associada aos elétrons desemparelhados e sim à portadores de carga com spin zero.

Os isômeros do poliacetileno apresentavam elétrons desemparelhados, porém no isômero *trans* a deslocalização eletrônica é bem maior. Tais resultados foram comprovados através de Ressonância Paramagnética eletrônica (**EPR**), justificando, mais tarde, a condutividade no PA através de defeitos na estrutura da cadeia polimérica durante a polimerização.

O *t*-PA apresenta duas ordens de conjugação (C-C e C=C) e (C=C e C-C) com mesma energia na alternância das ligações. O defeito é introduzido e produz a alternância das ligações, conforme ilustra a **Figura 1**.

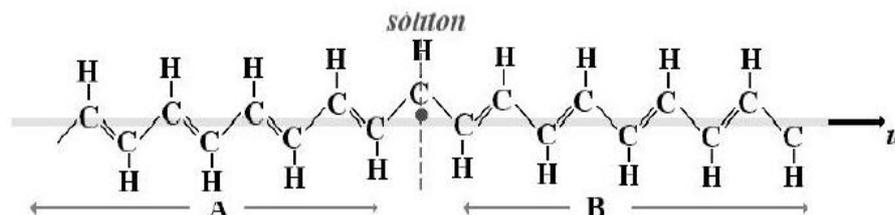


Figura 1: Estrutura hipotética do *t*-PA.

No isômero *cis* esse defeito uniria duas estruturas com energias diferentes. E no isômero *trans*, estruturas de mesma energia são unidas e sofrem um rearranjo na estrutura polimérica, deslocando o defeito para o próximo átomo. Tais defeitos eletrônicos são denominados *sólitons*, um dos tipos de defeitos em polímeros conjugados. Eles produzem um nível de energia no meio do gap, devido à degenerescência do sistema no estado fundamental. Os sólitons são resultados de um processo conhecido como dopagem, onde elétrons de alguns átomos de carbono permanecem desemparelhados. Em Poliaromáticos, a retirada de elétrons induz um rearranjo interno da estrutura polimérica formando estruturas semelhantes a benzenos e quinonas sendo esta última com maior energia, excluindo a degenerescência inicial do sistema. A condutividade pode ser explicada pelo modelo de *pólarons* e *bipólarons* (**Figura 2**) formados por níveis ligantes e antiligantes dentro do gap (BREDAS, STREET, 1985).

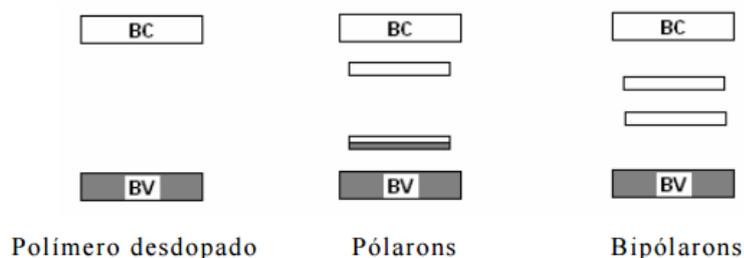


Figura 2: Pólarons e bipólarons em polímeros aromáticos.

O *pólaron* ocorre pela retirada de um elétron, produzindo uma carga localizada na cadeia polimérica. O surgimento do *pólaron* induz a criação de dois níveis dentro do *gap*, o nível ligante, que se encontra semipreenchido, próximo da banda de valência, e o nível antiligante, que se encontra vazio, logo abaixo da banda de condução. O *bipólaron* é formado com a retirada do segundo elétron no nível ligante, resultando em dois níveis vazios que se localizam mais ao centro de *gap* e gerando duas cargas positivas. Com os dois níveis desocupados no *gap*, a condutividade dos polímeros se torna semelhante aos semicondutores inorgânicos, com condutividade proveniente de lacunas ou elétrons. No caso dos polímeros condutores a condutividade é atribuída não a buracos no interior das bandas e sim por defeitos carregados como *pólarons* e *bipólarons*. Esses defeitos, no caso da PANI, surgem através da dopagem por protonação (BREDAS, STREET, 1985; IZUMI *et al.*, 2006).

Os ICPs, de uma forma geral, são materiais de estrutura molecular conjugada que podem ser dopados, ou seja, ter os elétrons π da ligação dupla facilmente ser removidos ou adicionados formando um íon polimérico ao reagir com fortes agentes oxidantes ou redutores, ou por tratamento com ácidos fortes (FAEZ *et al.*, 2000).

O processo de dopagem, em analogia com a dopagem de semicondutores inorgânicos, modifica quimicamente a estrutura polimérica resultando em mudanças acentuadas nas propriedades físicas destes materiais. Já as propriedades condutoras se dão por meio da estrutura conjugada dos polímeros. O polímero neutro e isolante é convertido em um complexo iônico que consiste de um cátion polimérico deslocalizado (ou ânion) e um contra íon que é a forma reduzida do agente oxidante (ou da forma oxidada do agente redutor), o qual pode neutralizar o íon polimérico. Ao se usar um agente redutor, têm-se a dopagem do tipo *n*, pois há o acréscimo de um elétron na Banda de Condução. A **Tabela 3** apresenta alguns polímeros, suas condutividades e os tipos de

dopagem que possuem. O uso de um agente oxidante corresponde ao processo de dopagem do tipo *p*, com a retirada de um elétron da Banda de Valência, resultando na distorção da cadeia devido ao surgimento da carga positiva (BREDAS, STREET, 1985).

Tabela 3: Condutividade e tipos de dopagem de alguns Polímeros Conjugados

Polímero Condutor	Condutividade Máxima S.cm ⁻²	Tipos de dopagem
Poliacetileno (PA)	200 – 1000	n, p
Poliparafenileno (PPP)	500	n, p
Poliparavinileno (PPV)	1 – 1000	P
Polipirrol (PPY)	40 – 200	P
Politiofeno (PT)	10 – 100	p
Polianilina (PANI)	5	P

A dopagem, em grande parte dos ICPs, pode ser realizada por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros aos vapores dos agentes de transferência de carga. As propriedades condutoras dos polímeros são atribuídas à presença de conjugações em suas estruturas, variando de isolantes até condutores por meio dos processos reversíveis de oxidação ou redução do sistema π . Essas reações ocorrem simultaneamente à oxidação da cadeia. Os elétrons são retirados pela oxidação ao passo que os contraíons são adicionados para o balanceamento de cargas. A dopagem é realizada nos polímeros condutores com o mesmo intuito que ocorre nos semicondutores inorgânicos: obter um maior aproveitamento de suas propriedades elétricas (SKOTHEIN, 1986).

1.2. A Polianilina (PANI)

Entre todos os ICPs, a Polianilina (**Figura 3**) tem um grande destaque na classe dos polímeros condutores, pois apresenta facilidade de realização da síntese e dopagem, estabilidade química larga faixa de condutividade elétrica, estabilidade térmica elevada (SAPURINA, 2012) e também baixo custo do monômero, além de ser o primeiro entre os

polímeros condutores a ser utilizado na prática, como revestimento antiestático, material de eletrodo para baterias, condensadores, como um inibidor de corrosão e materiais para a detecção de sensores, dispositivos de blindagem eletromagnética. Sua condutividade controlada é de $10^{-10} - 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$.

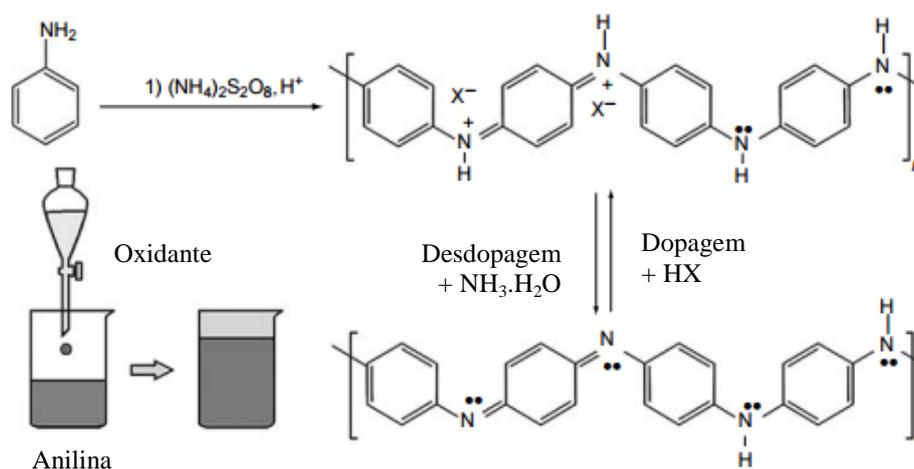


Figura 3: Polimerização oxidativa da anilina em meio ácido (SKOTHEIM, REYNOLDS, 1998)

A escolha do agente dopante influencia diretamente nas propriedades físico-químicas da Polianilina, seja de natureza orgânica, inorgânica ou metálica (IZUMI, 2006). Sua morfologia é heterogênea e semicristalina, com a região cristalina (ordenada) dispersa em uma região amorfa (desordenada), como mostra **Figura 4**. Esta seção cristalina é responsável pela condutividade da Polianilina (BHADRA *et al.*, 2009).



Figura 4: Estrutura heterogênea da PANI com regiões cristalinas e ordenadas, e regiões amorfas desordenadas (BHADRA *et al.*, 2009).

O transporte de carga elétrica na Polianilina dopada é determinado pela resistência entre as partículas, que se originam de uma barreira de transferência de elétrons entre as áreas cristalinas. Logo, a condução da PANI é o resultado de três processos relacionados à mobilidade dos portadores de carga: *transporte intramolecular*, *intermolecular* e o *contato que ocorre entre as partículas*, conforme mostra a **Figura 5**. (EPSTEIN *et al.*, 1987).

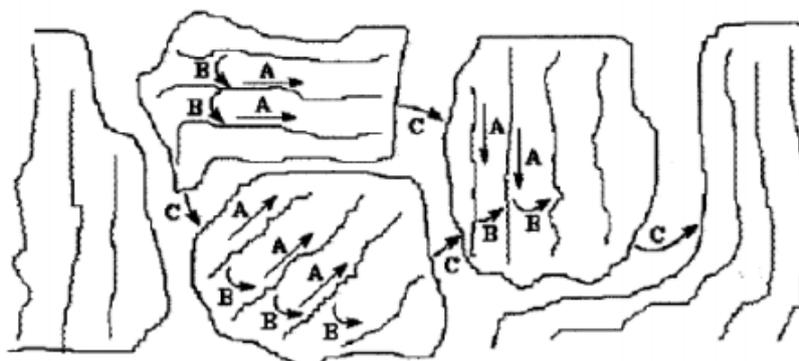


Figura 5: Rede de condutividade em um polímero intrinsecamente condutor. (A) indica o transporte intramolecular, (B) o transporte intercadeia e (C) o transporte entre os domínios cristalinos (EPSTEIN *et al.*, 1987).

A primeira obtenção da PANI ocorreu em 1834 com relatos em literaturas científicas apenas em 1862, desde então foi objeto de intensos estudos. Suas propriedades condutoras foram conhecidas apenas na década de 80, surgindo desde então, vários artigos publicados sobre sua estrutura e uma possível gama de aplicações. Logo, a polianilina se tornou o primeiro polímero condutor com aplicações comerciais. (FEAST *et al.*, 1996). As cadeias poliméricas podem formar estruturas unidimensionais (nanofibras, nanobastões e nanotubos), objetos planares bidimensionais (fitas, nanoplacas nanocintos) e partículas tridimensionais (microesferas, nanoesferas e grânulos). Estes elementos morfológicos principais podem servir como base para formações maiores, como flores, ouriços, ramos, corais e figuras geométricas complexas. Tais materiais, por

natureza, possuem alta homogeneidade, propriedades de superfície únicas e elevada mobilidade do portador de carga (SAPURINA, 2012).

A síntese química da PANI resulta em um polímero em forma de pó verde de alta massa molecular e alta pureza já na forma dopada e em grandes quantidades. O monômero (anilina) possui polimerização bastante simples, resultando em um material com alta estabilidade.

1.2.1. Estrutura e Propriedades da Polianilina

A nível molecular, polianilina se difere dos demais ICPs por apresentar menor energia de ionização no par de elétrons não ligantes do nitrogênio e por utilizar a remoção de prótons na formação das estruturas quinoidais. Tais características permitem a formação dos defeitos *pólarons* e *bipólarons*, já citados anteriormente, que surgem através da dopagem por protonação (BREDAS, STREET, 1985).

O processo de polimerização oxidativa do monômero (anilina) em meio ácido, resulta como produto principal da reação a polianilina. Trata-se de um polímero linear conformado de anilina, o qual pode existir em um número diferenciado de estados de oxidação. O fato de o nitrogênio apresentar um grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono, permite a formação de compostos com estruturas semelhantes, mas com o comportamento eletrônico bem diferenciado. Os derivados da Polianilina formam outra classe de polímeros condutores, em relação ao processo de dopagem (HUANG, HUMPHREY, MACDIARMID, 1986). Ela pode ser dopada por protonação, quando não ocorre alteração do número de elétrons (oxidação/redução) associados à cadeia polimérica, e podem ser divididos em três estados baseados no estado de oxidação. A forma base da PANI é mostrada na **Figura 6** e consiste de cadeias

unitárias repetidas reduzidas e oxidadas alternantes (KANG, NEOH, TAN, 1998; GENIÉS *et al.*, 1990).

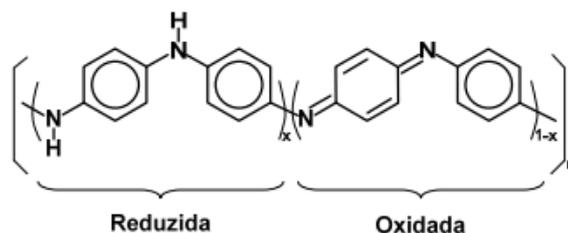


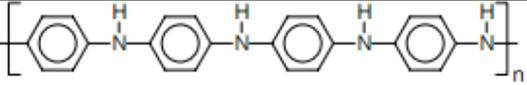
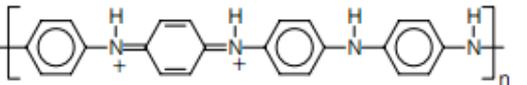
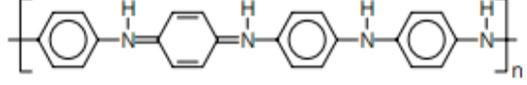
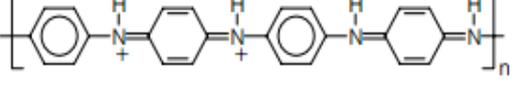
Figura 6: Estrutura da PANI na forma oxidada e reduzida (IZUMI, 20006).

A quantidade de unidades repetitivas é representada por X para a porção do polímero onde o monômero é reduzido e contém dois anéis aromáticos benzenóides, e $(X-1)$ para a porção oxidada que possui um anel benzenóide e um quinóide, nos quais o átomo de nitrogênio participa da conjugação do sistema. Durante a oxidação, o *pólaron* é gerado na cadeia, deformando consideravelmente sua estrutura. O átomo de nitrogênio é o responsável pela variação de carga por protonação, originando a base esmeraldina de cor azul (Polianilina Base de Esmeraldina, PANI-EB), que é conhecida como a forma 50% oxidada da Polianilina, sendo $X = 0,5$, uma vez que o valor de X pode variar de 0 a 1. Nessas condições a Polianilina torna-se semicondutora.

A Polianilina na forma Pernigranilina (PANI-PEN) apresenta $X = 0$, e está totalmente oxidada, de cor púrpura, e tem condutividade comparável a dos isolantes elétricos. Entretanto, quando $X= 1$, a Polianilina apresenta-se na forma reduzida como base Leucoesmeraldina (PANI-LEB), de cor amarelada, mantendo seu comportamento semelhante ao dos isolantes. A polianilina 50 % oxidada é mais estável e é a única forma redox que se torna condutora no estado dopado. Na forma isolante (Base de Esmeraldina), a Polianilina pode reagir com ácidos fortes como o HCl, por exemplo, resultando assim na forma sal esmeraldina (PANI-ES), condutora de cor verde (ARMES, MILLER, 1988). Na **Tabela 4** são correlacionados os principais estados de oxidação da

PANI e suas características relacionadas à condutividade elétrica. O estado de oxidação Esmeraldina é a forma em que a PANI alcança maiores valores de condutividade (LUX, 1994).

Tabela 3: Estados de oxidação da Polianilina (FAEZ *et al.*, 2000)

Estado de Oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		Amarela 310	Isolante completamente reduzida
Sal de Esmeraldina		Verde 320, 420, 800	Condutora parcialmente oxidada
Base de Esmeraldina		Azul 320, 620	Isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		Púrpura 320, 530	Isolante completamente oxidada

*Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde há máxima absorção.

A PANI e seus derivados apresentam estados de oxidação bem definidos, os quais vão da forma completamente reduzida ($X = 1$) como a Leucoesmeraldina Básica (PANI-LEB), que apresenta somente nitrogênio amina, até a forma completamente oxidada ($X=0$) como a Pernigranilina Básica (PANI-PNB), que apresenta somente nitrogênio imina (ANGELOPOULOS *et al.*, 1988).

Os diferentes estados de oxidação da polianilina já citados acima, possuem nomes genuinamente concedidos por Green e Woodhear (GREEN, WOODHEAD, 1925) designados, de acordo com a **Figura 7**, pelos termos Leucoesmeraldina, Protoesmeraldina, Esmeraldina, Nigranilina e Pernigranilina, quando X for igual a 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0, respectivamente. A protoesmeraldina e a nigranilina se referem a estados de oxidação intermediários, pois se constituem, a nível molecular, na mistura de dois estados de oxidação, e raramente são citados em literatura científica.

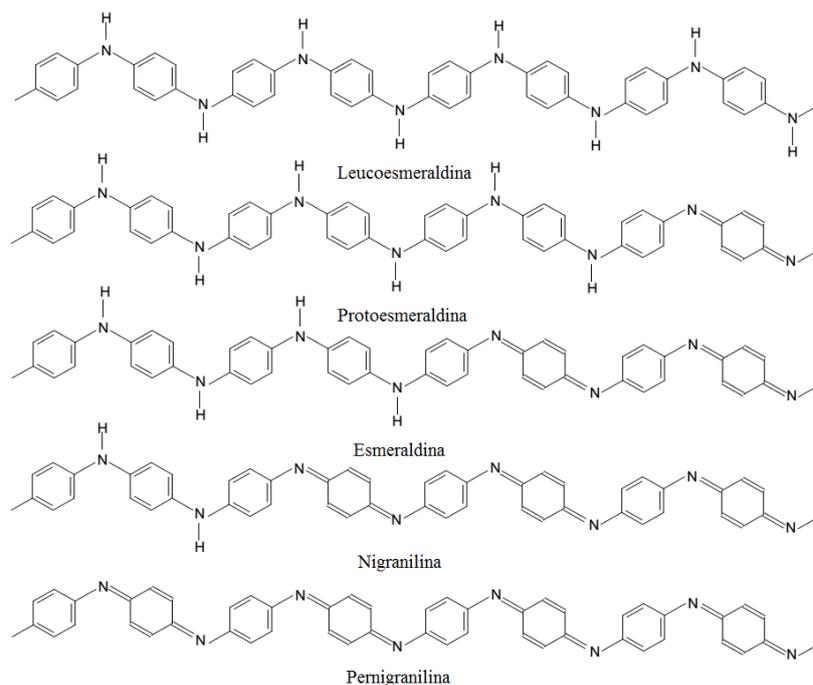


Figura 7: Estruturas dos estados de oxidação da Polianilina.

Em todos os polímeros condutores, os portadores de carga são formados sob a ação de agentes oxidantes ou agentes redutores. Tais portadores estão localizados na cadeia principal e essas cargas são balanceadas por contra íons. A remoção desses contra íons resulta em alterações no estado de oxidação do polímero e desaparecimento do *pólaron*. A PANI apresenta como peculiaridade certa estabilidade do estado de oxidação de cadeia polimérica após remoção do contra íon. O benzeno adjacente ao átomo de nitrogênio assume uma carga parcialmente positiva, transformando-se em um quinóide que, por conseguinte, deixa o plano de policonjugação e tem a condutividade da cadeia perturbada.

As reações oxidação-redução, como o tratamento ácido e básico da PANI, permitem convertê-la reversivelmente em suas diferentes formas: Esmeraldina, Leucoesmeraldina e Pernigranilina sob as formas básicas e de sal, mediante a tratamentos com soluções básicas e ácidas respectivamente (SHIRAKAWA, IKEDA, 1971), conforme a **Figura 8**.

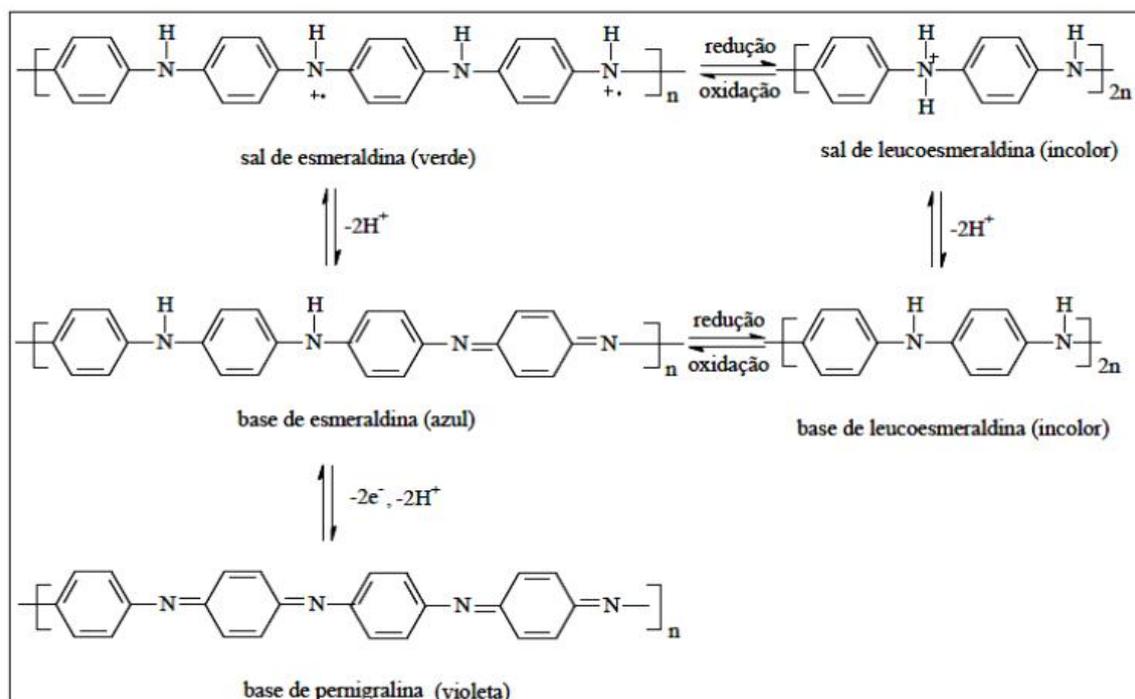


Figura 8: Equilíbrio redox e ácido-base da PANI.

A PANI na forma Base de Esmeraldina (PANI-EB), reage com um ácido forte monoprotônico (HCl, por exemplo) resultando em PANI Sal de Esmeraldina (PANI-ES), agora condutora, pois ocorre protonação principalmente nos nitrogênios imínicos ($-N=$). Neste estado, onde há duas unidades repetitivas, a amina-fenileno e a iminaquinona (**Figura 9**), é que a PANI se apresenta como polímero condutor (RATES, 2006).

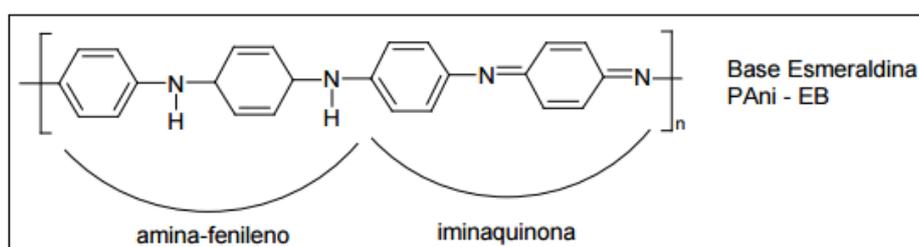


Figura 9: Estrutura da PANI Base de Esmeraldina.

A protonação que ocorre preferencialmente nos átomos de nitrogênio imínicos através da reação com ácido clorídrico provoca o aumento da condutividade da Polianilina. Esse aumento pode ocorrer devido à formação de uma estrutura π -

deslocalizada altamente simétrica no sal de Esmeraldina, pois seus elétrons estão fracamente ligados. Esse sistema é energeticamente favorecido quando existe uma distribuição aleatória dos anéis quinóides e benzenóides (RATES, 2006).

1.2.2. Reação de Polimerização da Anilina

Pode-se obter a PANI através da reação de polimerização oxidativa química ou eletroquímica, sendo o primeiro método sendo mais eficaz para sua obtenção em grande quantidade de massa do polímero. Os agentes oxidantes mais utilizados na síntese da PANI são Persulfato de Amônio – APS - $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$, Dicromato de Potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Iodato de Potássio (KIO_3), Sulfato Cérico ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), Vanadato de Sódio (NaVO_4), Ferricianeto de Potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) e Peróxido de Benzoíla ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$) em solvente apolar. O Persulfato de Amônio por apresentar boa solubilidade em água, é o agente oxidante mais utilizado entre os demais. Além de conduzir a melhores rendimentos da PANI, os produtos da sua reação são de baixa toxicidade, uma vez que são gerados sais inorgânicos. Os principais parâmetros que afetam a qualidade do produto obtido na reação são: o pH do meio, concentração do agente oxidante, tempo de reação e temperatura. A **Figura 10** esquematiza a reação de polimerização da anilina com persulfato de amônio, em ácido clorídrico (PRON *et al.*, 1988; CAO *et al.*, 1989).

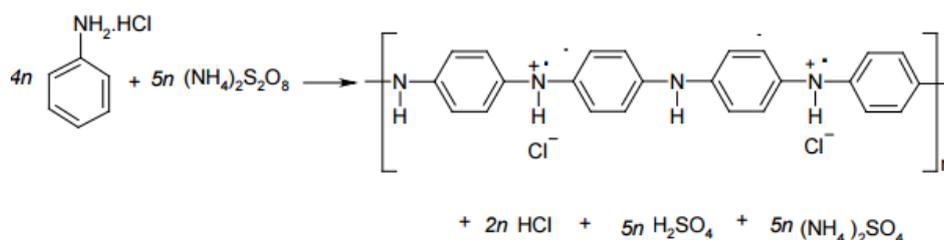


Figura 10: Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio (STEJSKAL, GILBERT, 2002).

Segundo Stejskal e Gilbert (2002), em pH elevado, as moléculas de anilina, que estão neutras, são oxidadas e facilmente convertidas a oligômeros resultantes do acoplamento *orto* e *para*. Para Trchová et al (2006), os dímeros formados na posição *orto* são posteriormente convertidos em fenazina via ciclização oxidativa intramolecular, cuja formação foi identificada através de FTIR e pela espectroscopia RAMAN. Segundo os autores, as estruturas da fenazina podem se auto organizar, resultando na formação de nanotubos de polianilina.

Para a obtenção da pureza analítica da Polianilina, usa-se a razão entre a Anilina em excesso e o agente oxidante de 0,25. Esse processo de polimerização oxidativa química produz um precipitado pó, verde escuro, classificado como sal de Esmeraldina, onde 42% de todos os átomos de nitrogênio da cadeia polimérica encontram-se protonados, independentemente de serem amina ou imina. Este polímero pode ser desprotonado, se for tratado em solução aquosa de hidróxido de amônio NH_4OH resultando na base esmeraldina, que se apresenta na forma de um pó com coloração azul escuro com brilho metálico (HUANG, HUMPHREY, MACDIARMID, 1986).

O início da polimerização se dá pela oxidação da anilina formando um cátion radical (cátion *nitrenium*) pela transferência de um elétron de valência do par existente no nitrogênio da anilina, sendo independente do pH do meio. O cátion apresenta três formas de ressonância sendo a forma em que o elétron se encontra na posição *p* é a mais reativa devido à ausência de impedimento estérico e ao efeito indutivo no substituinte. Este cátion formado pode sofrer desprotonação ou dimerização. A formação do dímero *p*-aminodifenilamina (**ADPA**), predominante na reação de polimerização da Polianilina condutora, é favorecida pelo meio ácido, por meio da reação entre o cátion radical e a estrutura ressonante na posição *para*. À medida que o pH aumenta, formam-se as ligações N-N, sugerindo um acoplamento cabeça-cauda (**Figura 11**).

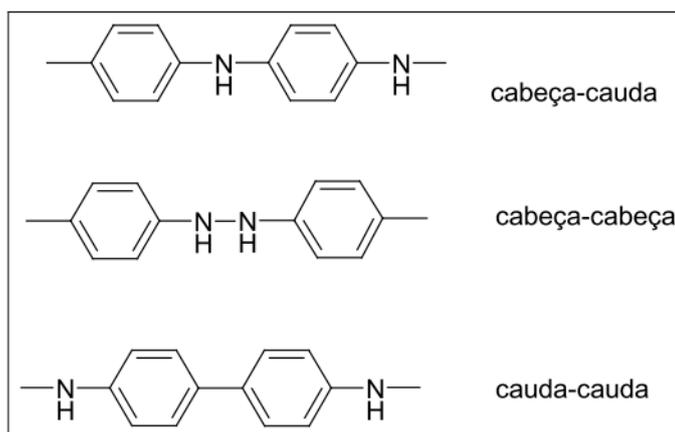


Figura 11: Reação de oxidação de hidrocloreto de anilina com persulfato de amônio produzindo hidrocloreto de polianilina (esmeraldina) (STEJSKAL, GILBERT, 2002).

A PANI contém mais do que 95% de fragmentos de anilina *para*-substituída ligadas em uma configuração de "cabeça-cauda" (HAGIWARA, DEMURA, IWATA, 1987). Alguns defeitos nesta estrutura regular que possam surgir durante copolimerização de anilina com outros monômeros ou após introdução de unidades de anilina com outra configuração (fragmentos orto ou *meta*-substituídos) levam à diminuição da condutividade.

Em meio alcalino pode-se obter compostos do tipo hidrazobenzeno e azobenzeno da oxidação da anilina. Em pH muito baixo, compostos como a benzidina decorrentes do acoplamento cabeça-cauda são encontrados e sua proporção aumenta conforme o pH diminui. Além destes, outros subprodutos da PANI estarão presentes como a benzoquinona e hidroquinona. Na sequência do mecanismo de reação, ocorre a oxidação do dímero formado e forma um novo cátion radical que pode reagir tanto com um monômero cátion radical quanto com um dímero cátion radical para formar respectivamente um trímero ou um tetrâmero. O mecanismo geral de polimerização oxidativa da anilina está representado na **Figura 12**.

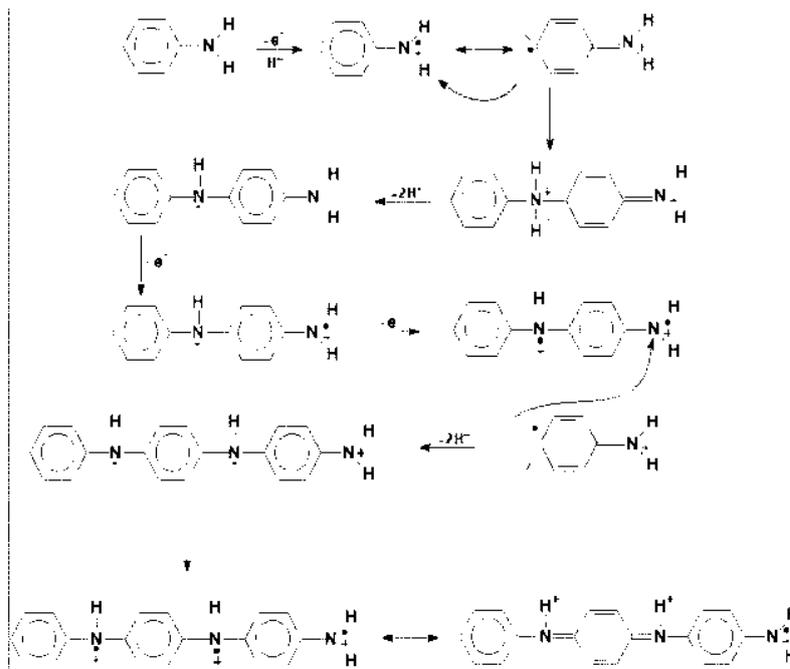


Figura 22: Mecanismo de polimerização da PANI (SANCHES *et al.*, 2014).

1.2.3 Dopagem da Polianilina

O processo de dopagem é o diferencial entre os polímeros condutores e os polímeros tradicionais. Os métodos de dopagem da PANI são conhecidos a partir da síntese química por meio da dopagem por protonação, realizada com a adição de ácido à estrutura polimérica para torná-la condutora, sem que a quantidade de elétrons seja modificada, sofrendo alterações apenas no número de prótons. Às metodologias mais utilizadas são através da oxidação química parcial (dopagem do tipo *p*) ou eletroquímica (dopagem do tipo *n*) (ZOPPEI, 1999).

1.3. Óxidos Metálicos

Constituintes de uma das classes dos sólidos inorgânicos, os óxidos metálicos formam um importante grupo de semicondutores exibindo uma vasta variedade de estruturas, propriedades e fenômenos (RODRIGUEZ, GARCÍA, 2007). Também apresentam aplicações em múltiplas áreas técnicas como a transformação de energia

solar, meios de armazenamento magnético, eletrônico, e catálise entre o óxido de metais de transição (RAJA, DEEPA, 2015). São materiais bem comuns e diversos devido às suas propriedades estruturais físicas, químicas e eletroquímicas, possibilitando um grande número de aplicações interessantes. Quando comparados a outros materiais, destacam-se pela estrutura eletrônica e cristalina mais complexa proveniente de variados estados de oxidação, números de coordenação etc. Esses materiais podem exibir características isolantes, semicondutoras, condutoras ou magnéticas (RODRIGUEZ, GARCÍA, 2007).

A condutividade elétrica dos óxidos metálicos é explicada pela teoria de bandas, já mencionada anteriormente. A Banda de Valência (BV) é completamente preenchida por um par de elétrons desemparelhados e a Banda de Condução (BC) permanece vazia. O espaço entre as bandas chamado *gap*, envolve uma diferença de energia referente ao que o elétron necessita para ser transferido da Banda de Valência para a Banda de Condução (CALLISTER, 1997).

Os semicondutores possuem condutividade intermediária entre a dos condutores e a dos isolantes, variando entre 10^{-6} e 10^{-4} $(\Omega.m)^{-1}$ a $25^{\circ}C$. Alguns materiais semicondutores são conhecidos como semicondutores intrínsecos pois possuem um comportamento elétrico agregado à estrutura eletrônica do metal puro e possuem as propriedades elétricas fortemente sensíveis à presença de impurezas, embora esteja em concentrações reduzidas. Os semicondutores extrínsecos apresentam um comportamento associado à presença de impurezas denominadas dopantes.

1.3.1. Óxido de Cobre II

O Óxido Cúprico ou Óxido de cobre II (CuO) vem ganhando espaço como foco de estudo por apresentar relativamente um baixo custo de produção e sua matéria prima ser abundante na natureza, além de possuir excelentes propriedades ópticas, elétricas,

físicas e magnéticas. As nanopartículas de óxido de cobre II são de interesse especial devido à sua grande eficiência na forma de nanofluidos e na transferência de calor (CHANG, LIU, TAY, 2011). Além de ser base para vários supercondutores de alta T_c (WANG et al., 2002), os nanomateriais de CuO apresentam uma diversidade de aplicações como, por exemplo, na detecção de campos eletrônicos, em meios de armazenamentos magnéticos, semicondutores e células solares devido a sua fotocondutividade e propriedades fotoquímicas (RAHNAMA, GHARAGOZLOU, 2012). Tais propriedades são decorrentes do tamanho da nanoestrutura, como a grande área de superfície em relação à massa e sua respectiva reatividade (FILHO, VAVRA, FORBES, 2015).

Sínteses para a fabricação de nanoestruturas de CuO em fase de solução são consideradas como uma das metodologias promissoras, em virtude do seu baixo custo, alta produtividade e qualidade de produção elevada (LIU *et al.*, 2012). Na forma nanoestruturada, o óxido de cobre pode assumir as morfologias de ouriços-do-mar, nanobastões, fibras (**Figura 13**).

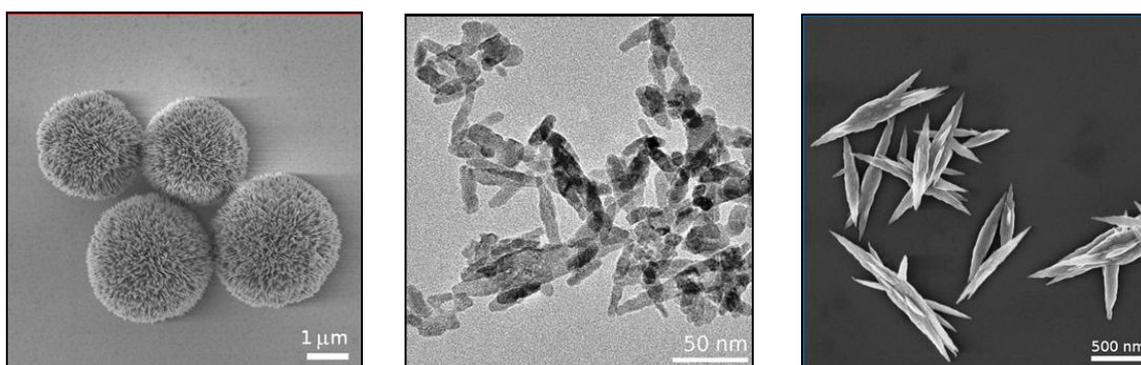


Figura 13: O óxido cúprico nas morfologias ouriço, bastonete e fibras.

O cobre é classificado como metal de transição com dois estados de oxidação, +1 e +2, formando dois óxidos binários: óxido cuproso (Cu_2O) e óxido cúprico (CuO). O óxido cúprico (CuO), material de estudo deste trabalho, é utilizado em sensores de gás, células solares, baterias e eletrodos, sendo o ânodo em baterias de íons lítio, fabricação de

rayons (fibras têxteis), remoção de enxofre presente em óleos, tintas anti-incrustação utilizadas em cascos de embarcações, armazenamento de mídia magnética, transformação de energia solar e em produção de semicondutores, catalisadores e, historicamente utilizado como pigmentos para vidros, cerâmicas, porcelanas e cristais artificiais. Essas aplicações se dão devido ao seu estreito “*band gap*” com 1,2 eV. Por ser menor que 1,85 eV, o CuO é classificado como semicondutor do tipo *p*. Sua estrutura cristalina é monoclinica com parâmetros de rede $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 99,55^\circ$, sendo $a = 4.692 \text{ \AA}$, $b = 3.428 \text{ \AA}$, e $c = 5.136 \text{ \AA}$ (**Figura 14**). Situa-se em um grupo espacial *C2/c* onde o átomo de cobre $^{2+}$ está coordenado a quatro oxigênios em uma configuração formando um quadrado planar (VOLANTI *et al.*, 1993). O CuO ocorre na natureza em forma de diversos minerais, porém a Cuprite (Cu_2O , com 88,8% de Cu) e a Tenorite (79,8% de Cu) são as mais importantes (RIBEIRO, 2001).

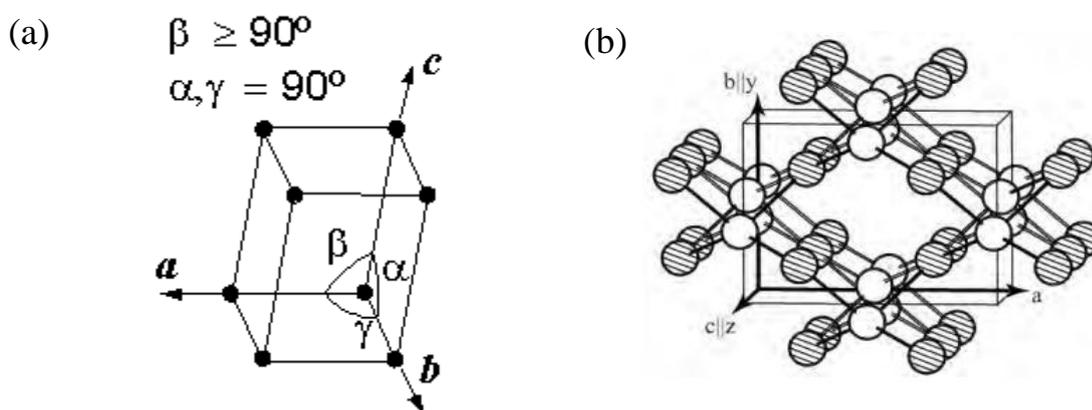


Figura 34: Óxido de cobre: (a) cela unitária e (b) estrutura molecular.

1.4. Nanocompósitos

Desde a mitologia grega que a imaginação humana nutre a ideia de formar híbridos, como por exemplo o *Grifo*, que associava a força de um corpo de um leão à astúcia e capacidade de voar de uma águia conferida pela cabeça e asas, ocasionando em

um temido guardião do Templo dos Deuses. Alguns híbridos são encontrados na natureza com sinergia e arquitetura molecular impressionantes, como é o caso dos revestimentos das pérolas (nacre) que, por serem formados por lamelas em escalas nanométricas de Aragonite (CaCO_3) disseminadas em uma mistura de proteínas e polissacarídeos, são classificados como nanocompósitos (DAGANI, 1999). Possivelmente, baseando-se nessas inspirações naturais, estudiosos procuraram, na tentativa de reproduzir um material com qualidades mais avançadas, formar produtos que fossem parecidos com os compósitos naturais no que diz respeito ao controle de sua estrutura e propriedades.

O estudo sobre nanocompósitos, desde então, vem se expandindo em inovações e se aprimorando em novas tecnologias. Conceitua-se como a manipulação da matéria e interação entre seus componentes em uma escala atômica ou molecular. Os resultados geram novas possibilidades nos mais diversos setores tecnológicos. Os nanocompósitos são produtos de variadas combinações de materiais diferentes formados artificialmente, além de apresentar propriedades diferentes dos compósitos tradicionais, podendo ser estabelecidas durante o processo de síntese (ORIAKHI, 2000). Estes são formados com a finalidade de combinar as melhores características de cada um dos materiais isolados, sendo que pelo menos um material da combinação deve se encontrar na escala nanométrica. O campo de aplicações é amplo, envolvendo catálise (GANGOPADAHYAY, 2000), optoeletrônica (JIANG, KAKKAR, 1999), dispositivos magnéticos (BURKE, STOVER, DAWSON, 2002), tintas e revestimentos (SEYMOUR, 1990; SERCHOOK, AVNIR, 2003), assim como materiais retardadores de chama (GILMAR *et al.*, 2000).

Geralmente os compósitos e nanocompósitos são formados por duas fases: uma é denominada matriz, que é contínua e envolve a outra fase, muitas vezes chamada de reforço. As propriedades dos nanocompósitos são uma função das propriedades dos

componentes das fases, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. A classificação dos nanocompósitos é sempre determinada pelo tipo de material que compõe a matriz (CHOI *et al.*, 2001).

“[...] o tamanho da partícula é de suma importância, pois modifica a natureza das interações das forças entre as moléculas do material e, conseqüentemente, altera os impactos que estes processos ou produtos nanotecnológicos têm junto do meio ambiente, a saúde humana e a sociedade como um todo (CHOI *et al.*, 2001)”.

Os materiais nanocompósitos são aplicados como alternativas adequadas para atender às limitações de microcompósitos, ao mesmo tempo em que representam desafios de preparação relacionados com o controle da composição elementar e estequiometria. São estudados para serem os materiais do século 21 na visão de possuir singularidade de criação e propriedade, combinações que não são encontrados em compósitos convencionais (CHOI *et al.*, 2001). Estudos sobre esses materiais vêm aumentando, pois, os mesmos oferecem novas tecnologias e oportunidades de negócios para todos os setores da indústria além de não serem agressivos ao meio ambiente. Assim como os microcompósitos, os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com o material de matriz, em diferentes categorias, como mostrado na **Tabela 5**.

Tabela 4: Diferentes tipos de nanocompósitos (CAMARGO *et al.*, 2009)

Classe	Exemplos
Metal	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Co/Cr, Fe/MgO. Al/CNT, Mg/ CNT
Cerâmica	Al ₂ O ₃ , /SiO ₂ , SiO ₂ /Ni, Al ₂ O ₃ /TiO ₂
Polímero	Termoplástico/termofixo, polímero/silicato mergulhado, poliéster/TiO ₂ , polímero/CNT, polímero/hidróxidos duplos mergulhados
Matriz cerâmica/reforço polimérico	Polianilina/ Al ₂ O ₃

A natureza dos componentes de um nanocompósito pode ser inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica, orgânica/orgânica ou orgânica/inorgânica, sendo objeto de estudo deste trabalho o nanocompósitos de matriz polimérica com reforço cerâmico (interface orgânica/inorgânica).

Os nanocompósitos polímero/cerâmica destacam-se pela melhoria nas propriedades mecânicas (OU, YANG, YU, 1998) devido à incorporação das cargas inorgânicas no polímero. Apresenta também maior estabilidade térmica (ZHU *et al.*, 2001) ou propriedades ópticas (FOGG *et al.*, 1997; YANG *et al.*, 1997; QI *et al.*, 2001), magnéticas (RAMOS *et al.*, 2000; MORAIS *et al.*, 2003) ou elétricas (DU *et al.*, 1998) superiores. As cargas possuem dimensões nanométricas com uma área de superfície elevada, proporcionando melhor dispersão na matriz cerâmica, justificando a melhoria das propriedades físicas do nanocompósito que dependem da homogeneidade do material.

Como ilustra a **Figura 15**, os nanocompósitos podem ser classificados em três classes (THOSTENSON, LI, CHOU, 2005).

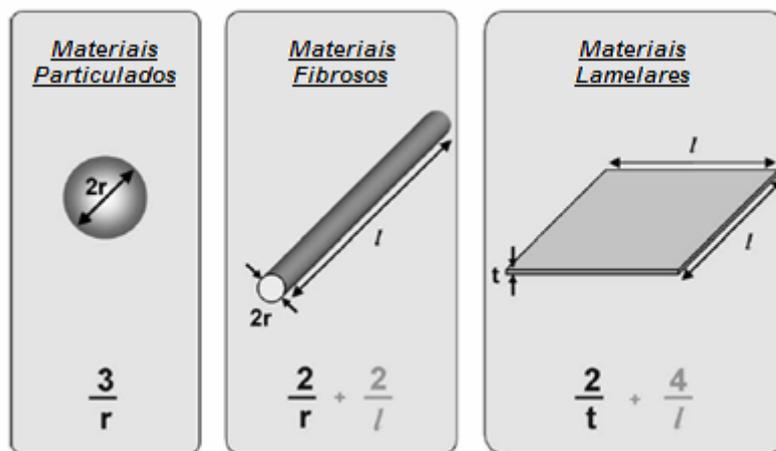


Figura 15: Relação de área superficial/volume para variadas geometrias de nanocargas (THOSTENSON, LI, CHOU, 2005).

As nanopartículas esféricas de Sílica formadas por métodos sol-gel ou por polimerização superficial possuem as três dimensões em escala nanométrica, são

conhecidas como nanocargas isodimensionais (MARK, 1996; GAUTHIER, PEREZ, 1999). Já os nanotubos ou nanofilamentos, como os nanotubos de carbono (CALVERT, 1997) ou filamentos de celulose (FAVIER *et al.*, 1997; CHAZEAU, 1999) apresentam apenas duas dimensões em escala nano, sendo a terceira dimensão a maior, resultando em uma estrutura alongada. Tais materiais são estudados como nanocargas de reforço, proporcionando a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas. Os nanocompósitos de polímeros-cristais lamelares possuem apenas uma dimensão em escala nanométrica. A carga aparece na forma de folha com espessura de poucos nanômetros e largura de até centenas de nanômetros. A maioria desses materiais são obtidos através da intercalação de um polímero inserido em espaços interlamelares.

1.4.1. Nanocompósitos constituídos por Polianilina e CuO

A adição de óxidos metálicos pode contribuir para a melhoria das propriedades elétricas da PANI e também assumir papéis diferentes dos contaminantes, agentes oxidantes e íons metálicos. Além de desempenhar um papel significativo para se obter nanofibras da PANI com boas características morfológicas da superfície, também apresenta propriedades condutoras superiores. O CuO apresenta uma exclusividade em suas propriedades físicas e químicas e pode ser utilizado em síntese de materiais supercondutores, para formar diodos, células solares e aplicação como um sensor de gás (ASHOKAN, PONNUSWAMY, JAYAMURUGANB, 2015).

Nas indústrias de tintas e têxteis, nanopartículas de óxido de cobre (CuO NPS) são frequentemente usadas em uma forma de revestimento polimérico, também chamado *core-shell* (CS), por suas propriedades antimicrobianas. A aplicação de tintas anti-incrustantes nos cascos de barcos é uma técnica comumente utilizada para reduzir o crescimento e colonização marinha e de micro-organismos, que são responsáveis por uma

diminuição na velocidade do barco e um aumento no consumo de combustível (ALMEIDA *et al.*, 2007). Estudos de materiais poliméricos revestidos com nanopartículas (NPs) de CuO têm mostrado que, em alguns casos, o invólucro polimérico pode potencializar a toxicidade. O invólucro polimérico pode promover interações intracelulares, que aumentam as interações entre os nanocompósitos (NC) e células, tecidos ou órgãos, assim aumentando a toxicidade.

Uma melhoria crescente na vida humana levou à uma inovação nas indústrias têxteis através da inserção dos polímeros no desenvolvimento de tecidos inteligentes (GABBAY *et al.*, 2006; XIAOXI *et al.* 2012). Impregnando CuO em polímeros com o objetivo de serem utilizados para efeito curativo, descobriram que estes tecidos previnem eficazmente infecções e aumentam a taxa de cicatrização de feridas, em comparação com os tratamentos convencionais.

A polianilina, em sua morfologia de nanofibras, também é utilizada na forma de nanocompósito com óxidos metálicos para a fabricação de sensores enzimáticos para a detecção de glucose. Alguns trabalhos também reportam a utilização de compósitos de PANI/Alumina com emprego na fabricação de tintas anticorrosivas (ZHANG, 2006).

Não foram encontrados trabalhos em literatura científica que abordem a caracterização estrutural, morfológica e elétrica de nanocompósitos a base de polianilina (escala manométrica) e óxido de cobre (escala micrométrica).

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

- Sintetizar e caracterizar estrutural e a morfologicamente o nanocompósito formado por Polianilina (PANI-ES) e Óxido de Cobre II (CuO).

2.2. Específicos

- Realizar a Síntese química da Polianilina na forma Sal de Esmeraldina (PANI-ES) utilizando-se 0,1 M de HCl em tempo de síntese de 3 h;
- Realizar a Síntese do nanocompósito PANI/CuO utilizando-se a concentração de 40% de CuO com relação à massa da PANI-ES;
- Realizar medidas de Difração de Raios X (DRX);
- Estimar o Percentual de Cristalinidade utilizando-se os perfis de DRX;
- Realizar o Ajuste Le Bail através do programa FULLPROF utilizando os perfis de difração para a determinação de parâmetros de cela e tamanho e forma de cristalitos;
- Obter imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a análise morfológica dos materiais;
- Realizar medidas de Condutividade Elétrica.

3. METODOLOGIA

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

Para a síntese da PANI-ES foram preparadas duas soluções, como descrito a seguir. Solução 1: Foram pesados 0,720 g de Anilina (Aldrich) e dissolvidos em 300 mL de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 M sob agitação constante durante cinco minutos. Solução 2: Foram pesados 1,14 g de Persulfato de Amônio – APS ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) e dissolvidos em 200 mL de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 M sob agitação constante por cinco minutos. A solução de APS foi filtrada duas vezes para eliminar os cristais que não dissolveram.

A solução 2 foi adicionada gota a gota à Solução 1. O sistema, após o gotejamento, permaneceu sob agitação constante durante 3 h. Em seguida, a dispersão de cor verde foi filtrada sob vácuo. Durante a filtração, o material formado foi lavado com acetona para a retirada de oligômeros. Em seguida, o filtrado permaneceu em dessecador por 4 dias. O diagrama abaixo ilustra o processo (**Figura 16**).

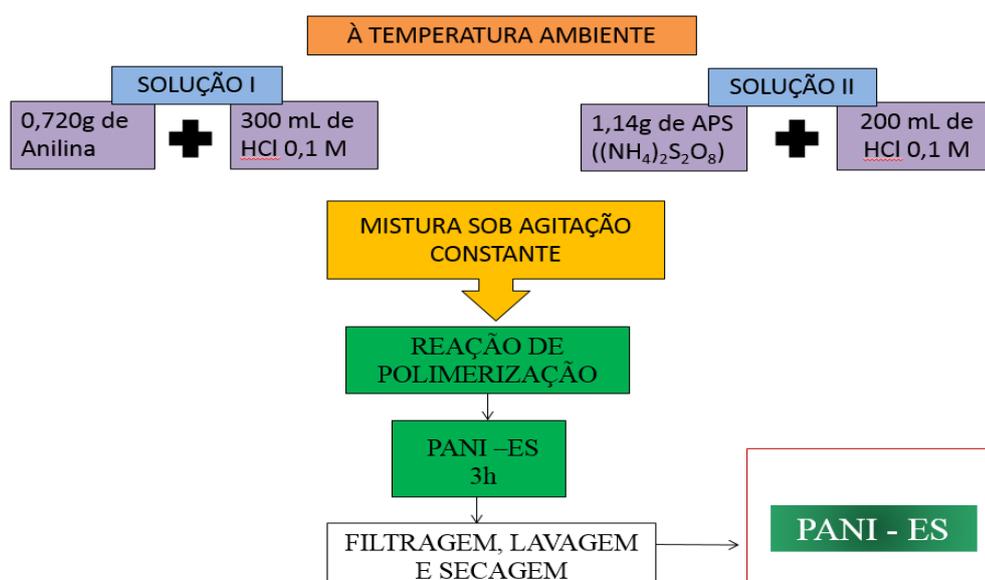


Figura 16: Diagrama esquemático da síntese da PANI-ES.

Para a síntese do nanocompósito foram preparadas duas soluções, como descrito a seguir. Solução 1: Foram pesados 0,720 g de Anilina (Aldrich) e dissolvidos em 300 mL de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1M sob agitação constante durante cinco minutos até sua completa dissolução. Pesou-se também 0,288 g massa de Óxido de Cobre II (CuO) relativo à 40% da massa do monômero de anilina, sendo dissolvida em 5 mL de água destilada, reservando-a em seguida. Solução 2: Foram pesados 1,14 g de Persulfato de Amônio ((NH₄)₂S₂O₈) e dissolvidos em 200 mL de Ácido Clorídrico (HCl) 0,1 M sob agitação constante por cinco minutos. A solução foi filtrada para retirada dos cristais não dissolvidos, como mostra a **Figura 17**. A solução 2 foi adicionada gota a gota à Solução 1. Após completa adição do APS, acrescentou-se também gota a gota a solução de CuO, com auxílio de uma pipeta de Pasteur. O sistema, após o gotejamento, permaneceu sob agitação constante durante 3 h. Finalizado o processo de agitação, a dispersão de cor verde escura foi filtrada sob vácuo. Durante a filtração, o material restante foi lavado com acetona para a retirada dos oligômeros. Em seguida o filtrado foi retirado e reservado em Placa de Petri para total secagem por 4 dias em dessecador.

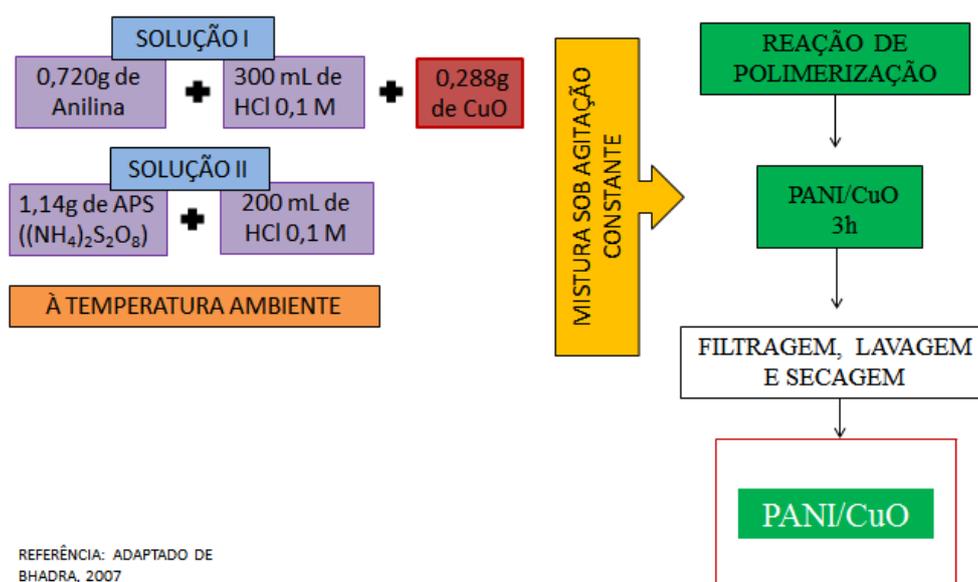


Figura 17: Diagrama esquemático da síntese do nanocompósito PANI/CuO.

3.2. Difração de Raios X e Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A difração se dá pelo espalhamento da radiação monocromática por um conjunto de planos cristalinos que possuem o espaçamento interatômico da mesma ordem do comprimento de onda do Raio X. A difração ocorre quando os feixes da radiação atingem os átomos do plano cristalino, causando em seus elétrons a vibração e emissão de ondas em mesma frequência (SHACKELFORD, 2008)

A Lei de Bragg é estabelecida quando um feixe de Raios X com comprimento de onda λ , incide sobre um conjunto de planos cristalinos (hkl) com a distância interplanar d_{hkl} , formando um ângulo θ com esse plano e ao ser difratado, o mesmo ângulo θ é formado. Sendo satisfeita a Lei de Bragg, a interferência construtiva é observada de acordo com a equação 1:

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

onde n é o número da ordem de difração, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de incidência e difração. A distância entre os planos cristalinos d_{hkl} é uma função dos índices de Miller (h k l). A **Figura 18** mostra a geometria da Difração de Raio X segundo a Lei de Bragg (VAN VLACK, 2014).

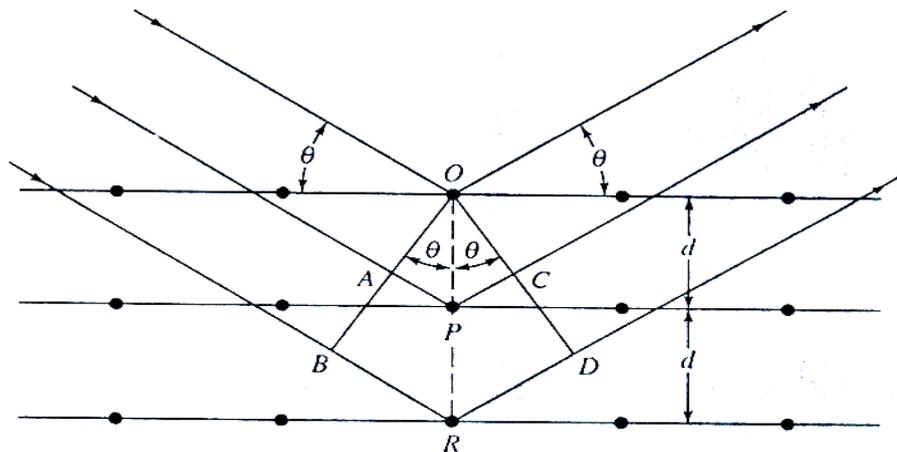


Figura18: Geometria da Difração de Raio X pela Lei de Bragg.

Para a difração de cristais reais, a Lei de Bragg é uma condição indispensável, porém não suficiente, pois ela é precisa para células unitárias com átomos em seus vértices. Logo, os átomos localizados em outras posições, como nas faces ou centro das células, atuarão como centros de dispersão adicionais, pois podem produzir uma dispersão fora de fase em determinados ângulos de Bragg, ocasionando a ausência de alguns feixes difratados (CALLISTER, 2008).

3.2.1. Análise de DRX de Policristais

A técnica de difração pelo método do pó utiliza a amostra na forma pó, pois cada partícula (grão) representa um cristal, e dessa forma haverá uma orientação aleatória de muitos cristais, assegurando assim, que algumas das partículas estão orientadas de forma adequada, em relação ao feixe de raios X. Dessa forma, todos os planos cristalográficos possíveis estarão acessíveis, de modo a satisfazer as condições de difração da lei de Bragg, conforme mostra a **Figura 19**.

Nesse padrão de difração, cada pico está relacionado à difração do feixe de raios X, com comprimento de onda λ para manter os picos, por um conjunto de planos cristalinos paralelos (d_{hkl}) em diversas partículas da amostra na forma pó.

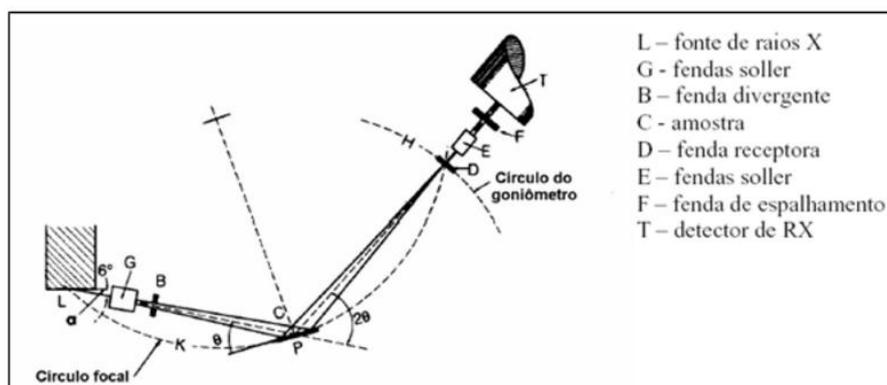


Figura 19: Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X.

O difratômetro, mostrado na **Figura 19**, é um equipamento que, de forma bem geral, é empregado para definir o ângulo que ocorre a difração das amostras policristalinas, e qual a intensidade difratada em cada um desses ângulos. Uma amostra pulverizada é colocada em um porta-amostra *C* no formato de uma chapa preso à mesa, sendo posicionada no detector dentro da faixa angular que será varrida de forma que as rotações sejam possíveis ao redor do eixo com a metade da velocidade angular do detector de Raio X *T*. A fonte de Raio X *L*, é alimentada por uma fonte de potência apropriada. Ao passo que o contador se move a uma velocidade angular (2θ /passo), o goniômetro circular sincronizado com a amostra, um computador plota automaticamente a intensidade do feixe difratado, em função do ângulo de difração, fornecendo o difratograma, que são definidos através de tabelas 2θ vs Intensidade.

3.2.2. Coleta de Dados

Os dados de DRX foram coletados no Instituto de Física de São Carlos utilizando-se o difratômetro Rigaku RotaFlex– tubo com ânodo rotatório, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 100 mA e equipado com monocromador de grafite. Os difratogramas da amostra na forma pó foram realizados no intervalo $2\theta = 5 - 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e 4 segundos/passos. Os dados obtidos foram reservados para análises posteriores

3.3. Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A cristalinidade dos materiais poliméricos no estado sólido é definida pelo alinhamento das cadeias. Tais compostos têm sua cristalinidade intimamente ligada à maneira como as cadeias moleculares se agrupam, seja de forma desordenada, resultando em uma fase não cristalina, ou ordenada, definindo a fase cristalina.

A cristalinidade nos polímeros ocorre na forma de longas cadeias, divergindo dos sólidos cristalinos convencionais. Os domínios cristalinos denominados cristalitos, como o nome sugere, são menores que os cristais normais, apresentam mais imperfeições e estão interligados às regiões não cristalinas. Assim, não há delimitações das regiões cristalinas e não cristalinas. Os cristalitos são constituídos por segmentos moleculares de cadeias diferentes, alinhados dispostos de forma paralela em ordem tridimensional. (CANEVAROLO, 2006). Dessa forma, uma estrutura polimérica pode vários cristalitos.

Considera-se cristalinidade o grau de compactação das estruturas moleculares para que ocorra um arranjo atômico ordenado. Dessa forma, as estruturas cristalinas podem ser especificadas em termos de célula unitária, podendo as cadeias se estenderem além da mesma, de acordo com a **Figura 20**.

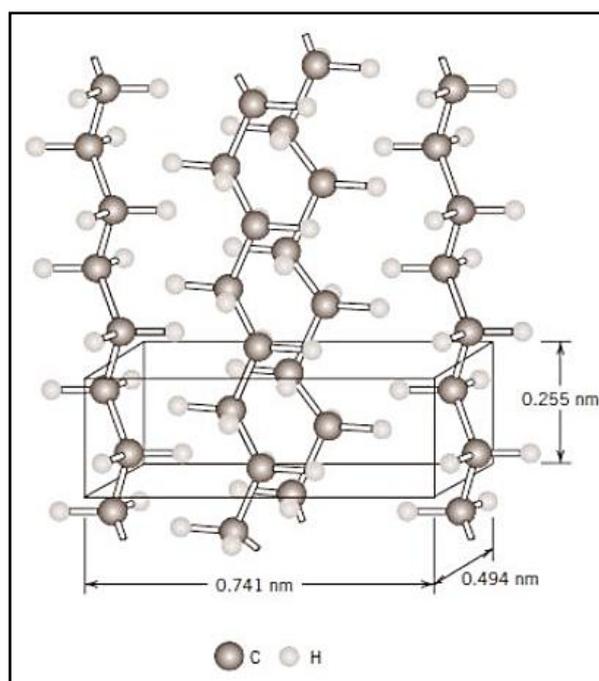


Figura 40: Arranjo de cadeias moleculares na célula unitária do polietileno.

A cristalinidade parcial que os polímeros possuem é uma consequência do tamanho das regiões cristalinas (cristalitos) e da complexidade da sua estrutura,

apresentando regiões cristalinas, onde parte da cadeia está alinhada, dispersa na área amorfa restante do material polimérico, onde existem as torções, dobras e enrolamentos da estrutura.

De acordo com a metodologia de Hermans e Weidinger, o cálculo do percentual de cristalinidade é realizado a partir de um padrão de difração de raios X da amostra. Este método baseia-se na lei da conservação de intensidade, sendo definido pelo cálculo da integral do volume para o quadrado da densidade de elétrons, segundo a equação 2:

$$\int (s) dV_s = \int \rho^2(s) dV_r \quad (\text{Eq. 2})$$

Para um material semicristalino a densidade média de elétrons tem valores muito próximos tanto na região cristalina quanto na região não cristalina. A distinção das regiões se faz possível, a partir da hipótese de que a intensidade do espalhamento cristalino é mais evidente nas regiões cristalinas, representadas por reflexões com picos estreitos, observados em difratograma. Para as regiões não cristalinas há apenas as estruturas longas e altamente difusas.

O cálculo das intensidades integradas das fases cristalinas e não cristalinas, é realizada separadamente. O percentual de cristalinidade é estimado a partir de um padrão de DRX de toda a estrutura, como mostra a equação 2:

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{A_c}{A_a + A_c} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Na qual A_c se refere à área cristalina e A_a área não cristalina da amostra. A facilidade dentro do processo de cristalização está diretamente relacionada com a estrutura química, presença de impurezas e condições de cristalização do material. Os polímeros cristalizáveis convencionais são justamente aqueles que detêm cadeias lineares

no caso dos mesmos terem ramificações ou ainda grupos laterais deve ser suficientemente pequenos ou regularmente dispostos simetricamente ao longo da cadeia. Toda essa disposição regular descreve o desenvolvimento da cristalinidade.

Por um logo tempo a PANI foi considerada um material amorfo (POUGET *et al.*, 1991), mas já existem estudos de polímeros com a cristalinidade a um percentual superior a 60% (SANCHES *et al.*, 2013). Essas análises são realizadas por meio da Difração de Raios X. Uma vez que a cristalinidade está diretamente ligada à condutividade elétrica, abriu-se um universo de estudos sobre os polímeros condutores em geral (KANER, MACDIARMID, 1988).

Os polímeros ao serem comparados aos compostos cristalinos, cujos padrões de difração são bem definidos, demonstram através das reflexões de Bragg, a presença de regiões ordenadas e desordenadas presentes no mesmo material (LISBÃO, 2004), como mostrado anteriormente na **Figura 4**. Para se obter resultados satisfatórios, é necessário escolher um método apropriado para separar a região cristalina da não cristalina no difratograma de Raios X, afim de estimar o percentual de cristalinidade da amostra em questão.

3.4. Refinamento pelo Método de Le Bail

Uma grande variedade de materiais de importância tecnológica como polímeros e nanocompósitos semicristalinos podem ser estudados no que diz respeito às características estruturais por meio do alargamento e posição das linhas de difração (LANGFORD *et al.*, 1988). As estruturas cristalinas podem ser caracterizadas de várias formas, uma das mais comuns é feita por meio de programas computacionais, que através de refinamentos estruturais, fornecem os resultados microestruturais referentes a amostra, como parâmetros de cela e tamanho e forma de cristalitos. A fase cristalina do material é

indicada pela presença de picos no difratograma e tais particularidades estão relacionadas com as deformações microestruturais, que podem ser atribuídas aos tamanhos dos cristalitos, assim como às microdeformações de rede.

O método Le Bail (LE BAIL, DUROY, FOURQUET, 1998) é um método derivado de Rietveld, também conhecido como *Profile Matching*, muito utilizado na caracterização de materiais poliméricos e de baixa cristalinidade. Para o uso deste método é necessário propor um sistema cristalino e parâmetros de cela razoáveis. Empregando este método de refinamento através de um programa computacional, o difratograma teórico é ajustado ao difratograma experimental. Utiliza-se uma função de perfil que ajusta a curva da difração em função de 2θ pelo método dos *Mínimos Quadrados*. O refinamento com ajustes de Le Bail fornece os parâmetros de rede e tamanhos médio e anisotrópico de cristalito. Existem consideráveis restrições para aplicação do método de Le Bail quando comparado com Rietveld, pois o primeiro não precisa das informações que descrevem a estrutura completa do material.

A **Figura 21** apresenta um exemplo de ajuste Le Bail para o nanocompósito PANI/ α -alumina. A curva em preto representa a medida do DRX experimental (Y_{obs}), a curva em vermelho representa o difratograma teórico (Y_{calc}) e a curva em azul se refere à linha residual, ou seja, a diferença entre os difratogramas teórico e experimental ($Y_{obs} - Y_{calc}$).

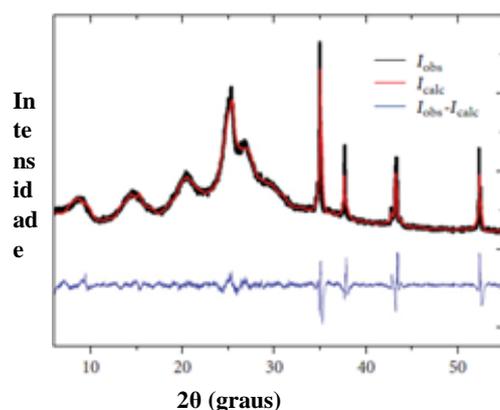


Figura 51: Método Le Bail aplicado ao Nanocompósito PANI/Alumina (SANCHES *et al.*, 2015).

3.4.1 Fatores de Discordância (R)

A qualidade do ajuste entre os perfis observado e calculado é evidenciada através de fatores de discordância. Tais fatores, a cada ciclo, informam se a evolução do refinamento está ocorrendo de forma adequada e o momento em que deve ser finalizado.

Existem dois conjuntos de índices no programa FULLPROF, que são calculados com base no significado do número inteiro n (número total de pontos do difratograma observado menos o número de pontos excluídos). O primeiro conjunto aborda o número total de pontos usados no refinamento, a saber: *Profile Factor* (R_p), *Weighted Profile Factor* (R_{wp}), *Expected Weighted Profile Factor* (R_{exp}), *Goodness of Fit Indicator* (S) e *Reduced Chi-Square* (X^2). O segundo conjunto considera apenas os pontos com as contribuições de Bragg. Os fatores-R relacionados a cada conjunto são mostrados abaixo:

Primeiro conjunto:

Fator de perfil

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

Fator de perfil ponderado

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

Fator de perfil ponderado esperado

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

Indicador de bom ajuste das curvas

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (\text{Eq.7})$$

Segundo conjunto:

Chi- quadrado reduzido

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2 \quad (\text{Eq.8})$$

Fator de Bragg

$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I_{obs,h}|} \quad (\text{Eq.9})$$

Fator Cristalográfico

$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F_{obs,k} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F_{obs,h}|} \quad (\text{Eq.10})$$

3.4.2 Efeitos Microestruturais

O tratamento dos efeitos microestruturais é realizado pelo programa FULLPROF utilizando uma função da forma do perfil *pseudo*-Voigt Modificada por Thompson – Cox – Hasting (pV-TCHZ) (THOMPSON, COX, HASTINGS, 1987) para o ajuste do perfil teórico ao experimental. Para polímeros semicristalinos, cujos difratogramas apresentam picos alargados em virtude da baixa cristalinidade e tamanhos manométricos de cristalitos, esta é a função mais frequentemente utilizada. De acordo com esta metodologia, uma função Lorentziana é utilizada para modelar o alargamento do perfil da

amostra devido aos tamanhos dos cristalitos, já a função Gaussiana é empregada na modelagem do alargamento dos perfis devido em virtude dos efeitos das microdeformações. A verificação da anisotropia da extensão e do formato dos cristalitos foi feita utilizando as combinações lineares dos harmônicos esféricos. As contribuições Gaussianas e Lorentzianas para os alargamentos são dadas por:

$$H_G^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + I_G(1/\cos^2\theta) \quad (\text{Eq.11})$$

$$H_L = X \tan(\theta) + Y/\cos(\theta) \quad (\text{Eq.12})$$

Os parâmetros referentes ao alargamento isotrópico dos picos devido as microdeformações da cela são representados por U e X , enquanto que I_G e Y são parâmetros relativos ao alargamento do pico em consequência da variação de tamanho dos cristalitos. V e W se referem aos alargamentos instrumentais. Todos esses parâmetros são refináveis. A função $pV\text{-TCHZ}$ caracteriza uma metodologia no programa FULLPROF que utiliza os dados em pares (η, β) , que estão associados aos perfis experimental e instrumental das linhas de reflexões da amostra analisada.

O modelo aplicado nos alargamentos anisotrópicos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos com a função TCHZ baseia-se em uma expansão dos coeficientes harmônicos esféricos (SPH), com fórmula para a análise SPH dada por:

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos\theta} = \frac{\lambda}{\cos\theta} \sum_{lmp} a_{lmp} Y_{lmp}(\theta_h, \phi_h) \quad (\text{Eq.13})$$

Sendo β_h a contribuição de tamanho para a largura integral da reflexão h e $Y_{lmp}(\theta_h, \phi_h)$ são os esféricos harmônicos reais. Os argumentos correspondem aos ângulos polares do vetor h em função dos eixos cristalográficos.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Carl Zeiss, modelo supra 35, 1 kV, com medidas realizadas à temperatura ambiente. A técnica de MEV foi utilizada para verificar a morfologia das amostras em temperatura ambiente.

3.6. Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas no laboratório de Física Moderna (UFAM). Conforme a literatura (OLIVEIRA, 2015) foram produzidas pastilhas (com 1,95 cm de diâmetro e 0,23 cm espessura), a partir de amostras do polímero puro e do nanocompósito. Estas pastilhas foram prensadas a 80 Torr e recobertas por uma tinta condutora em ambos os lados, onde foram anexados fios metálicos. Após a secagem da tinta, foi realizada a coleta de dados. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente fornecendo-se uma tensão, e lendo-se a corrente produzida. As medidas da corrente (em mA) em função da voltagem (V) foram realizadas no intervalo de 0,5 a 1,0V. Os cálculos da condutividade foram realizados, conforme Fornazier Filho *et al.* (2014), através da equação $\rho = \frac{\ell}{R\pi r^2}$ onde, ℓ (cm) é a espessura da pastilha. A área superficial da pastilha (cm) é dada por πr^2 , assim como Resistência R (Ω), que foi calculada pela reta. Portanto a condutividade elétrica foi medida em S.cm⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raio X

A Análise de DRX foi realizada com intuito de se obter o perfil de difração das amostras sintetizadas gerando-se, assim, a impressão digital dessas amostras em termos estruturais. Os difratogramas das amostras da PANI-ES, CuO e PANI/CuO são ilustrados na **Figura 22(a)** e de forma mais enfatizada, mostrando a presença do CuO no nanocompósito, na **Figura 22 (b)**.

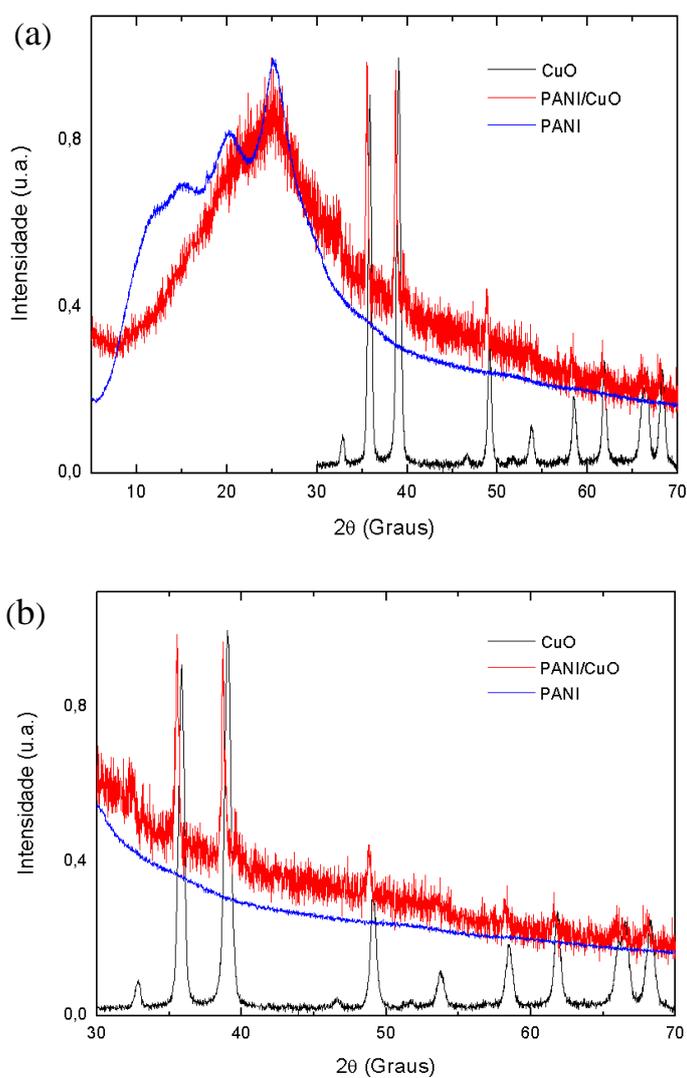


Figura 22: (a)Difratograma da PANI-ES, CuO e do PANI/CuO(a) e (b) ampliação da região que evidencia os picos do CuO presentes no nanocompósito.

Observa-se que os picos mais definidos da PANI-ES encontram-se abaixo de $2\theta = 30,0^\circ$. Basicamente, os dados encontrados estão em concordância com aqueles da literatura, levando-se em consideração a ocorrência de pequenos desvios das posições angulares em 2θ .

Han *et al.* (2002) sintetizaram quimicamente a PANI-ES utilizando-se APS e DBSA (ácido dodecilbenzenosulfônico), com coleta de dados no intervalo angular $2\theta = 2- 40^\circ$. Foram encontrados picos localizados em $2\theta = 7,8^\circ, 14,5^\circ, 19,8^\circ$ e $25,2^\circ$. Encontraram um pico localizados em $5,2^\circ$, atribuindo-o espaçamento intermolecular resultante da estrutura lamelar da cadeia principal, a qual é separada pelo longo grupo alquil presente no DBSA.

Bhadra, Singha e Khastgir (2006) sintetizaram a PANI-ES eletro e quimicamente com HCl e APS (na síntese química). A coleta de dados de DRX foi iniciada em $2\theta = 15,2, 18,9$ e $25,2$; na PANI-ES sintetizada eletroquimicamente, esses picos estão localizados em $2\theta = 13,4, 18,9$ e $20,3^\circ$.

Hopkins, Lipeles e Hwang (2008) encontram um pico localizado em $2\theta \sim 6,3^\circ$ na PANI-ES co morfologia de nanotubos, e atribuíram a sua existência à presença de estruturas lamelares formadas pelas cadeias poliméricas.

A polimerização química da anilina em solução aquosa foi estudada como função de uma variedade de parâmetros se síntese, como pH, concentração dos reagentes, diferentes agentes oxidantes e ácidos protônicos, temperatura e tempo de polimerização. Os principais parâmetros afetam o curso da polimerização e as propriedades do prodduto final basicamente são resumidos na natureza do agente oxidante, na natureza do ácido e na temperatura do meio reacional. Em nosso caso, observou-se um número menor de picos devido à baixa concentração do agente dopante (0,1 M HCl), causando menor dopagem dos nitrogênios da estrutura polimérica, tendo como resultado um polímero

menos cristalino e, conseqüentemente, um difratograma mais pobre em termos de reflexões. Nosso grupo tem trabalhado com síntese química da PANI-ES utilizando-se como padrão 1,0 M HCl (SANCHES *et al.* 2015). Por isso, este trabalho visou o estudo estrutural do polímero obtido com menor concentração do ácido dopante, afim de avaliar estrutura polimérica resultante com menor grau de cristalinidade. Por isso, observa-se no difratograma da PANI-ES, representado pela curva em azul, poucos picos de difração, que se apresentam alargados devido às dimensões nanométricas dos cristalitos que compõem a região cristalina (RAJA, DEEPA, 2015), típico de materiais poliméricos semicristalinos de baixa cristalinidade. O perfil de DRX da PANI-ES apresentou picos de difração em $2\theta = 11,8, 15, 20$ e 25° , os quais estão em concordância com os difratogramas reportados em literaturas (SANCHES *et al.*, 2015).

O difratograma do Óxido de Cobre apresentou picos estreitos e intensos, que sugerem alta cristalinidade e pureza do material. Em concordância com a literatura (ETEFAGH, AZHIR e SHAHTAHMASEBI, 2013), foram observadas nos padrões de difração duas reflexões mais intensas localizadas em $2\theta = 36,1^\circ$ [002] e $2\theta = 39^\circ$ [111].

A cristalinidade da PANI sofreu um decréscimo após sua síntese em presença de CuO. Este fato é verificado pela diminuição de picos mostrados no difratograma do Nanocompósito, o qual se aproxima do perfil de um difratograma típico de material amorfo (no caso da fase da Polianilina). Esse fato sugere algum tipo de interação entre as estruturas da PANI e o Óxido de Cobre II, causando uma desorganização nas cadeias poliméricas, tendendo o material a se tornar não cristalino.

O CuO, por outro lado, conservou sua estrutura cristalina após a síntese do nanocompósito, fato evidenciado pela sobreposição dos picos desta fase nos difratogramas de CuO puro e do nanocompósito. O único trabalho que reporta a interação entre PANI-ES e Óxido de Cobre II na forma de nanocompósito citado por ROSSETO *et*

al. (2014), os quais obtiveram resultados bem diferentes dos apresentados neste trabalho, como mostrado na **Figura 23**. Os autores sintetizaram um Nanocompósito de matriz cerâmica reforçado por Polianilina. As reflexões do CuO ocorreram nos mesmos ângulos para a fase pura e para o nanocompósito, porém, os picos da Polianilina não foram mais observados claramente no difratograma do nanocompósito (**Figura 23a**). Este trabalho se diferencia do trabalho apresentado aqui pelos seguintes motivos: primeiro, o nanocompósito obtido pelos autores de matriz cerâmica e o obtido aqui (como será mostrado no capítulo de Microscopia Eletrônica de Varredura) é que matriz polimérica, ou seja, são as partículas do Óxido de Cobre que fazem o papel de reforço no nanocompósito. Segundo, ainda conseguimos verificar a presença da fase Polianilina no nanocompósito (**Figura 22**), sendo possível observar, inclusive, que a mesma tornou-se não cristalina após a interação com as partículas do Óxido de Cobre. Este fato torna interessante a avaliação estrutural polimérica, a fim de entendermos a interação entre as mesmas e as partículas de Óxido, resultando em cadeias menos alinhadas e em regiões cristalinas extremamente pequenas.

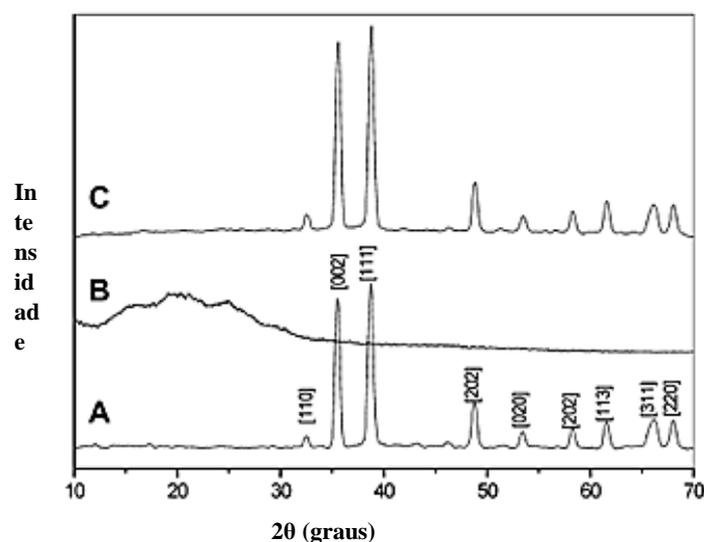


Figura 6: DRX da síntese das NPS CuO (A), PANI-ES(B) e CS CuO/PANI-ES(C).

4.2 Percentual de Cristalinidade

A cristalinidade da PANI e dos seus devidados não era considerada até ser realizada a análise de DRX, detectando regiões cristalinas e amorfas em sua estrutura, atingindo valores em torno de 60% de cristalinidade. Autores mostraram recentemente que o grau de cristalinidade da PANI-ES sofre oscilações de acordo com a metodologia de síntese utilizada. Ozdemir *et al* (2006) encontraram um percentual de 22% de cristalinidade utilizando o mecanismo da razão entre a área dos picos e do halo amorfo. SANCHES *et al* (2013b) utilizando um tempo de síntese de 0,5h e 48h, obtiveram um percentual de cristalinidade de 49% e 51% respectivamente.

Existem várias técnicas para determinar a cristalinidade dos materiais poliméricos, porém o resultado pode variar de acordo com a técnica. Contudo, todas as metodologias utilizadas atualmente assumem um padrão para materiais cristalinos, cujas extensões são compostas por duas fases distintas, com pequenos cristalitos dispersos em uma matriz não cristalina (CANEVAROLLO, 2006).

Ao fazer tal análise fundamentadas nos dados de DRX, as características dos perfis devem ser consideradas, assim como a quantidade de picos, e se são estreitos ou alargados. Para estimar o percentual de cristalinidade da PANI e do nanocompósito PANI/CuO utilizou-se o *Método da Separação de Áreas* de picos. Essa técnica é realizada com a integração das áreas calculadas com base nos dados de DRX, conforme mostra a **Figura 24(a)** para a PANI-ES e para o nanocompósito PANI/CuO, a **Figura 24(b)**. É necessário considerar, durante a análise, que o alargamento dos picos se dá principalmente pelo aumento da região não cristalina, além de outros fatores intrínsecos que também contribuem para o alargamento dos picos tais como a natureza do material, o tamanho dos cristalitos e as deformações do cristal. Outro método corriqueiramente utilizado para este tipo de análise é o método da deconvolução de picos, porém, não foi

escolhido para nosso caso uma vez que os estreitos picos do CuO observados nos perfis de DRX resultaram em dificuldades durante a deconvolução, gerando resultados menos confiáveis. Por isso, o método de separação simples de áreas representa um boa alternativa para a análise de nanocompósitos, quando os mesmos são formados por uma fase semicristalina e outra cristalina, uma vez que a deconvolução da fase cristalina é sempre dificultada pela alta cristalinidade do material.

O cálculo do percentual de cristalinidade foi estimado em 26% para a PANI-ES.

Já o percentual de cristalinidade do nanocompósito foi estimado em torno de 38%.

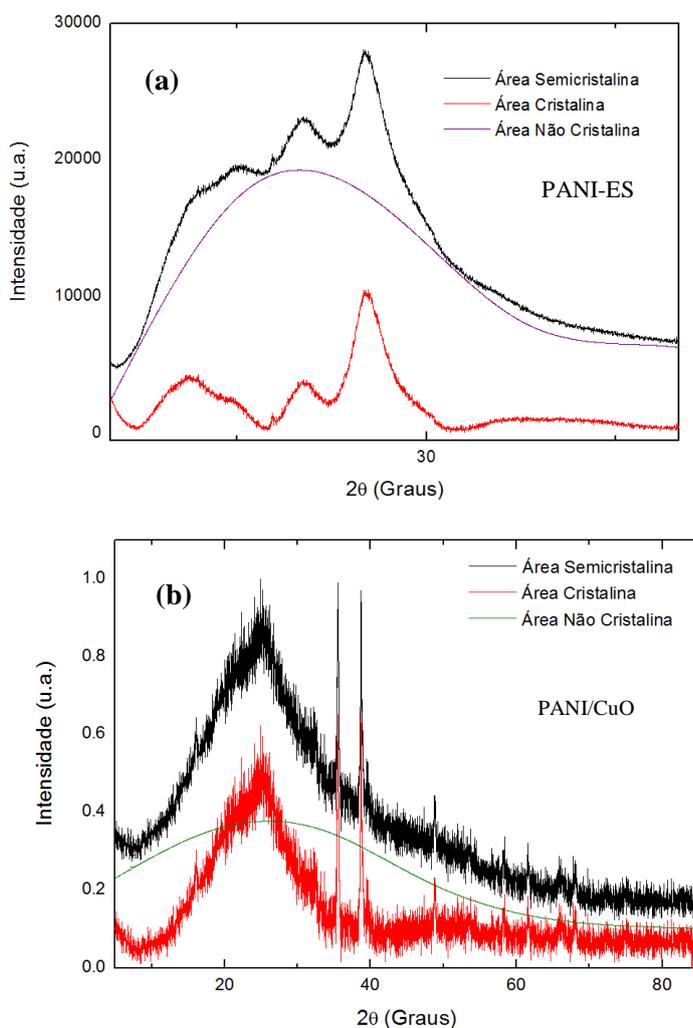


Figura 7: Método de Separação de Áreas aplicado à PANI-ES (a) e para PANI/CuO (b).

Embora tenha sido observada a diminuição da cristalinidade da PANI-ES através do perfil do difratograma, cristalinidade geral do nanocompósito aumentou com a presença do CuO. Este fato pode ser interpretado unicamente pela introdução de um material cristalino na matriz polimérica o qual contribui, de forma geral, para o aumento da cristalinidade do nanocompósito, mesmo sendo observada a diminuição da fase cristalina polimérica.

4.3 Método de Le Bail

A técnica do refinamento estrutural pelo Método de Le Bail para a PANI-ES e CuO, de acordo com Evain *et al* (20012) e Lutterotti e Scardi (1990), foi realizada para fins de caracterização de materiais de forma a obter informações acerca da estrutura dos materiais, como simetria e tamanho dos cristalitos. Foram inseridos os dados de entrada referentes ao tetrâmero da PANI-ES *Phenyl-end-caped* e do Óxido de Cobre para o refinamento dos parâmetros a , b , c , α , β e γ e dos esféricos harmônicos. As **Figuras 25 (a-e)** mostram a evolução do refinamento, a partir dos perfis dos difratogramas observado (I_{obs} , preto) e o calculado (I_{calc} , vermelho), assim como a linha residual ($I_{obs}-I_{calc}$, azul) e, as linhas em paralelo na cor verde, se referem às reflexões de Bragg. O processo foi realizado em cinco passos. O primeiro passo foi executado refinando-se os parâmetros de cela em sete ciclos e, seguido pelo refinamento da microestrutura em 2 ciclos. Esse procedimento foi feito uma única vez, de acordo com a **Figura 25(a)**. O mesmo procedimento foi realizado subsequentemente, definindo o segundo e o terceiro passos, respectivamente **Figura 25 (b e c)**. O quarto passo (**Figura 25d**) foi realizado refinando-se os parâmetros de cela em 7 ciclos e apenas um ciclo para a microestrutura. Após a realização dos cinco passos, conforme mostra a **Figura 25(e)** o ajuste entre as curvas experimental e calculada é verificado.

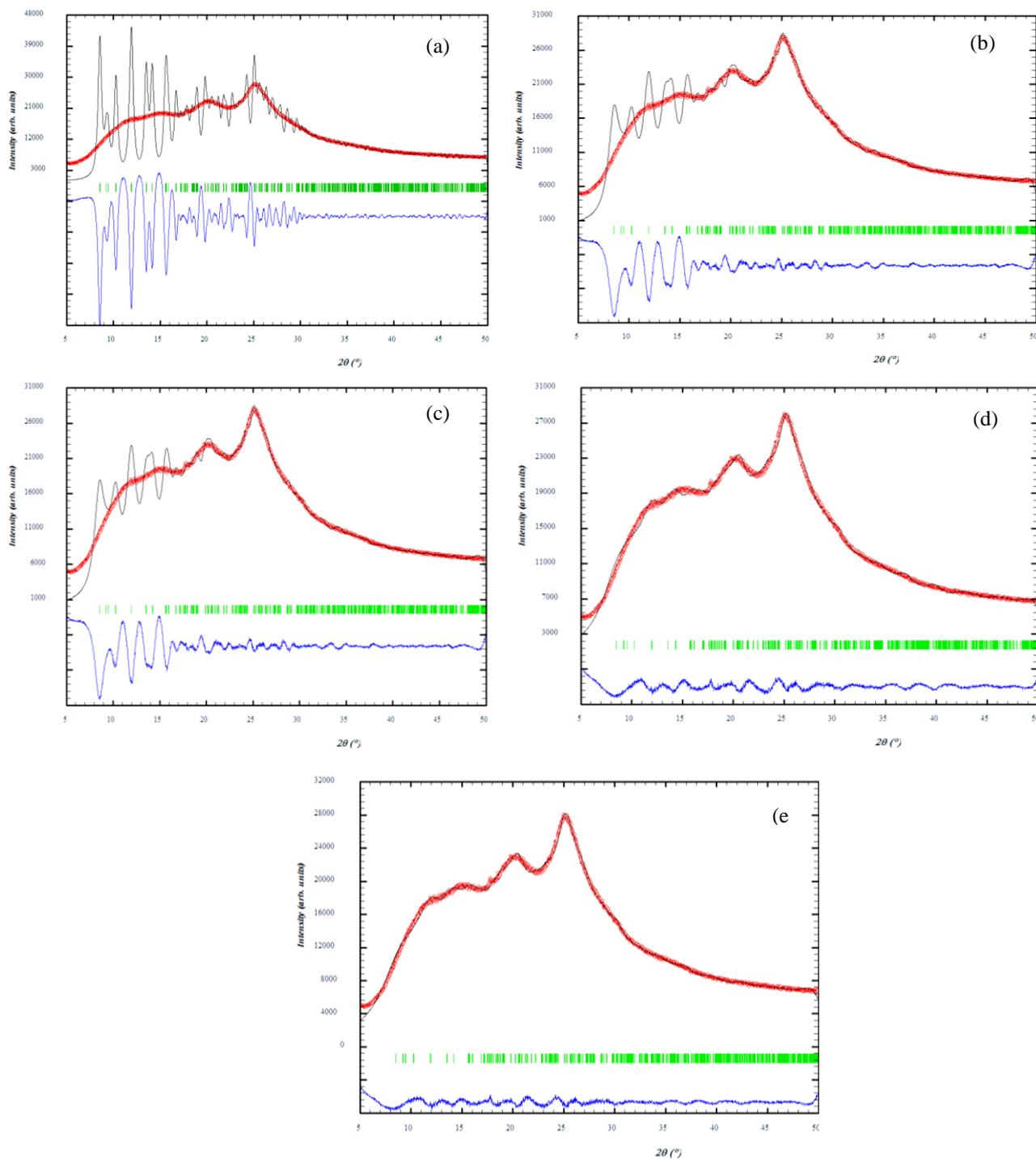


Figura 25: Passos do Refinamento da PANI-ES no programa FULLPROF.

No processo de síntese da PANI-ES, o uso de agentes dopante e oxidante se fez necessário para a inclusão de defeitos eletrônicos na estrutura polimérica, os quais são responsáveis pelo fenômeno da condutividade elétrica. Tal papel é realizado pelos contra-

íons (Cl⁻) provenientes do ácido clorídrico. A presença do agente dopante entre as cadeias poliméricas resulta na necessidade de modificações nas dimensões da cela unitária, afim de acomodá-los na estrutura molecular (SANCHES *et al.*, 2013b).

Esta modificação nos parâmetros de cela unitária pode ser acompanhada através do refinamento estrutural, como mostra a **Figura 26**. Através da figura, é possível observar que as principais mudanças em termos de dimensões da cela unitária ocorreram nas direções *b* [010] e *c* [001]. Os parâmetros iniciais referem-se àqueles propostos por Evain *et al* (2002) e os demais, são valores refinados obtidos após os ciclos do refinamento descritos anteriormente. No caso da direção [010], foi possível observar o aumento da cela unitária, de 8.88 Å para 10,42 Å. Este aumento está relacionado à necessidade de incorporação dos íons dopantes na estrutura molecular polimérica. Este aumento no parâmetro de cela *b* é decorrente da inclusão dos íons cloreto (Cl⁻) que se acomodam próximos aos átomos de nitrogênio. Estes íons são inseridos no processo de síntese e, de acordo com Bhadra *et al* (2007), agirão como dopantes da estrutura polimérica, através da protonação dos átomos de Nitrogênio. A inclusão dos íons cloreto gera um aumento em torno de 2 Å no volume final da cela unitária, verificado pelo aumento do parâmetro *b* da cela unitária.

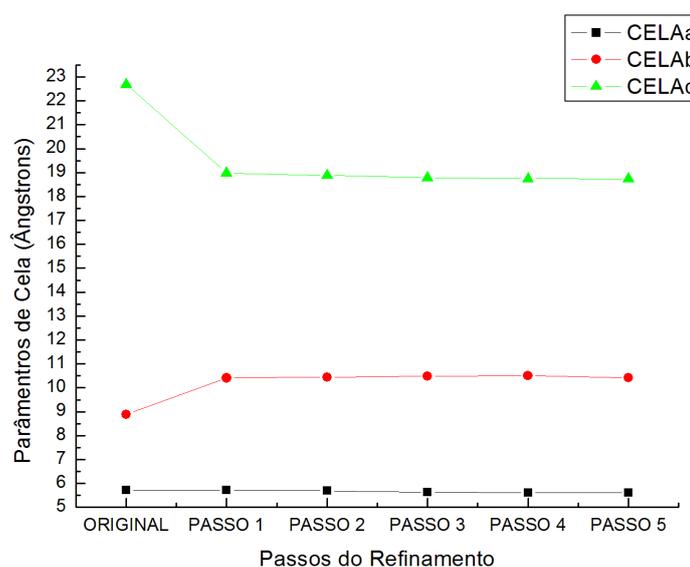


Figura 26: Evolução dos parâmetros de cela a, b e c durante o refinamento.

Sanches et al. (2013b) e Hopkins, Lipeles e Hwang (2008) encontraram um pico localizado em $2\theta \sim 6.3^\circ$ na PANI-ES, e atribuíram à presença dos íons dopantes inseridos na estrutura molecular polimérica. O questionamento que se pode fazer agora é a respeito do aparecimento do pico localizado em $2\theta \sim 6,2^\circ$ em alguns estudos, e a ausência do mesmo em outros. Poucos estudos mencionam a presença deste pico. Geralmente, as coletas de dados encontradas em literatura iniciam-se em $2\theta = 10,0^\circ$, excluindo-o do difratograma. Em outros casos, este pico não aparece nos perfis, mesmo com coletas de dados em ângulos menores. O que podemos afirmar aqui é que muitos autores têm reportado a presença deste pico, atribuindo-o à presença dos íons dopantes incorporados à estrutura molecular polimérica. Porém, este pico não foi observado neste estudo, e mesmo assim conseguimos propor as consequências estruturais causadas pela incorporação do dopante, quando realizamos o refinamento estrutural.

Contrariamente, o parâmetro de cela na direção c [001] sofreu um decréscimo ao ser comparado com o valor inicial. Este fato ocorreu porque a síntese da PANI-ES foi realizada sem a adição de qualquer agente de interrupção no processo de polimerização. Ao contrário da síntese realizada neste trabalho, Evain *et al.* (2002) (da qual foram extraídos os valores de parâmetros de cela iniciais), inseriu propositalmente em sua síntese um agente interruptor, finalizando a reação de polimerização com a adição de um radical fenil no final da cadeia tetramérica. Este radical não apresenta em sua estrutura o átomo de nitrogênio responsável pela continuidade da polimerização, sendo denominado pelo autor como “*Phenyl-and-capped*” como ilustra a **Figura 27**. A reação ocorre a partir de um dímero de anilina com hidroquinona, utilizando como reagente de condensação o n -butóxido de titânio. Essa diminuição no parâmetro c , é de aproximadamente 4 Å, valor referente ao tamanho de um “*Phenyl-and-capped*”, ausente na estrutura obtida neste trabalho.

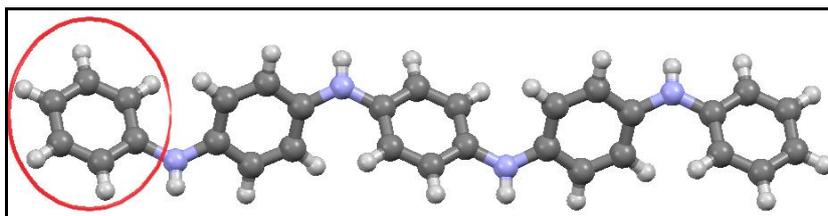


Figura 27: Polianilina com estrutura “*Phenyl-end-capped*”.

Conforme mostra a **Figura 26**, é possível verificar que nenhuma mudança estrutural foi observada na direção a [100], pois tanto a ausência do grupo fenil quanto a incorporação dos íons dopantes não influenciam significativamente nesta direção.

A **Figura 28** mostra um modelo especulativo de cela unitária evidenciando as mudanças estruturais ocorridas após o refinamento pelo método de Le Bail. A **Figura 28a** mostra a cela unitária inicial proposta por Evain *et al.* (2002), visualizada em [100]. Na **Figura 28b** é possível visualizar que a presença dos contraíons dopantes ocasionam um aumento na direção [010], bem como uma diminuição na direção [001], ocasionada pela ausência da molécula *Phenyl-end-capped*. O objetivo é meramente propor, sem fundamentos teóricos, uma disposição para as cadeias poliméricas com e sem a presença dos íons dopantes e do grupo *Phenyl-end-capped*, comparando com o modelo inicial.

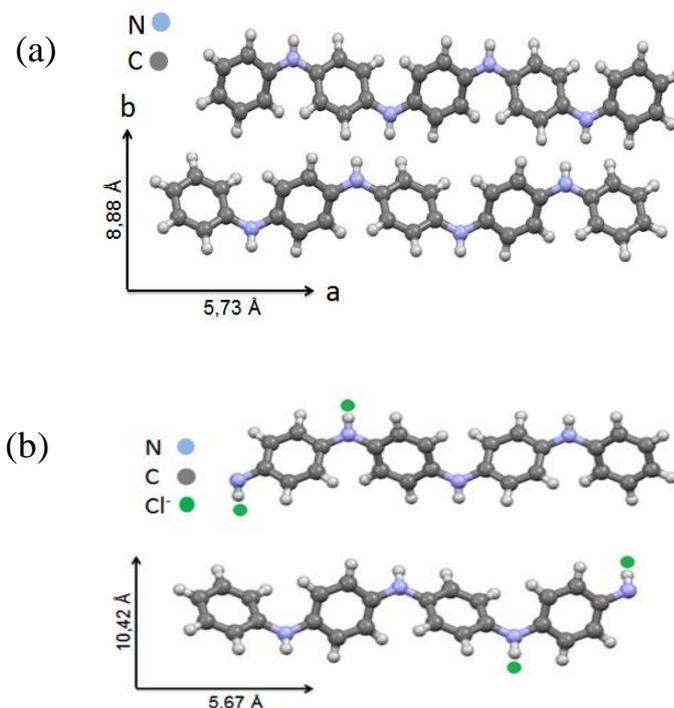


Figura 28: (a) modelo inicial e (b) modelo especulativo baseado no aumento do volume da cela unitária da PANI-ES na direção [010] pela presença do *Pheny-end-capped*.

Em seguida, foi realizado o refinamento do CuO como mostrado na **Figura 29(a-b)**. Os passos realizados foram basicamente os mesmos utilizados no refinamento da PANI-ES. Observa-se na **Figura 29(b)** que não foi alcançado um ajuste satisfatório para alguns picos (localizados em $2\theta = 33^\circ, 47^\circ, 52^\circ$ e 57°). Este fato pode ser explicado devido à não possibilidade de refinamento de posições atômicas através do método de Le Bail. Sabe-se que as intensidades dos picos são ajustadas durante o refinamento através de variações de posições atômicas, o que é apenas permitido através do Método de Ritveld. Como nosso intuito era apenas obter os parâmetros de cela do CuO, o método de Le Bail se mostrou satisfatório e, como pode ser observado no ajuste final, os picos estão bem alinhados em 2θ e a largura dos mesmos está adequada para o ajuste.

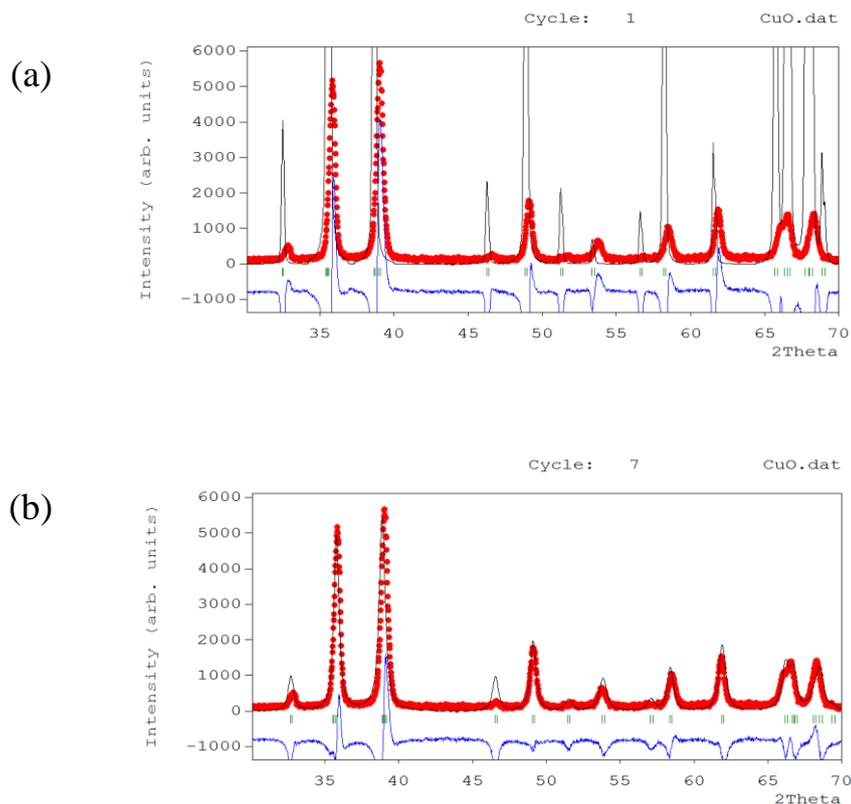


Figura 29: Refinamento pelo Método de Le Bail da fase CuO (a) inicial e (b) final.

A confirmação de êxito do refinamento foi verificada pelos fatores de discordância e também pela relação entre os parâmetros de cela e os tamanhos anisotrópicos dos cristalitos na respectiva direção. Vale ressaltar, é claro, que os parâmetros de cela devem ser menores que os tamanhos anisotrópicos dos cristalitos em uma dada direção, uma vez que subentende-se que os cristalitos são formados por um conjunto de celas unitárias e, na hipótese de mais baixa cristalinidade, um cristalito deve conter pelo menos uma cela unitária inteira. Se este fato não for observado, o refinamento é fisicamente improvável e deve ser reavaliado, mesmo apresentando bons fatores de discordância. A **Tabela 6** mostra os parâmetros refinados para a PANI-ES, CuO e para estas mesmas fases no nanocompósito.

Tabela 6: Método de Le Bail aplicado para CuO, PANI-ES e nanocompósito usando o programa Fullprof: parâmetros e volume de cela, tamanho médio e anisotrópico dos cristalitos e fatores de discordância.

Parâmetros Refinados	Componentes Puros				Nanocompósito	
	CuO Teórico	CuO	PANI Teórico	PANI-ES	CuO	PANI
a (Å)	4,6837	4,6595	5,7328	5,61167	--	--
b (Å)	3,4226	3,4008	8,8866	10,42053	--	--
c (Å)	5,1288	5,1142	22,6889	18,73558	--	--
α (°)	90	90	82,7481	82,6114	--	--
β (°)	99,54	99,32	84,5281	84,6609	--	--
γ (°)	90	90	88,4739	88,9289	--	--
V (Å ³)	81,4	79,96	1141,29	1081,76	--	--
Tamanho Médio Cristalito (anisotr.) (Å)	-----	119 (3)	-----	21 (7)	--	--
Tamanho Cristalito [100] (Å)	-----	260	-----	29	--	--
Tamanho Cristalito [010] (Å)	-----	68	-----	13	--	--
Tamanho Cristalito [001] (Å)	-----	72	-----	24	--	--
R_{wp} (%)	33,6	34,1	11,3	3,05	--	--
R_p (%)	22,3	22	4,9	1,80	--	--

4.4.4 Análise dos Cristalitos

Os cristalitos foram visualizados através do pacote GFOURIER presente no programa FULLLPROF, utilizando os arquivos gerados durante o refinamento. A **Figura 30** ilustra o formato elipsoidal prolato dos cristalitos da PANI-ES nas direções [100], [010] e [001]. Tal formato também foi verificado por SANCHES *et al* (2013b). Os cristalitos da PANI-ES possuem maior tamanho na direção [100] com tamanho aparente de 41 Å. O tamanho médio dos cristalitos, como mostra a **Tabela 6** é de 21 Å com

anisotropia de 7 \AA . Dimensões menores foram obtidas para os cristalitos nas direções $[010]$ e $[001]$, respectivamente, 29 e 24 \AA .

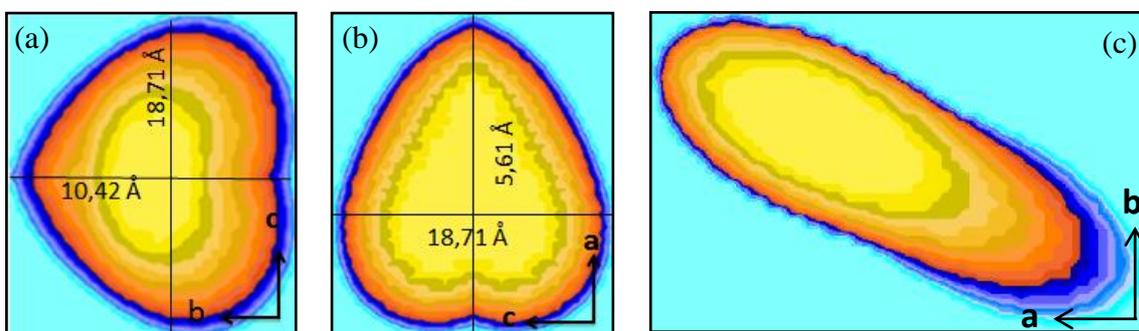


Figura 30: Visualização dos cristalitos da PANI-ES gerados no GFOURIER, com suas dimensões nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$.

A **Figura 31** mostra as três direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$ dos cristalitos do CuO , os quais tendem para um formato mais aproximado do esférico, evidenciado pela menor anisotropia quando comparada à da PANI-ES. Foi encontrado o tamanho médio dos cristalitos de 119 \AA com anisotropia de 3 \AA . Os cristalitos do CuO são maiores que os encontrados para a PANI-ES, como era de se esperar, confirmando sua regularidade estrutural e, conseqüentemente, alta cristalinidade.

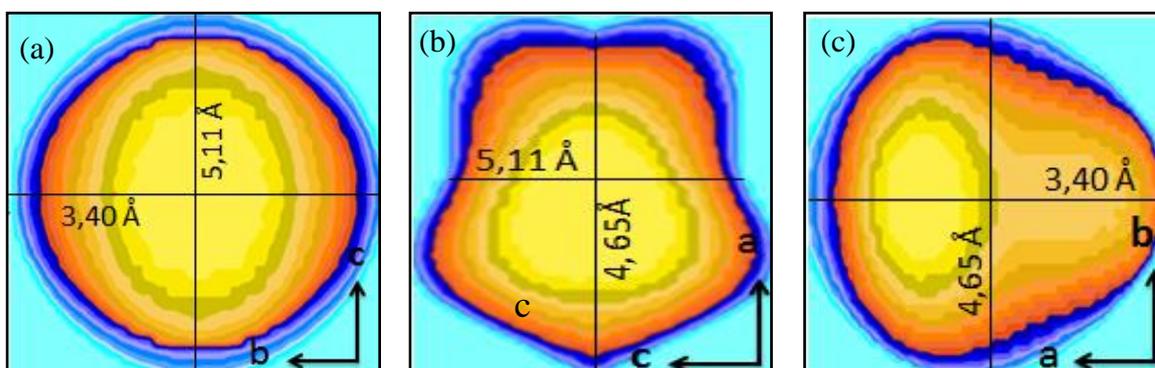


Figura 31: Formato dos Cristalitos de Óxido de Cobre II nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de MEV foi utilizada para verificar a morfologia da PANI-ES, do Óxido de Cobre II, bem como a do nanocompósito formado pelos dois materiais. As figuras 32 (a-b) mostram as imagens de MEV da PANI-ES com aumento de 50 KX.

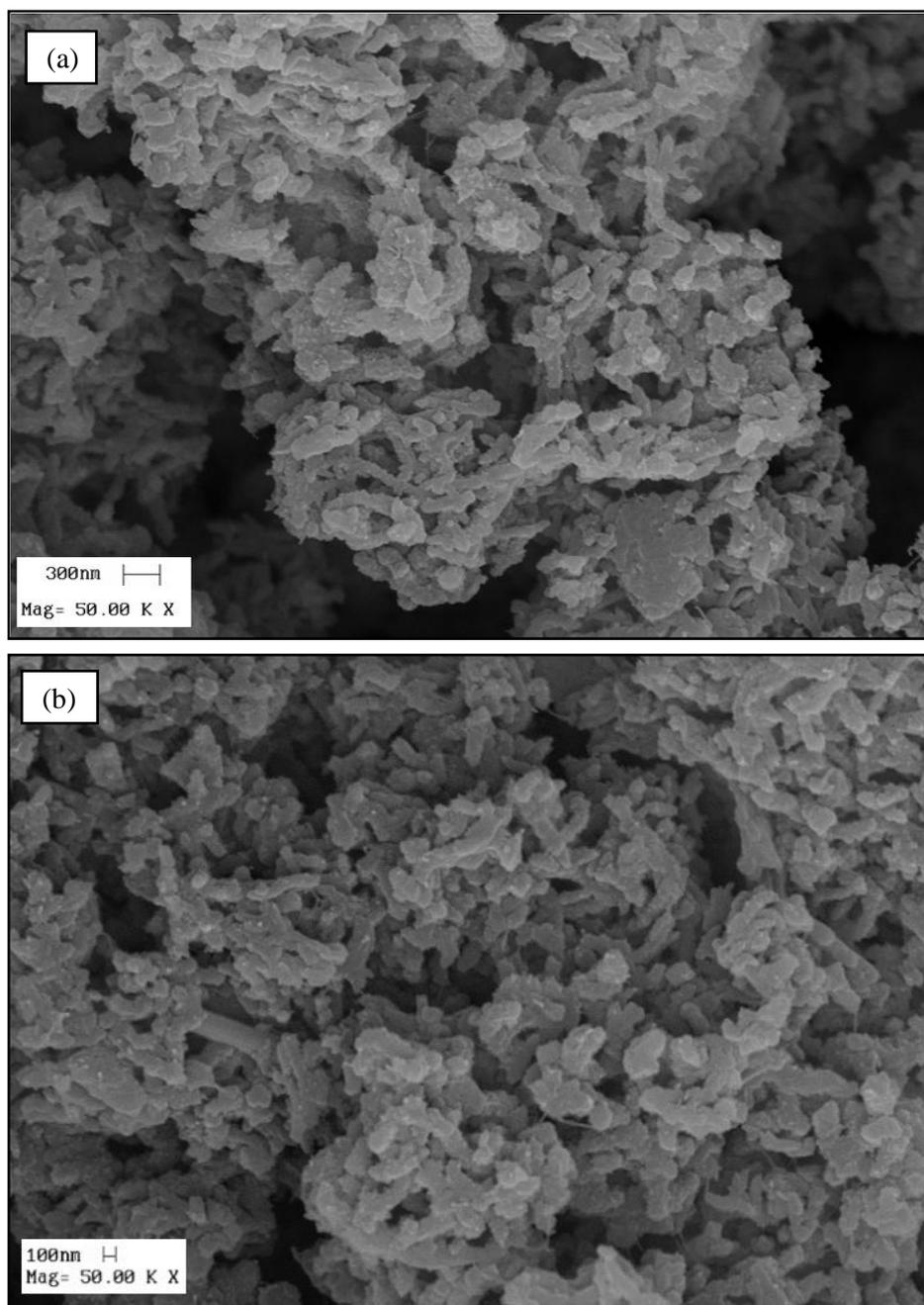
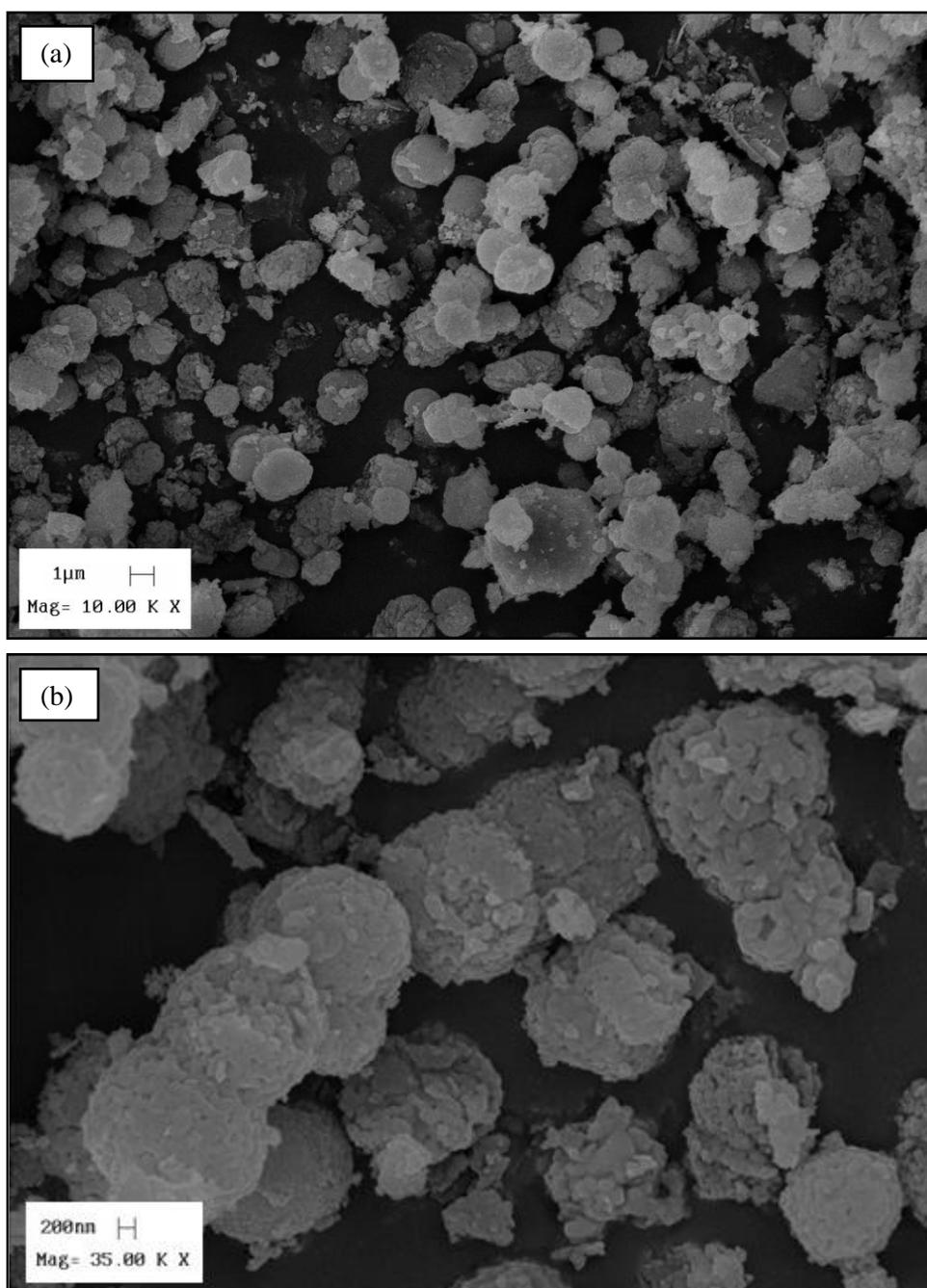


Figura 32: Imagens de MEV da PANI-ES com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX.

É possível visualizar que o polímero é constituído nanofibras bem definidas e com variações nos tamanhos e espessuras, formando aglomerados e espaços vazios em toda a sua extensão, formando uma rede altamente conectada por cadeias de PANI-ES. Devido à alta interconectividade das fibras, não foi possível estabelecer valores quantitativos relacionados às suas espessuras e comprimentos.

O CuO apresenta partículas com morfologia esférica com variações em seus diâmetros, como verificado na **Figura 33(a-c)**, com magnitudes de 10, 35 e 50 KX, respectivamente. É possível verificar através da **Figura 33(c)** que tais esferas são compostas pela sobreposição de pequenas escamas do material.



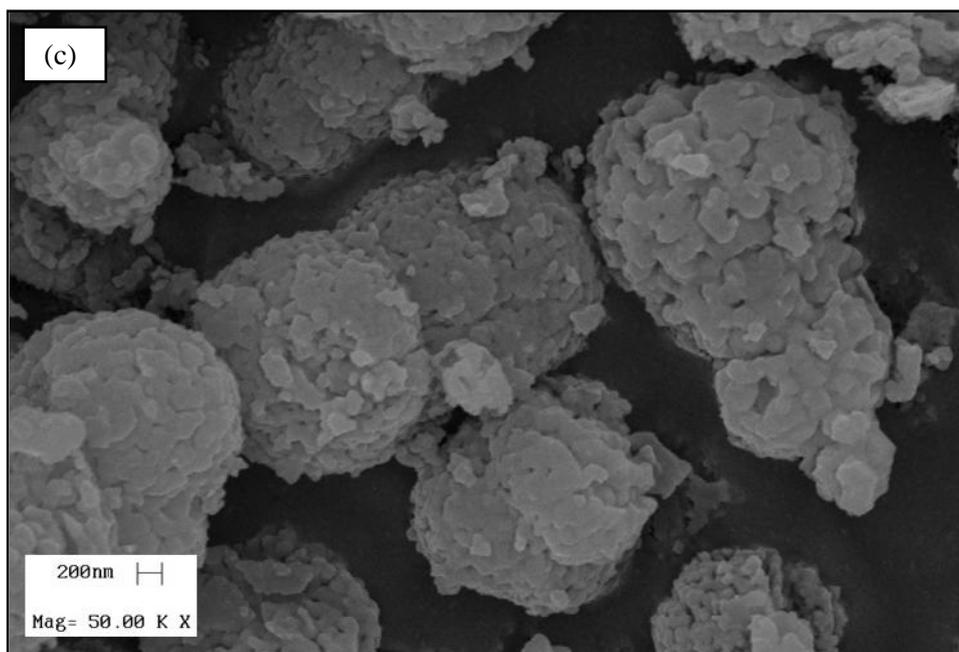


Figura 33: Imagens de MEV do CuO com aumentos de (a) 10, 35 e (c) 50 KX.

A **Figura 34(a-b)** com magnitudes de 5 e 10 KX, ilustra a morfologia do nanocompósito PANI/CuO. É possível verificar as partículas do CuO (reforço) dispersas em toda a extensão polimérica (matriz). É possível verificar também, na **Figura 35(a-b)**, com magnitudes de 30 e 50 KX, as interconecções matriz-reforço, com a formação das interfaces entre os materiais que constituem o nanocompósito.

Na **Figura 36(a-b)** com as respectivas magnitudes de 70 e 100 KX, é possível observar partículas isoladas de CuO dispersas na matriz polimérica, descrevendo claramente sua morfologia esférica, constituída por finas camadas horizontais, possivelmente arranjos regulares atômicos, caracterizando a alta cristalinidade do CuO. Adicionalmente, é possível verificar que a morfologia de nanofibras observada anteriormente para a PANI-ES pura não é mais observada no nanocompósito, corroborando com os dados de DRX que mostraram a perda de cristalinidade do polímero quando sintetizado na presença do CuO.

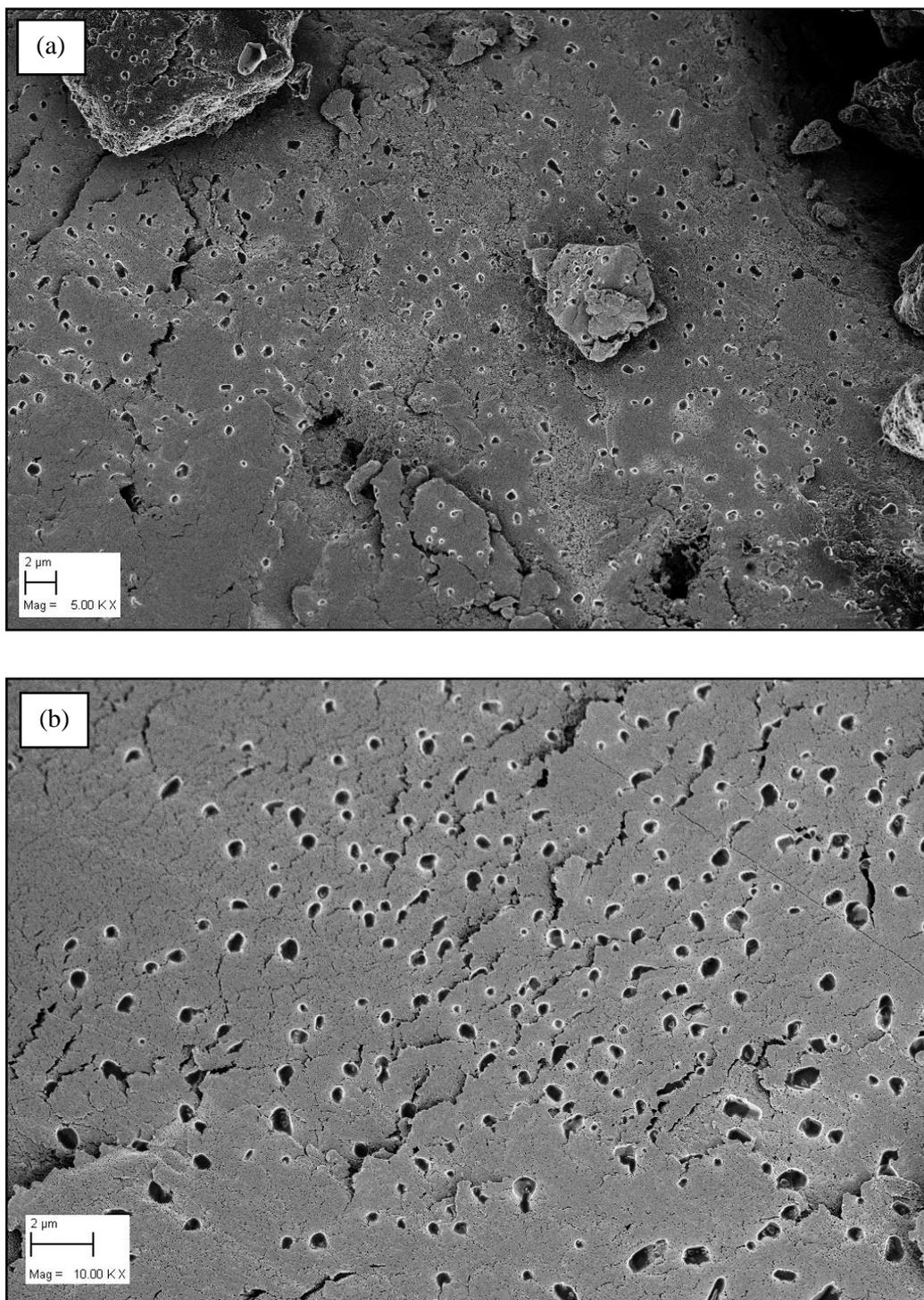


Figura 34: Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 5 e (b) 10 KX, determinando a fase matriz e reforço.

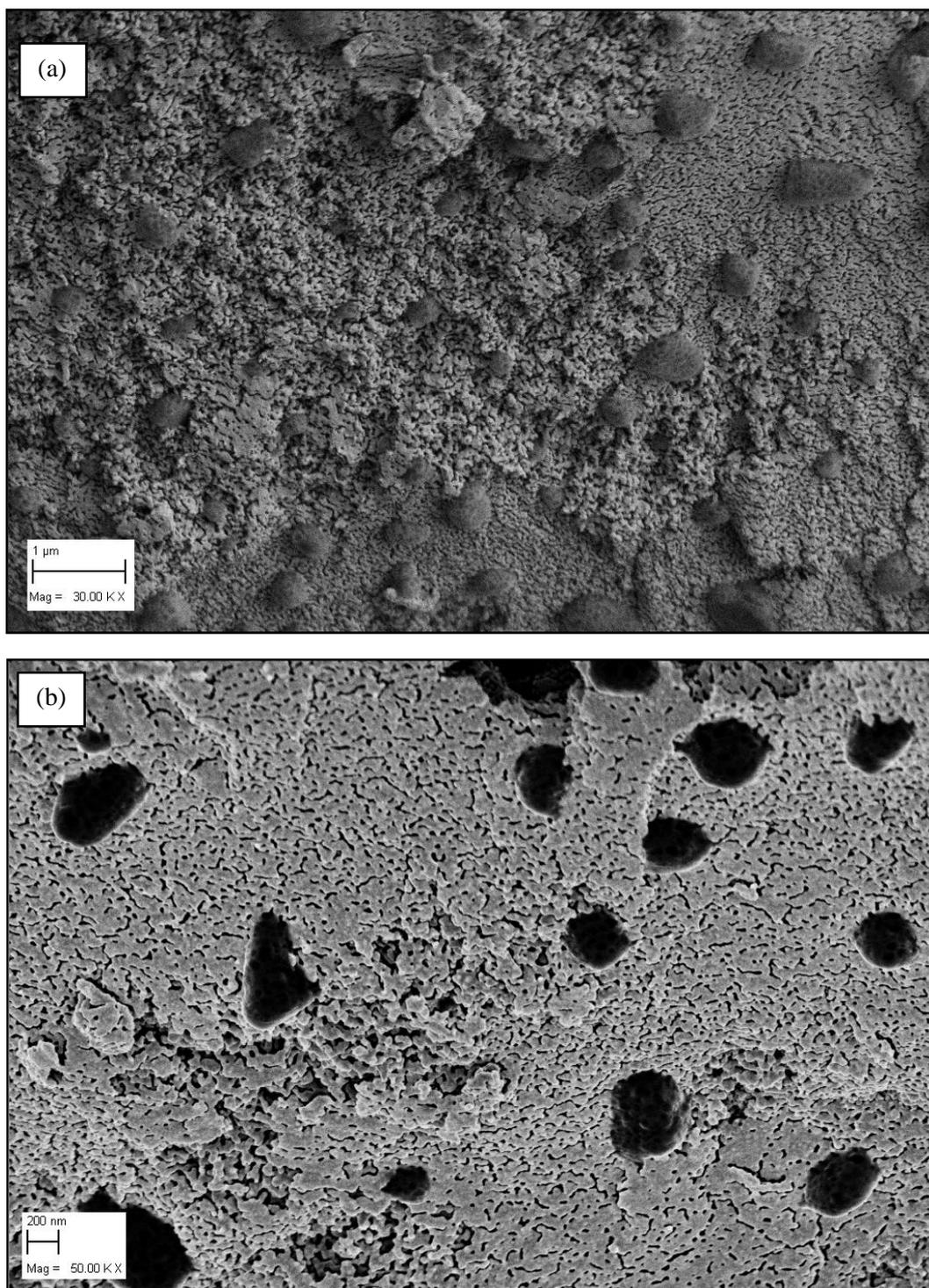


Figura 35: Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX identificando as interconecções matriz-reforço, com a formação das interfaces entre os materiais que constituem o nanocompósito.

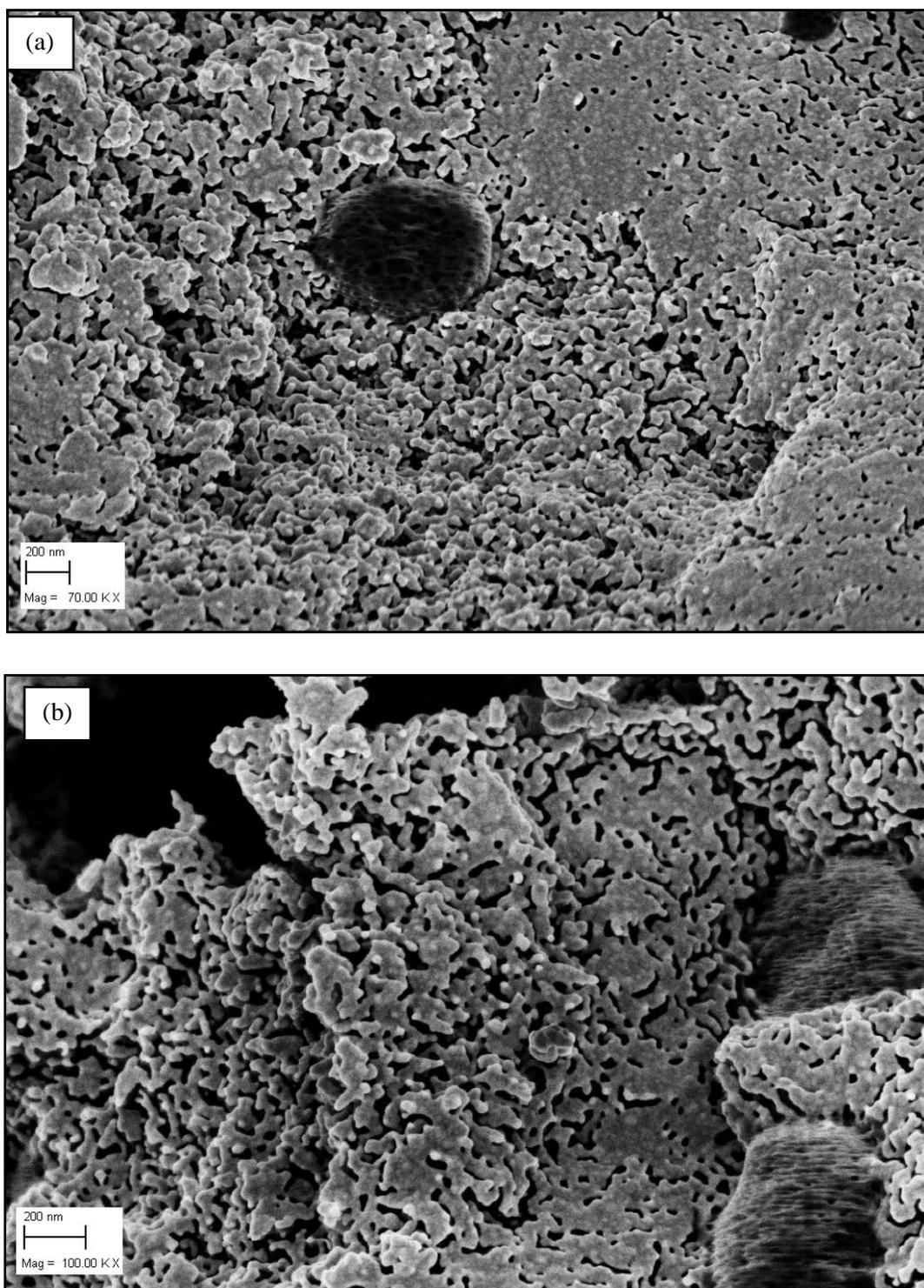


Figura 36: Imagens de MEV do Nanocompósito da PANI e do CuO com aumentos de (a) 30 e (b) 50 KX identificando as interconexões matriz-reforço, com a formação das interfaces entre os materiais que constituem o nanocompósito.

4.5 Condutividade elétrica

Assim como os demais polímeros condutores semicristalinos, a PANI tem sua condutividade elétrica vinculada às regiões onde a estrutura é organizada, constituídas pelas cadeias poliméricas altamente alinhadas, os cristalitos.

Dependendo do estado de oxidação e grau de protonação, a PANI pode apresentar uma natureza condutora ou isolante. Estudos de condutividade da polianilina em função do grau de oxidação demonstram que o máximo para a condutividade ocorre para a forma 50% oxidada, PANI-ES. Quando a esmeraldina sofre oxidação ou redução a sua condutividade decresce, atingindo valores de materiais isolantes. Assim, as medidas de condutividade complementam as informações obtidas pelas demais técnicas utilizadas.

Bhadra, Singha e Khastgir (2007) compararam a condutividade de polianilinas sintetizadas por polimerização oxidativa e por eletropolimerização e verificaram que a síntese química produziu PANI-ES com condutividade de $6,3 \cdot 10^{-4}$ S/cm, três vezes maior que aquela obtida eletroquimicamente ($1,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm). A maior cristalinidade observada na PANI-ES obtida quimicamente indicaram que as cadeias estavam mais ordenadas, possibilitando uma maior mobilidade para os transportadores de carga. Assim, observa-se que os valores de condutividade encontrados são bastante variados.

Os valores de condutividade elétrica encontrados para a PANI-ES e para o nanocompósito foram de, respectivamente, $1,11 \times 10^{-4}$ e $2,77 \times 10^{-4}$. O nanocompósito apresentou uma condutividade elétrica 60 vezes maior que a pani pura. Existem duas sugestões para propor o aumento da condutividade no nanocompósito: (i) interação entre as fases a nível de interface e (ii) aumento da condutividade pela presença do material condutor. Como a PANI-ES tornou-se menos cristalina após sua síntese na presença do CuO, a hipótese (i) pode ser descartada, pois as cadeias poliméricas não tornaram-se mais alinhadas no nanocompósito. Porém, isso não implica na ausência de algum tipo de

interação química entre os dois materiais. Por isso, neste momento, a explicação que podemos propor para o aumento da condutividade elétrica no nanocompósito é a presença de um material mais condutor, contribuindo significativamente para a condutividade elétrica no nanocompósito.

4.6. Perspectivas Futuras

A intenção de continuidade desta pesquisa se mantém no fato de investigarmos qual o tipo de interação existente entre as duas fases, ou seja, se houve uma interação química ou física, para entendermos o motivo pelo qual o polímero tornou-se menos cristalino após a formação do nanocompósito. Adicionalmente, caracterizações térmicas (TG/DSC) também contribuirão para a caracterização do material.

CONCLUSÕES

De acordo com os dados obtidos através da análise de DRX foi possível verificar que a PANI-ES sofre amorfização de sua estrutura cristalina quando a mesma foi sintetizada na presença do óxido metálico. No entanto, observou-se que a fase CuO manteve suas propriedades estruturais na forma de nanocompósito. Este fato nos leva a propor a existência de algum tipo de interação a nível de interface entre as fases, a qual tem como consequência a modificação do alinhamento regular das cadeias poliméricas.

A análise de DRX foi utilizada também para estimar o percentual de cristalinidade das amostras, assim como para os ajustes de Le Bail. De acordo com a estimativa do percentual de cristalinidade, estimou-se que a PANI-ES possui em torno de 26% de sua estrutura molecular composta por regiões organizadas, enquanto que no nanocompósito esse

percentual foi de 38%. Embora observada a amorfização do polímero, a adição de um material cristalino fez com que este percentual fosse aumentado consideravelmente, entendendo-se que esse aumento do percentual de cristalinidade do nanocompósito ocorreu pela contribuição do CuO.

Foram realizados os ajustes de Le Bail e definidos os valores dos parâmetros de cela, além dos tamanhos médios, anisotrópicos e forma dos cristalitos da PANI-ES e CuO. As principais informações estruturais manifestaram-se nos parâmetros de cela “*b*” e “*c*” da PANI-ES. O parâmetro “*b*” apresentou um aumento devido à necessidade de acomodação dos contraíons Cl⁻ provenientes do ácido protônico, os quais foram incorporados na cadeia polimérica. Por outro lado, o parâmetro “*c*” apresentou-se menor que o valor inicial pois no processo de síntese não foi utilizado nenhum agente interruptor que pudesse finalizar a reação de polimerização com a adição de um radical fenil no final da cadeia tetramérica, como foi proposto em literatura. Com relação ao CuO, não foram observadas modificações estruturais significativas após a síntese do nanocompósito. O tamanho médio do cristalito da PANI-ES foi definido em 21 Å, enquanto que, para o CuO foi encontrado o valor de 119 Å, como era de se esperar.

As imagens de MEV apresentaram a morfologia da PANI-ES em forma de nanofibras constituídas por nanoplacas interconectadas com variações em seu tamanho, formando aglomerados e espaços vazios em toda a sua extensão. Por outro lado, as partículas de CuO possuem formato esférico, formadas pela sobreposição de pequenas escamas do óxido. Foi possível verificar através do MEV do nanocompósito uma diminuição na morfologia nanofibrilar no que diz respeito à região polimérica relacionada à diminuição da cristalinidade da PANI-ES, e também que a morfologia do óxido foi mantida após a síntese do nanocompósito.

Através das medidas de condutividade elétrica verificou-se um aumento de 60 vezes na condutividade do nanocompósito, em torno de $2,77 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$, com relação à PANI-ES, com $1,11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$. Esse aumento é atribuído à presença do óxido visto que a PANI-ES foi amorfizada durante a reação. Porém, isso não implica na ausência de algum tipo de interação química entre os dois materiais. A intenção de continuidade desta pesquisa se mantém no fato de investigarmos qual o tipo de interação existente entre as duas fases.

Assim, com este trabalho espera-se ter contribuído com informações estruturais e morfológicas da PANI-ES 0,1 M e do nanocompósito PANI/CuO, de forma a colaborar com a comunidade científica no âmbito dos polímeros e materiais nanoestruturados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹MATTOSO, L. H. (1996). Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p.388-398.
- ²FAEZ, R. et al. (2000). Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p. 13-18.
- ³ZARBIN, A. J. G. (2007). Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1472-1474.
- ⁴PHIWDANG, et al. (2013). Synthesis of CuO Nanoparticles by Precipitation Method Using Different Precursors. **Energy Procedia**. v. 34, p. 740 – 745.
- ⁵WAN, E., GALEMBECK, E., GALEMBECK, FERNANDO. Polímeros Sintéticos. **Química Nova**, 2001.
- ⁶MILASH, (1984) M. Manutenção de transformadores em líquido isolante. **Edgard Blücher Ltda**. 1984. P. 354
- ⁷DE PAOLI, M. –A.; MENESCAL, R.K.; **Química Nova**, 1986, 9, 133.
- ⁸BRUCE, P. G. (1997), “Chemistry of Solid State Materials 5: Solid State Electrochemistry” **Cambridge University Press, Cambridge**.
- ⁹SHIRAKAWA, H., IKEDA, S. **Polymer J.**, 1971, 2, 231.
- ¹⁰BREDAS, J. L.; STREET, G. B. (1985). Polarons, bipolarons e solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315.
- ¹¹SKOTHEIN, T. A. (1986) **Handbook of conducting polymers**. New York; Marcel Dekker Vol. 2.
- ¹²SAPURINA, I. Y. SHISHOV, M. A. (2012). Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular of Polyaniline and the formation of Supramolecular Structures
- ¹³IZUMI, C.M.S. et al. (2006). Spectroscopic Characterization of Polyaniline Doped With Transition Metal Salts, **Synthetic Metals**.156. P 654 – 663.
- ¹⁴BHADRA, S. et al. Progress in preparation, processing and applications of Polyaniline. **Progress in polymer Science**, 34, 783 - 810. (2009).
- ¹⁶FEAST, W. J.; TSIBOUKLIS, J.; POWWER, K. L.; GROENENDAAL, L. MEIJER, E. W. **Polymer**, v. 37, p. 5017-5047, 1996.
- ¹⁷LUX, F. (1994). Properties of electronically conductive polyaniline: a comparison between well-known literature data and some recent experimental findings. **Polymer**, v. 35, n. 14, p. 2915-2936.

- ¹⁸GREEN, A. G., WOODHEAD, A. E. **Journal of the Chemical Society, Transactions.** (1925). Vol. 127. P 001 – 036.
- ¹⁹STEJSKAL, J.; GILBERT, R.G. (2002). Polyaniline: preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857–867.
- ²⁰TRCHOVÁ, M. et al. (2006). Evolution of Polyaniline Nanotubes: The Oxidation Of Aniline in Water. **J. Phys. Chem. B** (Washington); 110 (19): 9461 – 9468.
- ²¹HAGIWARA, T. DEMURA, T. IWATA, K. (1987) Synthesis and Properties of Electrically Conducting Polymers from Aromatic Amines, **Synth Met** 18:317 – 21.
- ²²ZOPPEI, R.T., **Polianilina: Síntese, Filmes, Dopagem e Condução DC**, Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, 1999.
- ²³RODRIGUEZ, J. A. GARCIA, M. F. (2007). Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. **New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.**
- ²⁴RAJA, S. DEEPA, M. (2015). Synthesis and Characterization of Polyaniline-Copper (II) Oxide Nanocomposite by Wet Chemical Route. **Indian Journal of Advances in Chemical Science.**
- ²⁵CALLISTER, W. D. (2008). **Materials Science and Engineering: An Introduction.** Seventh Edition. John Wiley & Sons, Inc.
- ²⁶CHANG, M. LIU, H. TAY, C.Y. (2011) Preparation of Copper Oxide Nanoparticles and its Application in Nanofluid. **Powder Technology**, 207: 378-386.
- ²⁷WANG, H. XU, J. ZHU, J. CHEN, H. (2002) Preparation of CuO Nanoparticles by Microwave Irradiation, **Journal of Crystal Growth**, 244: 88-94.
- ²⁸RAHNAMA, A. GHARAGOZLOU, M. (2012). Preparação e propriedades de nanopartículas de semicondutores CuO através de um método de precipitação simples a diferentes temperaturas reacionais. **Optar. Quant. Electron.**, 44 (6-7) (2012), pp. 313-322.
- ²⁹FILHO, J. VAVRA, J. FORBES, V. E. (2015). Efeitos de parâmetros de qualidade da água na aglomeração e dissolução de nanopartículas de óxido de cobre (CuO-PN), utilizando um composto central circunscrito. **Escola de Ciências Biológicas da Universidade de Nebraska-Lincoln**, EUA.
- ³⁰LIU, X. LI, Z. ZHANG, Q. LI, F. KONG, T. (2012) CuO preparados através de uma rota solução fácil e seus bens fotocatalíticos. **Mater. Lett.**, 72, pp. 49-52.
- ³¹VOLANTI, D.P. FELIX, A. A. ORLANDI, M. O. WHITFIELD, G. YANG, D. -J. LONGO, E. TULLER, H. L. VARELA, J. A. (2012), The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors.

- ³²RIBEIRO, J.A.S. Cobre. **Balanco Mineral Brasileiro**, 52pp, (2001).
- ³³<http://messybeast.com/marten-cat.html>, acessada em 16 Março 2016.
- ³⁴DAGANI, R (1999). **Chem. Eng. News**. 7, 25.
- ³⁵ORIAKHI, C. O. (2000) **J. Chem. Educ.** 2000, 77, 1138.
- ³⁶GANGOPADAHYAY, R. DE, A. (2000) **Chem Mater**. 12, 608
- ³⁷JIANG, H. KAKKAR, A. K. (1999) **Am Chem, Soc.** 121, 3657
- ³⁸BURKE, N. A. D.; STOVER, H. D. H.; DAWSON, F. P.; **Chem. Mater.** 2002, 14, 4752.
- ³⁹SERCHOOK, H. AVNIR, D. (2003) **Chem Matter**. 15, 1690.
- ⁴⁰SEYMOUR, R. B. (1990) Polimeric composites: News concepts in Polymer Science, VPS - Ultecht: Netherlands.
- ⁴¹GILMAR, J. W. et al (2000) **Chem. Mater**. 12, 1866.
- ⁴³WALT, D. R. FLEMING, M. S. MANDAL, T. K. (2001). **Chem Matter**. 13, 221.
- ⁴⁴ESTEVES, A. C. TIMMONS, A. B. TRINDADE, T. (2004) Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Departamento de Química, CICECO**. Universidade de Aveiro – Portugal
- ⁴⁵OU, Y. YANG, F. YU, Z. Z. (1998). **J Polymer Scienc**, Part B: **Polym. Phys.** 36,789.
- ⁴⁶ZHU, J. et al, (2001); **Chemical. Materials**. 13, 4649.
- ⁴⁷FOGG, D. E. et al. (1997) **Macromolecules** 30, 8433;
- ⁴⁸QI, L. (2001) **Nano Lett.** 1, 61.
- ⁴⁹YANG, Y. et al. (1997) **Mater. Chem**, 7, 131.
- ⁵⁰MORAIS, P. C. et al (2003); **Chem. Mater.**, 15, 3.
- ⁵¹RAMOS, C. et al (2000); **Chem. Mater.** 2000, 12, 3681.
- ⁵²DU, H. et al. (1998). **Phys. Chem. B**, 102, 232.
- ⁵³REYNAUD, E. GAUTHIER e PEREZ, J. (1999). **Ver. Metall. Cah. Inf. Technol.**, 96, 169.
- ⁵⁴CALVERT, P. (1992) Biomimetic ceramic and composites. **Materials Research Society Bulletin**. v. 17, p. 37-40, 1992.

- ⁵⁵CHAZEAU, L. et al. (1999). Viscoelastic properties of plasticized PVC reinforced with cellulose whiskers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 1797-1808.
- ⁵⁶FAVIER, V. et al. (1997). Mechanical percolation in cellulose whiskers nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 1732- 1739.
- ⁵⁷CHANG, M. LIU, H. TAI, C.Y. (2011) Preparation of copper oxide nanoparticles and its application in nanofluid, **Powder Technology**, 207: 378-386.
- ⁵⁸VOLANTI, et al. (2012). The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. **Adv. Funct. Mater.**
- ⁵⁹ASHOKANA, S. PONNUSWAMY, V. JAYAMURUGANBA, P. (2015) Fabrication and characterization PANI/CuO hybrid films by nebulizerspray pyrolysis technique for diode applications. **Department of Physics, Sri Ramakrishna Mission Vidyalaya College of Arts and Science**, Coimbatore 641 020, Tamilnadu, India. Department of Physics, **Adhiyamaan College of Engineering, Hosur** 635109, Tamilnadu, India.
- ⁶⁰XIAOXI, L. et al. (2012). Preparation and antibacterial activities of [polyaniline](#)/Cu_{0.05}Zn_{0.95}O nanocomposites. Zhejiang Key Laboratory for Reactive Chemistry on Solid Surface, **Department of Chemistry**, Zhejiang Normal University, Jinhua, 321004, China.
- ⁶¹GABBAY, A. M. et al (2006). Effect of Cu and Ga additions on the anisotropy of R₂Fe₁₄B/a-Fe nanocomposite die-up set magnets (R ¹/₄ Pr, Nd). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 302, p. 244–251.
- ⁶²VOLANTI, D. P. et al (2008). Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys Compounds**.
- ⁶³SANCHES, E. et al. (2015). The Use of Le Bail Method to Analyze the Semicrystalline Pattern of a Nanocomposite Based on Polyaniline Emeraldine-Salt Form and α -Al₂O₃. **Advances in Materials Science and Engineering**. V. 2015, p.1-8.
- ⁶⁴BHADRA, S.; SINGHA, N.K.; KHASTGIR, D. (2007). Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, n. 3, p. 1900–1904.
- ⁶⁵SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008.
- ⁶⁶VAN VLACK, L. H. **Princípio da Ciência dos Materiais**. Ed. Bluncher. 20ª reimpressão. 2014. São Paulo.
- ⁶⁷CANEVALORO JR., S. V. (2006). **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber.
- ⁶⁸POUGET, J. P. et al. (1991). X-Ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, n. 3, p. 779-789.

- ⁶⁹ KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G. (1988). Plastic that conduct electricity. **Scientific American**, v. 258, n. 2, p. 106 – 111.
- ⁷⁰ LISBÃO, A. S. (2004) **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar.
- ⁷¹ LANGFORD, J.I., DELHEZ, R., DE KEIJSER, Th.H., MITTEMEIJER, E.J., The analysis for microcrystalline properties by the fourier and other methods, **Australian Journal of Physics**, v. 41, pp. 173-187, 1988.
- ⁷² LE BAIL, A.; LAFONTAINE, M. A. **European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 671–680, 1990.
- ⁷³ OLIVEIRA, L (2015). **A influência do aquecimento na estrutura semicristalina da polianilina sal de esmeraldina (PANI-ES)**. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Física, Universidade Federal do Amazonas, Amazonas, 2015.
- ⁷⁴ BHADRA, S.; KHASTGIR, D. (2008). Determination of crystal structure of polyaniline and substituted polyanilines through powder X-ray diffraction analysis. **Polymer Testing**, v. 27, n. 7, p. 851 – 857.
- ⁷⁵ HOPKINS, A. R.; LIPELES, R. A.; HWANG, S. J. (2008). Morphology characterization of polyaniline nano and microstructures. **Synthetic Metals**, v. 158, n. 14, p. 594 – 601.
- ⁷⁶ SANCHES, 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. ⁷⁷ ETEFAGH, R. AZHIR, E. SHAHTAHMASEBI, N. (2013) Synthesis of CuO nanoparticles and fabrication of nanostructural layer biosensors for detecting *Aspergillus niger* fungi. *Scientia Iranica*. V. 20. P. 1055-1058.
- ⁷⁸ ROSSETTO, A. L. et al. (2014). Synthesis, characterization and toxicological evaluation of a core-shell copper oxide/polyaniline nanocomposite. **Chemosphere**. V.107, p. 107 – 114.
- ⁷⁹ OZDEMIR, C. (2006). Synthesis, characterization, and comparison of self-doped, doped, and undoped forms of polyaniline, poly(o-anisidine), and poly[aniline-co-(o-anisidine)]. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 5, p. 2182–2192.
- ⁸⁰ SANCHES, E. A. (2006). **Estudos de DRX e SAXS Aplicados à Polianilina e à Poli(o-metoxianilina)**. 148 f. Tese (Doutorado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2006.
- ⁸¹ PARK, S.; BAKER, J. O.; HIMMEL, M. E.; PARILLA, P. A.; JOHNSON, D. K. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, p. 1-10, 2010.
- ⁸² EVAIN, M. et al. (2002). A Phenyl-end-capped tetramer of aniline. *Acta Crystallographica E: Structures Reports Online*, v. 58, n. 3, p. o343 – o344.

- ⁸³LUTTEROTTI, L. and SCARDI, P. (1990) “Simultaneous structure and size strain refinement by the Rietveld method,” **Journal of Applied Crystallography**, vol. 23, no. 4, pp. 246–252.
- ⁸⁴SANCHES, 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.
- ⁸⁵SANCHES, 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.
- ⁸⁶SANCHES, 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.
- ⁸⁷SAMBHU, B.; DIPAK, K. **Polymer Testing**, v. 27, p. 851-857.
- ⁸⁸GOLÇALVES, A. B. (2008). **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física. Universidade de Minas Gerais, 2008.
- ⁸⁹PARRETTA, A. JAYARAJ, M. K. DiNOCERA, A. (1996) Electrical and Optical Properties of Copper Oxide films prepared by reactive RF Magnetron Sputtering. Fonte: **PHYSICA STATUS SOLIDI A APPLIED RESEARCH**, Volume: 155, Número: 2, Pág.: 399-404, Ano: 1996
- ⁹⁰WU, H. LIN, D. D. PAN, W. (2006) Fabrication, assembly and electrical characterization of CuO nanofibers. Fonte: **APPLIED PHYSICS LETTERS**, Volume: 89, Número: 13, Artigo número: 133125.
- ⁹¹SIDDIQUI, H. QURESHI, M. S. HAQUE, F. Z. (2016) Efeito de sais precursores de cobre: Fácil e síntese sustentável de nanopartículas de óxido de cobre em forma controlada. **Optical Nanomaterials Lab**, Departamento de Física, Maulana Azad Instituto Nacional de Tecnologia, Bhopal 462051, Índia.