UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS – IFSC
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS - IQSC
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS – EESC

EDGAR APARECIDO SANCHES

**Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina
e à Poli(*o*-metoxianilina)**

SÃO CARLOS

2011

EDGAR APARECIDO SANCHES

**Estudos de XRD e SAXS aplicados à Polianilina
e à Poli(*o*-metoxianilina)**

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, no Programa de Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de materiais.

Orientador: Prof.^ª Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

SÃO CARLOS

2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S211e Sanches, Edgar Aparecido
Estudo de XRD e SAXS aplicados à polianilina e à poli
(o-metoxianilina) / Edgar Aparecido Sanches ;
orientadora Yvonne Primerano Mascarenhas. -- São Carlos,
2011.

Tese (Doutorado-Programa de Pós-Graduação
Interunidades : Ciência e Engenharia de Materiais e Área
de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais) -- Instituto de Física de São
Carlos/Instituto de Química de São Carlos/Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo,
2011.

1. Polímeros (Materiais). 2. Polianilina. 3. Poli(o-
metoxianilina. 4. XRD. 5. SAXS. 6. Ajuste LeBail.
I. Título.

*À minha tia e madrinha **Thereza Ap. Danezi Gatti** (in memoriam). Guardo sua imagem em meu coração na esperança do reencontro.*

AGRADECIMENTOS

“São tão raros, que se consagram. São tão presentes, que participam.

São tão importantes, que não se esquecem”

(Autor desconhecido)

- A **Deus**, por mais um objetivo alcançado, dentre tantos outros que espero alcançar, e por nos dar a oportunidade de tentarmos ser melhores;
- Aos meus pais **Carmen** e **Antônio Sanches**, por todo o incentivo, paciência e esforço para que eu seguisse este caminho. Obrigado por trabalharem tanto para que eu pudesse estudar. Obrigado por acreditarem em mim;
- À minha orientadora **Profª Dra. Yvonne P. Mascarenhas** pela amizade, apoio, ética, entusiasmo e, principalmente, pela paciência, sugestões e críticas durante seus ensinamentos. Obrigado por ser sempre tão prestativa e presente, e por todo o incondicional auxílio;
- Ao amigo **Dr. Fábio de Lima Leite**, pelos projetos divididos, pela amizade e por toda a ajuda oferecida durante o desenvolvimento desta pesquisa;
- Ao meu irmão **Edson Ap. Sanches**, por estar ao meu lado;
- Ao querido **Fernando Batain** pelo incentivo e companheirismo;
- Aos amigos **Graziella Trovati**, **Juliana Coatrini Soares** e **Mario H. Gonzalez**, pelos momentos de alegrias e tristezas que dividimos durante estes longos anos de amizade. O melhor de tudo é saber que amizades existem;
- Ao amigo **Hirán Perez**, pela agradável companhia durante sua permanência no Brasil;
- Ao **Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross”** do IFSC, pelo apoio nas sínteses poliméricas;
- À **Profª Dra. Regina H. de A. Santos** do IQSC, pelas valiosas considerações durante o exame de qualificação;
- Aos prestativos **funcionários da biblioteca do IFSC**;
- À **Elena Palloni**, funcionária da biblioteca da EESC, pelo auxílio e dicas de formatação;
- Ao técnico do Grupo de Cristalografia do IFSC, **José Augusto L. da Rocha**, pelas medidas de XRD e pela disposição em sempre colaborar;

- Ao ***Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)***, pelas medidas de SAXS;
- Ao amigo ***Edson G. Fernandes*** pela ajuda nas medidas de condutividade;
- À ***Sirlene Valin***, secretária da Pós-graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, por toda a ajuda prestada;
- À ***CAPES***, pela bolsa concedida;
- À ***Pró-reitoria de Pós-graduação da USP***, pelo auxílio financeiro.

A Pedra

"O distraído nela tropeçou.
O bruto a usou como projétil.
O empreendedor, usando-a, construiu.
O camponês, cansado da lida, dela fez assento.
Para meninos, foi brinquedo.
Drummond a poetizou.
Já, David matou Golias, e Michelangelo extraiu-lhe a mais bela escultura.
E em todos estes casos, a diferença não esteve na pedra, mas no homem.
Não existe pedra em seu caminho que não possa ser aproveitada para o seu próprio
crescimento."

Fenelon Portilho

"É do buscar e não do achar
que nasce o que não se conhecia."

Clarice Lispector

"A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho inicial."

Albert Einstein

RESUMO

SANCHES, E. A. (2011). **Estudos de XRD e SAXS aplicados à polianilina e à poli(*o*-metoxianilina)**. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

A Polianilina (PANI) e os polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção devido às suas aplicações tecnológicas. A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila à cadeia principal da PANI é um artifício para se obter polímeros solúveis em uma maior variedade de solventes orgânicos. A Poli(*o*-metoxianilina) (POMA) é um dos derivados da PANI e sua diferença estrutural está na presença do grupo (-OCH₃) na posição *orto* dos anéis de carbono, sendo bastante estudada na forma de pó ou de filmes para as mais diversas aplicações. Apesar do grande número de trabalhos realizados com a PANI e seus derivados, são poucos os que focam um estudo estrutural desses materiais nas formas dopada (ES) e desdopada (EB). PANI e POMA foram sintetizadas quimicamente utilizando-se 0,5 e 1,0M HCl e tempos de síntese compreendidos entre 0,5 e 96 h. As amostras foram caracterizadas por XRD, SAXS e SEM. Através dos dados de XRD, utilizou-se o ajuste LeBail para obter informações microestruturais através do programa FULLPROF. A análise de XRD mostrou que o tempo de síntese não interferiu significativamente na cristalinidade da PANI, porém, é um parâmetro importante na síntese da POMA, a qual se tornou mais cristalina. Através do SAXS foi possível obter os valores dos raios de giro (R_g) e a dimensão máxima das partículas ($D_{máx}$) a partir da função de distribuição de distâncias entre pares ($p(r)$) e, através das curvas de Kratky, foi possível analisar qualitativamente a organização das partículas. Através do ajuste LeBail foi possível verificar que o tamanho médio dos cristalitos da PANI-ES e PANI-EB são, respectivamente, 34 e 27 Å. Já para a POMA-ES, os cristalitos aumentam com o aumento do tempo de síntese, ficando num intervalo de 26 – 57 Å, enquanto a POMA-EB apresentou cristalitos com 19 Å. As imagens de SEM permitiram a visualização de diferentes morfologias para PANI e POMA: enquanto a PANI-ES apresentou uma morfologia de fibras formadas por nanoesferas interligadas, a POMA-ES apresentou uma morfologia globular vesicular, a qual sofreu mudanças significativas com o aumento do tempo de síntese. As morfologias da PANI-EB e POMA-EB mostraram-se bastante diferentes daquelas observadas em suas respectivas formas dopadas. As medidas de condutividade não foram alteradas drasticamente para a PANI, enquanto que para a POMA, a condutividade aumentou durante a síntese. Analisar coerentemente os resultados obtidos através de cada uma das técnicas utilizadas e compreender um pouco mais a estrutura dos materiais poliméricos é essencial para relatar suas propriedades e contribuir com informações para esta misteriosa classe de materiais.

Palavras-chave: Polianilina. Poli(*o*-metoxianilina). XRD. SAXS. Ajuste LeBail.

ABSTRACT

SANCHES, E. A. (2011). **XRD and SAXS studies applied to Polyaniline and Poly(o-methoxyaniline)**. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Polyaniline (PANI) and derivatives of aniline have received great attention due to their technological applications. The introduction of polar functional groups and alkyl groups to the main chain of PANI is a practice to obtain soluble polymers in a wider variety of organic solvents. Poly(o-methoxyaniline) (POMA) is a derivative of PANI and its structural difference is the presence of the group (-OCH₃) in the *ortho* position of the carbon rings, been extensively studied in the form of powder or films for the most various applications. Despite the large number of studies performed with PANI and its derivatives, there are few that focus on a structural study of these materials in doped (ES) and undoped (EB) forms. PANI and POMA were chemically synthesized using 0.5 and 1.0 M HCl and synthesis times between 0.5 and 96 h. The samples were characterized by XRD, SAXS and SEM. XRD analysis showed that the synthesis time was not significant in the crystallinity of PANI, however, is an important parameter in the synthesis of POMA, which became more crystalline. Through the data of XRD, we applied the LeBail Fit using the program FullProf, showing that the average size of crystallites of PANI-ES and PANI-EB are respectively 34 and 27 Å. As for the POMA-ES, the crystallites increases with increasing synthesis time, staying in a range from 26 to 57 Å, while the POMA-EB showed crystallites with 19 Å. By SAXS was possible to obtain values of Radius of Giration (R_g) and the maximum particle size (D_{max}) from the Pair-distance distribution Function ($p(r)$) and, through the Kratky curves, was possible to qualitatively analyze the particles organization. The images of SEM allowed the visualization of different morphologies for PANI and POMA: while the PANI-ES showed fibers morphology formed by interconnected nanospheres, the POMA-ES had a globular vesicular morphology, which changed with increasing synthesis time. Morphologies of PANI-EB and POMA-EB were quite different from those observed in their doped forms. The conductivity measurements were not changed drastically for the PANI, whereas for the POMA, the conductivity increased during the synthesis. Consistently analyze the results obtained by each of the techniques and understand the structure of polymeric materials is essential to relate their properties and contribute to this mysterious class of materials.

Keywords: Polyaniline. Poly(o-methoxyaniline). XRD. SAXS. LeBail fit.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 –	(a) formação da ligação σ a partir da sobreposição dos orbitais sp^2 ; (b) formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal constituída pela ligação σ e (c) deslocalização do sistema π -conjugado acima e abaixo da cadeia polimérica.	29
Figura 02 –	Possível cadeia do <i>t</i> -PA.	32
Figura 03 –	Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeitos do tipo pólarons e bipólarons.	33
Figura 04 –	Forma reduzida (y) e oxidada ($1-y$) da estrutura química generalizada da PANI.	34
Figura 05 –	Equilíbrios redox e ácido-base da PANI.	35
Figura 06 –	Valores encontrados por Bhadra e Khastgir (2008) com os valores da PANI-ES (1,0M HCl; 3 h)	36
Figura 07 –	Tetrâmero da POMA nas formas (a) básica e (b) salina.	39
Figura 08 –	Diagrama esquemático da síntese da PANI.	44
Figura 09 –	Diagrama esquemático da síntese da POMA.	44
Figura 10 –	Geometria da difração de Bragg por um cristal.	46
Figura 11 –	Difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.	51
Figura 12 –	Perfis de difração da PANI-ES sintetizada química e eletroquimicamente.	52
Figura 13 –	Modelo de micela franjada.	53
Figura 14 –	Difratograma refinado: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a PANI-ES (1,0M HCl; 3 h). As linhas verticais (verdes) representam as reflexões de Bragg.	55
Figura 15 –	Curva de intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q .	61
Figura 16 –	Curvas de Guinier relacionadas à (a) partículas com ou (b) sem tamanhos variáveis.	62
Figura 17 –	Curvas de Kratky para (a) uma partícula espalhadora globular organizada, (b) em estado intermediário ou de crescente desorganização e (c) completamente desorganizada.	64
Figura 18 –	Difratogramas da PANI-ES sintetizada em (a) 0,5M HCl e (b) 1,0M HCl.	67
Figura 19 –	Difratograma da PANI-ES obtido com adição rápida da solução II.	70
Figura 20 –	Difratogramas da PANI-EB.	71
Figura 21 –	Difratogramas da POMA-ES sintetizada em HCl 0,5M.	72
Figura 22 –	(a) difratogramas da POMA-ES (1,0M HCl) e (b) região angular ampliada.	73
Figura 23 –	Difratogramas da POMA-EB.	75
Figura 24 –	Decomposição dos picos dos difratogramas da PANI-ES (1,0M HCl; 0,5 h).	77
Figura 25 –	Decomposição dos picos do difratograma da PANI-EB após 3 h de neutralização.	77
Figura 26 –	Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-ES (0,5M HCl; 48 h).	78

Figura 27 –	Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-ES (1,0M HCl) com tempos de síntese de (a) 0,5 (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.	79
Figura 28 –	Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-EB.	80
Figura 29 –	Percentuais de cristalinidade da PANI e da POMA em forma de gráfico.	81
Figura 30 –	Ajuste prévio para o tetrâmero da PANI-ES.	82
Figura 31 –	Resultado do ajuste após a modificação do parâmetro de cela “b” da PANI: (a) antes da modificação, onde não há ajuste entre os difratogramas calculado (curva em preto) e observado (curva em vermelho) e (b) após a modificação.	83
Figura 32 –	Evolução do ajuste da PANI-ES (1,0M HCl; 3 h): (a) difratograma simulado a partir do arquivo .cif, (b) incorporação dos dados de entrada e modificação do valor do parâmetro “b” da cela unitária, (c) e (d) ajuste da largura dos picos, (e) ajuste dos valores dos parâmetros de cela unitária, (f) ajuste da largura dos picos e dos parâmetros de cela unitária.	84
Figura 33 –	Visualização dos cristalitos da PANI-ES nas direções [100], [010] e [001]: (a) 0,5M HCl, 0,5 h; (b) 0,5M HCl, 24 h e (c) 1,0M HCl, 3 h.	87
Figura 34 –	Visualização dos cristalitos da PANI-ES em 3D: (a) 0,5M HCl, 0,5 h; (b) 0,5M HCl, 24 h e (c) 1,0M HCl, 3 h.	88
Figura 35 –	Término do Refinamento: difratogramas observados (vermelho), calculados (preto) e as diferenças entre eles (azul) para (a) 0,5M HCl, 0,5 h; (b) 0,5M HCl, 24 h e (c) 1,0M HCl, 3 h. As linhas verticais (verdes) representam as reflexões de Bragg.	89
Figura 36 –	Visualização dos cristalitos da PANI-EB nas direções [100], [010] e [001] para tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h.	93
Figura 37 –	Visualização dos cristalitos da PANI-EB em 3D.	94
Figura 38 –	Término do Refinamento: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a PANI-EB obtida através da neutralização da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h) em NaOH por (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h. As linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.	95
Figura 39 –	Resultado do ajuste após modificação dos valores dos parâmetros de cela “a” e “b” da POMA-ES: (a) antes da modificação, quando não há ajuste entre os difratogramas calculado e observado e (b) após a modificação. As curvas em vermelho representam os difratogramas observados e as curvas em preto representam os difratogramas calculados.	96
Figura 40 –	Visualização dos cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h).	98
Figura 41 –	Visualização dos cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h) em 3D.	98
Figura 42 –	Término do Refinamento: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h). As linhas verticais (verdes) representam as reflexões de Bragg.	99
Figura 43 –	Visualização dos cristalitos da POMA-ES (1,0M HCl), sintetizada com tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.	101
Figura 44 –	Visualização do cristalito em 3D da POMA-ES sintetizada com HCl 1,0M com tempos de síntese de 0,5; 3,0; 24,0; 48,0; 72,0 e 96,0 h.	103
Figura 45 –	Término do ajuste: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a POMA-ES com tempos de síntese de (a) 0,5; (b) 3,0; (c) 24,0; (d) 48,0; (e) 72,0 e (f) 96,0 h, para 1,0M HCl. As	104

	linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.	
Figura 46 –	Visualização dos cristalitos da POMA-EB nas direções [100], [010] e [001] para tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h.	107
Figura 47 –	Visualização dos cristalitos da POMA-EB em 3D para (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h de neutralização.	108
Figura 48 –	Término do ajuste: difratogramas observados (vermelho), calculados (preto) e as diferenças entre eles (azul) para a POMA-EB com tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h. As linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.	109
Figura 49 –	Curvas de SAXS a curta distância para a PANI sintetizada em 0,5M e 1,0M HCl durante 0,5 e 48 h.	110
Figura 50 –	Curvas de SAXS a curta distância da PANI-EB.	111
Figura 51 –	(a) curvas de espalhamento para a PANI-ES (0,5M HCl; 0,5 e 48 h) e (b) curva de Guinier da PANI-ES (0,5M HCl; 0,5h).	112
Figura 52 –	Curvas de Guinier da PANI-ES (0,5M HCl) mostrando seus 5 primeiros pontos.	113
Figura 53 –	Curvas de Guinier da PANI-ES (1,0M HCl) mostrando seus 5 primeiros pontos.	113
Figura 54 –	$p(r)$ para (a) PANI-ES sintetizada em 0,5M HCl, (b) PANI-ES sintetizada em 1,0M HCl e (c) PANI-EB.	115
Figura 55 –	Curvas de Kratky para (a) PANI-ES (0,5M HCl); (b) PANI-ES (1,0M HCl) e (c) PANI-EB.	117
Figura 56 –	Curvas de SAXS para a POMA sintetizada em (a-b) 0,5M e (c-d) 1,0M HCl.	118
Figura 57 –	Curvas de SAXS a curta distância para a POMA-EB.	119
Figura 58 –	Curvas de Distribuição de Distâncias entre Pares ($p(r)$) da (a) POMA-ES (0,5M HCl); (b) POMA-ES (1,0M HCl) e (c) POMA-EB.	121
Figura 59 –	Curvas de Kratky para (a) POMA-ES (0,5M HCl), (b) POMA-ES (1,0M HCl) e (c) POMA-EB.	123
Figura 60 –	Imagens de SEM da PANI-ES (0,5M HCl) e tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3 e (c) 48 h.	126
Figura 61 –	Imagens de SEM da PANI-ES (1,0M HCl) e tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3 e (c) 48 h.	128
Figura 62 –	Imagens de SEM da PANI-EB	129
Figura 63 –	Imagens de SEM da POMA-ES (0,5M HCl) e tempos de síntese de (a) 0,5 e (b) 48 h.	131
Figura 64 –	Imagens de SEM da POMA-ES (1,0M HCl) e tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.	134
Figura 65 –	Imagens de SEM da POMA-EB neutralizada por (a) 3 e (b) 48 h.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	– Estruturas de alguns ICPs	30
Tabela 02	– Posições angulares em 2θ para a PANI-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl	68
Tabela 03	– Posições angulares em 2θ (°) para a POMA-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl	74
Tabela 04	– Percentual de cristalinidade da PANI e POMA	81
Tabela 05	– Ajuste LeBail para a PANI-ES: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .	86
Tabela 06	– Valores encontrados por Bhadra e Khastgir (2008) com os valores da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h)	91
Tabela 07	– Ajuste LeBail para a PANI-EB: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .	92
Tabela 08	– Ajuste LeBail para a POMA-ES: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .	97
Tabela 09	– Ajuste LeBail para a POMA-ES (1,0M HCl): parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .	100
Tabela 10	– Ajuste LeBail para a POMA-EB: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .	106
Tabela 11	– R_g de Guinier da PANI-ES obtidos no Programa Microcal Origin 7,5	114
Tabela 12	– R_g para a PANI-ES obtidos a través do programa GNOM	116
Tabela 13	– R_g de Guinier da POMA	120
Tabela 14	– R_g para a POMA obtidos através do programa GNOM	122
Tabela 15	– Valores de condutividade obtidos para a PANI e POMA.	138

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	27
1.1 Fundamentos dos Mecanismos de Condução em Polímeros	28
1.2 Características da Polianilina (PANI).....	34
1.3 Os Derivados da PANI e a Poli(<i>o</i> -metoxianilina) (POMA)	38
2 OBJETIVOS	41
3 MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1 Síntese Polimérica	43
3.1.1 Síntese da PANI.....	43
3.1.2 Síntese da POMA	44
3.2 Difração de Raios X em Policristais	45
3.2.1 Fundamentos de Cristalografia	45
3.2.2 Conceitos Básicos de Difração de Raios X (DRX)	45
3.2.3 As Intensidades dos Feixes Difractados	47
3.2.3.1 Fator de Espalhamento Atômico (<i>f</i>).....	47
3.2.3.2 O Fator de Estrutura e a Intensidade Integrada	48
3.2.3.2.1 Fator de Lorentz (<i>L</i>) e de Polarização (<i>P</i>)	49
3.2.4 Amostras Policristalinas	50
3.2.5 Coleta e Tratamento de Dados.....	52
3.2.5.1 Determinação do Percentual de Cristalinidade	52
3.3 Ajuste LeBail	54
3.3.1 Considerações Iniciais	54
3.3.2 O Método dos Mínimos Quadrados.....	55
3.3.3 Fatores de Discordância.....	56
3.3.4 Análise Microestrutural	58
3.3.5 Coleta e Tratamento de Dados.....	59
3.3.5.1 Incorporação dos Dados no FULLPROF	60
3.4 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos – SAXS	60
3.4.1 Considerações Iniciais	60

3.4.2 A Região de Guinier	62
3.4.3 Função de Distribuição de Pares – $p(r)$	63
3.4.4 Análise de Kratky.....	64
3.4.5 Coleta e Tratamento de Dados	64
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	65
3.6 Medidas de Condutividade	65
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	67
4.1.1 DRX da PANI-ES E PANI-EB	67
4.1.2 DRX da POMA-ES E POMA-EB	72
4.1.3 Determinação do Percentual de Cristalinidade	76
4.1.3.1 Cristalinidade da PANI- ES e PANI-EB	76
4.1.3.2 Cristalinidade da POMA-ES E POMA-EB	78
4.2 AJUSTE LeBAIL	82
4.2.1 Escolha do Tetrâmetro, Modificação da Cella Unitária e Etapas dos Ajustes da PANI...82	
4.2.1.1 Ajuste LeBail para a PANI-ES	85
4.2.1.2 Ajuste LeBail para a PANI-EB	91
4.2.2 Ajuste LeBail para a POMA	96
4.2.2.1 Ajuste LeBail para a POMA-ES sintetizada em 0,5M HCl.....	96
4.2.2.2 Ajuste LeBail para a POMA-ES sintetizada em 1,0M HCl.....	99
4.2.2.3 Ajuste LeBail para a POMA-EB.....	106
4.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS	110
4.3.1 SAXS a Curta Distância (394,2mm) para a PANI.....	110
4.3.2 SAXS a Longa Distância (1010,6mm) para a PANI	112
4.3.2.1 Cálculo da $p(r)$ para a PANI	114
4.3.2.2 Análise de Kratky para a PANI.....	116
4.3.3 SAXS a Curta Distância (394.2mm) para a POMA	118
4.3.4 SAXS a Longa Distância (1010.6mm) para a POMA	120
4.3.4.1 Função de Distribuição de Pares - $p(r)$ para a POMA	121
4.3.4.2 Análise de Kratky para a POMA	123
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (SEM).....	125

4.4.1 SEM da PANI.....	125
4.4.2 SEM da POMA.....	129
4.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE	137
5 – CONCLUSÕES	139
REFERÊNCIAS.....	141

1 INTRODUÇÃO

“In 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa and I, together with a talented group of graduate students and post-doctoral researchers discovered conducting polymers and the ability to dope these polymers over the full range from insulator to metal. This was particularly exciting because it created a new field of research on the boundary between chemistry and condensed matter physics, and because it created a number of opportunities (Alan J. Heeger, Nobel Lecture, p. 380, 2000)”^[1].

A Polianilina (PANI) tem um grande destaque na classe dos polímeros condutores devido à sua facilidade de síntese e dopagem, estabilidade química, ampla faixa de condutividade elétrica e baixo custo. Entretanto, existem algumas limitações que dificultam o seu uso em larga escala industrial, como a baixa solubilidade em solventes orgânicos, a baixa flexibilidade mecânica e dificuldades de processabilidade.

Várias alternativas ainda são propostas para contornar estas limitações, sendo que uma delas, relacionada à sua solubilidade, consiste em obter derivados da PANI através da introdução de grupos funcionais polares ou de grupos alcoxi ligados quimicamente à sua cadeia principal. Assim, a Poli(*o*-metoxianilina) (POMA) é um dos derivados da PANI e sua diferença estrutural está na presença do grupo (-OCH₃) na posição *orto* dos anéis de carbono^[2,3].

A caracterização estrutural de polímeros naturais e/ou sintéticos pode ser feita através do uso de diversas técnicas, tais como diferentes tipos de microscopia, técnicas espectroscópicas e técnicas de espalhamento e difração de raios X. Assim, levando-se em consideração a complexidade química e estrutural dessa classe de materiais deve-se, sempre que possível, associar várias técnicas de modo a se conseguir uma interpretação confiável dos resultados.

A síntese da PANI e de seus derivados é influenciada por uma série de parâmetros, podendo resultar em polímeros com diferentes características estruturais^[4,5]. Assim, a motivação desta pesquisa é variar alguns desses parâmetros e obter informações sobre as estruturas destes dois polímeros, utilizando-se dados de XRD, Ajuste LeBail, SAXS e à morfologia observada por microscopia eletrônica.

A investigação da estrutura cristalina de polímeros, em especial polímeros condutores, continua sendo um importante tópico de pesquisa em muitas áreas. Entender o arranjo regular de materiais poliméricos é essencial para prever métodos de processamento e relatar suas

propriedades. É importante destacarmos que a caracterização estrutural utilizando-se programas computacionais de refinamento de estruturas é uma rotina comum em pesquisas, porém, são poucos os trabalhos que fazem uso do refinamento estrutural de polímeros condutores. De posse dessas informações, espera-se contribuir para um melhor entendimento das características estruturais da PANI e da POMA.

1.1 Fundamentos dos Mecanismos de Condução em Polímeros

Durante muitos anos os materiais poliméricos foram classificados como isolantes e dielétricos, uma vez que as ligações covalentes fortes e direcionais entre seus átomos não permitem a mobilidade necessária dos portadores de carga para a condução elétrica. A ideia de que um plástico pudesse ser um condutor parecia cientificamente impossível até a década de 70 do século passado, quando um novo marco nos materiais poliméricos foi alcançado através da descoberta dos chamados *metais sintéticos* ou *polímeros conjugados*^[6].

Esses materiais são polímeros intrinsecamente condutores (ICP – *Intrinsically Conducting Polymers*), assim chamados porque já se conheciam as propriedades condutoras de compósitos formados por polímero e metal, porém com a condutividade atribuída ao metal. São formados por cadeias contendo duplas ligações C=C conjugadas, o que permite a criação de um fluxo de elétrons em condições específicas^[6,7,8].

A estrutura eletrônica dos polímeros conjugados pode ser descrita pela sobreposição de orbitais p_z provenientes de átomos de carbono hibridizados na forma $sp^2 + p_z$. Os átomos de carbono da cadeia polimérica principal são unidos entre si por ligações σ formadas pela sobreposição dos orbitais híbridos sp^2 de cada um dos átomos da ligação, como mostra a **Figura 1(a)**. As interações entre os orbitais p_z são mais fracas que as observadas para os orbitais sp^2 da ligação σ . No entanto, as ligações π formam-se num plano perpendicular ao da cadeia principal, dando origem aos orbitais moleculares π -ligantes, que se encontram ocupados e aos orbitais π -antiligantes, representados por π^* , que se encontram vazios, como indicados na **Figura 1(b)**. Estes orbitais encontram-se deslocalizados acima e abaixo do esqueleto polimérico, como mostra a **Figura 1(c)**.

Figura 1 – (a) formação da ligação σ a partir da sobreposição dos orbitais sp^2 ; (b) formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal constituída pela ligação σ e (c) deslocalização do sistema π -conjugado acima e abaixo da cadeia polimérica^[9].

Os ICPs têm atraído a atenção de pesquisadores desde a sua descoberta devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas^[10,11], sendo possível obter polímeros com propriedades mecânicas, processabilidade e comportamentos elétrico, óptico e magnético semelhantes aos dos metais e semicondutores inorgânicos^[12].

O primeiro polímero condutor relatado foi o *trans*-poliacetileno (PA) que, ao ser dopado acidentalmente com iodo, passou da forma isolante para a condutora, apresentando condutividade elétrica da mesma ordem de grandeza de alguns metais em temperatura ambiente^[13].

Desde a descoberta e a publicação dos primeiros trabalhos sobre o PA, houve um crescimento significativo na pesquisa por novos polímeros que apresentassem propriedades elétricas semelhantes e, como resultado, novos polímeros condutores foram sintetizados^[8,11].

As perspectivas de aplicação desses materiais têm crescido consideravelmente e um grande impulso foi dado nos últimos anos, sendo utilizados na fabricação de baterias recarregáveis^[14,15], como dispositivos eletrocromicos^[16,17], como sensores^[18,19,20], na proteção contra corrosão de materiais^[21,22], em células solares etc^[8,23].

As estruturas de alguns polímeros condutores e seus respectivos valores de condutividades são apresentadas na **Tabela 1**.

Tabela 1 – Estruturas de alguns ICPS^[8]

POLÍMERO CONDUTOR	FÓRMULA ESTRUTURAL	CONDUTIVIDADE (S/cm)
Poliacetileno		$10^3 \text{ a } 10^6$
Polianilina		$10 \text{ a } 10^3$
Polipirrol		600
Politiofeno		200
Poli(<i>p</i> -fenileno)		500
Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)		1

O primeiro modelo proposto para explicar a estrutura eletrônica dos polímeros condutores foi desenvolvido com base no PA. Inicialmente sua condutividade foi explicada assumindo-se que na dopagem tipo *p* ou tipo *n* os elétrons eram removidos do topo da banda de valência e adicionados na banda de condução. Entretanto, esse modelo de bandas unidimensional não explicava o fato da condutividade do poliacetileno, do poli(*p*-fenileno) e do polipirrol estar associada a portadores de carga com *spin* zero e não aos elétrons desemparelhados. Resultados de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) comprovaram que os isômeros do PA apresentavam sinais de elétrons desemparelhados, entretanto, no isômero *trans* os elétrons estariam mais deslocalizados ^[24,25].

Estas observações serviram mais tarde para indicar que a condutividade no PA se devia à existência de defeitos estruturais na cadeia polimérica, formados durante o processo de

polimerização. Estes defeitos, que correspondem quimicamente a radicais livres ou íons poliméricos, seriam provenientes de elétrons desemparelhados de alguns átomos de carbonos da cadeia polimérica. A criação destes defeitos ocorre por um processo chamado dopagem, em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos, porém, distinguem-se da dopagem de um semicondutor inorgânico por envolver, na maioria dos casos, reações entre o dopante e a estrutura do polímero^[26].

O processo de dopagem pode ser realizado por métodos químicos ou apenas pela exposição dos polímeros aos vapores dos agentes de transferência de carga. Na maioria dos ICPs, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia: elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contraíons (dopantes) para balancear a carga^[8].

As propriedades condutoras dos materiais poliméricos basicamente se restringem àqueles que apresentam estrutura conjugada, passando de isolantes a condutores através de processos reversíveis de oxidação (ou redução) do sistema π ^[23,27,28,29]. As reações de oxidação (ou redução) na cadeia poliênica, provocadas por dopantes ácidos, têm como consequência a formação de íons poliméricos deslocalizados na cadeia, os quais podem ser neutralizados pela incorporação de ânions (ou cátions)^[23,30].

A estrutura polimérica do *t*-PA pode apresentar duas seqüências de ligações C-C e C=C com a mesma energia, ou seja, uma seqüência de ligações simples/dupla (A) e outra de ligações dupla/simples (B), como mostra a **Figura 2**. Essa alternância de ligações se deve à introdução de defeitos estruturais à cadeia polimérica, que adota configurações alternadas entre essas duas seqüências, mas mantendo a sua energia.

Na configuração *cis*, este defeito seria localizado por unir duas estruturas de energia ligeiramente diferentes, enquanto que na configuração *trans* o defeito por unir estruturas exatamente de mesma energia permite um rearranjo na cadeia do polímero, envolvendo o radical livre e os elétrons- π da ligação dupla mais próxima, simulando um deslocamento do defeito para o átomo de carbono vizinho. Esses defeitos estruturais são denominados *sólitons*, pela sua localização e translação sem perda energética, e sua presença está ligada à introdução de um nível de energia localizado no meio do *gap* do polímero^[23].

Figura 2 – Possível cadeia do *t*-PA.

O *sóliton* é um defeito eletricamente neutro e possui *spin* eletrônico $\frac{1}{2}$. Ele também pode existir em dois outros estados, caso espécies doadoras ou receptoras sejam adicionadas à cadeia do *t*-PA por dopagem. Em ambos os casos, o *sóliton* não apresenta *spin* eletrônico, mas torna-se um portador positivo de carga (s^+) quando um elétron é removido (dopagem do tipo-p), ou negativo (s^-) quando um elétron é adicionado (dopagem do tipo *n*). Em termos da estrutura eletrônica, o defeito *sóliton* é responsável pelo aparecimento de um único nível de energia localizada exatamente no meio do “*gap*”, devido à degenerescência do sistema no estado fundamental. Este nível de energia, por estar associado a um radical livre (*sóliton neutro*), apresenta um elétron desemparelhado. Porém, é possível através do processo redox não apenas aumentar o número de defeitos formando uma banda de energia semipreenchida, como também retirar ou adicionar elétrons, dando origem à formação de *sólitons* positivos (carbocátion) e a formação de *sólitons* negativos (carbânion), respectivamente^[26,30].

O modelo de *sólitons*, entretanto, é limitado apenas a sistemas que apresentam degenerescência do estado fundamental. Tal requisito, porém, não é preenchido pelos ICPs que apresentam estruturas aromáticas na cadeia polimérica. Ao se retirar elétrons- π dos poli-aromáticos, ocorre um rearranjo interno na cadeia polimérica, resultando na transformação de anéis análogos ao benzeno em anéis similares à quinona. Devido ao menor caráter aromático das estruturas quinoidais, estas apresentam maior energia em relação às estruturas benzenóides, violando a degenerescência inicial do sistema e tornando o modelo de *sólitons* inadequado para explicar a condutividade desses sistemas. Assim, para explicar a condutividade no caso dos poli-aromáticos foi proposto um modelo teórico baseado na formação de dois tipos de defeitos estruturais, *pólarons* e *bipólarons*, e a sua criação está ligada à formação de estados ligantes e anti-ligantes dentro do *gap* desses polímeros^[9,24].

O defeito do tipo *pólaron* é gerado a partir da remoção do primeiro elétron do sistema conjugado, o qual dá origem a uma carga localizada na cadeia polimérica. A presença de *pólarons* na cadeia introduz dois novos níveis eletrônicos localizados na região do “*gap*”: um estado *pólaron* ligante semipreenchido, localizado acima da banda de valência (BV), e um estado *pólaron* antiligante vazio, localizado abaixo da banda de condução (BC) (**Figura 3**).

Figura 3 – Estrutura eletrônica de polímeros que suportam defeitos do tipo pólarons e bipólarons.

O *bipólaron*, por sua vez, é gerado a partir da remoção de um segundo elétron da cadeia polimérica, a qual origina um par de cargas positivas que, acrescentando energia ao sistema, tem como consequência a formação de níveis eletrônicos no “*gap*”, os quais se encontram mais afastados da banda de valência. Esses níveis *bipólarons* formados estão completamente desocupados e, assim como nos semicondutores inorgânicos, os ICPs devem ser dopados para apresentar maior condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos localizados no interior de bandas, mas defeitos carregados, os *pólarons* e *bipólarons*, localizados ao longo da cadeia polimérica^[8].

Embora a polianilina (PANI) suporte, no estado condutor, defeitos do tipo *pólarons* e *bipólarons*, ela apresenta algumas peculiaridades que a distingue dos outros polímeros condutores. Em primeiro lugar, os elétrons de menor potencial de ionização são os elétrons não-ligantes dos átomos de nitrogênio. Em segundo, a formação das unidades quinoisdais na PANI não são simplesmente estruturas alternativas de ressonância e requerem também a remoção de prótons. Estas peculiaridades na estrutura da PANI permitem que a formação dos defeitos do tipo *pólaron* e *bipólaron* possam ser criados por meio da dopagem por protonação^[25].

1.2 Características da Polianilina (PANI)

A PANI é o produto da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido. Foi primeiramente relatada em 1862 e, a partir de então, iniciaram-se estudos para caracterizar o produto final da síntese e seus intermediários^[31].

O baixo custo do monômero aliado à facilidade de síntese e de dopagem faz com que a PANI seja um dos ICPs que mais tem despertado interesse nos últimos anos. A síntese química da PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, o qual pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde. Por outro lado, a síntese eletroquímica possui as vantagens de não precisar de agente oxidante e catalisador, facilidade de caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas e obtenção do polímero diretamente na forma de filmes finos^[32,33].

Além da facilidade de obtenção, a PANI e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas industrialmente^[34].

As polianilinas apresentam a composição química na forma básica dada por uma fórmula geral do tipo^[12,35]:

Figura 4 – Forma reduzida (y) e oxidada ($1-y$) da estrutura química generalizada da PANI.

A estrutura química observada na **Figura 4** é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar entre 1 para o polímero completamente reduzido e zero, no caso do polímero completamente oxidado^[12,36]. A PANI e seus derivados possuem estados de oxidação bem definidos, os quais vão desde a forma completamente reduzida ($y = 1$) ou Leucoesmaldina Básica (LEB), a qual possui somente

nitrogênios amina, passando pelas formas semi-oxidada ($y = 0,50$) até a forma completamente oxidada ($y = 0$) ou Pernigranilina Básica (PNB), a qual possui somente nitrogênio imina^[37].

Os estados de oxidação da PANI envolvem equilíbrios redox e ácido-base^[38], como pode ser observado na **Figura 5**.

Figura 5 – Equilíbrios redox e ácido-base da PANI.

Enquanto em muitos outros ICPs a condutividade é uma função do estado de oxidação, isto é, do número de elétrons de caráter π que podem ser adicionados ou removidos da estrutura do polímero neutro, a polianilina foi o primeiro caso em que a condutividade dependia de duas variáveis: o estado de oxidação do polímero e o grau de protonação dos átomos de nitrogênio da estrutura. Assim, a polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica.

Durante o processo de dopagem de polímeros, ocorrem reações de oxidação e/ou redução e o contra-íon (dopante) permanece na matriz polimérica. A forma Esmeraldina Básica (PANI-EB), $y = 0,5$, é o primeiro exemplo bem sucedido de dopagem de um polímero que teve como resultado um regime altamente condutor através de um processo no qual o número de elétrons

permanece inalterado (protonação), e este processo está relacionado com as suas propriedades ácido-base. A protonação da Esmeraldina Básica (azul) em 0,1M HCl produz um aumento da condutividade de 10 ordens de grandeza, levando à formação da Esmeraldina Salina (PANI-ES) (verde - forma dopada). Os nitrogênios imina podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal, ou seja, na forma dopada. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento semelhante com solução aquosa básica (0,1M NH_4OH).

O mecanismo de polimerização da PANI em meio ácido inicia-se a partir da oxidação do monômero de anilina, através da remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, para a formação de um radical catiônico que é estabilizado por ressonância. O mecanismo de polimerização da PANI encontra-se na **Figura 6**.

Figura 6 – Mecanismo de polimerização da PANI^[39].

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó utilizando-se um agente oxidante apropriado, ou na forma de filmes finos, através da oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes^[12].

A polimerização química da anilina em solução aquosa foi estudada como função de uma variedade de parâmetros de síntese, como pH, concentração dos reagentes, diferentes agentes

oxidantes e ácidos protônicos, temperatura e tempo de polimerização. Os principais parâmetros que afetam o curso da polimerização e as propriedades do produto final basicamente são resumidos na natureza do agente oxidante, na natureza do ácido e na temperatura do meio reacional^[40,41].

A síntese química da PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de pó verde. Pode-se utilizar uma grande variedade de agentes oxidantes, tais como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e KClO_3 ; diferentes meios ácidos, como HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HPF_6 e ácidos funcionalizados, como o cânforssulfônico (CSA) e dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), sendo o sistema mais comum aquele no qual se utiliza $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HCl ^[32,40,41].

A síntese eletroquímica da PANI ocorre pela oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte. A polimerização eletroquímica não necessita de agente oxidante e apresenta a facilidade de caracterização “*in situ*” por técnicas espectroscópicas, além da obtenção do polímero na forma de filmes finos^[12].

Os ICPs foram considerados como sendo essencialmente insolúveis e improcessáveis durante vários anos devido à rigidez das cadeias poliméricas conjugadas. Entretanto, estudos continuam sendo realizados para modificar quimicamente a estrutura desses polímeros, buscando a melhoria de propriedades como a processabilidade e a solubilidade, porém, sem comprometer totalmente outras propriedades do material.

Em 1988, Angelopolous e colaboradores^[42] descobriram que a PANI na forma básica podia ser dissolvida em solventes polares, como N-metil-pirrolidona (NMP) e dimetil-sulfóxido (DMSO), sendo possível a obtenção de filmes a partir de soluções com estes solventes.

Vários estudos sobre a síntese de derivados da PANI estão sendo realizados com o objetivo de aumentar a solubilidade e manter as propriedades elétricas e eletroquímicas em níveis aceitáveis. A introdução de grupos funcionais polares e de grupos alquila longos e flexíveis, ligados principalmente à cadeia principal do polímero, é um artifício para se obter polímeros solúveis em uma maior variedade de solventes orgânicos, o que facilita a sua caracterização e processabilidade.

1.3 Os Derivados da PANI e a Poli(*o*-metoxianilina) (POMA)

Um dos maiores problemas a ser resolvido no caso dos ICPs, quando se trata de utilização industrial, é a processabilidade. A PANI-ES, por exemplo, é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e também infusível, o que torna difícil sua utilização industrial. A insolubilidade da PANI-ES pode ser atribuída à rigidez de sua cadeia principal, resultado da existência de um sistema de elétrons π fortemente conjugado. Grupos substituintes elétron-doadores nas posições 2 e 5 do anel provocam distorções na cadeia principal, reduzindo a sua conjugação e tornando-a mais flexível. Como consequência, há um aumento da solubilidade e diminuição da condutividade elétrica^[43].

Diversas metodologias foram propostas para contornar os problemas da processabilidade e solubilidade, e a mais utilizada é a incorporação de grupos funcionais polares ou cadeias longas e flexíveis na estrutura polimérica, uma técnica comum para se preparar polímeros solúveis em água ou em solventes orgânicos. Estudos recentes com polianilinas substituídas mostram a importância de se investigar a influência de grupos substituintes nas propriedades do polímero^[43].

Alguns estudos têm sido desenvolvidos para produzir derivados da PANI sem, entretanto, comprometer suas propriedades elétricas e eletroquímicas, mostrando que a processabilidade da PANI é melhorada quando se utiliza substituintes alquila e alcoxi no anel, tais como $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ e $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$. A preparação de derivados envolve os mesmos métodos utilizados para a polimerização da anilina^[44,45]. Dentre os derivados da PANI, destacam-se a poli(*o*-metoxianilina) (POMA), a poli(*o*-etoxianilina) (POEA) e PANI sulfonada.

A POMA é derivada da PANI e sua diferença estrutural está na presença de um grupo metoxi ($-\text{OCH}_3$) na posição *orto* dos anéis de carbono. Apesar dessa diferença, a POMA apresenta propriedades físicas bastante semelhantes às da PANI. A solubilidade da POMA é maior, o que se deve a dois efeitos promovidos pela presença do grupo metoxi: torção induzida na cadeia polimérica e aumento da polaridade da mesma. A **Figura 7** mostra o tetrâmero da POMA nas formas básica e salina^[46].

Figura 7 – Tetrâmero da POMA nas formas (a) básica e (b) salina.

Assim como a PANI, a POMA pode ser obtida em diferentes estados de oxidação: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, sendo que o estado de oxidação esmeraldina pode ser encontrado nas formas básicas (não condutor elétrico) ou salinas (condutor elétrico). A conversão de base para sal de esmeraldina pode ser obtida via protonação em meio ácido. Também para a POMA, a forma esmeraldina é a mais comumente utilizada.

A POMA vem sendo bastante estudada na forma de pó obtido por síntese química ou na forma de filmes, obtidos por síntese eletroquímica, com a finalidade das mais diversas aplicações. Em 1988, Macinnes e Funt descreveram a preparação da POMA através da oxidação do monômero com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HCl. Os autores obtiveram um produto solúvel em DMF, ácido acético e sulfúrico. O produto apresentou eletroatividade e condutividade elétrica de 3 S/cm. O mesmo polímero, quando preparado eletroquimicamente, apresentou propriedades similares^[43].

2 OBJETIVOS

- Realizar a síntese química da Polianilina (PANI) e da Poli(*o*-metoxianilina) (POMA) nas formas básicas e salinas utilizando-se 0,5 e 1,0M HCl e tempos de síntese de 0,5; 3,0; 24,0 e 48,0 h;
- Realizar medidas de Difração de Raios X (XRD);
- Determinar o Percentual de Cristalinidade utilizando-se os perfis de difração através do programa *Peak Fitting Module* (PMF);
- Realizar o Ajuste LeBail através do programa FULLPROF, utilizando-se os perfis de difração coletados no modo de varredura passo a passo, e visando obter informações como parâmetros de cela, tamanho e forma dos cristalitos;
- Realizar medidas de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), visando obter informações estruturais através das curvas de espalhamento, raios de giro de Guinier, Função de Distribuição de Pares – $p(r)$ e curvas de Kratky;
- Obter imagens através da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), visando observar possíveis mudanças nas morfologias dos polímeros obtidos em diferentes condições de síntese;
- Realizar medidas de condutividade pelo Método de van de Pauw para relacionar seus valores às características das sínteses e aos respectivos resultados estruturais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese Polimérica

As características da PANI sintetizada variam significativamente com a natureza dos agentes oxidantes. Os valores de condutividade mais significativos são obtidos quando se utiliza peroxidissulfato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ (APS)^[50]. Outros agentes oxidantes como MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 ^[47], $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ^[48], KClO_3 e FeCl_3 ^[49] também são empregados na síntese química. Estudos mostraram que a utilização de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ resulta numa polimerização com alto rendimento, boa condutividade elétrica e alta massa molecular. Já a utilização de KIO_3 e FeCl_3 leva à polianilina com condutividade similar àquela sintetizada com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, porém com menor massa molecular.

Como mencionado anteriormente, os ácidos protônicos utilizados na síntese variam desde ácidos inorgânicos, poliácidos e ácidos funcionalizados. Para a oxidação com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, a concentração de HCl entre 1,2 e 2,0M produz polianilina com qualidade e alta massa molecular. Para concentrações superiores de HCl , a alta acidez acelera a hidrólise das cadeias da polianilina [40,41,50].

3.1.1 Síntese da PANI

A síntese da PANI foi realizada conforme o método descrito por Bhadra (2007)^[51] com algumas modificações. Após a precipitação da PANI-ES foram coletadas alíquotas com tempos de síntese 0,5, 3, 24 e 48 h. As amostras foram filtradas a vácuo e lavadas com acetona. Utilizaram-se as concentrações 0,5 e 1,0M HCl . A PANI-ES obtida em 3 h de síntese em 1,0M HCl foi neutralizada em 0,1M NaOH por 3, 24 e 48 h para a obtenção da PANI-EB. A **Figura 8** mostra os diagramas esquemáticos da síntese da PANI.

Figura 8 – Diagrama esquemático da síntese da PANI.

3.1.2 Síntese da POMA

A síntese da POMA foi realizada conforme o método descrito por Yeh e Chin (2002)^[52] com algumas modificações. Após a precipitação da POMA-ES foram coletadas alíquotas com tempos de síntese de 0,5, 3, 24 e 48 h. As amostras foram filtradas a vácuo e lavadas com acetona. Utilizaram-se as concentrações 0,5 e 1,0M HCl. A POMA-ES obtida em 3 h de síntese em 1,0M HCl foi neutralizada em 0,1M NaOH por 3, 24 e 48 h para a obtenção da POMA-EB. A **Figura 9** mostra os diagramas esquemáticos da síntese da POMA.

Figura 9 – Diagrama esquemático da síntese da POMA.

Os polímeros obtidos na forma de pó foram submetidos às técnicas de Difração de Raios X (XRD), Difração de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Medidas de Condutividade. Os dados obtidos na XRD foram utilizados para o Ajuste LeBail e nos cálculos dos percentuais de cristalinidade das amostras.

3.2 Difração de Raios X em Policristais

3.2.1 Fundamentos de Cristalografia

Abordaremos apenas os aspectos relativos aos experimentos realizados e suas análises. Admitiremos como conhecidos os conceitos de sistemas cristalinos, elementos de simetria cristalográficos, grupos espaciais, distâncias interplanares, índices de Miller e espaço recíproco, isto é, os elementos da cristalografia geométrica^[53].

3.2.2 Conceitos Básicos de Difração de Raios X (XRD)

A difração é o resultado da interferência de feixes de raios X refletidos por uma família de planos cristalinos. O feixe de raio X monocromático com comprimento de onda λ , incide com um ângulo θ em relação a uma família de planos identificada pelos índices de Miller (hkl), sendo seus espaçamentos representados por d_{hkl} . Para que ocorra uma interferência construtiva, a diferença de caminho entre as reflexões ocorridas em dois planos sucessivos deve corresponder a um número inteiro de comprimentos de onda (n)^[53,54].

Como condições necessárias para a difração, o espaçamento entre as camadas de átomos deve ter aproximadamente a mesma ordem de grandeza da onda da radiação incidente e devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular^[53,54].

W. L. Bragg tratou a difração dos raios X por cristais como está ilustrado na **Figura 10**. Neste tratamento, um feixe estreito de radiação atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ

e o espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O , P e R . Se a distância ($AP + PC = n\lambda$), a radiação espalhada estará em fase em OCD . Por construção matemática, ($AP = PC = d \sin\theta$) e, assim, na equação de Bragg, as condições para a interferência construtiva do feixe no ângulo θ são representadas pela equação ($n\lambda = 2d \sin\theta$)^[53,54,55].

Figura 10 – Geometria da difração de Bragg por um cristal.

A equação de Bragg mostra que as direções para as quais ocorre difração são determinadas pela geometria da rede. Assim, é possível calcular as distâncias interplanares (d_{hkl}) correspondentes aos planos difratores registrados e, a partir destas, determinar uma cela unitária. O primeiro passo para a determinação de uma estrutura consiste na escolha de uma cela unitária que permita indexar todas as reflexões observadas. Para tanto, o ideal é termos um razoável número de reflexões independentes e às quais se pode atribuir com segurança os respectivos índices de Miller.

3.2.3 As Intensidades dos Feixes Difractados

3.2.3.1 Fator de Espalhamento Atômico (f)

O espalhamento dos raios X pela matéria é atribuído essencialmente aos elétrons, uma vez que a massa dos núcleos é muito maior. Cada elétron irradia com simetria esférica e, devido às relações de fase entre a onda irradiada por cada elétron, surgem os feixes espalhados pelos átomos cujas amplitudes decaem com $\sin\theta/\lambda$ sendo, portanto, máxima na origem. Uma vez que cada átomo ou íon tem uma configuração eletrônica praticamente independente do composto particular em que esteja encerrado, o processo usual, em primeira aproximação, consiste em considerá-los esféricos e como as unidades difratoras no cristal^[53,54].

O fator de espalhamento atômico, f , é utilizado para descrever a eficiência do espalhamento de um átomo em uma dada direção, sendo definido como a razão entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e por um elétron nas mesmas condições.

Deve-se ainda considerar que o átomo não é estacionário, mas que oscila em torno de sua posição de equilíbrio com uma amplitude que depende da temperatura, da massa e de sua interação com os demais átomos. A agitação térmica tem como efeito o aumento do volume ocupado pelo átomo, de tal forma que o fator de espalhamento do átomo real decai mais rapidamente com $\sin\theta/\lambda$, comparado ao fator de espalhamento do átomo ideal. Dessa forma, f é afetado por um fator $\exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2]$, sendo B o fator de temperatura, dado por $8\pi^2 \mu^2$, onde μ^2 é a amplitude quadrática média da vibração atômica. As considerações feitas podem ser agrupadas de maneira que o fator de espalhamento assume a forma^[53]:

$$f = f_0 \exp\left[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2\right] \quad (1)$$

Conhecidos os fatores de espalhamento atômico de cada átomo presente na cela unitária e, considerando cada átomo como um espalhador situado em determinada posição caracterizada por suas coordenadas atômicas, temos que o efeito de difração observado é o resultado do espalhamento global do raio X incidente pelo conjunto de átomos constituintes do cristal.

3.2.3.2 O Fator de Estrutura e a Intensidade Integrada

O espalhamento de raios X por um cristal é limitado a certas direções definidas pelo seu arranjo tridimensional. As direções dos feixes difratados por um cristal são fixadas pela lei de Bragg e, assim, a intensidade do feixe difratado é função das posições atômicas. O Fator de Estrutura, F_{hkl} , é um fator adimensional que pode ser interpretado como o fator de espalhamento da cela unitária. A onda difratada pelo plano (hkl) resulta da combinação das ondas difratadas pelos átomos da cela unitária, cujas amplitudes são fatores de espalhamento atômico, f_j , e cujas fases, φ_j , são medidas com relação a uma determinada origem^[53,56].

As ondas individuais difratadas pelos j átomos são vetores da forma $f_j e^{i\varphi_j}$, de modo que a onda resultante difratada pela cela unitária é^[53,56]:

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\varphi_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2)$$

sendo:

(x_j, y_j, z_j) = Posição do j -ésimo átomo;

f_j = Fator de espalhamento do j -ésimo átomo;

N = Número de átomos na cela;

(hkl) = Índices de Miller associados aos planos cristalográficos;

Em uma experiência de difração obtêm-se as intensidades e as posições angulares das reflexões em 2θ . Como a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado da amplitude, temos^[53,56,57]:

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 \quad (3)$$

Poderíamos dizer que bastaria calcular o quadrado da amplitude para obtermos o valor da intensidade difratada numa determinada posição de Bragg. Porém, os valores assim obtidos não estão em concordância com as intensidades usualmente observadas na prática. Isso se deve essencialmente ao fato de que essa relação seria satisfeita caso considerássemos uma rede cristalina perfeita, sendo todos os seus elementos de volume rigorosamente paralelos entre si^[56].

Dessa forma, a intensidade registrada pelo detector na direção h pode ser escrita como:

$$I_{\phi,h} = [LAPCF^2]_{\phi,H} \quad (4)$$

onde:

L_h = Fator de Lorentz e multiplicidade da reflexão em h ;

A_h = Fator de absorção na direção h ;

P_h = Função de orientação preferencial na direção h ;

C_h = Inclui correções especiais como não-linearidade, extinção etc;

F_h = Fator de Estrutura da reflexão h , calculado com os valores dos fatores de espalhamento atômico, coordenadas atômicas e fatores de temperatura.

3.2.3.2.1 Fator de Lorentz (L) e de Polarização (P)

Uma forma de interpretarmos a imperfeição da rede consiste em dizer que os pontos do espaço recíproco correspondentes a uma rede real não são propriamente pontos, mas sim pequenos volumes em torno dos pontos correspondentes à rede ideal. Como a condição para a reflexão é que os pontos do retículo cruzem a esfera de reflexão, temos que no caso real se observa um feixe refletido quando os referidos volumes atravessam a superfície da esfera. Assim, esses levam tempos diferentes para atravessá-la e, então, é como se o cristal tivesse efetivamente tempos diferentes no feixe incidente em cada reflexão^[56].

Este fator de correção é conhecido como fator de Lorentz (L) e torna-se importante, pois o método utilizado para medir as intensidades pode não garantir que todos os pontos da rede recíproca estejam em posição de reflexão durante o mesmo tempo e, dependendo do equipamento, os tempos utilizados pelos diferentes pontos da rede recíproca serão diferentes. Desta maneira, é dependente da técnica de coleta de dados. Se o eixo de rotação do cristal é normal ao feixe de raios X, o fator de Lorentz pode ser escrito como $L=1/(\sin 2\theta)$ ^[56].

Em experimentos de DRX, verifica-se que os raios X provenientes de fontes convencionais são não polarizados, enquanto os raios difratados pelo cristal são polarizados. Isto

afeta as intensidades por um Fator de Polarização (P), que depende do estado de polarização e do ângulo de Bragg do feixe de raios X difratado. A utilização de cristais monocromadores para monocromatizar a radiação difratada torna o feixe incidente parcialmente polarizado. Costuma-se expressar o Fator de Lorentz e o Fator de Polarização conjuntamente, como mostrado abaixo^[56]:

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (5)$$

3.2.4 Amostras Policristalinas

Amostras em pó contêm um grande número de monocristais orientados de maneira aleatória, de modo que todas as orientações possíveis são prováveis e, portanto, todos os valores d_{hkl} poderão ser detectados. No experimento, o comprimento de onda (λ) está previamente escolhido e as distâncias entre os planos cristalográficos (d_{hkl}) dependem da estrutura do material e serão calculadas a partir das medidas experimentais do ângulo de difração (θ)^[53,57,58].

As medidas difratométricas com amostras policristalinas são realizadas usando o difratômetro de raios X, utilizando-se um dispositivo eletrônico para detectar e medir a intensidade dos feixes difratados. No equipamento com geometria Bragg-Brentano, uma amostra plana é montada em um goniômetro de dois eixos coplanares. Seu arranjo geométrico básico pode constituir-se de um goniômetro horizontal (θ - 2θ) ou vertical (θ - 2θ ou θ - θ). Para a geometria (θ - 2θ) (**Figura 11**), o goniômetro (H), acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se com velocidade angular (2θ /passo) sobre o eixo P e rotaciona a amostra (P) com metade desta velocidade angular (θ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios X à amostra e da amostra à fenda de recepção (D) ($LP = PD$)^[53].

Figura 11 – Difratômetro de raios X com geometria Bragg-Brentano.

A partir da fonte, os raios X atravessam um conjunto de colimadores paralelos (*G*), a fenda de divergência (*B*) e irradiam a superfície da amostra (*C*). Os raios difratados em determinado ângulo 2θ convergem para a fenda de recepção (*D*). Antes ou depois da fenda de recepção pode ser colocado um segundo conjunto de colimadores (*E*) e uma fenda de espalhamento (*F*). Um monocromador do feixe difratado pode ser colocado após a fenda de recepção, possibilitando a separação dos raios X com comprimento de onda desejado. Finalmente, o feixe atinge o detector, dando origem a um sinal eletrônico correspondente ao número de fótons difratados em cada posição. Durante o experimento, a amostra é girada de um ângulo θ em relação ao feixe incidente, enquanto o detector é deslocado para a posição correspondente ao ângulo 2θ ^[53].

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

No caso dos ICPs, os difratogramas mostram a presença de regiões cristalina e amorfa, as quais coexistem nesses materiais. Assim, em seus difratogramas é possível observar picos definidos e regiões difusas referentes à contribuição amorfa. A **Figura 12** mostra os perfis de difração da PANI-ES sintetizada química e eletroquimicamente^[51].

Figura 12 – Perfis de difração da PANI-ES sintetizada química e eletroquimicamente.

3.2.5 Coleta e Tratamento de Dados

Os dados de DRX foram obtidos no Laboratório de Raios X do Grupo de Cristalografia – IFSC 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 de pó foram obtidos no modo de varredura contínua ($2^\circ/\text{min}$ entre $2\theta = 5 - 60^\circ$) e passo a passo ($2\theta = 5 - 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e 5 segundos/passo), realizado para a utilização das medidas no ajuste LeBail.

3.2.5.1 Determinação do Percentual de Cristalinidade

A estrutura tridimensional dos polímeros é definida pelo modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, podendo ser desordenado, formando a fase amorfa; ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em arranjo tridimensional. Os domínios cristalinos, chamados cristalitos, são muito menores que os cristais normais e estão interconectados com as regiões amorfas^[59,60].

“Sabe-se que os polímeros cristalinos e semi-cristalinos são formados por duas fases distintas. A fase na qual as cadeias poliméricas estão organizadas é a região cristalina, enquanto a fase onde as cadeias não estão organizadas e não possuem alinhamento paralelo, é a região amorfa. Este arranjo ordenado das cadeias poliméricas da fase cristalina depende da natureza do polímero e pode ser estudado por DRX”^[65].

A verificação de que muitos polímeros são parcialmente cristalinos é mostrada por meio da DRX. Em contraste com os materiais cristalinos, os quais apresentam padrões bem definidos, estes polímeros apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso. A ocorrência de ambos os tipos de características é uma evidência de que as regiões ordenadas e desordenadas coexistem no mesmo material^[61].

O modelo da micela franjada, representado na **Figura 13**, descreve essa interpretação. Uma vez que as cadeias poliméricas são longas, visualizam-se as moléculas passando sucessivamente por um número desses cristalitos e regiões amorfas. Este modelo explica de maneira razoável os efeitos da cristalinidade sobre as propriedades mecânicas e fornece uma interpretação simplificada do grau de cristalinidade em termos de percentagens de regiões ordenadas e amorfas^[61].

Figura 13 – Modelo de micela franjada.

O programa *Peak Fitting Module*^[62], incluso no programa Microcal Origin versão 7.5^[63] foi utilizado para a decomposição e determinação das áreas dos picos presentes nos difratogramas das amostras de PANI e POMA. A função Gaussiana foi utilizada como função de ajuste e a

determinação do percentual cristalino e amorfo das amostras obtido pela razão entre as áreas dos picos e a área de contribuição da fase amorfa no difratograma.

3.3 Ajuste LeBail

3.3.1 Considerações Iniciais

Programas computacionais de determinação e refinamento estrutural são importantes ferramentas para o estudo de estruturas cristalinas^[64,65]. Porém, embora sejam conhecidas as estruturas cristalinas de diversos polímeros semicristalinos^[65,66,67], estudos de refinamento estrutural utilizando programas computacionais ainda são relativamente poucos quando comparados com estudos de materiais cristalinos^[65].

No ajuste LeBail, o perfil de um difratograma é ajustado através de um programa computacional utilizando as medidas de DRX de um difratograma experimental (ou difratograma observado) e dados fornecidos de modelos teóricos, requerendo como dados de entrada apenas a atribuição de um grupo espacial, valores razoáveis da cela unitária e parâmetros instrumentais^[68].

“(…) é importante ter em mente que o método não é um programa. Os programas são utilizados para realizar os cálculos requeridos pelo método. O usuário precisa ter o mínimo de conhecimento em cristalografia estrutural e XRD para interpretar os resultados do refinamento, e isso é independente do programa que está sendo utilizado para os cálculos. O quanto esse conhecimento é requerido, depende da aplicação que se fará do método”^[69].

O ajuste entre os difratogramas é realizado através do método dos mínimos quadrados^[70], através da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre os valores estimados e os dados observados. O programa utilizado foi o FULLPROF^[71], o qual foi desenvolvido principalmente para a análise de Rietveld^[72].

O ajuste é conduzido admitindo-se a hipótese de que as reflexões que contribuem para o perfil podem ser simuladas com a função de perfil selecionada^[73]. Assim, o valor da intensidade calculada nesse processo não inclui o cálculo do fator de estrutura (F), mas é obtida pelo refinamento dos valores dos parâmetros da função de perfil selecionada para cada possível reflexão hkl , de modo a obter o melhor ajuste. A **Figura 14** mostra um difratograma refinado.

Figura 14 – Difratograma refinado: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a PANI-ES (1,0M HCl; 3 h). As linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.

3.3.2 O Método dos Mínimos Quadrados

É uma técnica comumente usada para encontrar o melhor ajuste entre um modelo e um conjunto de dados experimentais, o qual é obtido pela minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada. O peso atribuído para cada medida é inversamente proporcional ao quadrado do desvio padrão estimado^[70].

Através do ajuste, é calculada uma intensidade $y_{(calc)i}$ para cada um dos n pontos do difratograma, a qual é comparada com a intensidade observada $y_{(obs)i}$. O que o ajuste LeBail irá fazer é variar os parâmetros de modo que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada atinja um valor mínimo. A função de minimização, M , é dada por:

$$M = \sum_i w_i (y_{(obs)i} - y_{(calc)i})^2 \quad (6)$$

onde w_i é o peso atribuído ao ponto i do perfil, sendo inversamente proporcional ao quadrado do desvio padrão estimado ($w_i = 1/y_i^2$); $y_{(obs)i}$ é a intensidade medida no ponto i do perfil; $y_{(calc)i}$ é a intensidade calculada no ponto i do perfil.

Um ajuste chega ao seu final quando os parâmetros não variam mais e a função de minimização atingiu o seu valor mínimo. Os resultados obtidos para os parâmetros refinados são acompanhados por índices calculados ao final de cada ciclo de ajuste, conhecidos como fatores de discordância, os quais fornecem subsídios para julgar a qualidade do ajuste^[70,74].

3.3.3 Fatores de Discordância

São necessários alguns critérios para julgar a qualidade do ajuste e, por isso, é necessária a utilização de alguns índices, conhecidos como *Fatores de Discordância* (ou *Fatores-R*), os quais informam, a cada ciclo, se o refinamento evolui satisfatoriamente e quando concluir que ele pode ser finalizado^[74].

No FULLPROF, dois conjuntos de índices são calculados, de acordo com o significado do número inteiro n (número total de pontos do difratograma observado menos o número de pontos excluídos). No primeiro conjunto, n é o número total de pontos utilizados no refinamento e, esses índices são: *Profile Factor* (R_P), *Weighted Profile Factor* (R_{WP}), *Expected Weighted Profile Factor* (R_{EXP}), *Goodness of Fit Indicator* (S) e *Reduced Chi-Square* (χ^2). No segundo grupo, apenas os pontos com contribuições de Bragg são considerados e os índices estão relacionados com a estrutura cristalina do material: *Bragg Factor* (R_B) e *Crystallographic Factor* (R_F). A definição dos índices segue abaixo^[74,75].

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

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

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

Goodness of Fit Indicator:
$$S = \frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \quad (10)$$

Reduced Chi-square:
$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}} \right]^2 = S^2 \quad (11)$$

Bragg Factor:
$$R_B = 100 \frac{\sum_h |I'_{obs,h} - I_{calc,h}|}{\sum_h |I'_{obs,h}|} \quad (12)$$

Crystallographic RF-Factor:
$$R_F = 100 \frac{\sum_h |F'_{obs,h} - F_{calc,h}|}{\sum_h |F'_{obs,h}|} \quad (13)$$

3.3.4 Análise Microestrutural

Os efeitos microestruturais foram tratados no programa FULLPROF através da função de perfil *pseudo*-Voigt modificada Thompson-Cox-Hastings (pV-TCHZ)^[73]. As funções de perfil são utilizadas para ajustar a forma dos picos ao padrão de difração durante o ajuste. Para determinados tipos de refinamentos, como aqueles onde os parâmetros térmicos são sensíveis à função do perfil, estas devem ser escolhidas adequadamente. No caso dos polímeros semicristalinos, como a PANI e a POMA, os quais possuem difratogramas com picos alargados e superpostos devido à baixa cristalinidade, provavelmente outras funções de perfil poderiam ser utilizadas, entretanto, esta é a mais comumente encontrada em estudos^[76].

A função pV-TCHZ possui dois modelos de anisotropias, um para ajustar os alargamentos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos, e outro para ajustar os decorrentes dos efeitos da microdeformação da rede^[75,76]. As contribuições Gaussianas e Lorentzianas para os alargamentos a meia altura são dadas por:

$$(2W_G)^2 = \left[U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2 \right] \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{I_G}{(\cos \theta)^2} \quad (14)$$

$$2W_L = \left[X + \xi D_{ST}(a_D) \right] \tan \theta + \frac{[Y + F(a_Z)]}{\cos \theta} \quad (15)$$

Os parâmetros V e W estão associados aos alargamentos das reflexões devido às características do equipamento. U e X são parâmetros associados às microdeformações da cela unitária, enquanto os parâmetros Y , I_G e a_Z são termos dependentes dos tamanhos dos cristalitos. As funções $D_{ST}(a_D)$ e $F(a_Z)$ possuem diferentes maneiras de serem expressas, dependendo do modelo utilizado para acomodar as contribuições dos alargamentos decorrentes das anisotropias de tamanho de cristalito e microdeformação de rede. O parâmetro ξ fornece a medida da contribuição Lorentziana dos alargamentos anisotrópicos. O modelo usado para descrever os alargamentos anisotrópicos decorrentes dos tamanhos dos cristalitos com a função TCHZ é baseado em uma expansão dos coeficientes em harmônicos esféricos (SPH)^[76,77].

A fórmula explícita para o tratamento SPH de alargamento por tamanho de cristalito é:

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

onde β_h é a contribuição de tamanho para a largura integral da reflexão h e $y_{lmp}(\Theta_h, \Phi_h)$ são os harmônicos esféricos reais. Os argumentos são os ângulos polares do vetor h com relação aos eixos cristalográfico. Após o refinamento dos coeficientes a_{lmp} , o FULLPROF calcula o tamanho do cristalito (em ângstrons) ao longo de cada vetor do espaço recíproco se o arquivo *.irf* for fornecido separadamente e, então, um arquivo contendo informações microestruturais (*.mic*) será gerado, no qual a análise da contribuição do tamanho do cristlito e da tensão residual a cada reflexão é descrita. Nenhuma interpretação física é dada no manual do programa, mas um tratamento fenomenológico do alargamento das linhas em termos de domínios de tamanho e tensão devido aos efeitos microestruturais^[75,78].

3.3.5 Coleta e Tratamento de Dados

Para os ajustes LeBail foram utilizados os dados de XRD, porém, coletados no modo varredura passo a passo. O ajuste LeBail foi realizado através do pacote de programas FULLPROF^[79], no ambiente WINPLOTR^[80]. Utilizou-se a função de perfil *pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings^[73]. Os parâmetros que constituem a função de resolução instrumental $(U, V, W)_{instr.}$ foram obtidos através de um padrão de hexaborato de lantânio, LaB_6 .

O refinamento dos difratogramas foi realizado utilizando-se o grupo espacial $P-1$ e os parâmetros de cela obtidos por Evain *et al.* (2002)^[81] para o tetrâmero da polianilina serviram como dados de entrada do FULLPROF. O tamanho dos cristalitos foi determinado anisotropicamente em termos de esféricos harmônicos^[77]. As imagens dos cristalitos foram obtidas através do programa GFOURIER^[82], uma ferramenta do programa FULLPROF.

3.3.5.1 Incorporação dos Dados no FULLPROF

O FULLPROF precisa de três tipos de arquivos para processar o ajuste: um arquivo *.cif*, *.irf* e *.txt*. O arquivo *.cif* (*Crystallographic Information File*) foi obtido através de um banco de dados de estruturas orgânicas, o *Cambridge Crystallographic Data Centre*^[83]. O arquivo *.irf* (*Instrumental Resolution Function*) fornece os parâmetros constituintes da função de resolução experimental $(U, V, W)_{\text{instr.}}$, obtidos a partir de um padrão de LaB₆. O arquivo *.txt* contém a coleta de dados de XRD (intensidade *versus* posição angular em 2θ), no modo varredura passo a passo.

O programa processa o ajuste através de um arquivo com extensão *.pcr* (*Input Control File*), o qual contém todas informações cristalográficas do material utilizadas como dados de entrada, as quais podem ser modificadas neste próprio arquivo durante o ajuste. O arquivo *.pcr* foi gerado a partir do arquivo *.cif*^[81], o qual foi convertido através do editor de arquivos do programa. Para a obtenção de valores dos tamanhos anisotrópicos de cristalitos foi selecionada a opção 22 (*Size Model=22*), referente à classe de Laue -1.

3.4 Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos – SAXS

3.4.1 Considerações Iniciais

O Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (*Small Angle X-Ray Scattering* – SAXS) é uma técnica aplicável a uma grande variedade de condições e tamanhos de partículas, permitindo um estudo das mudanças estruturais que podem ocorrer quando as condições externas são alteradas. O espalhamento ocorre em materiais em que há flutuação de densidade eletrônica. No caso dos polímeros semicristalinos, o contraste de densidade eletrônica é dado pela diferença de densidade eletrônica existente entre as partículas das regiões cristalinas e o ambiente amorfo do polímero. Assim, quando a cristalinidade da amostra diminui, isso significa que o grau de ordenação das cadeias poliméricas diminui^[84].

Quando uma amostra é irradiada por raios X, os elétrons dos átomos dessa amostra sofrem oscilações, comportando-se como se fossem livres. Partículas livres carregadas oscilantes produzem ondas espalhadas coerentes com a onda incidente em todas as direções. A intensidade de espalhamento $I(q)$ é medida como uma função do vetor de espalhamento, q . Se 2θ é o ângulo de espalhamento a partir da direção da radiação incidente, então, $q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda de detecção utilizado.

Em geral, as curvas de SAXS são expressas pela variação da intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q . A intensidade espalhada $I(q)$ a partir da partícula é máxima quando $q = 0$ e diminui com uma taxa que depende do tamanho e da conformação da partícula^[85].

A curva de $I(q)$ em função de q pode assumir a forma da **Figura 15**, na qual são distinguidas quatro regiões.

Figura 15 – Curva de intensidade $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q .

As regiões 1, 2 e 3 compreendem domínios encontrados nas curvas de SAXS e podem fornecer informações sobre o raio de giro (R_g), o qual descreve a distribuição de massa da partícula em torno do centro de gravidade, sendo um parâmetro importante especialmente se a amostra passa por mudanças conformacionais. A região 1, chamada de região de Guinier refere-se à valores muito baixos de q , permitindo a determinação direta do R_g ^[86].

Deve-se notar que a tomada dos dados iniciais da curva de espalhamento é limitada pela sombra do “beam stop”, que protege o detector contra a incidência do feixe direto. Assim, o máximo tamanho observável é limitado por esta restrição de caráter experimental.

3.4.2 A Região de Guinier

Assumindo-se o caso ideal de partículas esféricas que não interagem em solução, Guinier mostrou que para $q \rightarrow 0$, a curva de intensidade pode ser descrita como uma função exponencial. Assim, na região de valores muito baixos de q , a intensidade espalhada na vizinhança do feixe direto está relacionada com o raio de giro da partícula segundo a aproximação conhecida por Lei de Guinier^[86]:

$$I(q) \cong I_0 \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3}\right) \quad (17)$$

onde I_0 é a intensidade no ângulo zero e R_g é o raio de giro.

O gráfico de Guinier, $\ln I(q)$ vs q^2 , é uma reta:

$$\ln I(q) = \ln I_0 - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (18)$$

A inclinação dessa reta é $\alpha = -\frac{R_g^2}{3}$, permitindo determinar o raio de giro de Guinier,

$$R_g = \sqrt{-3\alpha}$$

Se a curva de Guinier for uma reta, o sistema de partículas é considerado *monodisperso* e, caso contrário, o sistema de partículas é *polidisperso*. A **Figura 16 (a-b)** exemplifica as curvas de Guinier relacionadas à presença ou ausência de partículas com tamanhos variáveis.

Figura 16 – Curvas de Guinier relacionadas à (a) partículas com ou (b) sem tamanhos variáveis^[87].

Além da curva de Guinier existem outros métodos para avaliação dos dados da curva de espalhamento, como a obtenção da função de distribuição de distâncias da partícula $p(r)$ ^[88]. O programa GNOM^[89] calcula o R_g a partir da $p(r)$ e este pode ser comparado com o R_g obtido pelo método de Guinier^[84].

3.4.3 Função de Distribuição de Pares – $p(r)$

A função $p(r)$ ou *pair-distance distribution function* é usada para descrever os conjuntos de pares das distâncias entre todos os átomos dentro da partícula espalhadora e é uma ferramenta apropriada para detectar mudanças conformacionais, sendo possível observar a forma adquirida pela partícula espalhadora em diferentes condições:

$$p(r) = 4\pi r^2 \gamma_0(r) \quad (19)$$

onde $\gamma_0(r)$ é uma função de correlação, também chamada de função característica, dependente somente da geometria da partícula, com $\gamma_0(0) = 1$ e $\gamma_0(r \geq D_{max}) = 0$ (onde D_{max} é a máxima distância intra partícula).

A $p(r)$ pode ser obtida a partir da transformada de Fourier de $I(q)$, a qual possui valor igual a 0 na máxima dimensão da partícula, D_{max} . É possível obter informações sobre a forma da partícula através dos formatos da $p(r)$. Partículas globulares possuem uma $p(r)$ na forma de uma função gaussiana centrossimétrica com um máximo em $D_{max}/2$. Partículas alongadas possuem uma $p(r)$ com máximo em menores distâncias. Partículas achatadas mostram um máximo mais alargado, também deslocando o máximo da curva para distâncias menores que $D_{max}/2$ ^[88,90].

O programa GNOM faz o cálculo da função $p(r)$ através de um modelo inicial, neste caso uma esfera formada por um grande número de elementos esféricos. Baseado neste modelo, o programa calcula a função de espalhamento ($I(q)$), e se o ajuste não é satisfatório, inicia-se um processo de modificação do modelo, alterando-se as posições relativas dos elementos esféricos e calculando-se novamente $I(q)$. Se o ajuste ainda não for aceitável, o processo é repetido até que o melhor ajuste seja obtido. A $p(r)$ é calculada baseada neste modelo final^[91,92].

3.4.4 Análise de Kratky

A curva de Kratky é utilizada para analisar a conformação de proteínas, mas também pode ser usada na análise de polímeros. O grau de enovelamento de uma partícula espalhadora pode ser qualitativamente determinado utilizando-se uma curva de Kratky, plotando-se Iq^2 versus q ^[93]. A **Figura 17** mostra as curvas características de Kratky para partículas espalhadoras enoveladas, parcialmente enoveladas e desenoveladas^[87].

Figura 17 – Curvas de Kratky para (a) uma partícula espalhadora globular organizada, (b) em estado intermediário ou de crescente desorganização e (c) completamente desorganizada.

3.4.5 Coleta e Tratamento de Dados

Os dados de SAXS foram coletados na linha de SAXS do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), $\lambda=1,488 \text{ \AA}$, detector bidimensional e distância amostra-detector de 1010,6mm (longa distância) e 394,2mm (curta distância). As curvas de espalhamento da PANI em pó foram coletadas em 3 etapas de 30 segundos. A redução dos dados foi realizada normalizando-os pela intensidade do feixe incidente e multiplicando-os pela absorção da amostra. O R_g do polímero foi obtido utilizando a equação de Guinier^[94] e pelo método de Transformada Inversa de Fourier implementado pelo programa GNOM, onde também foi obtida a função de distribuição de distâncias $p(r)$.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As morfologias das amostras sintetizadas de PANI e POMA foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) (Carl Zeiss, modelo Supra 35) no laboratório de caracterização estrutural do LIEC/UFSCar. As amostras foram depositadas em fita de carbono e as imagens da morfologia da superfície foram obtidas em temperatura ambiente.

3.6 Medidas de Condutividade

As amostras dos polímeros em pó foram transformadas em pastilhas com diâmetro de 1,27 cm e espessura de aproximadamente 1,5 mm, as quais foram revestidas com tinta de prata em ambos os lados sobre os quais foram feitas conexões elétricas com fios metálicos. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando-se o equipamento Keithley (modelo 2612A) com medidas entre -500mV e 2V. O software LabView foi utilizado para a coleta e a análise dos dados. Utilizou-se o método de Van Der Pauw^[95] para o cálculo da resistividade e condutividade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X (DRX)

4.1.1 DRX da PANI-ES E PANI-EB

A **Figura 18 (a)** mostra os difratogramas da PANI-ES (0,5M HCl) e a **Figura 18 (b)** em 1,0M HCl. Na **Tabela 2** estão as posições angulares dos picos observados em 2θ .

Figura 18 – Difractogramas da PANI-ES sintetizada em (a) 0,5M HCl e (b) 1,0M HCl

Tabela 2 – Posições angulares em 2θ para a PANI-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl

PANI-ES	
0,5M HCl 2θ (°)	1,0M HCl 2θ (°)
6,3	6,2
8,7	9,2
14,9	14,9
19,0	—
20,5	20,6
21,9	—
23,3	—
25,4	25,4
27,0	27,0
29,7	30,3
36,0	36,2
52,9	52,2

A **Tabela 2** mostra que as reflexões observadas para as amostras obtidas em 0,5 e 1,0M HCl são praticamente as mesmas, porém, a PANI-ES (0,5M HCl) apresenta 3 picos adicionais localizados em $2\theta = 19,0, 21,9$ e $23,3^\circ$, os quais possivelmente podem ser atribuídos às diferentes formas de cristalização que evoluem para uma fase predominante à medida em que as cadeias continuaram se organizando ao longo da síntese. O interessante na síntese em 0,5M HCl é a observação desse pequeno estágio de organização das cadeias antes de adquirirem regularidade definitiva, a qual foi observada após 24 h de síntese. Na síntese em 1,0M HCl, a fase cristalina predominante da PANI-ES foi obtida em 0,5 h de síntese e não foram observados picos adicionais até 48 h.

Chaudhari e Kelkar (1996)^[98] sintetizaram quimicamente a PANI-ES por 8 h, utilizando-se APS (peroxidissulfato de amônio) e HCl, com coleta de dados no intervalo angular $2\theta = 5,0 - 35,0^\circ$. As reflexões foram observadas nas posições angulares em $2\theta = 9,5, 15,0, 21,0$ e $25,6^\circ$. O pico localizado em $2\theta = 6,3^\circ$ não foi observado.

Han *et al.* (2002)^[96] 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 $2\theta = 7,8, 14,5, 19,8$ e $25,2^\circ$. Encontraram um pico localizado em $5,2^\circ$, atribuindo-o ao 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)^[51] sintetizaram a PANI-ES eletro e quimicamente com HCl e APS (na síntese química). A coleta de dados de XRD foi iniciada em $2\theta = 10^\circ$, observando-se 3 picos: na PANI-ES sintetizada quimicamente, esses picos estão localizados em $2\theta = 15,2, 18,9$ e $25,2^\circ$; 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)^[97] encontram um pico localizado em $2\theta \sim 6,3^\circ$ na PANI-ES com morfologia de nanotubos, e atribuíram a sua existência à presença de estruturas lamelares formadas pelas cadeias poliméricas.

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 .

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^[97]. 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^[51,98,99].

Sabe-se que as condições de síntese da PANI interferem diretamente em suas características físicas e químicas^[50,100]. O que observamos através das inúmeras sínteses realizadas é que a velocidade de adição da solução II na solução I produzia dois padrões diferentes de XRD: com a adição rápida, não se obtinha o pico localizado em $2\theta \sim 6,2^\circ$; porém, a adição lenta da solução II inserida em bureta e gotejada na solução I produzia um padrão de XRD com a presença deste pico. Intuitivamente podemos imaginar que este pico fornece informações estruturais da PANI, uma vez que a adição lenta da solução II pode ter promovido uma organização maior das cadeias poliméricas. Deve-se destacar que todos os outros parâmetros envolvidos na síntese polimérica foram mantidos fixos, variando-se apenas a velocidade de adição da solução II. A **Figura 19** mostra o difratograma da PANI-ES obtido com adição rápida da solução II. Assim, o pico localizado em $2\theta \sim 6,2^\circ$ foi incluído em todas as análises realizadas, pelo fato de ser parte integrante do perfil da PANI e fornecer informações relacionadas à estrutura do polímero

Figura 19 – Difratograma da PANI-ES obtido com adição rápida da solução II.

Após a obtenção da PANI-ES, o próximo passo foi verificar através de XRD a diminuição da organização das cadeias poliméricas quando a PANI-ES é desdopada em 0,1M

NaOH. Para isso, a PANI-ES (1,0M HCl; 3 h) foi neutralizada por 3, 24 e 48 h, visando a obtenção de suas formas básicas. A **Figura 20** mostra os difratogramas obtidos para a PANI-EB.

Figura 20 – Difratogramas da PANI-EB.

Chen (2003)^[101] tratou termicamente a PANI-EB em temperaturas de 100, 200 e 300 °C por 1 h. O difratograma da PANI-EB referente ao tratamento a 100 °C mostrou picos de difração nas posições angulares $2\theta = 10, 15, 20$ e 25° . À medida em que a temperatura foi aumentando, os difratogramas tenderam a apresentar apenas um pico largo em torno de $2\theta = 20^\circ$, mostrando que o polímero teve o seu percentual de cristalinidade diminuído.

No caso das amostras de PANI-EB obtidas por neutralização, nota-se que seus difratogramas guardam semelhanças com os da PANI-ES, porém são indicativos de perda de cristalinidade. De uma forma geral, observou-se que a neutralização ocorreu efetivamente em 3 h, e que tempos superiores não favoreceram a diminuição significativa da cristalinidade.

Os picos observados em $2\theta = 6, 10, 15, 20$ e 24° estão em concordância com aqueles citados por Chen (2003), com exceção daquele localizado em $2\theta \sim 6,2^\circ$ o qual tem sua intensidade diminuída no decorrer da neutralização, porém não desaparece. Para explicarmos este fato, devemos considerar que a neutralização foi realizada adicionando-se PANI-ES a uma solução básica. Sabe-se que a PANI-ES não pode ser totalmente solubilizada, sendo parcialmente

solúvel em água. Assim, os íons Cl^- poderão ser retirados da estrutura, porém sem grandes modificações reticulares, sendo possível observar ainda alguns picos característicos da PANI-ES, incluindo aquele localizado em $2\theta \sim 6,2^\circ$, mesmo após a neutralização.

4.1.2 DRX da POMA-ES E POMA-EB

A **Figura 21** mostra os difratogramas da POMA-ES sintetizada em 0,5M HCl.

Figura 21 – Difratogramas da POMA-ES sintetizada em HCl 0,5M.

A **Figura 22 (a)** mostra os difratogramas da POMA-ES (1,0M HCl) e a **Figura 22(b)** mostra a região angular em $2\theta = 10 - 30^\circ$ ampliada.

Figura 22 – (a) Difratogramas da POMA-ES (1,0M HCl) e (b) Região angular ampliada.

Na **Tabela 3** estão as posições em 2θ dos picos observados.

Tabela 3 – Posições angulares em 2θ (°) para a POMA-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl

POMA-ES	
0,5M HCl 2θ (°)	(1,0M HCl, 96h) 2θ (°)
7,6	7,9
13,0	12,5
17,8	17,5
—	18,5
—	19,7
—	21,4
—	23,5
25,1	24,8
—	26,8
—	37,4
—	44,1

Os perfis dos difratogramas da POMA-ES (0,5M HCl) não apresentaram variações ao longo da síntese e apresentam menor número de picos do que a POMA-ES (1,0M HCl). Nota-se que, para a POMA-ES (1,0M HCl) os difratogramas sofrem modificações com a variação do tempo de síntese: em 96 h, o difratograma obtido apresenta um perfil bem diferente daqueles obtidos em 0,5M HCl ou em 1,0M HCl nos tempos inferiores.

Os picos largos da POMA-ES (1,0M HCl) são mais evidentes para tempos de síntese entre 0,5 e 24 h. Ao longo da síntese, os difratogramas apresentam um perfil alterado pelo surgimento de picos que tornam-se mais definidos até 96 h. Para as amostras sintetizadas em 0,5, 3 e 24 h, os picos encontrados nos difratogramas são os mesmos encontrados para a POMA-ES (0,5M HCl), mostrando aqueles picos largos localizados em $2\theta = 7,9$, 12,5, 17,5 e 24,8°. O pico localizado em $2\theta = 7,9^\circ$ não sofre mudanças com o aumento do tempo de síntese, porém o pico localizado em $2\theta = 12,5^\circ$ tem sua intensidade aumentada, tornando-se mais evidente em 96 h.

Observam-se o aparecimento de picos menos intensos localizados no intervalo de $2\theta = 12 - 22^\circ$ e, assim, o pico localizado em $2\theta = 17,5^\circ$ deixa de ser largo e difuso para dar origem a vários picos de intensidades menores. Após 3 h de síntese, surge um pico em $2\theta = 26,8^\circ$, o qual

tem sua intensidade aumentada; o mesmo ocorre em $2\theta = 28,6^\circ$. Após 48 h de síntese nota-se um pico localizado em $2\theta = 23,5^\circ$. Assim, para a POMA-ES sintetizada em 1,0M HCl, o tempo de síntese causou mudanças nos perfis dos difratogramas, indicando variação de cristalinidade e implicando em uma organização maior das cadeias ao longo da síntese.

Os trabalhos encontrados em literatura referentes à POMA-ES destacam apenas esses quatro picos citados anteriormente ($2\theta = 7,9, 12,5, 17,5$ e $24,8^\circ$), porém não foram encontrados trabalhos que demonstrem esse tipo de comportamento na síntese da POMA-ES.

Mattoso e Bulhões (1992)^[102] sintetizaram a POMA-ES por via química (utilizando-se APS e HCl a 1°C) e eletroquímica. Determinaram que os picos encontram-se nas posições angulares $2\theta = 8,0; 12,6; 24,7$ e $26,3^\circ$.

No caso da POMA-EB, observa-se exatamente o contrário do que foi descrito no caso da PANI-ES: a neutralização da POMA-ES causou grandes modificações nos perfis dos difratogramas, os quais indicaram grande perda de cristalinidade. Observam-se apenas 3 picos destacados em $2\theta = 12, 17,8, 23,5^\circ$ e um pico largo em torno de $2\theta = 44,0^\circ$. A **Figura 23** mostra os difratogramas obtidos para a POMA-EB.

Figura 23 – Difratogramas da POMA-EB.

No mesmo trabalho descrito por Mattoso e Bulhões (1992), a POMA-ES em pastilha prensada foi neutralizada em 0,1M NaOH ao mesmo tempo em que um filme de PANI-ES foi neutralizado em cloroformio. Ambos os difratogramas apresentaram diminuição da cristalinidade, porém o difratograma da POMA-EB obtida pela neutralização do filme de PANI-ES em cloroformio mostrou um perfil mais próximo ao dos materiais amorfos.

4.1.3 Determinação do Percentual de Cristalinidade

4.1.3.1 Cristalinidade da PANI- ES e PANI-EB

A PANI foi considerada por muito tempo como um material amorfo^[66]. Porém, já foram encontradas amostras com percentuais que chegam a 50% de cristalinidade. Este fato torna-se interessante, pois para polímeros condutores, em geral, a condutividade elétrica aumenta com o grau de cristalinidade^[11].

Para determinar o percentual de cristalinidade de um polímero semicristalino, assume-se que este polímero é constituído por uma mistura de regiões amorfas e cristalinas bem definidas^[59,60].

No caso da PANI-ES (0,5 e 1,0M HCl), devido às semelhanças entre alguns difratogramas, foram calculados os percentuais de cristalinidade das amostras obtidas em 0,5 e 48h, os quais estão entre 48 e 51%. A síntese em 1,0M HCl produziu polímeros ligeiramente mais cristalinos. A **Tabela 4** mostra os percentuais de cristalinidade da PANI, calculados a partir de seus respectivos difratogramas.

Ozdemir (2006)^[103] determinou o percentual de cristalinidade da PANI através do método de razão entre áreas dos picos e do halo amorfo e detectou um percentual de 22% de cristalinidade na PANI-ES, enquanto que a PANI-EB apresentou um percentual de 14%.

Bhadra, Singha e Khastgir (2006)^[51] compararam a cristalinidade da PANI-ES obtida por síntese química e eletroquímica. Mostraram que a PANI-ES sintetizada quimicamente possui praticamente o dobro (60,8%) do percentual de cristalinidade da PANI-ES sintetizada eletroquimicamente (30,8). Os autores atribuem essa diferença nos valores dos percentuais de

cristalinidade aos diferentes métodos de preparação. Na síntese eletroquímica, o monômero de anilina é atraído pelo ânodo e, neste caso, existe menos chance de orientação e, então, o grau de cristalinidade é menor.

A **Figura 24** mostra a decomposição dos picos da PANI-ES sintetizada em 1,0M HCl e 0,5 h de síntese.

Figura 24 – Decomposição dos picos dos difratogramas da PANI-ES (1,0M HCl; 0,5 h).

A neutralização da PANI-ES resultou em polímeros na forma básica com difratogramas semelhantes. No caso da PANI-EB, o percentual de cristalinidade permaneceu entre 32 e 33%, mostrando que o processo de neutralização causou a perda de cristalinidade entre 16 e 19%. A **Figura 25** mostra a decomposição dos picos da PANI-EB, obtida após 3 h de neutralização.

Figura 25 – Decomposição dos picos do difratograma da PANI-EB após 3 h de neutralização.

4.1.3.2 Cristalinidade da POMA-ES E POMA-EB

Para o caso das amostras de POMA-ES (0,5M HCl), as quais possuem difratogramas semelhantes, calculou-se o percentual de cristalinidade da amostra obtida em 48 h, encontrando-se 48% de cristalinidade. No caso da POMA-ES (1,0M HCl), verificou-se o aparecimento de picos nos perfis dos difratogramas, permitindo observar que a cristalinidade aumentou ao longo da síntese. Os valores dos percentuais de cristalinidade obtidos para a POMA-ES sintetizada em 0,5 e 96 h foram, respectivamente, 49 e 63%.

Ozdemir (2006)^[103] determinou o percentual de cristalinidade da POMA através do método de razão entre áreas e detectou um percentual de 17% de cristalinidade na POMA-ES, enquanto que a POMA-EB apresentou um percentual de 13%.

Nota-se que a cristalinidade da POMA-ES possui valores de cristalinidade superiores a esse e, dependendo do tempo de síntese, os valores de cristalinidade superaram aqueles encontrados para a PANI-ES.

As **Figuras 26 e 27** mostram, respectivamente, a decomposição dos picos da POMA-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl.

Figura 26 – Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-ES (0,5M HCl; 48 h).

Figura 27 – Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-ES (1,0M HCl) com tempos de síntese de (a) 0,5 (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.

No caso da POMA-EB, foram observadas mudanças nos perfis dos difratogramas, mostrando que o processo de neutralização promoveu significativa perda de cristalinidade. Para 3, 24 e 48 h de neutralização, foram verificados, respectivamente, percentuais de cristalinidade de 38, 36 e 29%. A **Figura 28** mostra a decomposição dos picos da POMA-EB, obtida após 3, 24 e 48 h de neutralização.

Figura 28 – Decomposição dos picos dos difratogramas da POMA-EB.

Tabela 4 – Percentual de cristalinidade da PANI e POMA

0,5M HCl		PANI-ES						PANI-EB		
		1,0M HCl								
0,5 h	48 h	0,5 h	3 h	24 h	48 h	72 h	96 h	3 h	24 h	48 h
48%	49%	50%	-	-	51%	-	-	32%	33%	32%

0,5M HCl		POMA-ES						POMA-EB		
		1,0M HCl								
0,5 h	48 h	0,5 h	3 h	24 h	48 h	72 h	96 h	3 h	24 h	48 h
-	48%	49%	55%	58%	60%	61%	63%	38%	36%	29%

A **Figura 29** mostra os percentuais de cristalinidade das amostras sintetizadas em forma de gráfico.

Figura 29 – Percentuais de cristalinidade da PANI e da POMA em forma de gráfico.

4.2 AJUSTE LeBAIL

4.2.1 Escolha do Tetrâmetro, Modificação da Cella Unitária e Etapas dos Ajustes da PANI

Primeiramente, foram realizados ajustes levando em consideração o tamanho e a periodicidade intramolecular das cadeias da PANI. Para isso, foi utilizada a simetria e a cela unitária contida no arquivo *.cif* referente ao tetrâmero da polianilina^[81]. O melhor ajuste foi obtido utilizando-se o difratograma calculado do tetrâmero da PANI, o qual foi utilizado em todos os refinamentos. Porém, mesmo apresentando o melhor ajuste, a região $2\theta = 5 - 14^\circ$ do difratograma calculado não se ajustou com o difratograma experimental. A **Figura 30** mostra o ajuste obtido previamente usando as dimensões da cela unitária e o grupo espacial do tetrâmero, evidenciando a região onde não há ajuste.

Figura 30 – Ajuste prévio para o tetrâmero da PANI-ES.

Após várias tentativas de ajustes, chegou-se à conclusão de que era necessário modificar o valor do parâmetro “*b*” da cela unitária. Evain *et al.* (2002) determinaram um valor de aproximadamente 8,89 Å, porém, este valor mostrou-se muito pequeno para a PANI-ES sintetizada, sendo necessário praticamente dobrar o valor proposto pelos autores. Detalhes do refinamento serão discutidos nas sessões seguintes. A **Figura 31 (a-b)** mostra a região ampliada $2\theta = 5 - 14^\circ$, destacando o ajuste final após a modificação do parâmetro “*b*”.

Figura 31 – Resultado do ajuste após a modificação do parâmetro de célula “*b*” da PANI: (a) antes da modificação, onde não há ajuste entre os difratogramas calculado (curva em preto) e observado (curva em vermelho) e (b) após a modificação.

Os ajustes para a PANI seguiram basicamente a mesma sequência:

- alteração do parâmetro de célula “*b*”;
- refinamento da largura dos picos;
- refinamento de *a*, *b* e *c*;
- refinamento de *a*, *b*, *c*, α , β e γ ;

Após estas etapas, o ajuste foi concentrado nos parâmetros de célula e nos parâmetros de largura a meia altura, sendo refinados juntos e/ou separadamente até que os valores dos fatores de discordância e valores dos parâmetros refinados fossem satisfatórios e coerentes. Para cada etapa foram utilizados 7 ciclos. A **Figura 32 (a-f)** exemplifica a evolução do ajuste realizado para a PANI-ES (1,0M HCl; 3 h). As curvas em vermelho representam os difratogramas observados; as curvas em preto representam os difratogramas calculados; as curvas em azul representam as diferenças entre os difratogramas observados e calculados e as barras verticais em verde representam as reflexões de Bragg.

Figura 32 – Evolução do ajuste da PANI-ES (1,0M HCl; 3 h): (a) difratograma simulado a partir do arquivo .cif, (b) incorporação dos dados de entrada e modificação do valor do parâmetro “ b ” da cela unitária, (c) e (d) ajuste da largura dos picos, (e) ajuste dos valores dos parâmetros de cela unitária, (f) ajuste da largura dos picos e dos parâmetros de cela unitária.

4.2.1.1 Ajuste LeBail para a PANI-ES

A **Tabela 5** mostra os parâmetros refinados da PANI-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl, indicando também os tempos utilizados nas sínteses. Os valores encontrados foram comparados com aqueles obtidos por Evain *et al.* (2002).

Tabela 5 – Ajuste LeBail para a PANI-ES: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

PARÂMETROS REFINADOS	Evain <i>et al.</i> , 2002	PANI-ES (0,5M HCl; 0,5 h)	PANI-ES (0,5M HCl; 24,0 h)	PANI-ES (1,0M HCl; 3,0 h)
a (Å)	5,7328 (1)	5,7156	5,7136	5,7122
b (Å)	8,8866 (2)	17,8493	17,8411	17,8393
c (Å)	22,6889 (6)	22,8056	22,8304	22,8027
α (°)	82,7481 (8)	83,5977	83,1805	83,1575
β (°)	84,5281 (8)	84,9708	85,0167	84,6971
γ (°)	88,4739 (11)	88,5832	88,6544	88,4419
V (Å ³)	1141,29 (4)	2302,96	2301,907	2296,95
Tamanho Médio do Cristalito (Anisotropia) (Å)	-----	35,51 (6,53)	38,17 (7,93)	38,88 (9,04)
Tamanho do Cristalito na direção [100] (Å)	-----	43,06	45,26	48,69
Tamanho do Cristalito na direção [010] (Å)	-----	41,66	43,51	45,29
Tamanho do Cristalito na direção [001] (Å)	-----	25,98	27,80	27,06
R_{wp} (%)		2,25	2,36	1,97
R_p (%)		1,73	1,84	1,52
R_{exp} (%)		1,70	1,95	1,31
χ^2		1,74	1,46	2,27

A principal estratégia para obter o ajuste adequado entre os difratogramas calculado e observado foi a modificação do parâmetro b da cela unitária e o alargamento dos picos de difração, que superpostos, geram o perfil do difratograma.

Como consequência da mudança de cela, seu volume aumentou de aproximadamente 1140 para 2300 Å. O aumento da cela unitária possivelmente pode ser atribuído à necessidade de acomodação dos íons cloreto (Cl^-) presentes na estrutura do polímero. Os fatores de discordância obtidos estão abaixo de 2,5%.

É possível mostrar através do ajuste LeBail que os ângulos refinados não tendem a 90° . Quando um grupo espacial ortorrômbico foi fixado, os difratogramas não se ajustaram adequadamente e, no decorrer dos ciclos, os ângulos novamente tendem para valores menores, mostrando que a simetria da PANI é triclinica.

A **Tabela 5** mostra que a PANI obtida nas concentrações 0,5 e 1,0M não apresentaram entre si mudanças consideráveis em seus parâmetros de cela. Porém, para 0,5M HCl, o aumento do tempo de síntese favoreceu o crescimento dos cristalitos, sugerindo valores médios que aumentaram de ~ 35 para $38 \text{ \AA}$. Para 1,0M HCl, o tamanho médio dos cristalitos é ligeiramente maior ($39 \text{ \AA}$). Os maiores valores de dimensão dos cristalitos estão na direção $[100]$, enquanto os menores encontram-se na direção $[001]$.

As **Figura 33** e **34** mostram a visualização dos cristalitos nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$, obtidas através do programa GFOURIER.

Figura 33 – Visualização dos cristallitos da PANI-ES nas direções $[100]$, $[010]$ e $[001]$: (a) $0,5M$ HCl, $0,5$ h; (b) $0,5M$ HCl, 24 h e (c) $1,0M$ HCl, 3 h.

A **Figura 34** mostra as visualizações dos cristallitos em 3D.

Figura 34 – Visualização dos cristaltos da PANI-ES em 3D: (a) 0,5M HCl, 0,5 h; (b) 0,5M HCl, 24 h e (c) 1,0M HCl, 3 h.

A **Figura 35** mostra os ajustes finais para cada polímero.

Figura 35 – Término do Refinamento: difratogramas observados (vermelho), calculados (preto) e as diferenças entre eles (azul) para (a) 0,5M HCl, 0,5 h; (b) 0,5M HCl, 24 h e (c) 1,0M HCl, 3 h. As linhas verticais (verdes) representam as reflexões de Bragg.

É raro encontrarmos estudos utilizando ajuste LeBail aplicados em polímeros. Bhadra e Khastgir (2008)^[65] realizaram o refinamento para a PANI-ES, utilizando o programa FULLPROF. Os autores iniciaram a coleta de dados de XRD em $2\theta = 10^\circ$, perdendo informações contidas em ângulos menores. Os valores de parâmetros de cela e grupo espacial foram obtidos através do programa DICVOL. Os tamanhos dos cristalitos foram determinados pela fórmula de Scherrer^[104] (27 Å), deixando de explorar no FULLPROF a distribuição anisotrópica. A **Tabela 6** compara os valores encontrados pelos autores com os valores da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h).

Tabela 6 – Comparação dos valores encontrados por Bhadra e Khastgir (2008) com os valores da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h)

PARÂMETROS REFINADOS	PANI-ES Bhadra e Khastgir, 2008	PANI-ES (1,0M HCl; 3,0 h)
<i>Simetria</i>	Monoclínica	Triclínica
<i>Grupo Espacial</i>	P2/m	P-1
<i>a</i> (Å)	14,7604	5,7122
<i>b</i> (Å)	8,9116	17,8393
<i>c</i> (Å)	11,5375	22,8027
α (°)	90	83,1575
β (°)	90	84,6971
γ (°)	103,5	88,4419
<i>V</i> (Å ³)	1475,8	2296,95
Intervalo Angular em 2θ (°)	10 – 90	5,0 – 60,0
Tamanho Médio dos Cristalitos (Anisotropia) (Å)	27	38,88 (9,04)
<i>R_{wp}</i> (%)	11,1	1,97
<i>R_p</i> (%)	8,31	1,52
<i>R_{EXP}</i> (%)	4,5	1,31
χ^2	6,09	2,27

4.2.1.2 Ajuste LeBail para a PANI-EB

Foram realizados os ajustes para as amostras de PANI-EB obtidas após 3, 24 e 48 h de neutralização da PANI-ES em 0,1M NaOH. A **Tabela 7** mostra os parâmetros refinados.

Tabela 7 – Ajuste LeBail para a PANI-EB: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

Parâmetros Refinados	PANI-EB 3 h Neutralização	PANI-EB 24 h Neutralização	PANI-EB 48 h Neutralização
a (Å)	5,7254	5,7351	5,7310
b (Å)	17,7680	17,7513	17,6961
c (Å)	22,8112	22,8195	22,8339
α (°)	83,0421	83,0795	83,0378
β (°)	84,5264	84,4199	84,3317
γ (°)	88,2626	88,3826	88,5249
V (Å ³)	2292,59	2295,02	2287,23
Tamanho Médio do Cristalito (Anisotropia) (Å)	36,83 (3,05)	34,50 (2,86)	33,41 (3,49)
Tamanho do Cristalito na direção [100] (Å)	41,19	39,37	38,91
Tamanho do Cristalito na direção [010] (Å)	33,68	33,27	31,88
Tamanho do Cristalito na direção [001] (Å)	33,53	30,53	29,23
R_{wp} (%)	2,13	1,68	2,01
R_p (%)	1,58	1,29	1,52
R_{exp} (%)	1,95	1,46	1,65
χ^2	1,19	1,34	1,48

Mesmo após o processo de neutralização da PANI-ES, observa-se a presença do pico localizado em $\sim 2\theta = 6,2^\circ$ na PANI-EB. Embora tenham sido pelo menos parcialmente retirados os íons Cl^- da estrutura, o processo de neutralização não destruiu totalmente o empacotamento das cadeias da PANI-ES. O tamanho médio dos cristalitos encontrados na PANI-EB é menor que o valor encontrado para a PANI-ES (~ 39 Å). O tamanho dos cristalitos diminuiu para ~ 37 Å (3 h de neutralização), ~ 34 Å (24 h de neutralização) e ~ 33 Å (48 h de neutralização). A **Figura 36** mostra a visualização dos cristalitos da PANI-EB.

Figura 36 – Visualização dos cristalitos da PANI-EB nas direções [100], [010] e [001] para tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h.

A **Figura 37** mostra a visualização dos cristallitos da PANI-EB em 3D.

Figura 37 – Visualização dos cristallitos da PANI-EB em 3D.

A **Figura 38 (a-c)** mostra os ajustes finais para os diferentes tempos de neutralização.

Figura 38 – Término do Refinamento: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a PANI-EB obtida através da neutralização da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h) em NaOH por (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h. As linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.

4.2.2 Ajuste LeBail para a POMA

O arquivo *.cif* do tetrâmero da PANI^[81] foi também utilizado nos ajustes LeBail para a POMA. No caso da POMA-ES (0,5M HCl), todos os difratogramas são semelhantes, e não foram necessárias mudanças nos valores dos parâmetros de cela, conforme será mostrado na sessão seguinte. Já no caso da POMA-ES (1,0M HCl), a partir de 24 h de síntese, observa-se que não há ajuste na região $2\theta = 10 - 15^\circ$ devido ao surgimento de novos picos ao longo da síntese. Assim, foi preciso modificar os valores dos parâmetros de cela para satisfazer o ajuste entre os difratogramas observado e calculado e, desta vez, a modificação foi feita nos parâmetros “*a*” e “*b*”.

A **Figura 39** mostra o ajuste para a amostra de POMA-ES (1,0M HCl; 24 h), mostrando (a) o ajuste sem a mudança dos valores “*a*” e “*b*” da cela unitária e (b) com a mudança dos valores.

Figura 39 – Resultado do ajuste após modificação dos valores dos parâmetros de cela “*a*” e “*b*” da POMA-ES (1,0M HCl; 24 h): (a) antes da modificação, quando não há ajuste entre os difratogramas calculado e observado e (b) após a modificação. As curvas em vermelho representam os difratogramas observados e as curvas em preto representam os difratogramas calculados.

4.2.2.1 Ajuste LeBail para a POMA-ES sintetizada em 0,5M HCl

A **Tabela 8** mostra os parâmetros ajustados para a POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h).

Tabela 8 – Ajuste LeBail para a POMA-ES: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

Parâmetros Refinados	Evain <i>et al.</i> , 2002	POMA-ES 0,5h
a (Å)	5,7328 (1)	5,7214
b (Å)	8,8866 (2)	8,8907
c (Å)	22,6889 (6)	22,8424
α (°)	82,7481 (8)	83,2596
β (°)	84,5281 (8)	84,3502
γ (°)	88,4739(11)	88,0878
V (Å ³)	1141,29 (4)	1148,01(0,65)
Tamanho Médio do Cristalito (Anisotropia) (Å)	-----	26,02 (4,34)
Tamanho do Cristalito na direção [100] (Å)	-----	33,81
Tamanho do Cristalito na direção [010] (Å)	-----	25,59
Tamanho do Cristalito na direção [001] (Å)	-----	19,25
R_{wp} (%)		5,19
R_p (%)		3,93
R_{exp} (%)		4,70
χ^2		1,22

Observa-se através da **Tabela 8** que os valores ajustados estão em concordância com aqueles propostos por Evain *et al.* (2002). O tamanho médio obtido para os cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h) é de 26 Å, o qual é menor que os tamanhos médios dos cristalitos da PANI-ES e PANI-EB.

A **Figura 40** mostra a visualização dos cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h) nas direções [100], [010] e [001], obtidas através do programa GFOURIER. A **Figura 41** mostra as visualizações dos cristalitos da POMA-ES em 3D.

Figura 40 – Visualização dos cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h).

Figura 41 – Visualização dos cristalitos da POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h) em 3D.

A **Figura 42** mostra o ajuste final para a POMA-ES (0,5M HCl, 0,5 h).

Figura 42 – Término do Refinamento: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a POMA-ES (0,5M HCl; 0,5 h). As linhas verticais (verdes) representam as reflexões de Bragg.

4.2.2.2 Ajuste LeBail para a POMA-ES sintetizada em 1,0M HCl

Realizou-se o ajuste para as amostras de POMA-ES sintetizadas em 0,5; 3,0; 24,0; 48,0; 72,0 e 96,0 h. A **Tabela 9** mostra os parâmetros ajustados.

Tabela 9 – Ajuste LeBail para a POMA-ES (1,0M HCl): parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2 .

Parâmetros Refinados	Evain <i>et al</i> , 2002	POMA-ES 0,5h	POMA-ES 3h	POMA-ES 24h	POMA-ES 48h	POMA-ES 72h	POMA-ES 96h
a (Å)	5,7328 (1)	5,7328	5,7188	6,9920	7,0069	7,0388	6,9936
b (Å)	8,8866 (2)	8,8866	8,8843	10,5310	10,4929	10,5573	10,4677
c (Å)	22,6889 (6)	22,6889	22,5515	22,3823	22,6617	22,7000	22,5770
α (°)	82,7481 (8)	82,7591	83,8242	83,2427	82,8716	83,0402	82,9653
β (°)	84,5281 (8)	84,5173	84,9560	84,3926	85,4964	84,2496	84,5545
γ (°)	88,4739(11)	88,4581	87,8840	88,7536	89,4728	88,5927	88,5637
V (Å ³)	1141,29 (4)	1141,29	1134,315	1628,7	1648,2	1665,9	1632,8
Tamanho Médio do Cristalito (Anisotropia) (Å)	-----	26,21 (4,05)	31,11 (5,88)	34,55 (10,04)	36,05 (13,53)	55,39 (38,47)	56,83(32,32)
Tamanho do Cristalito na direção [100] (Å)	-----	34,00	41,16	46,23	42,24	133,02	136,03
Tamanho do Cristalito na direção [010] (Å)	-----	25,20	32,60	39,65	49,12	56,43	61,82
Tamanho do Cristalito na direção [001] (Å)	-----	20,03	21,47	22,53	21,75	22,17	22,53
R_{wp} (%)		5,35	2,27	2,27	3,18	2,95	2,98
R_p (%)		4,14	1,76	1,79	2,16	2,14	2,14
R_{EXP} (%)		4,06	1,65	1,52	1,59	1,51	1,45
χ^2		1,27	1,89	2,22	4,00	3,80	4,24

Observa-se, através da **Tabela 9** que, nos tempos de síntese de 0,5 e 3 h não foi necessária a mudança de parâmetros de cela da POMA-ES, os quais ficaram em concordância com aqueles encontrados em literatura^[81]. Porém, a partir de 24 h de síntese, os parâmetros a e b tiveram que ser alterados para valores maiores, para melhorar a qualidade do ajuste. Com relação

ao parâmetro a , os valores foram alterados de aproximadamente 5,7 para 7,0 Å, enquanto para o parâmetro b , os valores foram aumentados de 8,9 para 10,5 Å. Pode-se sugerir que este aumento foi necessário para acomodar os grupos *metoxi* presentes na estrutura da POMA.

A variação do tamanho médio dos cristalitos esteve no intervalo de 26 a 57 Å, mostrando que o tempo de síntese influenciou no aumento das dimensões dos cristalitos, atingindo o maior valor médio (56 Å) em 96 h de síntese. Este valor é maior que aquele encontrado para a PANI-ES (39 Å). Os maiores valores de dimensão dos cristalitos estão na direção [100], enquanto os menores encontram-se na direção [001]. A **Figura 43** mostra a visualização dos cristalitos da POMA-ES. Observa-se através das projeções que, o aumento do tempo de síntese favorece a formação de cristalitos geminados.

Figura 43 – Visualização dos cristalitos da POMA-ES (1,0M HCl), sintetizada com tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.

A **Figura 44** mostra as visualizações dos cristalitos da POMA-ES em 3D.

Figura 44 – Visualização do cristalito em 3D da POMA-ES sintetizada em 1,0M HCl com tempos de síntese de 0,5; 3,0; 24,0; 48,0; 72,0 e 96,0 h.

A **Figura 45** mostra os difratogramas observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a POMA-ES (1,0M HCl) com tempos de síntese de (a) 0,5; (b) 3,0; (c) 24,0; (d) 48,0; (e) 72,0 e (f) 96,0 h.

Figura 45 – Término do ajuste: difratograma observado (vermelho), calculado (preto) e a diferença entre eles (azul) para a POMA-ES com tempos de síntese de (a) 0,5; (b) 3,0; (c) 24,0; (d) 48,0; (e) 72,0 e (f) 96,0 h, para 1,0M HCl. As linhas verticais (verdes) representam os as reflexões de Bragg.

4.2.2.3 Ajuste LeBail para a POMA-EB

A **Tabela 10** mostra os parâmetros ajustados para as amostras de POMA-EB obtida após a neutralização da POMA-ES em 0,1 M NaOH por 3, 24 e 48 h.

Tabela 10 – Ajuste LeBail para a POMA-EB: parâmetros e volume de cela, tamanho médio do cristalito e anisotropia, tamanho aparente dos cristalitos nas direções [100], [010] e [001] e fatores de discordância R_p , R_{WP} , R_{EXP} e χ^2

Parâmetros Refinados	POMA-EB 3 h de Neutralização	POMA-EB 24 h de Neutralização	POMA-EB 48 h de Neutralização
a (Å)	5,6627	5,6683	5,6783
b (Å)	8,7623	8,7598	8,8007
c (Å)	15,7116	15,7992	15,7847
α (°)	82,9177	82,9323	82,7988
β (°)	83,6637	83,6079	83,8100
γ (°)	87,6462	87,5399	87,6534
V (Å ³)	1111,1	1115,9	1122,6
Tamanho Médio do Cristalito (Anisotropia) (Å)	19,53 (2,32)	19,06 (2,25)	19,02 (2,17)
Tamanho do Cristalito na direção [100] (Å)	23,40	22,49	22,24
Tamanho do Cristalito na direção [010] (Å)	20,80	19,90	19,53
Tamanho do Cristalito na direção [001] (Å)	15,35	15,60	15,14
R_{wp} (%)	1,61	1,78	1,53
R_p (%)	1,22	1,34	1,17
R_{EXP} (%)	1,16	1,26	1,09
χ^2	1,92	1,99	1,99

Através da **Tabela 10** observa-se que os valores dos parâmetros c da cela unitária foram diminuídos, de 22 para aproximadamente 15 Å. Os tamanhos médios dos cristalitos ficaram na

faixa de 19 Å. Os tempos de neutralização não causaram mudanças significativas nos tamanhos dos cristalitos. A **Figura 46** mostra a visualização dos cristalitos da POMA-EB.

Figura 46 – Visualização dos cristalitos da POMA-EB nas direções [100], [010] e [001] para tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h.

A **Figura 47 (a-c)** mostra as visualizações dos cristalitos da POMA-EB em 3D.

Figura 47 – Visualização dos cristalitos da POMA-EB em 3D para (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h de neutralização.

A **Figura 48 (a-c)** mostra os ajustes finais para a POMA-EB.

Figura 48 – Término do ajuste: difratogramas observados (vermelho), calculados (preto) e as diferenças entre eles (azul) para a POMA-EB com tempos de neutralização de (a) 3, (b) 24 e (c) 48 h. As linhas verticais (verde) representam as reflexões de Bragg.

4.3 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS

4.3.1 SAXS a Curta Distância (394,2mm) para a PANI

A aplicação da técnica de SAXS utilizando-se uma distância menor entre o detector e a amostra foi utilizada para verificar a presença ou ausência de possíveis reflexões na região de Bragg, como foi ilustrado na **Figura 15**. Assim, os resultados obtidos para a PANI-ES sintetizada em 0,5M e 1,0M HCl durante 0,5 e 48 h estão na **Figura 49 (a-d)**.

Figura 49 – Curvas de SAXS a curta distância para a PANI sintetizada em 0,5M e 1,0M HCl durante 0,5 e 48 h.

Observa-se que as curvas de SAXS a curta distância possuem um pico localizado em aproximadamente $2\theta = 3,7^\circ$ ($\lambda = 1,488$; $d = 23,1$ Å) e outro, menos definido, em

aproximadamente $2\theta = 5,9^\circ$ ($\lambda = 1,488$; $d = 14,5$ Å). Para 0,5M HCl (**Figura 49(a-b)**), as curvas de espalhamento mostraram que o pico localizado em $2\theta = 5,9^\circ$ teve sua intensidade aumentada com o aumento do tempo de síntese. Para a síntese com 1,0M HCl (**Figura 49(c-d)**), os picos observados anteriormente apresentam praticamente as mesmas posições angulares e não foram observadas mudanças nas intensidades dos picos.

Através desta análise, foi possível comprovar a presença do pico observado no difratograma de pó em torno de $2\theta = 6,2^\circ$ ($\lambda = 1,54$; $d = 14,2$ Å), formado pela reflexão dos planos [011] e [0-11]. O pico localizado em aproximadamente $2\theta = 3,7^\circ$ é referente à reflexão dos planos [001] observada através da simulação do difratograma em $2\theta = 3,9^\circ$ ($\lambda = 1,54$; $d = 22,6$ Å), utilizando-se os dados de Evain *et al.* (2002).

A **Figura 50** mostra as curvas de SAXS a curta distância para a PANI-EB obtida através da neutralização da PANI-ES (1,0M HCl, 3 h) durante (a) 3 h e (b) 48 h.

Figura 50 – Curvas de SAXS a curta distância da PANI-EB.

As curvas de SAXS mostraram os mesmos picos observados anteriormente para a PANI-ES, observando-se que o pico localizado em $2\theta = 6,2^\circ$ permanece no perfil. Entre 3 e 48 h de neutralização não foram observadas mudanças nas curvas de espalhamento.

4.3.2 SAXS a Longa Distância (1010,6mm) para a PANI

As curvas de espalhamento $I(q)$ vs q obtidas para a PANI-ES (0,5 e 1,0M HCl) são semelhantes. Assim, para exemplificar, a **Figura 51 (a)** mostra as curvas de espalhamento da PANI-ES (0,5M HCl; 0,5 e 48h). Através das curvas de espalhamento foram obtidas as curvas de Guinier e, através de seus formatos foi possível perceber que o nosso sistema é polidisperso. A **Figura 51 (b)** mostra a polidispersividade observada na curva de Guinier da PANI-ES (0,5M HCl; 0,5 h).

Figura 51 – (a) curvas de espalhamento para a PANI-ES (0,5M HCl; 0,5 e 48 h) e (b) curva de Guinier da PANI-ES (0,5M HCl; 0,5h).

Como observamos a polidispersividade do sistema, para o cálculo dos valores dos R_g , nos limitamos a usar a inclinação da reta que passa pelos 5 primeiros pontos da curva para obtermos uma estimativa do maior R_g das partículas. Através do programa Microcal Origin 7,5

foram obtidas as melhores retas entre estes pontos e, a partir delas, foram determinados os seus respectivos coeficientes angulares para o cálculo dos raios de R_g . As **Figuras 52 (a-b)** e **53 (a-b)** mostram os primeiros 5 pontos das curvas de Guinier para a PANI-ES sintetizada em 0,5M e 1,0M HCl, respectivamente, durante (a) 0,5 h e (b) 48 h.

Figura 52 – Curvas de Guinier da PANI-ES (0,5M HCl) mostrando seus 5 primeiros pontos.

Figura 53 – Curvas de Guinier da PANI-ES (1,0M HCl) mostrando seus 5 primeiros pontos.

A **Tabela 11** mostra os valores dos R_g de Guinier obtidos através do Programa Origin 7,5 para as amostras de PANI-ES sintetizadas em 0,5 e 1,0M HCl, em diferentes tempos de síntese.

Tabela 11 – R_g de Guinier da PANI-ES obtidos no Programa Microcal Origin 7,5

PANI-ES RAIOS DE GIRO DE GUINIER (Å)		
[HCl]	0,5 h	48 h
0,5M	330	312
1,0M	320	310
PANI-EB RAIOS DE GIRO DE GUINIER (Å)		
	3 h	48 h
	196	188

Não foram observadas grandes diferenças entre os valores dos R_g da PANI-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl. Através da **Tabela 11**, nota-se que os valores obtidos para os R_g da PANI-EB são menores que os valores encontrados para a PANI-ES. Assim, após a neutralização, a PANI-ES teve o seu R_g diminuído.

4.3.2.1 Cálculo da $p(r)$ para a PANI

A $p(r)$ foi uma ferramenta útil para detectarmos possíveis mudanças nas formas das partículas da PANI. A **Figura 54 (a-c)** mostra as curvas $p(r)$ para a PANI-ES sintetizada em (a) 0,5M HCl; (b) 1,0M HCl e (c) PANI-EB.

Como observado, as curvas $p(r)$ da PANI-ES para 0,5 e 1,0M HCl sofrem pequenas modificações em seus formatos com o aumento do tempo de síntese, mostrando que as partículas vão tendendo para um formato mais globular. Podemos verificar este comportamento através da posição ($D_{máx}/2$) na $p(r)$, que tendeu para maiores valores de r à medida que o tempo de síntese aumentou.

Para a PANI-ES sintetizada em 0,5 e 1,0M HCl, os valores de $D_{máx}$ foram, respectivamente, 600 e 650 Å. Apesar dessa mudança, observa-se que os valores médios dos R_g e os valores máximos de r não se alteram drasticamente. No caso da PANI-EB, as 3 curvas se sobrepõem, indicando que não há mudanças na forma das partículas ao longo do processo de neutralização, apresentando $D_{máx}$ em torno de 550 Å.

Figura 54 – $p(r)$ para (a) PANI-ES sintetizada em 0,5M HCl, (b) PANI-ES sintetizada em 1,0M HCl e (c) PANI-EB.

A **Tabela 12** mostra os valores de R_g para a PANI-ES e para a PANI-EB, obtidos através do cálculo da $p(r)$ no programa GNOM.

Tabela 12 – R_g para a PANI-ES obtidos a través do programa GNOM

<i>p(r)</i> PANI-ES sintetizada em 0,5M HCl				
R_g	0,5 h 249 ± 1	3 h 245 ± 1	24 h 238 ± 2	48 h 239 ± 2
<i>p(r)</i> PANI-ES sintetizada em 1,0M HCl				
R_g	214 ± 1	221 ± 1	213 ± 1	217 ± 1
<i>p(r)</i> PANI-EB				
R_g	-----	178 ± 1	178 ± 1	178 ± 1

Os valores encontrados para os R_g através do programa Microcal Origin 7,5 são maiores que os valores obtidos pelo programa GNOM, uma vez que, através do Microcal Origin 7,5, foi possível obter apenas os maiores valores de R_g , já que foram utilizados nos cálculos os primeiros pontos da curvas de Guinier. Já o programa GNOM fornece os valores médios dos R_g das partículas, e isto explica as diferenças entre os valores obtidos pelos dois programas.

Através do programa GNOM foi possível observar que os valores de R_g são maiores para a PANI-ES sintetizada em 0,5M HCl. Os valores dos R_g da PANI-ES sintetizada em 1,0M HCl são ainda menores, seguidos pelos R_g da PANI-EB.

4.3.2.2 Análise de Kratky para a PANI

As curvas de Kratky foram ferramentas úteis para fornecer informações sobre a organização das partículas ao longo do tempo de síntese. A **Figura 55** mostra as curvas de Kratky para **(a)** PANI-ES (0,5M HCl); **(b)** PANI-ES (1,0M HCl) e **(c)** PANI-EB.

Figura 55 – Curvas de Kratky para (a) PANI-ES (0,5M HCl); (b) PANI-ES (1,0M HCl) e (c) PANI-EB.

Na **Figura 55(a)**, à medida que o tempo de síntese aumenta, as partículas vão se tornando mais ordenadas, seguindo para um grau maior de cristalinidade. Na **Figura 55(b)** percebe-se que a cristalinidade também aumenta com o decorrer da síntese. No caso da PANI-EB (**Figura 55(c)**), as curvas de Kratky são bastante semelhantes e praticamente se sobrepõem, mostrando que em 3 h de neutralização as partículas já perdem um percentual de cristalinidade e organização.

4.3.3 SAXS a Curta Distância (394.2mm) para a POMA

A **Figura 56 (a-b)** mostra as curvas de SAXS medidas a curta distância para a POMA-ES (0,5M HCl) e a **Figura 56 (c-d)** mostra as curvas de SAXS da POMA-ES (1,0M HCl) durante 0,5 e 96 h.

Figura 56 – Curvas de SAXS para a POMA sintetizada em (a-b) 0,5M e (c-d) 1,0M HCl.

Observa-se que as curvas de SAXS a curta distância possuem dois picos localizados, respectivamente em aproximadamente $2\theta = 1,5^\circ$ ($\lambda = 1,49$; $d = 56,8 \text{ \AA}$) e $2\theta = 4,4^\circ$ ($\lambda = 1,49$; $d = 19,4 \text{ \AA}$). Para 0,5M HCl, as curvas de espalhamento não mostraram mudanças com o aumento do tempo de síntese. Para a síntese com 1,0M HCl, foi observado o surgimento de um pico em torno de $2\theta = 5,4^\circ$ ($\lambda = 1,49$; $d = 15,8 \text{ \AA}$). O surgimento de picos nos difratogramas foi observado em alto ângulo.

A **Figura 57** mostra as curvas de SAXS medidas a curta distância para a POMA-EB, a qual foi obtida através da neutralização da POMA-ES (1,0M HCl) em NaOH durante (a) 3, (b) 24 e (c) 48h.

Figura 57 – Curvas de SAXS a curta distância para a POMA-EB.

Observa-se que, em 48 h de neutralização, o perfil da curva apresentada é diferente do perfil da curva obtida com 3 h de neutralização, evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos. A neutralização promove o surgimento de um novo pico, localizado em $2\theta = 2,5^{\circ}$ ($\lambda = 1,49$; $d = 34,1$ Å), o qual praticamente desaparece após o processo de neutralização, e um pico largo localizado em $2\theta = 4,9^{\circ}$ ($\lambda = 1,49$; $d = 17,4$ Å).

4.3.4 SAXS a Longa Distância (1010.6mm) para a POMA

Utilizou-se o programa Microcal Origin 7,5 para os cálculos dos R_g da POMA através das curvas de Guinier, assim como foram calculados para a PANI. A **Tabela 13** mostra os valores dos R_g de Guinier obtidos através do Programa Microcal Origin 7,5, utilizando-se os cinco primeiros pontos da curva de Guinier.

Tabela 13 – R_g de Guinier da POMA

POMA-ES RAIOS DE GIRO DE GUINIER (Å)						
	0,5h	3h	24h	48h	72h	96h
HCl 0,5M	312	312	312	314	—	—
HCl 1,0M	343	340	320	317	340	310
POMA-EB RAIOS DE GIRO DE GUINIER (Å)						
	—	202	194	176	—	—

Os valores dos R_g encontrados para a POMA-ES (0,5M HCl) foram praticamente iguais entre 0,5 e 48 h de síntese, ficando em torno de 312 Å. No caso da POMA-ES (1,0M HCl), os valores dos R_g estão no intervalo 310 – 343 Å, e seus valores diminuíram ao longo da síntese. Os valores encontrados na **Tabela 13** representam os maiores valores de R_g encontrados para a POMA.

A PANI-ES e a POMA-ES (0,5M HCl) não apresentaram significativas variações nos valores dos R_g (312 – 330 Å para a PANI-ES e 312 – 314 para a POMA-ES), sendo que o maior de R_g foi encontrado para a PANI-ES (330 Å).

Para 1,0M HCl, os valores dos R_g da POMA-ES apresentaram variações quando comparados com a PANI-ES (310 – 330 para a PANI-ES e 310 – 343 para a POMA-ES), sendo que o maior de R_g foi encontrado para a POMA-ES (343 Å).

Os valores dos R_g da POMA-EB foram diminuindo à medida em que o tempo de síntese aumentava. Comparando-se os valores dos R_g da POMA-EB e da PANI-EB, observa-se que ficaram praticamente dentro de um mesmo intervalo (176 – 202 Å).

4.3.4.1 Função de Distribuição de Pares - $p(r)$ para a POMA

A **Figura 58 (a-c)** mostra as curvas $P(r)$ para (a) POMA-ES (0,5M HCl); (b) POMA-ES (1,0M HCl) e (c) POMA-EB.

Figura 58 – Curvas de Distribuição de Distâncias entre Pares ($p(r)$) da (a) POMA-ES (0,5M HCl); (b) POMA-ES (1,0M HCl) e (c) POMA-EB.

As curvas $p(r)$ da POMA-ES (0,5M HCl) sofreram uma pequena modificação na posição de $(D_{\text{máx}}/2)$ ao longo da síntese, mostrando que as partículas apresentaram uma leve tendência a tornarem-se menos globulares.

Para a POMA-ES (1,0M HCl), as mudanças nos formatos da $p(r)$ ao longo do tempo de síntese são mais visíveis. Observa-se que o sistema tende a formar partículas com estruturas menos globulares. Nas curvas referentes a 0,5 e 96 h, ($D_{m\acute{a}x}/2$) nota-se um desvio para menores valores de r à medida que o tempo de síntese aumenta, indicando que as partículas desviam-se cada vez mais do formato globular.

No caso da POMA-EB, as curvas não apresentam significativas mudanças e, mostrando que as partículas mantêm o seu formato com o decorrer do tempo de neutralização, com ligeira diminuição dos valores dos R_g .

A **Tabela 14** mostra os valores de R_g para a POMA-ES e para a POMA-EB, obtidos através do cálculo da $p(r)$ no programa GNOM.

Tabela 14 – R_g para a POMA obtidos através do programa GNOM

POMA-ES : RAIOS DE GIRO (Å)						
	0,5h	3h	24h	48h	72h	96h
HCl 0,5M	282 ± 3	278 ± 2	274 ± 1	274 ± 1	—	—
HCl 0,1M	313 ± 2	304 ± 1	303 ± 1	295 ± 2	288 ± 5	281 ± 1
POMA-EB : RAIOS DE GIRO DE GUINIER (Å)						
	—	189 ± 1	186 ± 1	182 ± 1	—	—

Os valores de R_g encontrados para a POMA-ES (0,5M HCl) através do programa GNOM diminuíram no decorrer da síntese e ficaram no intervalo de 281 a 273 Å. No caso da POMA-ES (1,0M HCl), os valores dos R_g também diminuíram com o aumento do tempo de síntese e estão no intervalo de 313 a 280 Å.

A PANI-ES e a POMA-ES (0,5M HCl) apresentaram variações nos valores dos R_g (238 – 249 Å para a PANI-ES e 274 – 282 para a POMA-ES), sendo que a POMA-ES apresenta os maiores valores de R_g , chegando a 282 Å. Para 1,0M HCl, os valores dos R_g da POMA-ES também apresentaram variações quando comparados com a PANI-ES (214 – 221 para a PANI-ES e 281 – 313 para a POMA-ES), sendo que o maior de R_g foi encontrado para a POMA-ES (313 Å).

Os valores dos R_g da POMA-EB e da PANI-EB são próximos (178 Å para a PANI-EB entre 182 - 189 Å para a POMA-EB).

4.3.4.2 Análise de Kratky para a POMA

A **Figura 59 (a-c)** mostra as curvas de Kratky para **(a)** POMA-ES (0,5M HCl); **(b)** POMA-ES (1,0M HCl) e **(c)** POMA-EB.

Figura 59 – Curvas de Kratky para (a) POMA-ES (0,5M HCl), (b) POMA-ES (HCl 1,0M) e (c) POMA-EB.

Na **Figura 59(a)** observa-se que o tempo de síntese não influenciou na organização das partículas, pois as curvas de Kratky praticamente se sobrepõem.

Na **Figura 59 (b)**, à medida que o tempo de síntese aumentou, as partículas tornaram-se mais ordenadas, seguindo para um grau maior de cristalinidade. Assim, percebe-se que a cristalinidade da POMA-ES (1,0M HCl) aumenta com o decorrer da síntese.

No caso da POMA-EB (**Figura 59(c)**), as curvas de Kratky são bastante distintas e mostram que a neutralização influenciou na organização do sistema, indicando que o sistema encontrado em 48 h de neutralização é bem mais desorganizado que o sistema encontrado em 3 h de neutralização.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – (SEM)

4.4.1 SEM da PANI

A técnica de SEM foi utilizada com o objetivo de verificar as morfologias dos polímeros e também observar possíveis mudanças de morfologia com o aumento da concentração de HCl e do tempo de síntese. A **Figura 60 e 61** mostram as imagens de SEM, respectivamente, da PANI-ES (0,5M HCl) e da PANI-ES (1,0M HCl), com tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3 e (c) 48 h.

Figura 60 – Imagens de SEM da PANI-ES (0,5M HCl) e tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, e (c) 48 h.

Figura 61 – Imagens de SEM da PANI-ES (1,0M HCl) em tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3 e (c) 48 h.

Observa-se que a morfologia da PANI-ES da **Figura 60(a-c)** modifica-se com o decorrer do tempo de síntese. Para o tempo de 0,5 h não é possível observar a morfologia das fibras com precisão, mas elas se formam e tornam-se mais definidas ao longo da síntese. A **Figura 61(a-c)** mostra que para a PANI-ES (1,0M HCl) é formada por nanofibras bem definidas e sua morfologia parece não sofrer modificações ao longo da síntese. Em alguns pontos nota-se que as nanofibras devem ser formadas por nanoesferas interligadas. Como para o caso da PANI-ES (1,0M HCl) as fibras possuem uma morfologia mais definida, foi possível determinar suas espessuras. Os valores encontrados correspondem ao intervalo de 140 a 260 nm.

A **Figura 62** mostra as imagens SEM da PANI-EB, obtida através da neutralização da PANI-ES (1,0M HCl; 3 h) por 3 h.

Figura 62 – Imagem de SEM da PANI-EB.

Para a PANI-EB observa-se que, após a neutralização, as estruturas de fibras deixam de ter a definição observada anteriormente, não sendo possível determinar com precisão as espessuras das estruturas observadas.

4.4.2 SEM da POMA

A **Figura 63 (a –b)** mostra as imagens de SEM da POMA-ES (0,5M HCl), com tempos de síntese de **(a)** 0,5 e **(b)** 48 h.

Figura 63 – Imagens de SEM da POMA-ES (0,5M HCl), com tempos de síntese de (a) 0,5 e (b) 48 h.

A **Figura 64** mostra as imagens de SEM da POMA-ES (1,0M HCl) com tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.

Figura 64 – Imagens de SEM da POMA-ES (1,0M HCl) com tempos de síntese de (a) 0,5, (b) 3, (c) 24, (d) 48, (e) 72 e (f) 96 h.

Observa-se que as estruturas dos polímeros obtidos 0,5M HCl possuem um caráter globular, com tamanhos micrométricos diversificados, cuja composição interna deve consistir de fases cristalinas e amorfas. A **Figura 63 (a-b)** mostra que, com o aumento do tempo de síntese, o tamanho das estruturas diminui, porém, continua mantendo este caráter globular.

A síntese da POMA-ES (1,0M HCl), conforme ilustra a **Figura 64 (a-f)**, favoreceu a formação de estruturas com caráter menos globular, quando comparadas com aquelas obtidas em 0,5M HCl. Observa-se que o aumento do tempo de síntese promove a diminuição destas estruturas, que perdem o seu caráter globular. Compostas por fases cristalinas e amorfas, estas estruturas provavelmente aumentam sua fase cristalina em detrimento da fase amorfa. O aumento do percentual de cristalinidade foi observado através da XRD, mostrando difratogramas com perfis mais cristalinos à medida que o tempo de síntese da aumentava.

A **Figura 65** mostra as imagens de SEM da POMA-EB, obtida através da neutralização da POMA-ES (1,0M HCl, 3h) por **(a)** 3 e **(b)** 48 h.

Figura 65 – Imagens de SEM da POMA-EB neutralizada por **(a)** 3 e **(b)** 48 h.

Para o caso da POMA-EB (**Figura 65 (a-b)**), as estruturas poliméricas obtidas após a neutralização indicam a perda do caráter globular, a qual é mais evidente para o polímero obtido após 48 h de neutralização.

4.5 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

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)^[51] 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 ES-PANI obtida quimicamente indicaram que as cadeias estavam mais ordenadas, possibilitando uma maior mobilidade para os transportadores de carga.

Nogueira *et al.* (1995)^[105] sintetizaram quimicamente a POMA e produziram filmes flexíveis através da solubilização do pó em NMP e obtiveram valores de condutividade que ficaram dentro da faixa 10^{-10} e 10^{-3} S/cm. Dawn e Nandi (2006)^[106] produziram compósitos de POMA-DNA, e mediram o valor da condutividade apenas para a mostra de POMA, com 0% de DNA, obtendo o valor de $3,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Mokreva *et al.* (2006)^[107] sintetizaram copolímeros de PANI e POMA, medindo a condutividade do compósito e de cada polímero separadamente, chegando a valores de $6 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Gazotti e DePaoli (1996)^[108] sintetizaram a POMA utilizando HCl e APS numa faixa de temperatura entre 0 e 10°C por 2 h, obtendo um polímero com condutividade $4,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Assim, observa-se que os valores de condutividade encontrados para a PANI e POMA são bastante variados.

A **Tabela 15** mostra os valores de condutividade obtidos para a PANI e POMA.

Tabela 15 – Valores de condutividade da a PANI e POMA.

0,5M HCl		PANI-ES 1,0M HCl				PANI-ES 0,1M NaOH	
0,5 h	48 h	3 h		48 h		3 h	48 h
$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$		$1,84 \cdot 10^{-4}$		$1,39 \cdot 10^{-7}$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
0,5M HCl		POMA-ES 1,0M HCl				POMA-EB 0,1M NaOH	
0,5 h	48 h	3 h	24 h	48 h	72 h	3 h	48 h
$1,89 \cdot 10^{-7}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$5,18 \cdot 10^{-7}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$	$8,28 \cdot 10^{-7}$	$8,89 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-10}$	$1,41 \cdot 10^{-10}$

Observou-se que os valores de condutividade obtidos para a PANI e POMA são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em literatura. No caso da PANI-ES (0,5M HCl), houve um aumento de 7% no valor da condutividade no intervalo de síntese de 0,5 e 48 h, passando de $1,10 \cdot 10^{-4}$ para $1,18 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Para a PANI-ES (1,0M HCl), no mesmo intervalo de tempo de síntese, os valores da condutividade aumentaram 13,5%, passando de $1,62 \cdot 10^{-4}$ para $1,84 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Nota-se que na síntese em 1,0M HCl obteve-se o dobro do percentual de aumento da condutividade. No caso da PANI-EB, os valores de condutividade obtidos mostraram uma diminuição de 5,0% com o tempo de neutralização entre 3 e 48 h, passando de $1,39 \cdot 10^{-7}$ para $1,32 \cdot 10^{-7}$ S/cm.

No caso da POMA-ES (0,5M HCl), a condutividade aumentou 7,9%, passando de $1,89 \cdot 10^{-7}$ para $2,04 \cdot 10^{-7}$ S/cm no intervalo de síntese entre 0,5 e 48 h. Os maiores valores de condutividade foram obtidos em 1,0M HCl entre 3 e 72 h de síntese, observando-se o aumento desses valores à medida que o tempo de síntese aumentou, representando 71,0% de aumento na condutividade, a qual passou de $5,18 \cdot 10^{-7}$ para $8,89 \cdot 10^{-7}$ S/cm. Estas informações concordam com os dados obtidos por XRD, que mostraram o aumento do percentual de cristalinidade ao longo da síntese da POMA-ES. No caso da POMA-EB, os valores de condutividade mostraram uma diminuição de 7,2% com o tempo de neutralização entre 3 e 48 h, passando de $1,52 \cdot 10^{-10}$ para $1,41 \cdot 10^{-10}$ S/cm.

5 – CONCLUSÕES

A técnica de XRD resultou em difratogramas com poucas diferenças em seus perfis com o aumento da concentração de HCl ou do tempo de síntese. Porém, para o caso da PANI-ES (1,0M HCl), o aumento da concentração de HCl favoreceu a formação da fase cristalina predominante em 0,5 h de síntese, a qual apresentou um percentual de cristalinidade em torno de 50%. Para a PANI-EB, observou-se que a neutralização ocorreu efetivamente em 3 h, chegando a 32% de cristalinidade. As informações obtidas por SAXS a curta distância estão em concordância com os dados de XRD, sendo possível observar por SAXS o pico localizado em aproximadamente $2\theta = 4,0^\circ$ referente à reflexão [001], através da simulação do difratograma calculado em $2\theta = 3,9^\circ$ utilizando dados obtidos por Evain *et al.* (2002). O outro pico observado por SAXS a curta distância em aproximadamente $2\theta = 6,4^\circ$, também foi observado em alto ângulo, e é formado pela reflexão dos planos [011] e [0-11] obtidos através do ajuste LeBail. Em concordância com essas informações, as curvas de Kratky mostraram que as à medida que o tempo de síntese aumentou, as partículas da PANI-ES tornaram-se ligeiramente mais organizadas, seguindo para um percentual maior de cristalinidade.

No caso da POMA-ES, as maiores diferenças nos difratogramas foram obtidas para 1,0M HCl, mostrando que os picos tornaram-se mais definidos e estreitos até 96 h de síntese. Dessa forma, pode-se concluir que, para a POMA-ES (1,0M HCl), o tempo de síntese e o aumento da concentração de HCl causaram o aumento da fase cristalina, o qual foi observado pela determinação do percentual de cristalinidade, que aumentou de 49 para 63%. No caso da POMA-EB, o tempo de neutralização influenciou na perda de cristalinidade, atingindo 29% em 48 h de neutralização. O surgimento de picos nos difratogramas observados em XRD também foi verificado por SAXS, com o surgimento do pico localizado em $2\theta = 5,4^\circ$. Estes dados estão em concordância com as informações obtidas pelas curvas de Kratky, as quais mostraram que as partículas tornaram-se mais organizadas ao longo da síntese.

No ajuste LeBail da PANI foi possível determinar um novo parâmetro “*b*” de cela unitária e verificar que a PANI-ES (1,0M HCl) apresentou o maior tamanho médio de cristalito. A presença do pico localizado em $2\theta = 6,2^\circ$ foi sugerida pela necessidade de se acomodar os íons Cl^- à estrutura formada durante a cristalização. No caso da PANI-EB, este pico não desapareceu totalmente, pois, embora tenham parcialmente retirados os íons Cl^- da estrutura durante o

processo de neutralização, o empacotamento das cadeias da PANI-ES não foi totalmente destruído. Com relação aos cristalitos, o maior valor foi obtido para a PANI-ES (1,0M HCl), em torno de 39Å. O tamanho médio dos cristalitos diminuiu de ~ 37 para ~ 33 Å no caso da PANI-EB, com 48 h de neutralização.

Para a POMA-ES, as principais diferenças no ajuste LeBail foram observadas na síntese em 1,0M HCl. Como a fase cristalina aumentou com o tempo de síntese, foi preciso modificar os valores dos parâmetros “*b*” e “*c*” possivelmente devido à necessidade de uma melhor acomodação do grupo –CH₃ presente na posição *orto* dos anéis de carbono. No caso da POMA-EB, após a neutralização e, com a diminuição do percentual de cristalinidade, houve a necessidade de diminuir o parâmetro *c* da cela unitária para satisfazer o ajuste.

Através dos dados de SAXS a longa distância, as curvas $p(r)$ da PANI-ES sofrem pequenas modificações em seus formatos, indicando que o máximo da curva ($D_{max}/2$) desloca-se para a esquerda com o aumento do tempo de síntese, tendendo para o formato de partículas mais globulares. Esses dados concordam com as imagens obtidas por SEM, as quais indicaram que a morfologia da PANI-ES (0,5M HCl) modificou-se com o decorrer do tempo de síntese, apresentando nanofibras mais definidas, possivelmente formadas por nanoesferas interligadas.

Os valores de condutividade obtidos para a PANI e POMA são da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em literatura. Nota-se que na síntese da PANI-ES em 1,0M HCl obteve-se o dobro do percentual de aumento da condutividade quando comparado com a PANI-ES (0,5M HCl). No caso da PANI-EB, os valores de condutividade obtidos mostraram uma diminuição de 5,0% em seus valores. No caso da POMA-ES (0,5M HCl), os maiores valores de condutividade foram obtidos em 1,0M HCl entre 3 e 72 h de síntese, observando-se o aumento desses valores à medida que o tempo de síntese aumentou, representando 71,0%. Estas informações concordam com os dados obtidos por XRD, que mostraram o aumento do percentual de cristalinidade ao longo da síntese da POMA-ES e com os dados das curvas de Kratky, que mostraram uma organização maior das partículas ao longo da síntese. No caso da POMA-EB, os valores de condutividade mostraram uma diminuição de 7,2% com o tempo de neutralização, os quais também concordam com os dados de XRD e com as curvas de Kratky.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ HEEGER, A. J. (2000). **Semiconducting and metallic polymers**: the fourth generation of polymeric materials. [S.l.:s.n.]. Nobel Lecture.
- ² ALVES, W. S. (2010). **Preparação e caracterização mecânica, térmica e elétrica de misturas de poliuretano derivado do óleo de mamona e poli(*o*-metoxianilina) para avaliação na aplicação como sensores para língua eletrônica**. 122 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ³ GONÇALVES, D. et al. (1997). Poly(*o*-methoxyaniline): deprotonation – protonation process in solution and cast films. **Synthetic Metals**, v. 90, n. 1, p. 5–11.
- ⁴ CORTÉS, M.T.; SIERRA, E.V. (2006). Effect of synthesis parameters in polyaniline: influence on yield and thermal behavior. **Polymer Bulletin**, v. 56, n. 1, p. 37–45.
- ⁵ STEJSKAL, J.; GILBERT, R.G. (2002). Polyaniline: preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857–867.
- ⁶ HEEGER, A. J. (2002). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 23–44.
- ⁷ MACDIARMID, A. G. (2002). Synthetic metals: a novel role for organic polymers. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 11–22.
- ⁸ FAEZ, R. et al. (2000). Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, n. 1, p. 13–18.
- ⁹ GREENHAM, N.C.; FRIEND, R.H. (1995). Semiconductor device physics of conjugated polymers. **Solid State Physics**, v. 49, n. 1, p. 1 – 149.
- ¹⁰ OKABAYASHI, K. et al. (1987). Electrochemical studies of polyaniline and its applications. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1 – 3, p. 365 – 370.
- ¹¹ KANER, R. B.; MACDIARMID, A. G. (1988). Plastic that conduct electricity. **Scientific American**, v. 258, n. 2, p. 106 – 111.
- ¹² MATTOSO, L. H. (1996). Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p.388-398.
- ¹³ CHIANG, C. K. et al. (1977). Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, n. 17, p. 1098-1101.
- ¹⁴ RYU, K. S. (2000). Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. **Synthetic Metals**, v. 110, n. 3, p. 213 – 217.

-
- ¹⁵ KARAMI, H.; MOUSAVI, M. S.; SHAMSIPUR, M. (2003). A New design for dry polyaniline rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 117, n. 1-2, p. 255 – 259.
- ¹⁶ DUEK, E. A. R.; DePAOLI, M. A.; MASTRAGOSTINO, M. (1993). A Solid-state electrochromic device based on polyaniline, prussian blue and an elastomeric electrolyte. **Advanced Materials**, v. 5, n. 9, p. 650 – 652.
- ¹⁷ RAM, M. K.; SUNDARESAN, N. S.; MALHOTRA, B. D. (1994). Performance of electrochromic cells of polyaniline in polymers electrolytes. **Journal of Material Science Letter**, v. 13, n. 20, p. 1490 – 1493.
- ¹⁸ ANDREU, Y. et al. (2005). Sensor film for Vitamin C determination based on absorption properties of polyaniline. **Talanta**, v. 65, n. 4, p. 1045 – 1051.
- ¹⁹ ROVER Jr., L.; OLIVEIRA NETO, G.; KUBOTA, L. T. (1997). Transdutores potenciométricos a base de polímeros condutores: aplicações analíticas. **Química Nova**, v. 20, n. 5, p. 519-527.
- ²⁰ DEBARNOT, D. M.; EPAILLARD, F. P. (2003). Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, n. 1, p. 1 – 15.
- ²¹ SATHIYANARAYANAN, S.; SYED AZIM, S.; VENKATACHARI, G. (2007). Preparation of polyaniline–TiO₂ composite and its comparative corrosion protection performance with polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 157, n. 4/5, p. 205 – 213.
- ²² ZHANG, D. (2006). Preparation of core–shell structured alumina–polyaniline particles and their application for corrosion protection. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, n. 6, p. 4372 – 4377.
- ²³ SKOTHEIN, T.A. (1986). **Handbook of conducting polymers**. New York: Marcel Dekker.
- ²⁴ BREDAS, J. L.; STREET, G. B. (1985). Polarons, bipolarons e solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, n. 10, p. 309-315.
- ²⁵ BARROS, R. A. (2006). **Síntese, Caracterização e aplicação de polianilina obtida através de uma nova rota fotoquímica**. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.
- ²⁶ SU, W.P., SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A.J. (1979). Solitons in polyacetilene. **Physical Review Letters**, v. 42, n. 25, p. 1698-1701.
- ²⁷ NALWA, H.S. (1997). **Organic conductive molecules and polymers**. New York: John Wiley.

-
- ²⁸ POPE, M.; SWEMBERG, C.E. (1999). **Electronic process in organic crystals and polymers**. 2.ed. Oxford: Oxford Press.
- ²⁹ LUX, 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.
- ³⁰ ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. (1993). Aplicações tecnológicas de polímeros. Intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 23, p. 560 – 569.
- ³¹ FEAST, W. J. et al. (1996). Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers. **Polymer**, v. 37, n. 22, p. 5017 – 5047.
- ³² XIA, Y.(1998). Polyanilines: synthesis, conformational structures and applications. In: ELECTRICAL and optical polymer systems. New York: Marcel Dekker. Cap.10, p. 359 – 386.
- ³³ SUNG, J. H.; KIM, S. J. LEE, K. H. (2004). Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications. **Journal of Power Sources**, v. 126, n. 1/2, p. 258 – 267.
- ³⁴ ROTH, S.; GRAUPNER, W. (1993). Conductive polymers: evaluation of industrial applications. **Synthetic Metals**, v. 57, n. 1, p. 3623 – 3631.
- ³⁵ ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. (1974). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. **Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 11 – 20.
- ³⁶ HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A.G. (1986). Polyaniline, a novel of conducting polymer – morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1**, v. 82, n. 8, p. 2385 – 2400.
- ³⁷ LEITE, F. L. (2006). **Estudos de filmes de polímeros condutores por microscopia de força atômica**: processos de adsorção e propriedades eletrônicas. 182 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- ³⁸ KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. (1998). Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 211-324.
- ³⁹ GENIÉS, E. M. et al. (1990). Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, n. 2, p. 139 – 182.
- ⁴⁰ ARMES, S. P.; MILLER, J. F. (1988). Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate. **Synthetic Metals**, v. 22, n. 4, p. 385 – 393.

-
- ⁴¹ MORALES, G. M. (1997). Effects of high hydrochloric acid concentration on aniline chemical polymerization. **Polymer**, v. 38, n. 20, p. 5247 – 5250.
- ⁴² ANGELOPOULOS, M. et al. (1988). Polyaniline: solutions, films and oxidation state. **Molecular Crystal Liquid Crystal**, v. 160, n. 1., p. 151 – 163.
- ⁴³ GAZOTTI JR., W. A. (1998). **Preparação e caracterização da Poli(o-metoxianilina) dopada com ácidos funcionalizados e sua utilização em aplicações de interesse tecnológico**. 152 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.
- ⁴⁴ DAO, L. H. (1989). Synthesis and characterization of substituted poly(anilines). **Synthetic Metals**, v. 29, n. 1, p. 377 – 382.
- ⁴⁵ HSU, C. H. et al. The Molecular weight of sulfonic acid ring-substituted polyaniline by laser light scattering. **Synthetic Metals**, v. 60, n. 3, p. 223 – 225.
- ⁴⁶ EIRAS, C. et al. (2007). Nanocompósitos eletroativos de Poli(o-metoxianilina) e polissacarídeos naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1158 – 1162.
- ⁴⁷ ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P.J.; MONKMAN, A.P. (1994). A Further step towards stable organic metals oriented films of polyaniline with high electrical conductivity and anisotropy. **Solid State Communication**, v. 91, n. 11, p. 875 – 878.
- ⁴⁸ PRON, A. et al. (1988). The Effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, n. 3, p. 193.
- ⁴⁹ YASUDA, A.; SCHIMIDZY, T. (1993). Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl₃. **Synthetic Metals**, v. 61, n. 3, p. 239 – 245.
- ⁵⁰ CAO, Y. et al. (1989). Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. **Polymer**, v. 30, n. 12, p. 2305-2311.
- ⁵¹ BHADRA, 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.
- ⁵² YEH, J. M.; CHIN, C. P. (2003). Structure and properties of poli(o-metoxianilina) – clay nanocomposite materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 4, p. 1072 – 1080.
- ⁵³ CULLITY, B. D. (1980). **Elements of x-ray diffraction**. 2.ed. New York: Addison-Wesley.
- ⁵⁴ BORGES, F. S. (1980). **Elementos de cristalografia**. 2.ed. Lisboa: Fundação Lacoste Gulbenkian.

-
- ⁵⁵ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (2002). **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Artmed.
- ⁵⁶ GIACOVAZZO, C. et al. (1992). **Fundamentals of crystallography**. New York: Oxford Press.
- ⁵⁷ KLUG, H. P. (1954). **X-Ray diffraction procedures**. 2.ed. New York: John Wiley.
- ⁵⁸ PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. (2003). **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. New York: Springer Science Business Media.
- ⁵⁹ CANEVALORO JR., S. V. (2006). **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber.
- ⁶⁰ AKCELRUD, L. (2007). **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole.
- ⁶¹ LISBÃO, A. S. (2004). **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar.
- ⁶² PEAK fitting module. (2002). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza.
- ⁶³ MICROCAL origin software (version 7.5). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza.
- ⁶⁴ TEDESCO, E.; GIRON, D.; PFEFFER, S. (2002). Crystal structure elucidation and morphology study of pharmaceuticals in development. **CrystEngComm**, v. 4, p. 393 – 400, DOI: 10.1039/B202427F.
- ⁶⁵ BHADRA, S.; KHAISTGIR, 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.
- ⁶⁶ POUGET, J. P. et al. (1991). X-Ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, v. 24, n. 3, p. 779-789.
- ⁶⁷ JOZEFOWICZ, M.E. et al. (1991). X-Ray structure of polyanilines. **Synthetic Metals**, v. 41, n. 1-2, p.723-726.
- ⁶⁸ LeBAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. (1998). Ab-initio structure determination of LiSbWO_6 by X-ray powder diffraction. **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 3, p. 447 – 452.
- ⁶⁹ PAIVA-SANTOS, C. O. (2009). Aplicações do método de Rietveld. Araraquara: Instituto de Química – UNESP.
- ⁷⁰ PAWLEY, G.S. (1981). Unit-cell refinement from powder diffraction scans. **Journal of Applied Crystallography**, v.14, n. 6, p.357 – 361.

-
- ⁷¹ RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: condensed matter**, v. 192, n. 1-2, p. 55-69.
- ⁷² RIETVELD, H. M. (1969). A Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65-71.
- ⁷³ THOMPSON, P.; COX, D.; HASTINGS, J. (1987). Rietveld refinement of debye-scherrer synchrotron x-ray data from Al_2O_3 . **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 2, p. 79–83.
- ⁷⁴ JANSEN, E.; SCHAFER, W.; WILL, G. (1994). R-values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, n. 4, p. 492-496.
- ⁷⁵ RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2001). **Recent developments of the program FullProf**. Newsletter: Commission on Powder Diffraction, IUCr.
- ⁷⁶ ARAÚJO, J. C. et al. (2007). Síntese da hidroxiapatita e refinamento estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1853 – 1859.
- ⁷⁷ POPA, N. C. (1998). The (hkl) Dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, n. 2, p.176-180.
- ⁷⁸ RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. (2004). Line broadening analysis using FULLPROF: determination of microstructural properties. **Materials Science Forum**, v. 443 – 444, n. 2, p. 123 – 126.
- ⁷⁹ RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2005). **FullProf program**. Rietveld, profile matching and integrated intensities refinement of x-ray and/or neutron data (powder and/or single-crystal). [S.l.]: Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). Version 2005.
- ⁸⁰ ROISNEL, T.; RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (2000). Winplotr: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. In : EUROPEAN POWDER DIFFRACTION conference, 7., 2000. [S.l.s.n.]. p. 118–123.
- ⁸¹ 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.
- ⁸² GONZALEZ-PLATAS, RODRIGUEZ-CARVAJA, J. (2005). **GFourier**: a Windows/Linux program to calculate and display Fourier maps. Program available within the FullProf Suite. [S.l.s.n.].
- ⁸³ CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE (2007). Cambridge.

-
- ⁸⁴ GLATTER, O.; KRATKY, O. (1982). **Small angle x-ray scattering**. London: Academic Press.
- ⁸⁵ MCCARTHY, D. W.; MARK, J. E.; SCHAEFER, D. W. (1998). Synthesis, Structure, and properties of hybrid organic–inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(Dimethylsiloxane) elastomers containing silica. **Journal of Polymer Science B: Polymer Physics**, v. 36, n. 7, p. 1167–1189.
- ⁸⁶ GUINIER, A.; FOURNET, G. (1955). **Small angle scattering of x-rays**. New York: Wiley.
- ⁸⁷ PUTNAM, C. D. et al. (2007). X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution. **Quarterly Reviews of Biophysics**, v. 40, n. 3, p. 191-285.
- ⁸⁸ SVERGUN, D.I.; KOCH, M. H. J. (2003). Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution. **Reports on Progress in Physics**, v. 66, n. 10, p. 1735 – 1782.
- ⁸⁹ SEMENYUK, A.V.; SVERGUN, D. I. (1991). *GNOM* – a program package for small angle scattering data processing. **Journal of Applied Crystallography**, v. 24, n. 5, p. 537 – 540.
- ⁹⁰ OLIVEIRA NETO, M. (2008). **Espalhamento de raios X a baixo ângulo aplicado ao estudo estrutural de proteínas**. 153 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ⁹¹ GLATTER, O. (1977). A New method for the evaluation of small-angle scattering data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, n. 5, p. 415 – 421.
- ⁹² MOORE, P.B. (1980). Small-angle scattering. Information content and error analysis. **Journal of Applied Crystallography**, v. 13, n. 2, p. 168-175.
- ⁹³ SILVA, V. A. (2006). **Mecanismo de ação de adjuvantes de enovelamento protéico: modulação conformacional da proteína apomioglobina como sistema modelo**. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- ⁹⁴ POROD, G. (1982). **Small angle x-ray scattering**. London: Academic Press.
- ⁹⁵ ROBERT, R.; BERLEZE, S. M. (2007). Teorema de Van Der Pauw. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 15-18.
- ⁹⁶ HAN, M. G. (2002). Preparation and characterization of polyaniline Nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**, v. 126, n. 1, p. 53 – 60.
- ⁹⁷ 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.

-
- ⁹⁸ CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. (1996). X-ray diffraction study of doped polyaniline. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, n. 1, p. 15 – 18.
- ⁹⁹ LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. (2006). Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2660 – 2664.
- ¹⁰⁰ SYED, A. A.; DINESAN, M. K. (1991). Review: polyaniline – a novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 815-837.
- ¹⁰¹ CHEN, C.H. (2003). Thermal and morphological studies of chemically prepared emeraldine-base-form polyaniline powder. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, n. 8, p. 2142–2148.
- ¹⁰² MATTOSO, L. H. C.; BULHÕES, L. O. S. (1992). Synthesis and characterization of poly(*o*-anisidine) films. **Synthetic Metals**, v. 52, n. 2, p. 171 – 181.
- ¹⁰³ 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.
- ¹⁰⁴ KENNEDY, C. J.; LERBER, K. V.; WESS, T. J. (2005). Measuring crystallinity of laser-cleaned silk by x-ray diffraction. **E-Preservation Science**, v. 2, n. 1, p. 31 – 37.
- ¹⁰⁵ NOGUEIRA, S. et al. (1995). AC conduction of poly(*o*-methoxyaniline). **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1-3, p. 259 – 260.
- ¹⁰⁶ DAWN, A.; NANDI, A. K. (2006). Simple method for the preparation of dna-poly(*o*-methoxyaniline) hybrid: structure, morphology, and uncoiling of poly(*o*-methoxyaniline) on the DNA surface. **Langmuir**, v. 22, n. 7, p. 3273-3279.
- ¹⁰⁷ MOKREVA, P. et al. (2006). Copolymers of aniline and *o*-methoxyaniline: synthesis and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 1, p. 75-81.
- ¹⁰⁸ GAZOTTI, W. A.; DePAOLI, M. A. (1996). High yield preparation of a soluble polyaniline derivative. **Synthetic Metals**, v. 80, n. 3, p. 263-269.