



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ROSANNY CHRISTHINNY DA SILVA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS EM
POLIANILINA (PAni), BIOPOLÍMERO E NANOCARGAS MINERAIS

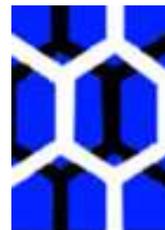
Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL



UFAL

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA



IQB

ROSANNY CHRISTHINNY DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS
EM POLIANILINA (PAni), BIOPOLÍMERO E NANOCARGAS MINERAIS**

Maceió, AL
2013

ROSANNY CHRISTHINNY DA SILVA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS BASEADOS
EM POLIANILINA (PAni), BIOPOLÍMERO E NANOCARGAS MINERAIS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Química e Biotecnologia, para obtenção do título de mestre em físico-química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Santos Ribeiro
Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Roselena Faez

Maceió - AL
2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S586p Silva, Rosanny, Christhinny da.
Preparação e caracterização de materiais híbridos baseados em polianilina (PAni), biopolímero e nanocargas minerais / Rosanny Christhinny da Silva. – 2013.
78 f. : il.

Orientadora: Adriana Santos Ribeiro.

Co-Orientadora: Roselena Faez.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 76-78.

1. Polianilina. 2. Quitosana. 3. Argila organofílica. 4. Material eletroquímico.
I. Título.

CDU: 547.415



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

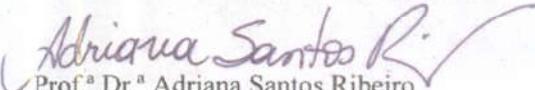


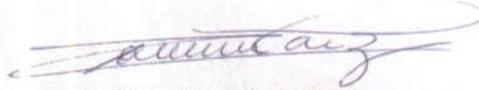
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1384
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

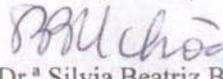
Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Rosanny Christhinny da Silva**, intitulada: **“Preparação e Caracterização de Materiais Híbridos Baseados em Polianilina (PAni), Biopolímero e Nanocargas Mineraiis”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 15 de março de 2013, às 15:00, na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Adriana Santos Ribeiro
Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL


Prof.^a Dr.^a Roselena Faez
Coorientadora - UFSCar - Campus Araras


Prof.^a Dr.^a Ruscione Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL


- Prof.^a Dr.^a Silvia Beatriz Beger Uchôa
CTEC/UFAL

*Dedico este trabalho às minhas avós
Noêmia e Maria, e ao meu primo Eduardo (Du).
(Saudades...)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

À Deus, por iluminar e proteger o meu caminho mesmo quando minha fé foi pouca;

Aos meus queridos pais, Maria Rita e Givaldo Domingos, pelo amor, dedicação e princípios ensinados;

Aos meus irmãos, Ricardo, Raphael, Patrícia e Beto pelo simples fato de existirem em minha vida, dando a ela um significado ainda maior;

Aos meus filhotes, Atila e Chaveirinho, pelo amor e carinho, com os quais me recebem todos os finais de semana que volto para casa;

À Professora Dr^a Adriana Santos Ribeiro, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer deste trabalho, confiança, paciência e a oportunidade, sem mencionar os cuidados;

À Professora Dr^a Roselena Faez por toda ajuda no decorrer deste trabalho;

Ao Edgar e Márcio por sempre atenderem meus pedidos de análises térmicas;

Ao laboratório GCAR, pelas análises de RAMAN (Nereu);

Aos colegas de trabalho do Laboratório de Eletroquímica, em especial aos colegas do grupo Polímeros (que tenho como “família”), pelas trocas de conhecimentos, experiências, ajuda e paciência;

Gleidson, Marina e Daniel pela ajuda durante este trabalho, e aos demais colegas do Laboratório de Eletroquímica, pela ótima convivência proporcionada durante o mestrado;

A Andresa por sempre me alegrar, com suas brincadeiras, e Ana Júlia por todo carinho e motivação;

À Wanessa, Nereu e Angladis pelos momentos inesquecíveis de descontração;

Ao Fred, por sempre me dar suporte com as sínteses; e Francisco, por estar presente comigo no laboratório nos finais de semana.

Ao Cleylton pelo companheirismo e paciência;

Aos meus amigos, os de longe e os de perto, por todo apoio, em especial, Luana, Polianiana, Sóstenes, Giordanny, Júnior (Ademar), Ana e tia Leni pela ajuda e o apoio concedido;

Aos professores, técnicos e corpo administrativo do Instituto de Química e Biotecnologia;

Aos velhos e novos amigos, bem como os familiares que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho;

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro com a bolsa concedida.

RESUMO

A Polianilina (PAni) é um polímero conjugado que tem atraído bastante atenção nos últimos anos devido à sua facilidade de preparação, boa estabilidade ambiental e alta condutividade. Suas aplicações incluem o uso em baterias recarregáveis, sensores, membranas semipermeáveis, revestimentos anticorrosivos, e dispositivos eletrônicos. Apesar destas características, a PAni não pode ser obtida facilmente na forma de filmes finos com boas propriedades mecânicas e, por isso, seu uso prático é limitado. Sendo assim, é de fundamental importância a busca por modificações na sua estrutura que venham a otimizar a processabilidade e as suas propriedades térmicas, mas que retenham a condutividade inerente do polímero conjugado. Este trabalho tem como objetivo aperfeiçoar as propriedades elétricas e a resistência térmica de materiais híbridos a base de polímero condutor (PAni - Polianilina), biopolímero com propriedade filmogênica (Quitosana) e nanocargas minerais (argila Nanomer-I 24). A preparação dos materiais híbridos foi realizada através da polimerização química *in situ* na presença do ácido dopante *p*-tolueno sulfônico (*p*-TSA). As amostras obtidas foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) para avaliar suas propriedades térmicas, confirmando que esta forma de preparação possibilita temperaturas de processamento otimizadas para os materiais híbridos e a Difração de Raio – X (DR-X) mostrou uma possível esfoliação da argila na matriz polimérica, caracterizando um nanocompósito. O espectro de Infravermelho (FTIR) e Raman foi utilizada para atribuir o tipo de interação entre os polímeros, sugerindo que houve um processo de copolimerização entre a PAni e a Quitosana. As medidas de condutividade e a caracterização espectroeletrônica das amostras obtidas mostraram que os materiais híbridos mantiveram as propriedades elétricas e eletrocromáticas inerentes a PAni.

Palavras-Chave: Polyaniline. Chitosan. Organophilic clay. Electrochromic material.

ABSTRACT

The polyaniline (PAni) is a conjugated polymer that had attracted attention in the last years, due to its easy to prepare, good environmental stability and high conductivity. Their applications include the use in recharged batteries, sensors, semipermeable membranes, anticorrosive coatings and electronic devices. Besides these characteristics, PAni cannot be easily obtained as a thickness films and also with good mechanical properties, because this, its practical use is limited. Then the modification on its structure with the aim of to optimize the processability and the thermal properties, maintaining the conductivity inherent of the polymer, is of fundamental importance. This work has the objective of improve the electrical properties and the thermal resistance of hybrid materials based on a conjugated polymer (PAni), a biopolymer with filmogenic property (chitosan) and a clay (Nanomer I-24). The preparation of these hybrid materials was performed by *in situ* chemical polymerization in presence of *p*-toluene sulphonic acid as dopant. The samples obtained were characterizaed by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimeter (DSC), to evaluate the thermal properties of the samples, confirming that this way of preparation permits that the temperature of processing be optimized to these hybrid materials. The Infrared (FTIR - Fourier transform infrared) and Raman spectroscopy were used to assign t he kind of interaction between the polymers, suggesting that a copolymerization between PAni and chitosan occurred. Conductivity and spectroelectrochemical measurements of the samples showed that the hybrid materials maintained their electrical and electrochromic properties.

Keywords: Polyaniline. Chitosan. Organophilic Clay. Electrochromic material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura química do poliacetileno nas suas configurações, <i>Trans</i> e <i>Cis</i>	21
Figura 2 –	Comportamento das bandas energéticas para materiais isolantes (A) , semicondutores (B) e condutores (C)	22
Figura 3 –	Representação de estruturas de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron, onde (a) banda polarônica de maior energia, (b) banda polarônica de menor energia, (c) banda bipolarônica de maior energia e (d) banda bipolarônica de menor energia	24
Figura 4 –	Dopagem tipo-p (A) e dopagem tipo-n (B) do poliacetileno	25
Figura 5 –	Representação dos polímeros conjugados mis estudados	25
Figura 6 –	Polimerização do monômero anilina em meio ácido	27
Figura 7 –	Forma geral da PANi na sua forma não dopada	28
Figura 8 –	Principais formas da PANi base	29
Figura 9 –	Esquema de dopagem ácido-base da PANi	30
Figura 10 –	Ilustração genérica do ciclo de produção e consumo de biopolímeros pela natureza	33
Figura 11 –	Estrutura molecular da quitosana	34
Figura 12 –	Estrutura de 2:1 filossilicatos	36
Figura 13 –	Ilustração esquemática dos diferentes tipos de compósitos formados pela interação entre silicatos lamelares e polímeros: (A) microcompósitos com separação de fases; (B) nanocompósito intercalado e (C) nanocompósito esfoliado	37
Figura 14 –	Eletrodos utilizados na caracterização espectroeletroquímica dos filmes poliméricos. (A) contato elétrico de cobre, (B) eletrodo de platina e (C) eletrodo de Ag/Ag ⁺ (CH ₃ CN)	42
Figura 15 –	Cela eletroquímica para os experimentos de espectroeletroquímica: eletrodo de referência (1) , eletrodo de trabalho (2) e contra-eletrodo (3)	46
Figura 16 –	Estrutura do cátion presente nas interlamelas da argila Nanomer I-24	48
Figura 17 –	Imagens de MEV das amostras de argilas: (A) Nanomer-I24 e (B) Bentonita Na ⁺	49
Figura 18 –	Ensaio de Intumescimento das argilas em ácido p-TSA	50
Figura 19 –	Equilíbrio da solução aquosa do ácido p-TSA	51

Figura 20 –	Esquema ilustrando o processo de intercalação dos cátions nas lamelas da argila. (A) Betonita Na e (B) Nanocor I-24	52
Figura 21 –	Espectro de FTIR das amostras de Quitosana, PAni e PAni-Quitosana	52
Figura 22 –	Esquema da síntese do copolímero PAni-Quitosana grafiteado, imagem adaptada	55
Figura 23 –	Espectros de FTIR e Raman das amostras (A) PAni e (B) PAni-Quitosana	56
Figura 24 –	Espectros Raman da amostra de PAni e PAni-Quitosana	56
Figura 25 –	Curvas (TG) das amostras de Argila, Quitosana, PAni, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila	58
Figura 26 –	Curvas teóricas e experimentais das seguintes misturas: (A) PAni-Quitosana, (B) PAni-Argila, (C) PAni-Quitosana-Argila	59
Figura 27 –	Termogramas (DSC) das amostras de Argila, Quitosana, PAni, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila	60
Figura 28 –	DR-X das amostras obtidas	62
Figura 29 –	Imagens de MEV das amostras de Quitosana (A) , Argila (B) , PAni (C) e dos híbridos obtidos através da polimerização <i>in situ</i> , PAni-Quitosana (D) , PAni-Argila (E) e PAni-Quitosana-Argila (F)	63
Figura 30 –	Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b) , do filme de PAni	66
Figura 31 –	Cronoamperometria de duplo salto de potencial (a) e transmitância (b) do filme de PAni	67
Figura 32 –	Voltamograma cíclico da PAni-Quitosana obtida através da polimerização <i>in situ</i> (a) e da PAni-Quitosana obtida através da mistura mecânica (b)	68
Figura 33 –	Variação dos espectros de absorção em função do potencial aplicado do filme de PAni-Quitosana	69
Figura 34 –	Cronoamperometria de duplo salto de potencial (a) e transmitância (b) do filme de PAni-Quitosana	69
Figura 35 –	Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b) , do filme de PAni-Argila	70
Figura 36 –	Cronoamperometria de duplo salto de (a) e transmitância (b) do filme de PAni-Argila	71
Figura 37 –	Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b) , do filme de PAni-Quitosana-Argila	71

Figura 38 – Cronoamperometria de duplo salto de potencial **(a)** e transmitância **(b)** do filme de PAni-Quitosana-Argila 72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Proporção dos materiais utilizados nas sínteses das amostras de PANi	44
Tabela 2 –	Valores de EDX para a amostra de argila Nanomer I-24	49
Tabela 3 –	Valores de EDX para a amostra de argila Bentonita Na ⁺	50
Tabela 4 –	Principais bandas características encontradas nos espectros de FTIR para as amostras de PANi, PANi-Quitossana e Quitossana	54
Tabela 5 –	Atribuições vibracionais (cm ⁻¹) para os espectros Raman das amostras de PANi e PANi-Quitossana	57
Tabela 6 –	Quantidade de material utilizado na síntese das amostras híbridas	59
Tabela 7 –	Valores de condutividade da PANi dopada com diferentes ácidos	64
Tabela 8 –	Dados de condutividade das diferentes amostras de PANi e dos seus híbridos dopadas com p-TSA	64
Tabela 9 –	Valores de condutividade de blendas de PANi-Quitossana dopadas com HCl e p-TSA. (TANPICHA <i>et al.</i> , 2006)	65
Tabela 10 –	Valores de E _{pa} e E _{pc} relacionados aos processos redox das amostras de PANi, PANi -Quitossana, PANi -Argila e PANi-Quitossana-Argila em V vs. Ag/Ag ⁺ , Q _{ox} e Q _{red} em mC cm ⁻² , seguido dos valores de EC% e Δ%T	71

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
DBSA	<i>Dodecylbenzenesulfonic Acid</i> (Ácido dodecilbenzenosulfônico)
DMSO	Dimetilsulfoxido
DR-X	Difração de Raio X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
E	Potencial
EB	Esmeraldina Basa
EC%	Eficiência Coulômbica
E_{gap}	<i>Gap</i> de Energia
EMI	<i>Electromagnetic interference</i> (Interferência Eletromagnética)
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Espectroscopia de Infravermelho)
ICP	<i>Intrinsically conducting polymer</i> (Polímero Intrinsecamente Condutor)
IPNs	<i>Interpenetrating polymer network</i> (Redes Interpenetrantes)
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i> (óxido de índio dopado com estanho)
LEB	Leucoesmeraldina Base
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
NCPs	Nanocompósitos Poliméricos
NMP	N-metil-pirrolidina
PAni	Polianilina
PDPPA	<i>3-pentadecyl phenyl phosphoric acid</i> (Ácido Pentadecilfenilfosforico)
PNB	Pernigranilina
<i>p</i> -TSA	<i>p-toluene sulfphonic acid</i> (Ácido <i>p</i> -tolueno sulfônico)
Q_{oxi}	Cargas de oxidação
Q_{red}	Cargas redução

TG	Termogravimetria
Tg	Transição vítrea
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
UV	Ultravioleta
VC	Voltamograma Cíclico
Vis	Visível
$\Delta\%T$	Contraste cromático
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda de máxima absorção

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	39
2.1	Objetivos gerais	39
2.2	Objetivos Específicos	39
3	METODOLOGIA	40
3.1	Equipamento e materiais utilizados	40
3.2	Preparações auxiliares	41
3.2.1	Destilação da anilina.....	41
3.2.2	Limpeza dos eletrodos ITO.....	41
3.2.3	Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo.....	41
3.3	Ensaio de intumescimento das argilas	42
3.4	Preparação das amostras	42
3.4.1	Síntese da PAni.....	42
3.4.2	Preparação da PAni-Quitossana.....	43
3.4.3	Preparação da PAni-Argila.....	43
3.4.4	Preparação da PAni-Quitossana-Argila.....	43
3.4.5	Preparação das pastilhas.....	44
3.4.6	Deposição sobre ITO.....	44
3.5	Caracterizações	44
3.5.1	Análise de Infra-vermelho, <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR).....	44
3.5.2	Espectroscopia Raman.....	45
3.5.3	Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	45
3.5.4	Medidas de condutividade.....	45
3.5.5	Caracterização espectroeletróquímica.....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Ensaio de intumescimento das argilas	48
4.2	Análise de Infra-vermelho (FTIR) e Raman	52
4.3	Análises Térmicas	57
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA).....	57

4.3.2	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	60
4.4	Difração de Raio X (DR-X).....	61
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.6	Medidas de condutividade.....	64
4.7	Caracterização Espectroeletróquímica.....	66
5	CONCLUSÕES.....	74
6	PERSPECTIVAS.....	75
	REFERÊNCIAS.....	76

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros conjugados pertencem a uma classe de materiais que além de possuir características inerentes aos polímeros também apresentam comportamento elétrico, magnético e óptico de materiais semicondutores. Entretanto, em relação à sua aplicabilidade, a maioria desses materiais são insolúveis em solventes orgânicos e/ou H₂O e isso torna suas aplicações limitadas (HOLZE, 2011).

Os polímeros conjugados apresentam um sistema de ligações π conjugada e embora sejam conhecidos há muitos anos, passaram a receber uma atenção maior em meados da década de 70 do século XX. Em 1977 os pesquisadores Alan Heeger, MacDiarmid e Hideki Shirakawa obtiveram o poliacetileno (Figura 1) na sua forma condutora através da dopagem com vapores de bromo e iodo (PRON e RANNOU, 2002).

Figura 1 – Estrutura química do poliacetileno nas suas configurações, *Trans* e *Cis*.



Poliacetileno

Fonte: PRON; RANNOU, 2002.

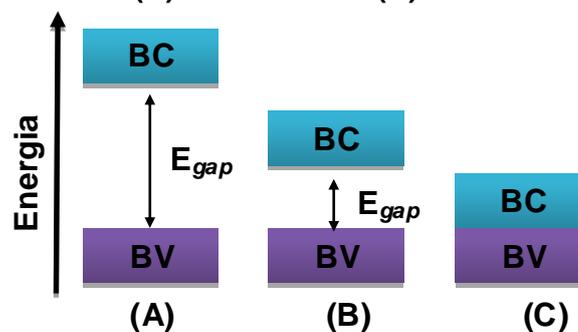
A condutividade do poliacetileno pode variar em 15 ordens de grandeza em função do processo de dopagem, por exemplo, o poliacetileno orientado pode atingir valores de condutividade em torno de 10^4 a 10^5 S.cm⁻¹ (PUKACKI et al.1991). No entanto a sua instabilidade térmica, improcessabilidade (insolubilidade e infusibilidade) e perda da condutividade quando em contato com o ar o torna inviável para aplicações práticas e tecnológicas (MATTOSO, 1996).

Os polímeros conjugados podem sofrer adição ou remoção de elétrons da cadeia polimérica, num processo chamado de “dopagem”. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade, ou seja, convertendo o polímero de isolante em condutor ou semicondutor.

Os “dopantes” são assim chamados em analogia à dopagem dos semicondutores inorgânicos cristalinos (BRÉDAS e STREET, 1985), ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material, no entanto, na dopagem de um polímero, as impurezas não são introduzidas nas cadeias, mas sim em suas “vizinhanças”. A interação entre as impurezas e a cadeia polimérica gera deformações e “defeitos carregados” localizados, responsável pelo aumento da condutividade do material (MAIA et al., 2000).

A dopagem dos polímeros gera um aumento em sua condutividade proveniente da formação de bandas eletrônicas desocupadas. Em um cristal assim como em um polímero, a interação da cela unitária leva à formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia constituem a banda de valência (BV), enquanto os níveis eletrônicos vazios de mais baixa energia constituem a banda de condução (BC) (BRÉDAS e STREET, 1985). Estes níveis eletrônicos se encontram separados por uma faixa de energia proibida chamada de *bandgap*, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do material, podendo ser isolante, semicondutor ou condutor, como mostra na Figura 2.

Figura 2 – Comportamento das bandas energéticas para materiais isolantes (A), semicondutores (B) e condutores (C).



Fonte: Autora, 2013.

Para os materiais isolantes (não metais), a banda de valência, Figura 2 (A), está completa, não sendo possível uma perturbação envolvendo níveis dentro da própria banda. Por outro lado, há uma diferença apreciável de energia entre a banda de valência e a banda vazia mais próxima (banda de condução). Assim os elétrons não podem ser promovidos para níveis vazios onde eles poderiam mover-se livremente (LEE, 1999). Esses materiais necessitam de uma grande quantidade de energia para excitar os elétrons ao nível de condução. Sendo assim, são materiais

em que a barreira proibida de transição (Energia de *gap*, E_g) é muito alta. Em geral, a energia térmica não é suficiente para que o processo de excitação ocorra (MARINHO, 2005).

Nos semicondutores, Figura 2 (B), observa-se que o intervalo de energia entre as bandas adjacentes (E_g) é suficientemente pequeno para que a energia térmica promova um pequeno número de elétrons da banda de valência para a banda de condução vazia. Tanto o elétron promovido para a banda de condução, como o elétron desemparelhado que permanece na banda de valência, pode conduzir eletricidade (LEE, 1999)

Nos condutores elétricos (metais) a banda de valência está parcialmente preenchida ou existe uma sobreposição das bandas de valência e de condução como mostra a Figura 2 (C), e com isto, uma pequena diferença de quantidade de energia já é o suficiente para perturbar o sistema, possibilitando a condutividade do material (LEE, 1999).

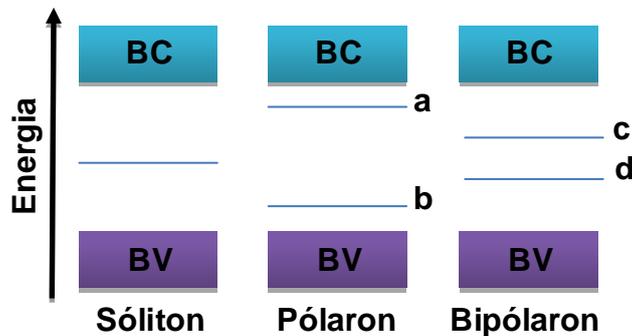
Nos polímeros conjugados a condução ocorre devido à formação de estados eletrônicos intermediários entre a BV e a BC, ou seja, na região do *gap*, causando um deslocamento nos níveis energéticos para regiões internas do *gap* de energia. No processo de oxidação ocorre a remoção de elétrons do topo da banda de valência e na redução são adicionados elétrons na banda de condução.

No caso de polímeros condutores a condução elétrica não é explicada suficientemente pela teoria clássica de bandas, pois não se trata somente da remoção de um elétron da BV ou da adição de outro na BC, mas também devido à ocorrência de fenômenos portadores de carga denominados sólitons, pólarons e bipólarons.

Dependendo do tipo de polímero a oxidação da cadeia polimérica forma um cátion radical (pólaron) e quando o segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, ocorre à formação de outro pólaron ou a formação de um dicátion (bipólaron). Devido à distorção da cadeia, tem-se uma diferença de energia entre a cadeia que se encontra no estado fundamental com o seu estado dopado, proporcionando o surgimento de novas bandas eletrônicas dentro do *gap*, que possuem energia maior

que a BV é menor que a BC denominada bandas polarônicas ou bipolarônicas como demonstrado na Figura 3 (BRÉDAS e STREET, 1985).

Figura 3 – Representação de estruturas de bandas do sóliton, pólaron e bipólaron, onde (a) banda polarônica de maior energia, (b) banda polarônica de menor energia, (c) banda bipolarônica de maior energia e (d) banda bipolarônica de menor energia.



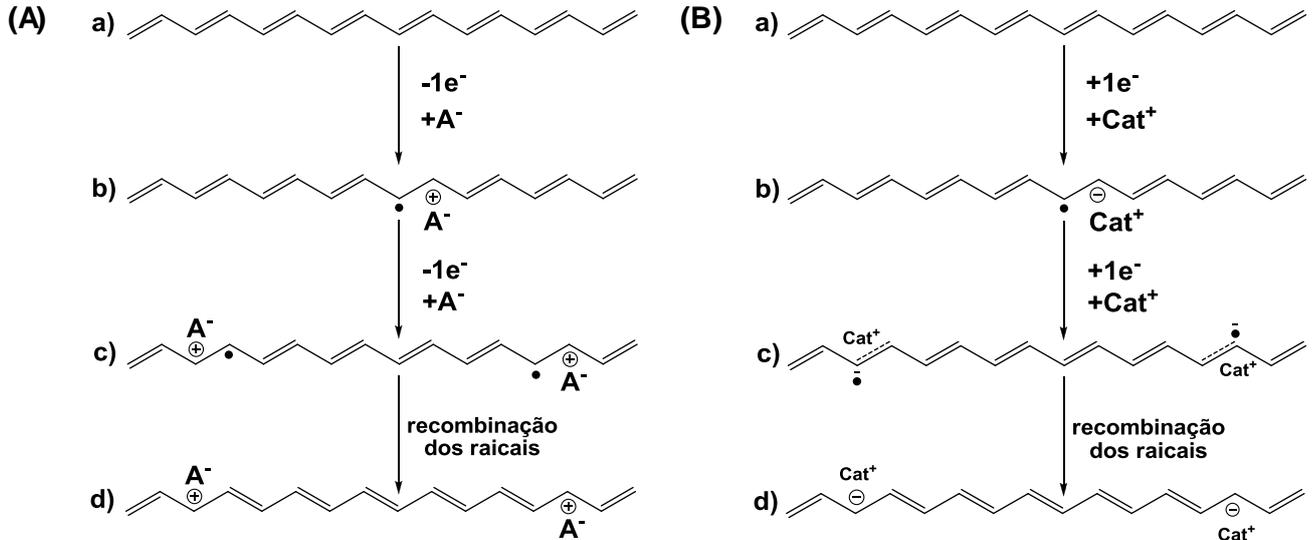
Fonte: Autora, 2013.

Os sólitons positivos e negativos podem ser formados, respectivamente, através da dopagem do tipo-p e tipo-n. A dopagem p corresponde à formação de níveis aceptores vazios próximos a borda da banda de valência e a do tipo-n os níveis doadores ocupados são criados próximos à borda da banda de condução (BRÉDAS e STREET, 1985).

Na dopagem do tipo-p ocorre à oxidação da cadeia polimérica acompanhada da inserção de ânions dopantes para contrabalancear a carga. A dopagem do tipo-n a cadeia polimérica é reduzida e cátions dopantes entram em sua estrutura.

Os processos de dopagem podem ser explicados usando o poliacetileno como exemplo, Figura 4, mas o processo é similar para os demais polímeros conjugados.

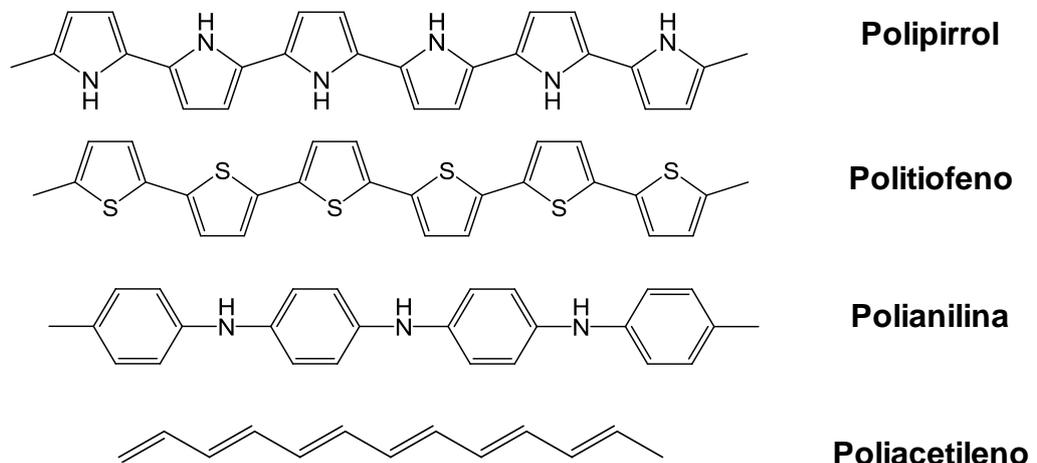
Figura 4 – Dopagem tipo-p (A) e dopagem tipo-n (B) do poliacetileno.



No poliacetileno a dopagem do tipo-p envolve a oxidação anódica da cadeia polimérica com a inserção simultânea de um número apropriado de ânions entre as cadeias poliméricas que neutralizam o cátion. De maneira análoga a dopagem do tipo-n ocorre a partir da redução das cadeias neutras formando ânions poliméricos carregados e cátions inseridos na matriz polimérica para compensar a carga (PRON e RANNOU, 2002).

Dentre os polímeros conjugados mais estudados, além do poliacetileno destacam-se o polipirrol, politiofeno e polianilina, que estão representados na Figura 5.

Figura 5 – Representação dos polímeros conjugados mais estudados.



Fonte: PRON e RANNOU, 2002.

O polipirrol é um dos polímeros conjugados mais estudados devido a sua estabilidade elétrica, ambiental e térmica, além da facilidade de síntese através de métodos eletroquímicos ou químicos. Sua condutividade, em torno de 10^2 S.cm^{-1} (J. KIM et al., 2003), varia de acordo com a estrutura da cadeia, a forma de polimerização, a natureza do agente oxidante e o pH do meio (HAILIAN et al. 1996). Porém, suas propriedades mecânicas são insatisfatórias, pois os materiais obtidos são rígidos, tênues e insolúveis.

O polipirrol exibe o fenômeno de eletrocromismo, ou seja, apresenta mudança de cor reversível em resposta a aplicação de um potencial externo. Este fenômeno pode ser explorado na montagem de janelas eletrocromicas (região visível) ou *displays*.

O politiofeno na forma condutora apresenta condutividade na ordem de 10^2 S.cm^{-1} . Assim como no polipirrol seu processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia (MAIA et al., 2000).

O politiofeno e seus derivados demonstram estabilidade notável tanto na sua forma condutora (dopado) quanto na sua forma neutra (desdopado) e relativa facilidade de modificação da estrutura do seu monômero (YIGITSOY et al. 2007), possuindo versatilidade estrutural. Isto possibilita a substituição no monômero nas posições 3 ou 3,4 do anel, podendo alcançar propriedades mecânicas superiores a do polipirrol não modificado, dependendo do substituinte utilizado.

O polipirrol e o politiofeno possuem estrutura heterocíclica e tem recebido bastante atenção devido a suas vastas possibilidades de aplicações como em mostradores eletrônicos, baterias, janelas inteligentes, sensores, capacitores, elementos de circuitos eletrônicos moleculares e baterias secundárias. Estes também vêm sendo aplicados em várias tecnologias como em interferência eletromagnética (EMI – *Eletromagnetic interference*), camadas condutoras, agentes antiestáticos e materiais que absorvem ondas de radar ou infravermelho (KIM et al., 2003).

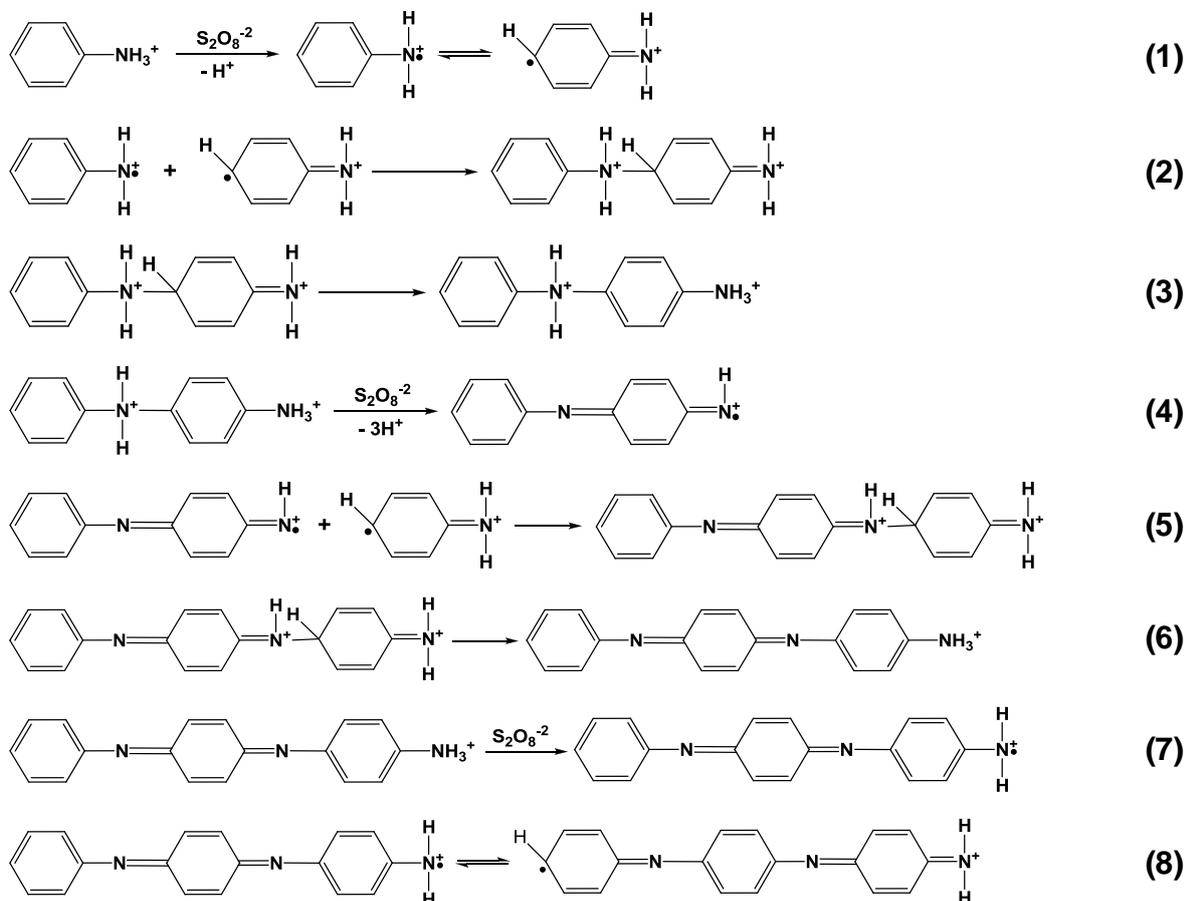
Para estudos das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química é mais adequada, o material é obtido com maior massa molar, alto grau de pureza, e pode ser preparado diretamente no estado dopado com grande

rendimento. A síntese química pode ser realizada sob a ação de agente oxidante, mantendo o meio com pH entre 0,0 e 2,0. Alguns dos agentes oxidantes que podem ser usados para a síntese da polianilina são $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2 , $FeCl_3$ ou $(NH_4)_2S_2O_8$. Dentre estes, destaca-se o persulfato de amônio, por este apresentar melhores resultados em termos de rendimento e condutividade (MATTOSO, 1996).

A Figura 6 ilustra as etapas da reação de polimerização do monômero anilina em meio ácido usando como agente oxidante o persulfato de amônio.

Na etapa (1) ocorre a oxidação do sal anilina formando um cátion radical, logo em seguida o cátion radical reage com outras espécies catiônicas presentes em solução (etapa (2)), e isso se repete até que a sua massa molecular seja suficientemente elevada para que ocorra a precipitação ou a reação com oligômeros sólidos ou material polimérico (em reações análogas às reações (5) e (6)) em uma etapa de propagação da cadeia (MACDIARMID, *et. al.* 1994).

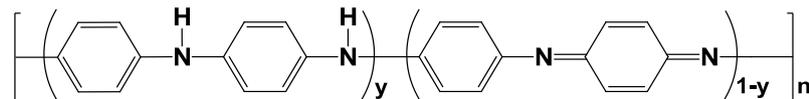
Figura 6 – Polimerização do monômero anilina em meio ácido.



Fonte: MACDIARMID, *et. al.* 1994.

A PAni pertence a uma classe de polímeros conjugados, cuja composição química na forma de base, ou seja, não dopada, está representada pela Figura 7 (MATTOSO, 1996). Esta, em especial a PAni dopada, tem atraído bastante atenção nos últimos anos devido à sua facilidade de preparação, boa estabilidade ambiental, alta condutividade entre os polímeros condutores (XI et al. 1999) e propriedades redox (SIDDARAMAIAH et al. 2008).

Figura 7 – Forma geral da PAni na sua forma não dopada.

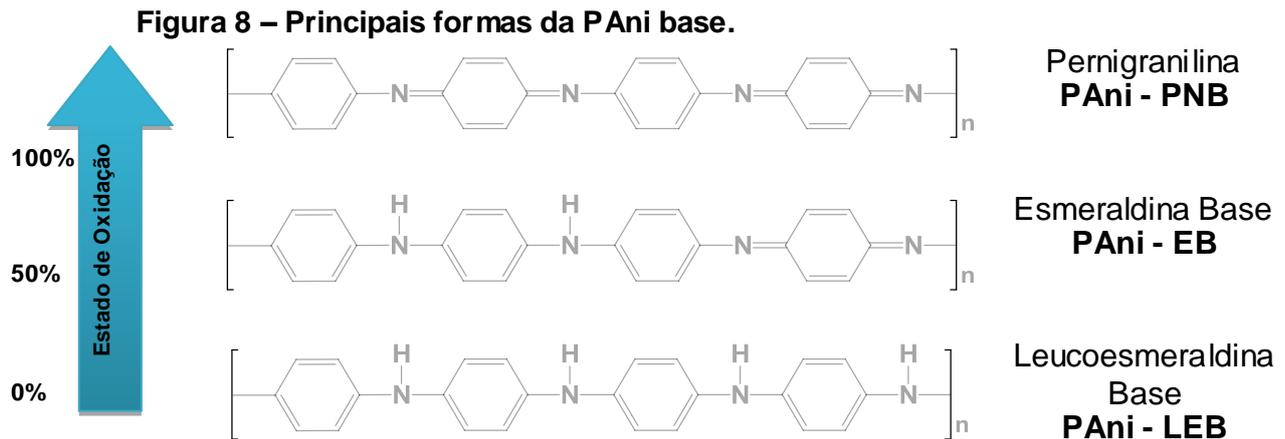


Fonte: MATTOSO, 1996.

Trata-se de um dos polímeros conjugados mais estudados na atualidade devido a sua eficiência, baixo custo de produção, facilidade de dopagem e ainda industrialmente vantajosa por possibilitar a produção em grande escala. Suas aplicações potenciais incluem o uso em baterias recarregáveis, sensores, membranas semipermeáveis, revestimentos anticorrosivos, e dispositivos eletrônicos (THANPITCHA et al., 2006).

A PAni possui uma particularidade em relação aos demais polímeros conjugados, que está associada a presença de centros básicos (nitrogênios amina e imina), na sua estrutura conjugada. Esta também pode existir em várias formas, que diferem de acordo com o nível de oxidação, que são designadas pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, pernigranilina e pernigranilina, (MATTOSO, 1996). As principais formas neutras de PAni (base) estão representadas na Figura 8.

A forma reduzida é a chamada leucoesmeraldina, e consiste em anéis fenilênicos unidos por nitrogênios amínicos. A PAni totalmente oxidada é denominada pernigranilina onde os anéis fenileno do tipo benzenóide estão ligados por nitrogênio imina a anéis do tipo quinóide e estão presentes em uma razão de 1:1. Na PAni parcialmente oxidada (esmeraldina) os nitrogênios imina e amina encontram-se em iguais proporções, mas a proporção de anéis benzenóides e quinóide é de 1:3 (PRON e RANNOU, 2002).



Fonte: PRON e RANNOU.

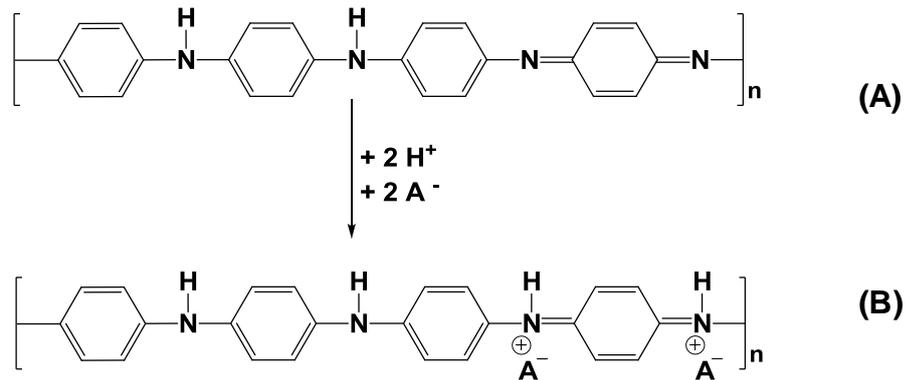
A PAni sal esmeraldina é a única que apresenta alta condutividade quando tratada com ácidos fortes adequados. No entanto, ela só pode ser dissolvida em N-metil-pirrolidinona (NMP), ácido sulfúrico concentrado e outros ácidos fortes na forma de base esmeraldina (SIDDARAMAIAH et al. 2008).

Algumas abordagens vêm sendo realizadas para superar a dificuldade de solubilizar a PAni, dentre elas temos a substituição de longas cadeias alquílicas em anéis benzenóide e quinóides, preparação de filmes mistos com moléculas anfifílicas e escolha de solventes adequados (incluindo NMP) e solventes mistos de NMP – CHCl_3 (XI et al. 1999).

Para se obter a PAni base, que é de mais fácil dissolução, deve-se utilizar como solvente uma base, causando a desprotonação do polímero em um processo de desdopagem ácido-base. A PAni, assim como outros polímeros conjugados, possui centros fortemente básicos na sua estrutura e pode ser dopada através do processo redox, ou processo ácido-base. Este processo é mostrado na figura Figura 9.

A base esmeraldina é protonada com um ácido prótico, suficientemente forte para dar a forma do sal correspondente (sal esmeraldina). Assim, a protonação da base esmeraldina fornece o produto no qual a carga é armazenada em forma de bipólarons (PRON e RANNOU, 2002).

Figura 9 – Esquema de dopagem ácido-base da PAni.



Fonte: PRON e RANNOU, 2002

A PAni apresenta boas características mecânicas, mas não pode ser obtida facilmente na forma de filmes finos com boas propriedades. Devido a essa característica, seu uso prático é limitado. Sendo assim, é de fundamental importância a busca por modificações que venham a melhorar a processabilidade e propriedades mecânicas que retenham a condutividade inerente ao polímero.

A modificação e/ou misturas poliméricas possibilita a obtenção de novos polímeros, tais como, copolímeros, blendas, redes interpenetrantes (IPN - *interpenetrating polymer network*), semi-IPN e compósitos (DE PAOLI, 2008).

Os polímeros obtidos podem ser classificados também como homopolímeros, que são constituídos por apenas um tipo de mero ao longo de toda cadeia polimérica, num processo de *homopolimerização*, ou copolímeros, que são constituídos por mais de um tipo de mero que são polimerizados simultaneamente, estes são obtidos a partir de um processo denominado *copolimerização* (AKCELRUD, 2007).

De acordo com a forma de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica podemos classificar os copolímeros em quatro tipos, são eles: ao acaso, aleatório ou estático; alternado; em bloco e grafitizado ou enxertado (CANEVAROLO, 2006). Para os copolímeros do tipo ao acaso, aleatório ou estático não há sequência definida dos diferentes meros, para os alternados os meros se dispõem de maneira alternada, já os em bloco apresentam formação de grande sequência (blocos) de um dado mero se alternando com outras grandes sequências do outro mero. Os grafitizados ou enxertados, onde a cadeia de um dado

homopolímero liga-se covalentemente a cadeia polimérica de outro homopolímero (MANO E MENDES, 1999).

As blendas são obtidas através da mistura física de dois polímeros, que são combinados para obter um novo material com propriedades diversas dos que o originam. E assim como nos copolímeros as blendas tem como principal objetivo modificar as propriedades do sistema polimérico, de modo a conservar as vantagens de cada polímero.

Os pares poliméricos que formam soluções sólidas homogêneas originam blendas miscíveis. Entretanto na maioria dos casos, formam-se blendas imiscíveis que poderão, através de modificações ou de aditivos, formar sistemas denominados de blendas compatíveis, enquanto que aquelas que não apresentam propriedades úteis são denominadas blendas incompatíveis (AKCELRUD, 2007). O principal objetivo nessa área é justamente tornar sistemas incompatíveis em sistemas compatíveis, buscando melhorar a relação custo, desempenho e processabilidade do material.

As IPN são resultantes da polimerização simultânea de dois monômeros, mas que se formam independentes um do outro, de forma que uma cadeia polimérica fica totalmente entrelaçada na outra sem que haja ligações químicas entre elas, já para um semi – IPN ocorre à polimerização do monômero na presença de uma cadeia polimérica que já havia sido obtida previamente (DE PAOLI, 2008).

Com o intuito de aperfeiçoar as propriedades da PANi, vêm sendo desenvolvidos vários trabalhos, dentre eles a produção de blendas constituídas de polímero condutor e hidrogel, devido a potencialidade de formação de hidrogéis eletroativos, os quais podem sofrer transformações químicas ou físicas em resposta a um potencial aplicado. Estes são muito aplicados em biossensores e em liberação controlada de drogas.

As misturas Polipirrol/poli(2-hidroxietil metacrilato), polipirrol/poliacrilamida, polipirrol/ácido poliacrílico, são alguns exemplos de blendas de polímero condutor/hidrogel descritos na literatura. Também podemos encontrar modificações do tipo PANi/quitosana (THANPITCHA et al., 2006), que consiste em dispersar a

PAni em gel de quitosana para obter um filme maleável e com propriedades elétricas, que varia com a quantidade de PAni e o tipo de ácido utilizado para a dopagem. Outro exemplo disso foi estudado por (YANG et al., 1996) com a blenda de PAni/polimetilmetacrilato onde foi estudado principalmente as temperaturas ideais de processamento da blenda e a interferência delas nas propriedades elétricas do filme. Outro exemplo foi estudado por (RODRIGUES et al., 2002) com a PAni/lignina, onde foi avaliada a quantidade máxima de lignina a ser usada na blenda para não camuflar as propriedades elétricas da PAni e ainda a influência desta na morfologia do filme.

VARGHESE et al., 2010 estudaram copolímeros do tipo quitosana/PAni, onde a quitosana foi enxertada com PAni através de uma copolimerização oxidativa, determinaram a melhor razão anilina/quitosana para obtenção de uma membrana de pervaporização, que pode ser usada para quebrar o ponto azeotrópico da água-isopropanol.

Devido à atual procura por desempenho que concilie otimização e leveza, surgiram materiais heterogêneos reforçados, multifásicos, os chamados compósitos ou materiais conjugados. Estes materiais são misturas totalmente imiscíveis de dois ou mais componentes, associando as diferentes propriedades de cada material no que diz respeito a sua natureza química (MARINHO, 2005). Na sua maioria, os compósitos são formados por duas fases, uma contínua (matriz) e outra descontínua (fase dispersa), e suas propriedades variam de acordo com as fases constituintes, a quantidade de cada fase e a geometria da fase dispersa (isso inclui sua forma, tamanho, distribuição e orientação) (WIEBECK e HARADA, 2005).

Em geral, pode-se utilizar como matriz, para tais materiais poliméricos, metais ou cerâmica, aos quais são adicionados para obter algum tipo de reforço (MARINHO, 2005). Esses componentes presentes não se dissolvem nem se descaracterizam completamente e tem por objetivo obter propriedades superiores às de cada componente separadamente.

SUDHA e SASIKALA, 2007 avaliaram as propriedades elétricas, a morfologia e a estabilidade térmica de amostras de PAni/argila obtidas através da polimerização

in situ da anilina em meio aquoso disperso de argila utilizando dopantes anfífilos funcionalizados.

De modo geral, a preparação de copolímeros, blendas ou compósitos tem como objetivo a obtenção de novos materiais com melhor desempenho e possibilidade de aplicações diferenciadas. A quitosana (biopolímero) é um dos principais polímeros utilizado em combinação com a PANi.

Os biopolímeros, obtidos a partir de recursos naturais, têm atraído muito atenção nos últimos anos. As fontes renováveis de materiais poliméricos oferecem uma alternativa para manter o desenvolvimento sustentável de tecnologias economicamente e ecologicamente atrativas, não apenas em relação à pesquisa acadêmica, mas principalmente voltada ao desenvolvimento de materiais de interesse para a indústria, como por exemplo, o plástico “verde”.

Os biopolímeros podem ser obtidos a partir de fontes naturais, tais como, milho (amido), madeira (celulose), entre outros, ou também pode ser sintetizado por bactérias a partir de moléculas pequenas como ácido butírico ou ácido valérico. Estes tem atraído muita atenção devido a sua origem e decomposição ecologicamente viável em contraste com os polímeros obtidos a partir do petróleo (RAY e BOUSMINA, 2005).

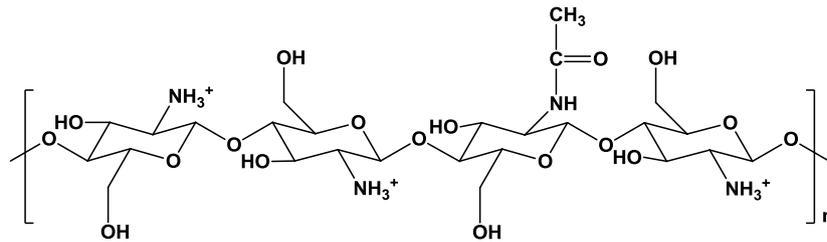
A Figura 10 apresenta um esquema de um ciclo de produção, consumo e degradação de um biopolímero desde a sua obtenção até o retorno para o ambiente sem maiores impactos (INNOCENTINI-MEI e MARIANI, 2005).

Figura 10 – Ilustração genérica do ciclo de produção e consumo de biopolímeros pela natureza.



Dentre os biopolímeros, destaca-se, em particular, a quitosana (Figura 11) devido, principalmente, a sua capacidade de formar filmes e membranas. A quitosana pode ser facilmente obtida através da desacetilação parcial da quitina, polímero abundante na natureza, presente em exoesqueletos de crustáceos. Além disso, a quitosana apresenta em sua estrutura grupos funcionais, tais como amina e hidroxila, que oferecem a possibilidade de modificações (VARGHESE, et. al. 2010).

Figura 11 – Estrutura molecular da quitosana.



Fonte: ASSIS e DA SILVA, 2003

Observa-se que a quitosana é um copolímero de ligação β (1 - 4) entre 2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosose e 2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosose. Ela é insolúvel em água, mas dissolve-se em soluções aquosas de ácidos orgânicos, como ácido acético, fórmico, cítrico, além de ácidos inorgânicos, como ácido clorídrico diluído, resultando em soluções viscosas (THANPICHA et al., 2006). A solubilidade da quitosana está relacionada com a quantidade de grupos amino protonados (-NH₃⁺) na cadeia polimérica. Quanto maior a quantidade destes grupos, maior a repulsão eletrostática entre as cadeias e também maior a solvatação em água (ASSIS e DA SILVA, 2003).

Como a quitosana pode ser facilmente obtida, formar hidrogel e filmes, tem se destacado como um dos polímeros mais utilizados na obtenção de blends ou copolímeros eletroativos (THANPICHA et al., 2006). Seus derivados estão sendo estudada para usos potenciais em diversos campos, como liberação controlada de drogas e como suporte para imobilização de enzimas, remoção de íons metálicos de soluções aquosas, efeito antimicrobiano, em baterias poliméricas e como substrato para fluoróforos que pode ser aplicado em dispositivos orgânicos (RIBEIRO et al., 2011). Destaca-se também na obtenção de nanocompósitos poliméricos, por se comportar como uma boa matriz para receber reforços e melhorar suas

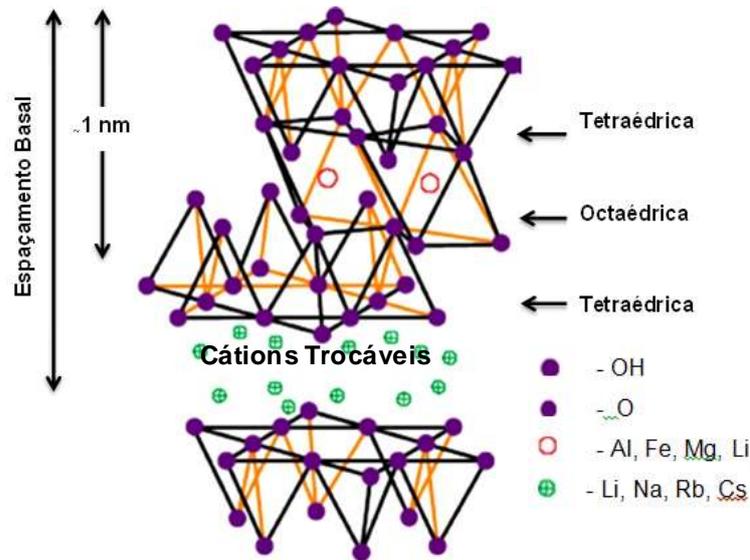
propriedades. É por essas e outras razões que a quitosana tem se destacado muito nos últimos anos.

Os Nanocompósitos Poliméricos (NCPs) são obtidos através da introdução em pequena escala de um material não polimérico em uma matriz. Este precisa conter pelo menos uma de suas três dimensões em escala nanométrica, o que tem atraído à atenção de vários pesquisadores, devido às propriedades distintas mostradas por esta classe de material. Um exemplo de material que pode ser usado para obtenção de NCPs são os silicatos lamelares (argilas), que podem melhorar consideravelmente diversas propriedades dos polímeros, como o módulo de elasticidade, resistência ao calor, antinflamabilidade e resistência à permeabilidade de gases (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Os silicatos lamelares são geralmente constituídos por cristais lamelares que formam grãos menores que 0,1 mm. Na determinação de sua composição química aparecem como elementos essenciais a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3), além de óxidos de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) (DIAZ et al., 2007).

Os mais utilizados na preparação dos NCPs são os pertencentes à família do 2:1 filossilicatos, dentre estes destacam-se a montmorilonita (MMT), hectorita e saponita, que possuem estruturas tetraédrica e octaédrica. No caso da estrutura tetraédrica, a carga negativa está localizada na superfície da camada de silicato e, portanto, as matrizes poliméricas podem interagir mais prontamente do que no caso da octaédrica (RAY e BOUSMINA, 2005). Estas existem naturalmente em uma estrutura tactóide composta por várias dezenas de camadas empilhadas, que possuem uma dimensão lateral de 0,1 – 0,5 μm e espaço interlamelar de aproximadamente 1 nm (ROHLMANN et al., 2008). A Figura 12 mostra a estrutura química desses silicatos que funcionam como matrizes hospedeiras para a síntese de polímeros. Isso ocorre devido ao seu potencial de afastamento das lamelas em soluções.

Figura 12 – Esquema da estrutura de 2:1 filossilicatos.



Fonte: Adaptado de PAVLIDOU e PAPASPYRIGES, 2008

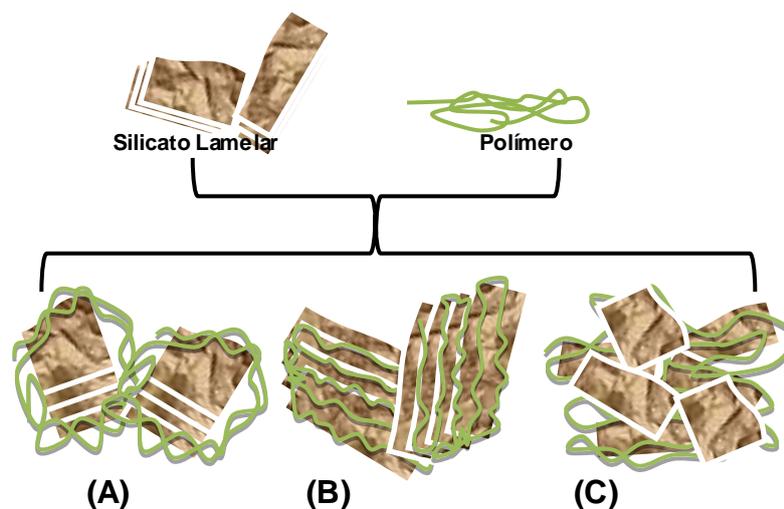
Duas características importantes dos silicatos são geralmente consideradas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: a primeira delas é a habilidade das partículas dos silicatos dispersarem suas lamelas, e a segunda é a habilidade para modificações químicas, através de reações de troca iônica entre cátions orgânicos e inorgânicos. Estas duas características estão relacionadas com o grau de dispersão do silicato em camadas numa matriz polimérica, que depende do cátion intercalado (RAY e BOUSMINA, 2005).

As argilas podem ser modificadas através da adição de sais quaternários de amônia às dispersões aquosas, nestas dispersões as partículas de argila devem estar em elevado grau de delaminação, isto é, as lamelas encontram-se separadas ao máximo umas das outras, facilitando a introdução de compostos orgânicos, sendo então os cátions existentes substituídos por cátions orgânicos, passando de hidrofílica para organofílica (DIAZ et al., 2007). O propósito de se utilizar argilas modificadas (organofílicas) na preparação de nanocompósitos poliméricos deve-se ao fato de que, ao aumentar o espaçamento basal entre as lamelas da argila, a introdução da cadeia polimérica entre as lamelas deverá ser facilitada.

Dependendo da natureza do componente utilizado no método de preparação e da força de interação entre o silicato lamelar e o polímero, três principais tipos de compósitos podem ser termodinamicamente favoráveis, microcompósitos com

separação de fases, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado (Figura 13). Nos microcompósitos o polímero é incapaz de intercaliar entre as folhas de silicatos, formando assim um compósito com separação de fases que apresenta propriedades semelhantes aos microcompósitos convencionais. Na classe dos nanocompósitos podemos encontrar dois tipos diferentes de interação: a estrutura intercalada, na qual a cadeia polimérica é intercalada entre as lamelas de silicato resultando em uma morfologia bem ordenada em multicamadas alternadas, e a estrutura esfoliada ou delaminada, quando as lamelas de silicatos são dispersas completamente e uniformemente em uma matriz polimérica.

Figura 13 – Ilustração esquemática dos diferentes tipos de compósitos formados pela interação entre silicatos lamelares e polímeros: (A) microcompósitos com separação de fases; (B) nanocompósito intercalado e (C) nanocompósito esfoliado.



Fonte: Adaptado de RAY e BOUSMIA, 2005

A preparação de materiais nanocompósitos, polímero-argila, pode ser realizada a partir de diferentes metodologias, dentre elas destacam-se: esfoliação/intercalação via solução, intercalação através de fusão do polímero e intercalação/esfoliação via polimerização *in situ* (RAY e BOUSMIA, 2005).

Até os dias atuais existe um interesse contínuo de aperfeiçoar algumas propriedades dos polímeros conjugados, tais como a própria condutividade elétrica, a estabilidade térmica, mecânica e capacidade filmogênica, assim como otimizá-los para conseguir materiais de fácil processamento.

A obtenção de materiais híbridos contendo polímeros condutores, como a polianilina, permite conferir propriedades elétricas (condutividade) ao material. A quitosana pode formar facilmente filmes e géis poliméricos e as argilas minerais podem conferir maior estabilidade térmica ou ainda ordenar a cadeia polimérica fazendo com que este possa melhorar sua condutividade. De forma que híbridos obtidos a partir desses materiais podem possuir características inerentes de cada um, com propriedades de processamento otimizadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Preparação e caracterização de materiais híbridos poliméricos para obtenção de materiais úteis para aplicação em dispositivos eletroquímicos, tais como:

- i) Polianilina/Quitosana;
- ii) Polianilina/Argila;
- iii) Polianilina/Quitosana/Argila.

2.2 Objetivos Específicos

Preparação de polímeros, copolímeros e/ou nanocompósitos a partir da polianilina, quitosana e argila mineral organofílica (Nanomer I 24).

Caracterização estrutural: por Espectroscopia de infravermelho e difratometria de raios X;

Caracterização morfológica: por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV;

Caracterização térmica: Através das técnicas de Termogravimetria – TGA (*Thermogravimetric Analysis*), Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC (*Differential Scanning Calorimetry*);

Medidas de condutividade elétrica;

Dissolução ou Dispersão dos materiais obtidos com o objetivo de se obter a solução adequada para deposição por *casting* sobre ITO (*Indium Tin Oxide*);

Caracterização espectroeletroquímica dos filmes depositados sobre ITO.

3 METODOLOGIA

3.1 Equipamentos e materiais utilizados

Todos os reagentes e solventes utilizados foram adquiridos da Aldrich, Vetec e Synth, e todos com grau P.A. Foram eles: Persulfato de Amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Ácido *p*-tolueno sulfônico (*p*-TSA), $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Dimetilsulfoxido (DMSO), $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, Acetonitrila, CH_3CN , Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e Perclorato de Lítio Anidro, LiClO_4 . A Quitosana $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$, foi obtida da Acros Organics e as argilas Bentonita sódica (Bentonita Na^+) e Nanomer I-24 foram gentilmente cedidas pela Braskem.

Nos experimentos eletroquímicos foi utilizado CH_3CN Sigma Aldrich com teor de $\text{H}_2\text{O} < 0,001\%$.

Os experimentos de caracterização eletroquímica e espectroeletroquímica foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30 interfaceado ao microcomputador usando o software fornecido pela Autolab. As medidas de absorção dos filmes poliméricos na região UV-visível-infravermelho próximo (UV-vis-NIR) foram realizadas em um espectrofotômetro de arranjo de diodos Hewlett-Packard 8453A usando uma cubeta de vidro óptico com secção de 1,0 x 3,0 cm com uma tampa de teflon adaptada.

Para as caracterizações de FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*), foram feitas pastilhas de KBr utilizando uma prensa hidráulica e pastilhador, e analisadas em um IRPrestige – 21, Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (SHIMADZU, 02239) acoplado a um computador.

As medidas de condutividade foram realizadas com pastilhas das amostras em eletrômetro Jandel (modelo RM3), Universal V4.5A TA Instruments 2950 thermobalance.

As análises térmicas foram realizadas utilizando DSC 60 (SHIMADZU), Glass Oven B-585 Kugelrohr, enquanto que as de DR-X (Difração de Raio X) foram realizadas utilizando um modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de $\text{CuK } \alpha$ com voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. As micrografias eletrônicas por varredura (MEVs) foram obtidas num equipamento HITACHI Tabletop SEM: TM-3000, utilizando energias de 5 ou 15 kV.

3.2 Preparações auxiliares

3.2.1 Destilação da anilina

A anilina foi destilada com auxílio de um forno de vidro Kugelrohr sob vácuo à temperatura constante de 90°C, o material recolhido foi utilizado nas sínteses das amostras de PANi e derivados.

3.2.2 Limpeza dos eletrodos ITO

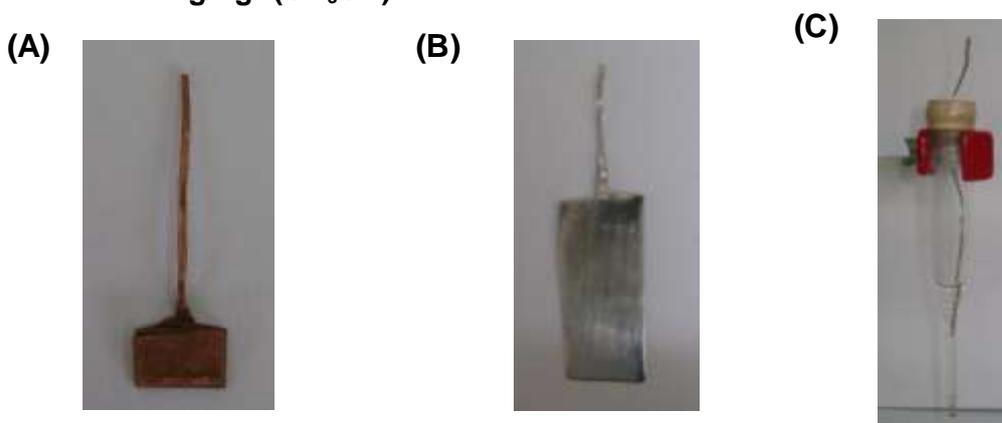
Os eletrodos ITO usados como eletrodos de trabalho foram imersos em uma solução 10 % (v/v) de Extran alcalino Merck e mantidos na solução por 30 minutos, posteriormente foram imersos por três vezes em períodos de 30 minutos em água destilada. Em seguida os eletrodos foram imersos em isopropanol, mantidos por 15 minutos no solvente e secos à temperatura ambiente.

Após a secagem foi utilizado um multímetro para identificar a superfície condutora do eletrodo, que foi delimitada em uma área de 1,0 cm², usando uma fita adesiva, os ITO foram então devidamente armazenados em dessecador à vácuo.

3.2.3 Limpeza dos eletrodos de referência e contra-eletrodo

Os eletrodos utilizados para as caracterizações espectroeletroquímicas (Figura 15) foram limpos antes e depois da realização dos experimentos. O eletrodo de platina utilizado como contra eletrodo foi limpo com um feltro umedecido com alumina e o cobre utilizado como contato elétrico do eletrodo de trabalho (ITO) foi limpo com uma lixa d'água. O eletrodo de Ag/Ag⁺ em CH₃CN utilizado como eletrodo de referência foi lavado com água e CH₃CN e em seguida secos com lenços de papel.

Figura 14 – Eletrodos utilizados na caracterização espectroeletroquímica dos filmes poliméricos. (A) contato elétrico de cobre, (B) eletrodo de platina e (C) eletrodo de Ag/Ag⁺ (CH₃CN).



FONTE: Autora, 2013.

3.3 Ensaio de intumescimento das argilas

Os testes de intumescimento foram realizados com base no método de Foster descrito por (DIAZ et. al., 2007) e constituiu em adicionar lentamente e sem agitação 0,2 g de argila (Nanomer-I24 ou Bentonita Sódica-Na⁺) a 25 mL de ácido *p*-TSA em uma proveta graduada. Após 24 horas de repouso mediu-se o volume ocupado pela argila (inchamento sem agitação), depois se agitou o conteúdo da proveta, com um bastão de vidro, por 5 minutos. Após mais 24 horas de repouso (totalizando 48 horas de observação), mediu-se novamente o volume ocupado pela argila (inchamento após a agitação). O mesmo procedimento foi realizado utilizando um meio com ácido *p*-TSA e quitosanda.

3.4 Preparação das amostras

3.4.1 Síntese da PANi

Para a preparação da PANi foi dissolvido 0,5 mL de anilina em 53 mL de ácido *p*-TSA (1,0 mol L⁻¹) e em seguida foi lentamente adicionada uma solução aquosa de persulfato de amônio 0,4 mol L⁻¹ com o auxílio de um funil de adição. Durante a adição, a solução foi mantida sob agitação constante e resfriamento (-5°C) durante 2 horas. Após esse período, a PANi formada foi filtrado em um funil de Büchner com auxílio de um kitassato e uma bomba de vácuo. O material obtido foi lavado com água destilada até se obter um resíduo incolor, em seguida foi lavado com 100 mL de uma solução alcóolica 10% (v/v). O material obtido foi colocado em

placa Petri e deixado secar em dessecador até a obtenção de uma massa constante.

3.4.2 Preparação da PAni-Quitosana

Para a preparação das amostras de PAni-Quitosana foram realizadas sínteses utilizando 0,25, 0,5 e 0,75 g de quitosana adicionadas à 53 mL de ácido *p*-TSA e deixado sob agitação durante duas horas, em seguida adicionou-se 0,5 mL da anilina e deixou-se agitar por mais uma hora em seguida foi adicionada uma solução de persulfato de amônio à solução de quitosana/anilina/*p*-TSA contida no balão de reação de maneira semelhante ao já descrito no tópico 3.4.1. O processo de filtração e lavagem foi igualmente ao item 3.4.1.

3.4.3 Preparação da PAni-Argila

Para a preparação da PAni-Argila foi adicionado 0,0188 g de argila (Nanocor I24) à 53 mL de *p*-TSA e deixado sob agitação durante 24 horas, em um processo de intumescimento. Em seguida adicionou-se 0,5 mL da anilina e deixou-se agitar por mais uma hora, adicionou-se então a solução aquosa de persulfato de amônia à solução de argila/anilina/*p*-TSA contida no balão de reação, seguindo o processo para a obtenção do material semelhante ao já mencionado anteriormente.

3.4.4 - Preparação da PAni-Quitosana-Argila

Na preparação da PAni-Quitosana-Argila foi adicionado 0,188 g de argila ao ácido *p*-TSA e deixado sob agitação durante 24 horas, após esse período foi adicionado 0,25 g de quitosana e deixado agitar por mais duas horas, em seguida adicionou-se 0,5 mL da anilina e deixou-se em agitação por mais uma hora. Finalmente foi adicionado à solução aquosa de persulfato de amônia sob condições semelhantes as das amostras obtidas anteriormente.

Na Tabela 1 estão apresentados as quantidades de material utilizado, onde obteve-se as seguintes proporções em relação a quantidade de anilina utilizada, considerando o rendimento hipotético de 100.

Tabela 1 – Proporção dos materiais utilizados nas sínteses das amostras de PAni.

Amostras	Anilina (g)	Quitosana (g)	Argila (g)	Anilina (%)	Quitosana (%)	Argila (%)
PAni	0,5	–	–	100	–	–
PAni-Quitosana	0,5	0,25	–	66,67	33,33	–
PAni-Quitosana	0,5	0,5	–	50	50	–
PAni-Quitosana	0,5	0,75	–	40	60	–
PAni-Argila	0,5	–	0,01875	96,39	–	3,61
PAni-Quitosana-Argila	0,5	0,25	0,01875	65	32,5	2,5

Fonte: Autora, 2013.

3.4.5 Preparação das pastilhas

Após a secagem de cada amostra no seu estado dopado (sal esmeraldina), foi utilizado 0,2 g para a preparação das pastilhas as quais foram obtidas com auxílio de um pastilhador e uma prensa hidráulica.

3.4.6 Deposição sobre ITO

Para a deposição das amostras no eletrodo de trabalho (ITO) foi necessário à dispersão das amostras em DMSO. Para isso foram utilizadas 100 mg de cada amostra para 1,5 mL do solvente orgânico, e deixados no no ultrassom durante 5 horas. Após essa etapa a solução ficou em repouso por 24 horas, quando foi retirado 50 μL do sobrenadante e depositado por *casting* em uma superfície de 1,0 cm^2 de ITO.

3.5 Caracterizações

3.5.1 Análise de Infra-vermelho, *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos em uma faixa de comprimento de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em pastilhas de KBr.

3.5.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando Laser HeNe: 633 nm com 1800 l mm^{-1} , com 5 % de potência, modo estendido ($100\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) e tempo de exposição de 10 segundos, com 10 acumulações.

Estas análises também foram realizadas no GCAR, localizado no IQB da UFAL.

3.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), junto ao grupo de Catálise e Radioatividade Química – GCAR. As análises foram realizadas em um intervalo de temperatura de 30 a 450 $^{\circ}\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

As análises de TGA foram realizadas em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Roselena Faez na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP, Campus Diadema). As análises foram realizadas em um intervalo de temperatura de 0 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$ com uma rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Ambas as análises foram realizada sob atmosfera de nitrogênio, sob fluxo constante de 20 mL min^{-1} .

3.5.4 Medidas de condutividade

As medidas de condutividade das pastilhas foram realizadas em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Roselena Faez na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP, Campus Diadema).

As análises foram efetuadas em amostras recém preparadas e também em amostras similares preparadas e guardadas por 5 meses.

3.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medidas de DSC foram realizadas na Universidade Federal de Alagoas (UFAL), junto ao grupo de Catálise e Radioatividade Química – GCAR. As análises foram realizadas em um intervalo de temperatura de 30 a 450 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

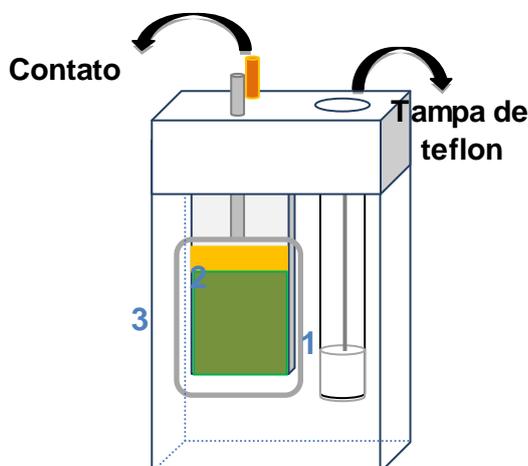
As análises de TGA foram realizadas em colaboração com a Prof^a. Dr^a. Roselena Faez na Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP, Campus Diadema). As análises foram realizadas em um intervalo de temperatura de 0°C a 600°C com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Ambas as análises foram realizada sob atmosfera de nitrogênio, sob fluxo constante de 20 mL min⁻¹.

3.5.5 Caracterização espectroeletroquímica

Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro onde a cela eletroquímica utilizada nos experimentos espectroeletroquímicos foi montada usando uma cubeta de vidro óptico com uma tampa de teflon. Na **figura 16** está demonstrada a montagem da cela eletroquímica. O eletrodo de trabalho (ITO) foi colocado no caminho óptico do espectrofotômetro, o contra-eletrodo (fio de platina) foi colocado paralelo e a uma distância fixa do eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foi fixado fora do caminho do feixe de luz do espectrofotômetro.

Figura 15 – Cella eletroquímica para os experimentos de espectroeletroquímica: eletrodo de referência (1), eletrodo de trabalho (2) e contra-eletrodo (3).



FONTE: Autora,2013.

Os experimentos de espectroeletróquímica utilizando a PANi e derivados depositado sobre ITO foram realizados em uma solução de LiClO_4 em CH_3CN ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Os espectros foram registrados na região do UV/vis/infravermelho próximo (Ultra Violeta/visível/infravermelho) ($300 \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$) ajustado para registrar a variação de absorbância em intervalos de tempo de 5 s para a obtenção de espectros nos estados reduzido e oxidado dos polímeros. Simultaneamente foram realizados experimentos de voltametria cíclica com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} e variação de potencial de $-0,2$ até $0,9 \text{ V}$.

Nos experimentos de cronoamperometria o espectrofotômetro foi ajustado para registrar a variação de absorbância no comprimento máximo de absorção para cada filme. Os potenciais aplicados foram de $E_{\text{inicial}} = -0,2 \text{ V}$ e $E_{\text{final}} = 0,8 \text{ V}$, com o tempo de duração de cada salto de potencial de 20 s.

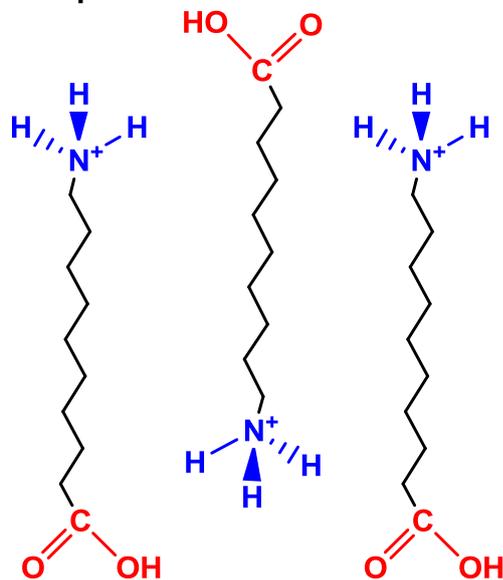
A voltametria cíclica e cronoamperometria, juntamente com a aquisição de espectros na região UV/vis, foram realizadas objetivando acompanhar as modificações cromáticas do filme de acordo com a variação do potencial aplicado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaio de intumescimento das argilas

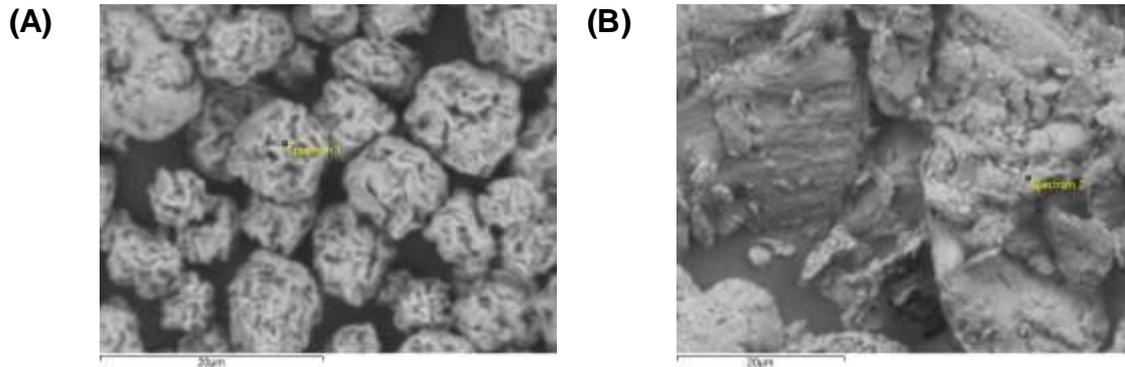
Para os ensaios de intumescimento foram utilizadas duas argilas diferentes em meio ácido. A Bentonita- Na^+ , uma argila não modificada, hidrofílica, onde o cátion lamelar presente é o Na^+ e a Nanomer-I24 é uma argila comercial, modificada e organofílica. O cátion presente nas lamelas da Nanomer-I24 está representado na Figura 16.

Figura 16 – Estrutura do cátion presente nas interlamelas da argila Nanomer-I24.



As imagens obtidas a partir do MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) juntamente com seus respectivos espectros de EDX (Detector de Energia Dispersiva) identificaram a composição das duas argilas utilizadas nos testes de intumescimento, e comprovam a presença dos cátions lamelares presentes. Podemos observar na Figura 17 (A) a morfologia das partículas de argila Nanomer-I24 com esferas irregulares com várias cavidades totalmente diferente da morfologia da Bentonita Na^+ (Figura 17 (B)) que apresenta uma estrutura mais compacta e sem formato definido.

Figura 17 – Imagens de MEV das amostras de argilas: (A) Nanomer-I24 e (B) Bentonita Na⁺.



Fonte: Autora, 2013.

Observando as Tabelas 2 e 3 com os valores de EDX confirmamos a presença dos átomos de Nitrogênio e Carbono que fundamenta a presença dos sais quaternários de amônio presentes nas lamelas da argila Nanomer-I24, diferentemente da Bentonita Na⁺ onde foi possível observar nos resultados a presença dos átomos de Na que encontram-se entre suas lamelas, estes fatores justificam as propriedades organofílicas (Nanomer-I 24) e hidrofílicas (Bentonita Na⁺) das argilas.

Tabela 2 – Valores de EDX para a amostra de argila Nanomer-I24.

Elementos	Peso (%)	Atomic (%)
Nitrogênio	40.432	46.397
Carbono	27.975	37.437
Crômio	18.919	5.848
Flúor	6.997	5.920
Alumínio	2.863	1.705
Oxigênio	2.499	2.510
Silício	0.316	0.181
Cálcio	0.001	0.000

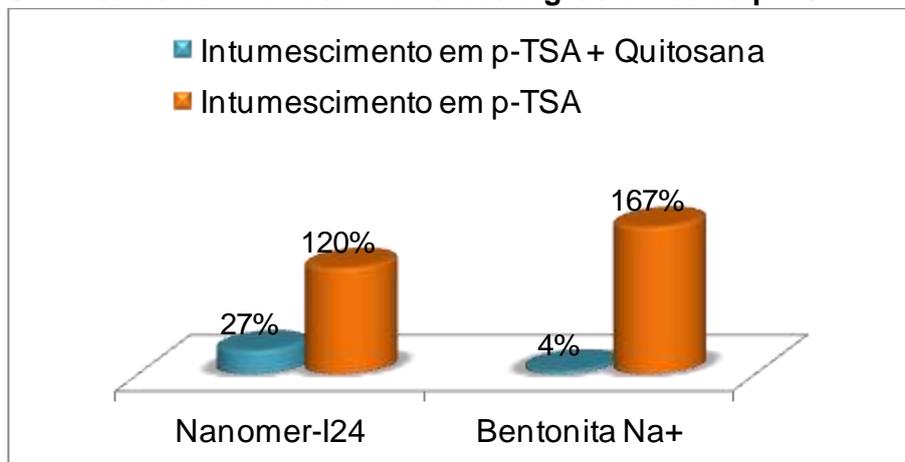
Fonte: Autora, 2013

Tabela 3 – Valores de EDX para a amostra de argila Bentonita Na⁺.

Elementos	Peso (%)	Atomic (%)
Silício	54.587	54.824
Alumínio	32.350	33.821
Potássio	7.619	5.496
Magnésio	2.092	2.427
Sódio	1.774	2.176
Cloro	1.579	1.256

Fonte: Autora, 2013.

A Figura 18 mostra o comportamento em relação ao intumescimento de cada argila, nas mesmas condições empregadas na síntese, adaptando a metodologia de Foster descrita por (DIAZ et al., 2007). Em relação aos ensaios de intumescimento das argilas avaliou-se a variação do volume após a agitação por 5 minutos e repouso por 24 horas em duas condições: na presença do ácido *p*-TSA e na presença do ácido e quitosana.

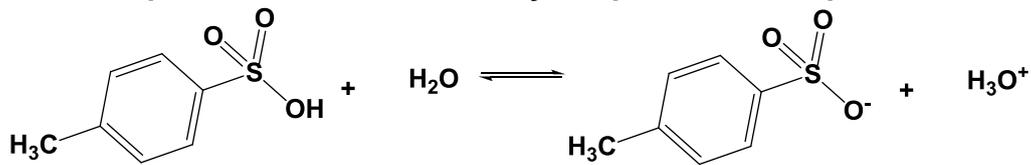
Figura 18 – Ensaios de Intumescimento das argilas em ácido *p*-TSA.

Fonte: Autora, 2013.

Através do gráfico representado na Figura 18 pode-se observar que a argila que apresentou o melhor comportamento em relação ao seu intumescimento em ácido *p*-TSA foi a Bentonita Na⁺, esta argila mostrou um aumento de 167% em relação ao seu volume inicial, após a agitação, o que indica maior espaçamento basal entre suas lamelas, o que esta de acordo com resultados já obtidos por (DIAZ et al., 2007), A argila Nanomer-I24 apresentou um intumescimento final de 120%, ou seja, menor do que com a argila Bentonita Na⁺.

A Bentonita Na^+ possui maior intumescimento em meio aquoso, ou seja, nestas condições as partículas encontram-se em elevado grau de delaminação, possibilitando a troca do cátion Na^+ por cátions orgânicos, tornando uma argila hidrofílica em organofílica, como é o caso da argila Nanomer-I24 (DIAZ, et al., 2007). Isto justifica seu comportamento durante o teste de intumescimento, e a eficiência da troca cátion iônico entre o Na^+ e o H^+ da solução, como mostra o equilíbrio da solução presente na Figura 19.

Figura 19 – Equilíbrio ácido-base da solução aquosa do ácido p-TSA.

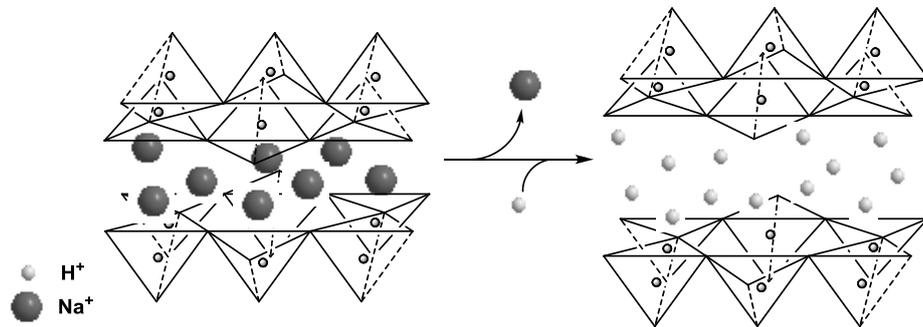


No segundo caso de intumescimento em solução contendo quitosana, o resultado obtido foi inverso, pois a Nanomer-I24 intumescce mais que a Bentonita Na^+ , apresentando 27% e 4%, respectivamente, em relação ao volume inicial.

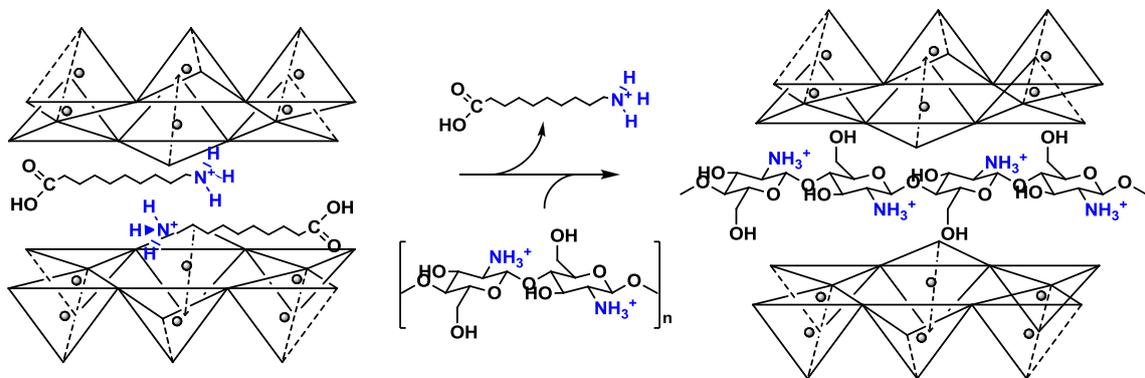
A Nanomer-I24 apresenta cátions amônio, assim como os presentes na quitosana, isso favorece na substituição iônica. E quanto mais volumoso o cátion interlamelar da argila, mais fácil será à troca pelo cátion da quitosana. Como mostra a ilustração da Figura 20.

Figura 20 – Esquema ilustrando o processo de intercalação dos cátions nas lamelas da argila. (A) Betonita Na⁺ e (B) Nanomer I-24.

(A)



(B)



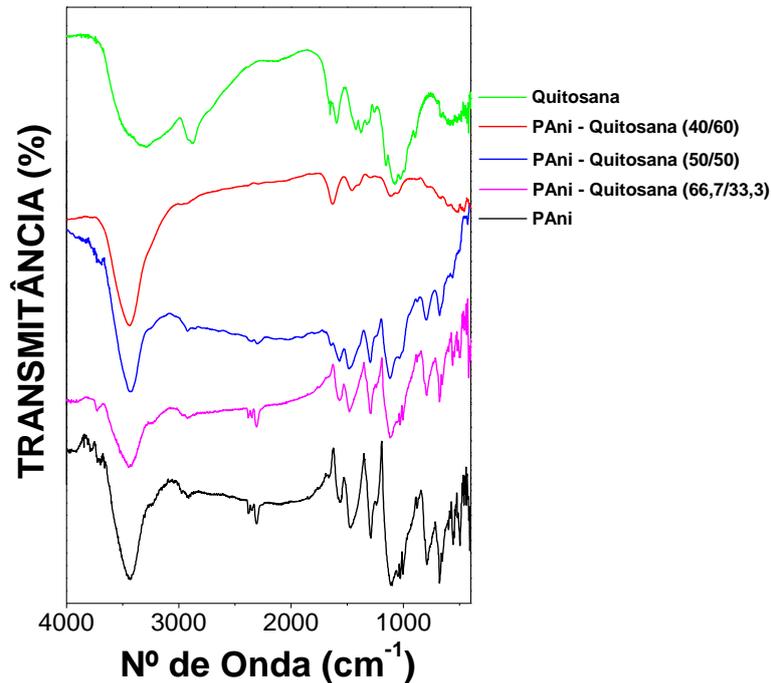
FONTE: Autora, 2013.

Com base nesses resultados é possível observar que a Nanomer-I24 é a argila mais adequada para a preparação das amostras em meio de *p*-TSA e quitosana.

4.2 Análise de Infra-vermelho (FTIR) e Raman

A Figura 21 mostra os espectros de FTIR obtido para as amostras de PAni, PAni-Quitosana, em diferentes proporções, e Quitosana na região de 4000 a 400 cm⁻¹. No espectro da quitosana é possível observar bandas características em 3286 cm⁻¹ e 2878 cm⁻¹, que são atribuídas à presença de H₂O e -NH₂ respectivamente. As bandas em 1074 cm⁻¹ e 1652 cm⁻¹ indicam o estiramento C-O-C característico do anel piranose e da deformação -OH, respectivamente. Estas informações estão de acordo com a literatura (RUIZ-HITZKY et al., 2003 e YAVUZ et al., 2011).

Figura 21 – Espectro de FTIR das amostras de Quitosana, PAni e PAni-Quitosana.



Fonte: Autora, 2013.

Segundo (VARGHESE et al., 2010) a polimerização *in situ* da PAni com quitosana origina um copolímero do tipo grafitzado. Isto se deve ao fato de que a polimerização da PAni ocorre na presença de um polímero já formado, no caso a quitosana, sugerindo então que os grupos envolvidos na grafitzação dos polímeros sejam o -NH_2 presente na quitosana, como ilustrado na Figura 22. Isso iria acarretar uma diminuição da banda referente à ligação N-H em aproximadamente 794 cm^{-1} no espectro de FTIR da amostra híbridas.

O espectro da PAni mostra todas as bandas características do polímero, entre elas, as principais podem ser atribuídas aos anéis quinóides (N=Q=N) e benzenóides (N-B-N) em 1570 cm^{-1} e 1467 cm^{-1} . A banda em 1290 cm^{-1} indica o estiramento C-N em aminas secundárias e em 794 cm^{-1} a deformação angular N-H fora do plano que, também foram descritas por (CASES et al., 2011). Analisando a amostra de PAni-Quitosana (66,7/33,3) observa-se que não houve variação considerável nos valores atribuídos às bandas da PAni quando polimerizada *in situ* com a quitosana. De acordo com a Tabela 5, pode-se observar que a amostra de PAni-Quitosana (66,7/33,3) mantém os sinais característicos da PAni.

Tabela 4 – Principais bandas características encontradas nos espectros de FTIR para as amostras de PAni, PAni-Quitosana e Quitosana.

PAni	PAni-Quitosana (66,7/33,3)	Quitosana	Atribuição
*3440	*3433	**3286	H ₂ O e N-H
_____	_____	***2878	-NH ₂
_____	_____	**1652	O-H (deformação)
_____	_____	**1074	C-O-C (anel piranose)
*1570	*1564	_____	N=Q=N
*1467	*1483	_____	N=B=N
*1290	*1296	_____	C-N, aminas secundárias
*1242, 1110 e 1028	*-, 1114 e 1029	_____	C-H, fora do plano e ligado no anel (1,4)
*879	*879	_____	C-H, fora do plano e ligado ao anel (1,2,4)
*794	*792	_____	N-H, fora do plano
*678	*676	_____	C-H, fora do plano e ligado ao anel (1,2)

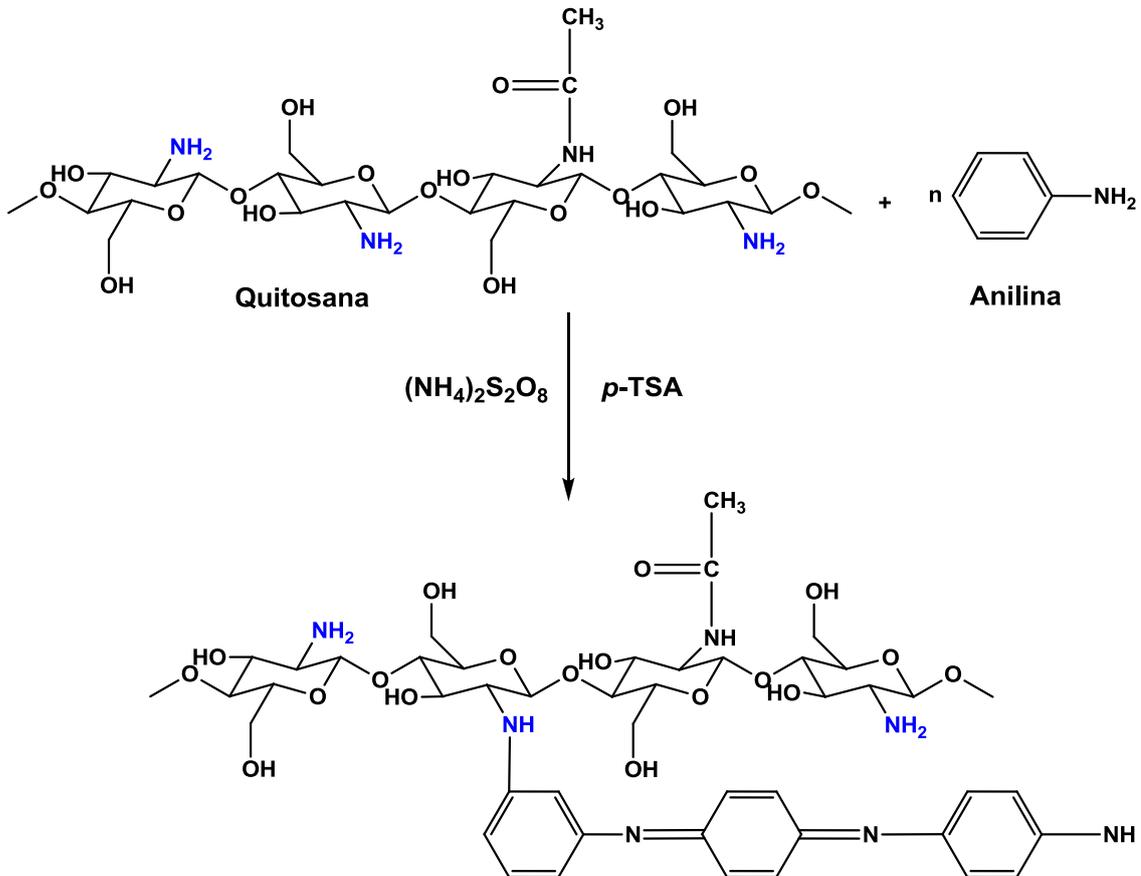
*(CASES et al., 2011)

** (RUIZ-HITZKY et al., 2003)

*** (YAVUZ et al., 2011)

Foram realizadas novas sínteses aumentando a razão de quitosana na mistura, e observa-se que mesmo em uma razão de 1:1, os sinais característico da PAni continuam prevalecendo. O espectro de FTIR somente começa modificar-se quando a quantidade de quitosana é superior a da PAni na síntese. E ainda assim a banda referente ao -NH₂ da quitosana ainda não aparece, confirmando a copolimerização efetiva entre os dois polímeros.

Figura 22 – Esquema da síntese do copolímero PANi-Quitosana grafítico, imagem adaptada.

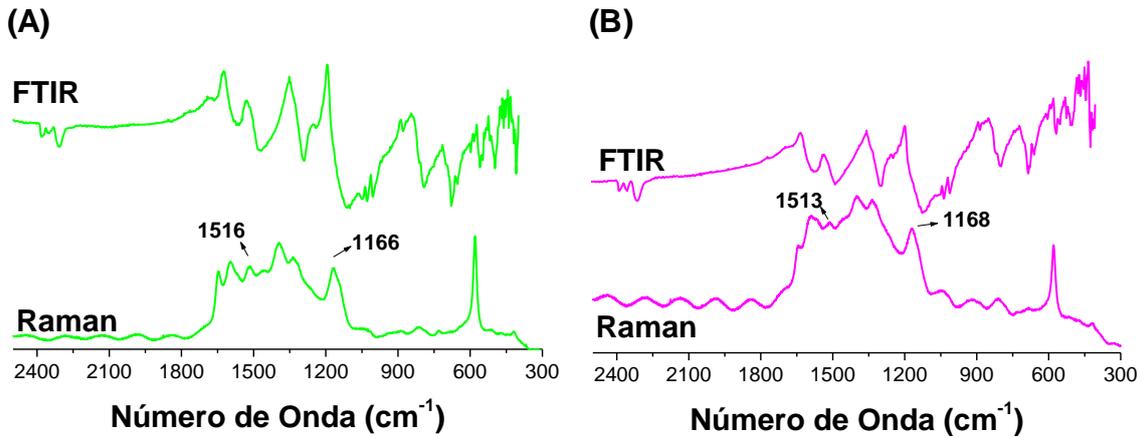


Fonte: VARGHESE et al., 2010

Com o intuito de confirmar que houve a ligação entre a PANi e a quitosana pretende-se observar algumas modificações na intensidade das bandas do espectro Raman referentes as ligações C-H, que deverão diminuir devido a ligação do C com o N da quitosana e ainda e intensidade da ligação C-N deverá aumentar, visto que forma-se ligações entre o C da anilina com o N da quitosana e com isso consequentemente ocorrerá a diminuição da banda referente as ligações N-H.

Nos espectros Raman da PANi-Quitosana foi possível observar algumas dessas variações na intensidade das bandas em relação ao espectro da PANi. A Figura 23 mostra os espectros de PANi (A) e PANi-Quitosana (B), de Raman e FTIR, onde pode-se observar que apesar dos FTIR apresentarem intensidades bem semelhantes, nos espectros Raman as intensidades variam consideravelmente.

Figura 23 – Espectros de FTIR e Raman das amostras (A) Pani e (B) PAni-Quitossana.

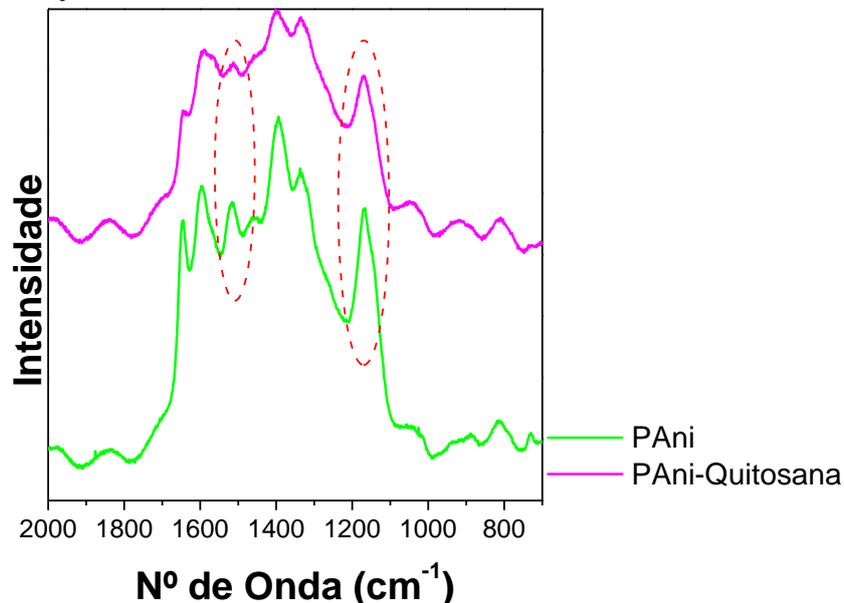


Fonte: Autora, 2013.

Quando se observa os espectros Raman da PAni e da PAni-Quitossana sobrepostos nota-se que houve variação nas intensidade das bandas, que sugerem indícios da formação de um copolímero (Figura 24).

A tabela seguinte (Tabela 6) mostra alguns valores característicos em relação às bandas do espectro Raman da PAni e da PAni-Quitossana.

Figura 24 – Espectros Raman obtidos das amostras de PAni e PAni-Quitossana.



Fonte: Autora, 2013.

Os espectros evidenciam a presença das bandas C-H e N-H em 1166 cm^{-1} e 1516 cm^{-1} (PAni) e 1168 cm^{-1} e 1513 cm^{-1} (PAni-Quitossana) respectivamente, que aparecem com menor intensidade na PAni-Quitossana.

Tabela 5 – Atribuições vibracionais (cm^{-1}) para os espectros Raman das amostras de PAni e PAni-Quitosana.

PAni	PAni-Quitosana	Atribuição
1647	1644	C-C (anel benzenóide)
1597	1588	C=C (anel quinoide)
1516	1513	N-H
1462	1459	C=N
1336	1335	C-N ⁺
1166	1168	C-H

Fonte: TRCHOVÁ et al., 2008

4.3 Análises Térmicas

As análises térmicas são definidas como um grupo de técnicas em que uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada (CANEVAROLO, 2006).

Como exemplos de técnicas usuais de análises térmicas podemos citar: TGA (*Thermogravimetric Analysis*) – Análise termogravimétrica, DTA (Análise Térmica Diferencial) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) – Calorimetria Diferencial de Varredura.

A DSC é uma técnica que discute a dependência de variação de energia com a temperatura. O DTA depende de variações de energia, enquanto o TGA trata-se de uma técnica que averigua a variação de massa em função da temperatura.

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

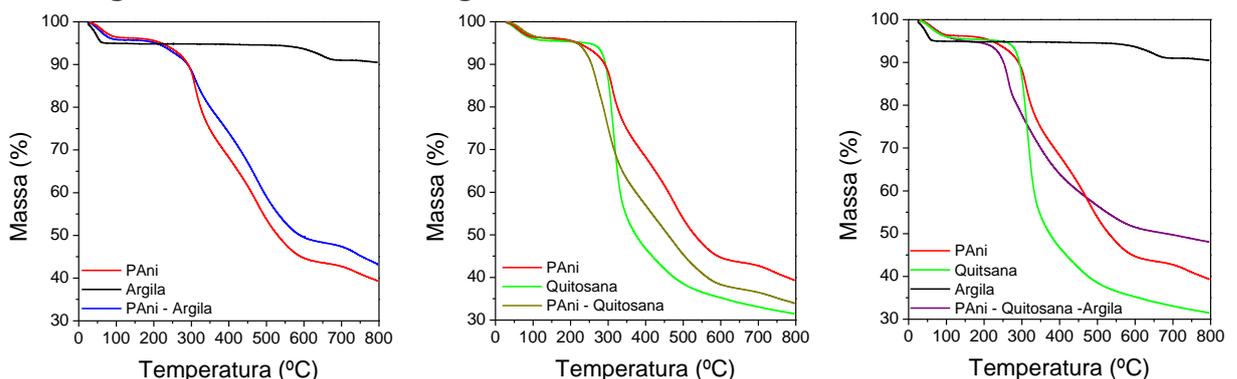
A análise termogravimétrica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica das amostras e para determinar a temperatura de decomposição da quitosana, PAni, e do híbrido PAni-Quitosana, além da influência da argila no comportamento das amostras. Na Figura 25 estão demonstrados os termogramas onde é possível observar a perda de massa com o aumento da temperatura, obtidos para as seguintes mostras: Quitosana, Argila, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila.

Inicialmente é possível observar uma perda de massa de aproximadamente 5 %, para todas as amostras, em torno de 90° a 100 °C, que corresponde a perda de moléculas de água.

Analisando separadamente as amostras nota-se que para a PANi ocorre uma perda inicial de massa em 310 °C seguido de uma segunda perda em 450 °C que está relacionada a sua degradação. Esses valores estão de acordo com os dados já descritos na literatura (THANPICHHA et al., 2006 e GREGORY et al., 1999). No caso da quitosana observa-se que a perda de massa referente à sua degradação encontra-se na faixa de 312 °C, o que encontra-se de acordo com a literatura (THANPICHHA, *et. al.*, 2006). Quando se compara esses valores com a mistura de PANi-Quitosana observa-se que esse valor se desloca para temperatura menor, em torno de 250 °C.

Entretanto, houve uma interferência significativa da argila nas amostras de PANi e PANi-Quitosana, pois esta conferiu a elas uma maior estabilidade térmica. Para a PANi-Argila houve uma melhora de 5 % em relação a perda de massa da PANi pura e para a PANi-Quitosana-Argila houve uma contribuição ainda maior pois a contribuição foi de 13 % em relação a PANi-Quitosana.

Figura 25 – Curvas (TG) das amostras de Argila, Quitosana, PANi, PANi-Quitosana, PANi-Argila e PANi-Quitosana-Argila.



Fonte: Autora, 2013.

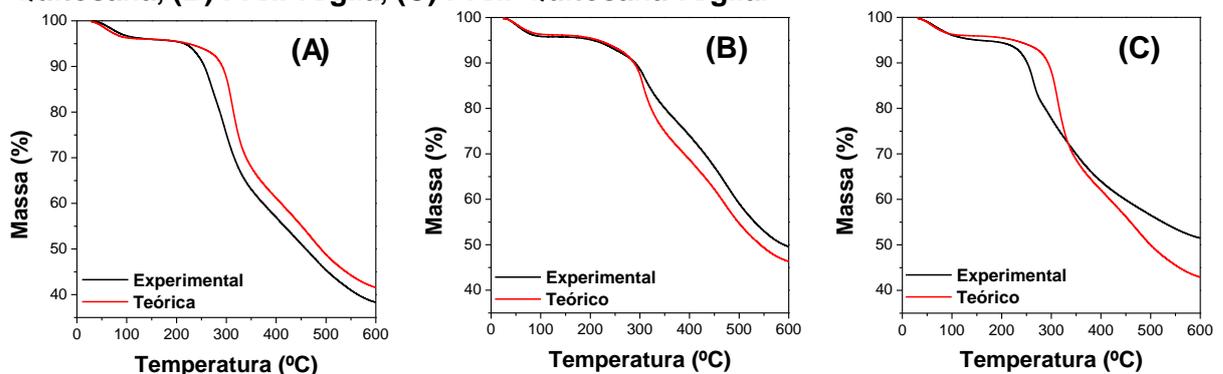
A partir dos dados obtidos com as análises de TGA podemos construir curvas teóricas das mesmas amostras como sendo misturas imiscíveis e compará-las com as curvas experimentais. Para isso precisaremos dos valores em porcentagem das quantidades de material utilizados nas sínteses, como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Quantidade de material utilizado na síntese das amostras híbridas.

Amostras	Anilina (%)	Quitosana (%)	Argila (%)
PAni-Quitosana	66,67	33,33	–
PAni-Argila	96,38	–	3,62
PAni-Quitosana-Argila	65	32,5	2,5

Fonte: Autora, 2013.

Após a obtenção desses valores e a construção das curvas teóricas podemos compará-las com as curvas obtidas experimentalmente como mostra a Figura 26. As diferenças entre os comportamentos apresentados, experimentalmente pelo material e as suas curvas teóricas indica o grau de interação entre os materiais precursores, fornecendo indício da formação de um material híbrido. Quanto mais distinto for o comportamento das curvas teóricas em relação às curvas experimentais, isso indica uma grande interação entre os materiais, de forma que se possa ter obtido um novo material híbrido.

Figura 26 – Curvas teóricas e experimentais das seguintes misturas: (A) PAni-Quitosana, (B) PAni-Argila, (C) PAni-Quitosana-Argila.

Fonte: Autora, 2013.

Para a amostra de PAni-Quitosana, Figura 26 (A), a temperatura onde se inicia a degradação do material foi menor do que o que seria teoricamente esperado se a amostra não fosse totalmente miscível, essa diferença no comportamento indica uma alta miscibilidade dos materiais utilizados ou formação de um novo material.

A amostra de PAni-Argila, Figura 26 (B), mostrou muita semelhança entre as curvas, experimental e teórica, o que já era esperado visto que trata-se de um compósito, ambas com a mesma temperatura de início de degradação e com a segunda perda de massa na mesma região de temperatura, mas observa-se que

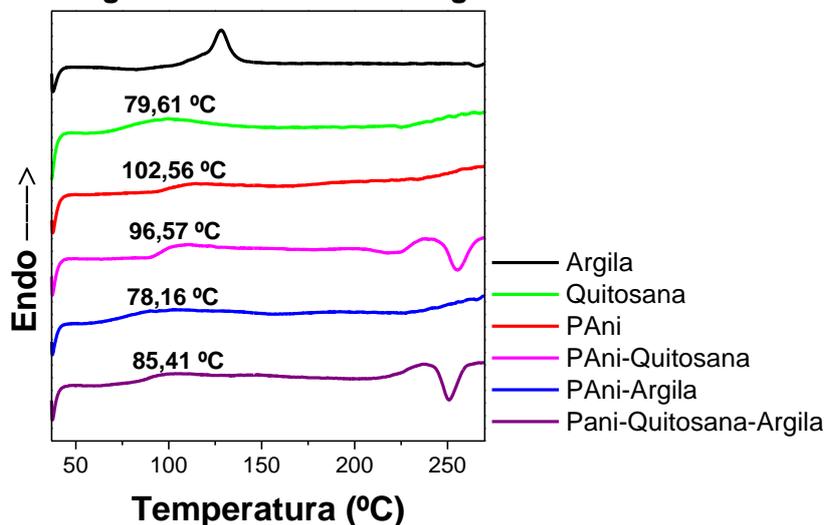
experimentalmente a amostra apresentou uma melhora na estabilidade térmica em relação ao esperado teoricamente.

Já para as curvas de PAni-Quitosana-Argila, Figura 26 (C), houve uma diferença bastante considerável entre as curvas tanto nas temperatura de degradação quanto na estabilidade da amostra, ou seja a curva experimental apresentou comportamento distinto da curva teórica, com apenas uma temperatura de degradação, mostrando que provavelmente existe apenas um único material, ou seja, um novo híbrido.

4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

O DSC é uma técnica muito utilizada para determinação das transições de fase, tais como, transição vítrea (T_g), temperatura de fusão, temperatura de cristalização e decomposição (GREGORI et al., 1999). A Figura 27 mostra as curvas de DSC das amostras de Argila, Quitosana, PAni, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila.

Figura 27 – Termogramas (DSC) das amostras de Argila, Quitosana, PAni, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila.



Fonte: Autora, 2013.

O pico endotérmico presente na amostra de argila em 127 °C é referente à saída de água. Já para as demais amostras a mudanças da linha de base em torno de 75 °C a 125 °C são referentes às T_g (Temperatura de transição vítrea). No caso de uma blenda seriam observadas duas inclinações diferentes referentes aos dois

valores de Tg independente para cada polímero, entretanto foi observado apenas um único valor de Tg para a amostra de PAni-Quitosana obtida através da síntese *in situ*, em uma temperatura intermediária da PAni (102,56 °C) e da Quitosana (79,61 °C), indicando novamente, a presença de um único material.

Nas amostras de PAni-Quitosana e PAni-Quitosana-Argila, o comportamento foi similar, a principal diferença em relação as outras amostras consiste na presença de um pico exotérmico intenso em 250 °C, que não é observado nas demais amostras, característico da fusão do material, indicando a presença de uma fase cristalina. Esse fenômeno deve ser ressaltado, visto que, por se tratar de uma única banda, mesmo estando envolvidos dois polímeros com características diferentes, facilita o processamento do material em altas temperaturas.

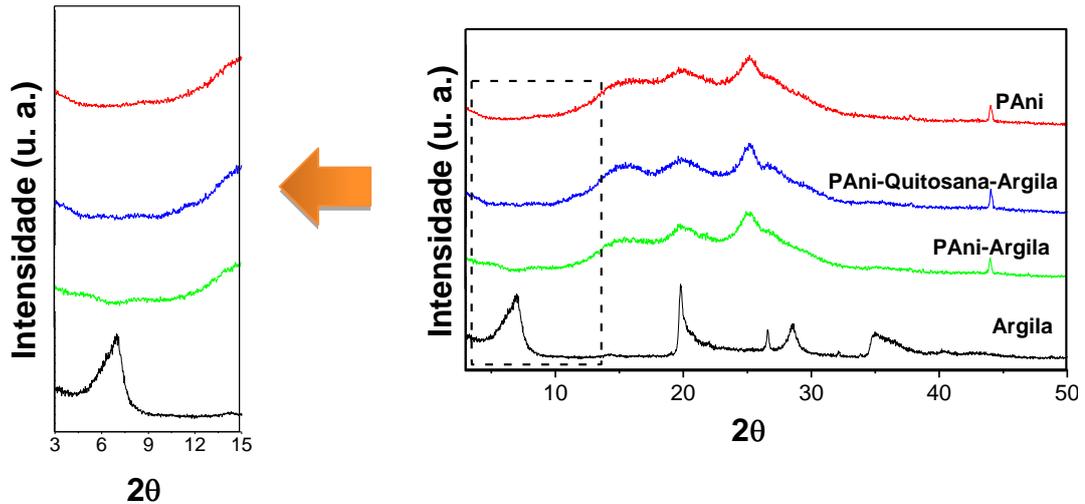
4.4 Difração de Raio X (DR-X)

Dois técnicas, complementares entre si, são utilizadas para caracterizar a estrutura de compósitos, que são a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a DR-X. A análise de DR-x é utilizada para identificar estruturas intercaladas ou esfoliadas em determinados compósitos, à estrutura definida das camadas é preservada, permitindo a determinação do espaçamento entre elas.

A intercalação da cadeia polimérica geralmente aumenta o espaçamento entre as lamelas em relação ao da organoargila utilizada, levando ao deslocamento dos picos de difração para valores de ângulos mais baixos. No caso de estruturas esfoliadas os picos nos difratogramas não são visíveis, podendo ocorrer devido a distância entre as lamelas ser muito grande, a cima de 8 nm no caso de estruturas esfoliadas, ou a quantidade de argila é insuficiente para ser perceptível. No segundo caso a análise de MET é utilizada para auxiliar na caracterização do comportamento das lamelas no compósito (ALEXADRE E DUBOIS, 2000).

Na Figura 28 estão presentes os difratogramas de raio-X das amostras de PAni, Argila (Nanomer-I 24) e seus respectivos compósitos, PAni-Quitosana-Argila e PAni-Argila.

Figura 28 – DR-X das amostras obtidas.



Fonte: Autora, 2013.

Podemos observar que nos difratogramas há indícios de uma exfoliação das lamelas da argila na matriz polimérica, tanto no polímero (PAni), como no copolímero (PAni-Quitosana), visto que mesmo sendo utilizada uma quantidade ínfima de argila nas sínteses, esta mostrou interferência considerável em outros fatores, como por exemplo nos termogramas, garantindo uma maior estabilidade térmica as amostras.

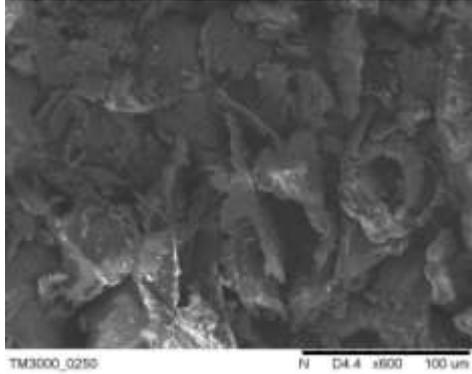
Contudo para corroborar os dados observados é necessária à utilização de imagens de MET associadas aos DR-X para avaliar as características do compósito (intercalado ou esfoliado).

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

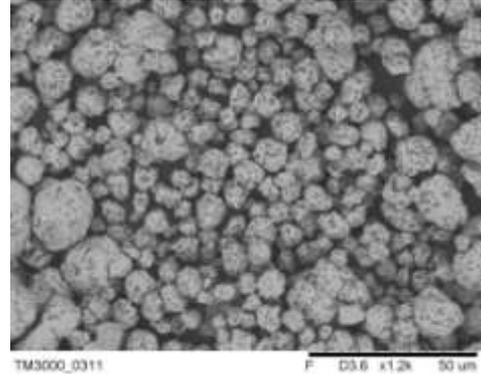
A Figura 29 mostra as imagens de MEV obtidas a partir das amostras de PAni e dos seus híbridos. Pode-se observar diferenças nas morfologias das amostras de Quitosana, de argila e da PAni e seus híbridos. A PAni e seus híbridos apresentam morfologia similar, entretanto, é importante observar que as amostras que contém argila, apresentam grãos irregulares com uma superfície homogênea e uniforme, provavelmente devido a uma certa “blindagem” ocasionada pelas lamelas da argila.

Figura 29 – Imagens de MEV das amostras de Quitosana (A), Argila (B), PAni (C) e dos híbridos obtidos através da polimerização *in situ*, PAni-Quitosana (D), PAni-Argila (E) e PAni-Quitosana-Argila (F).

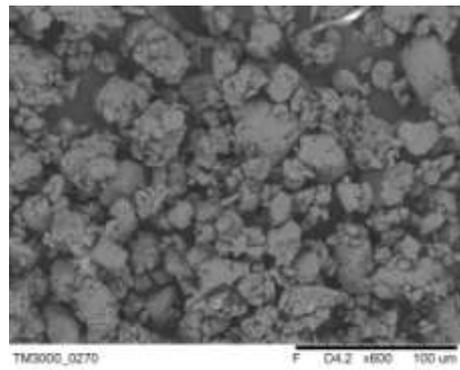
(A)



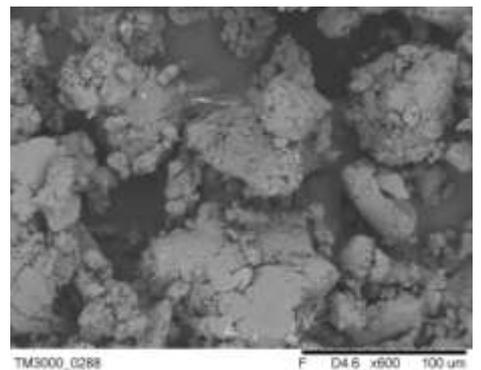
(B)



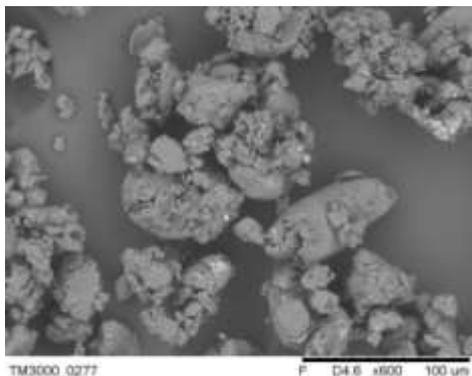
(C)



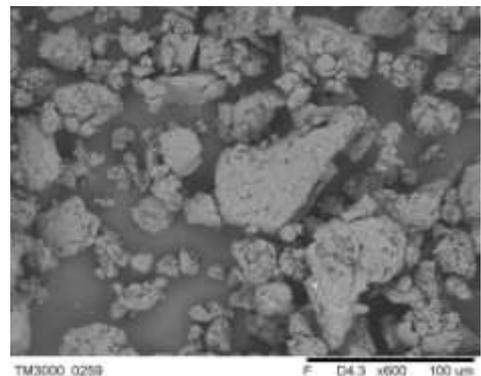
(D)



(E)



(F)



Fonte: Autora, 2013.

4.6 Medidas de condutividade

Em relação à condutividade da PANi é importante salientar que a mesma está sujeita a variação de acordo com a quantidade e o tipo de dopante utilizado como mostra alguns exemplos na Tabela 7, essa variação ocorre porque há variação no grau de protonação da PANi. Ou seja, quanto maior o grau de protonação dos nitrogênios imina, mais elevada será a condutividade. Os pares de elétrons localizados nos nitrogênio imina são injetados para dentro do anel quinóide adjacente, que é convertido para forma benzenóide e o elétron não emparelhado restante nos nitrogênios imina e cátions radicais agem como portadores de carga na condução elétrica (SUDHA e SASIKALA, 2007)

Tabela 7 Valores de condutividade da PANi dopada com diferentes ácidos.

Sistema	Condutividade (S cm ⁻¹)
**PANi-PDPPA	8,2 10 ⁻¹
**PANi-DBSA	3,0
PAni-HCl	5 10 ⁻¹
*PANi <i>p</i> -TSA	1,46

** (SUDHA e SASIKALA, 2007)

* (KULKARNI e VISWANATH, 2004)

Ácido Pentadecilfenilfosforico (PDPPA)

Ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA)

Foram preparadas pastilhas de cada uma das amostras em suas formas dopadas e sua condutividade foi avaliada em duas situações diferentes, como mostra a Tabela 8. Na primeira situação as amostras foram preparadas e armazenadas por um período de 5 meses e a sua condutividade foi medida após este período. No segundo caso, as amostras foram preparadas e sua condutividade foi medida logo em seguida.

Tabela 8 – Dados de condutividade das diferentes amostras de PANi e dos seus híbridos dopadas com *p*-TSA.

AMOSTRAS	Situação 1 (S cm ⁻¹)	Situação 2 (S cm ⁻¹)
Pani	5,0 10 ⁻¹	9,9 10 ⁻¹
Pani-Quitosana	5,6 10 ⁻¹	3,7 10 ⁻²
Pani-Argila	4,48 10 ⁻¹	5,8 10 ⁻¹
Pani-Quitosana-Argila	1,06 10 ⁻¹	8,4 10 ⁻¹

Fonte: Autora, 2013.

Situação 1 (medidas realizadas 5 meses após a síntese)

Situação 2 (medidas realizadas logo após a síntese)

Com esses valores podemos avaliar a estabilidade do agente dopante, no caso o ácido *p*-TSA, e a influência da argila e da quitosana, materiais não condutores, sobre a condutividade da PANi.

Observando os valores de condutividade medidos (Tabela 8), podemos observar que todos se encontram na mesma ordem de grandeza, ou seja, a forma com que a PANi e os híbridos PANi-Quitossana, PANi-Argila e PANi-Quitossana-Argila estão sendo sintetizados e armazenados não interfere na condutividade da PANi.

De acordo com o que foi proposto na literatura a partir do trabalho desenvolvido por VARGHESE et. al, (2010), anilina em meio de quitosana, através da polimerização *in situ* origina um copolímero do tipo grafitizado. Podemos sugerir com isso, que este comportamento está relacionado à forma de interação entre os polímeros PANi e quitosana, que está gerando um copolímero, e não uma blenda de PANi-Quitossana, em que a condutividade é inferior aos valores que obtemos. Experimentos realizados por THANPICHHA et al, (2006) apresentaram valores de condutividade da blenda de PANi-Quitossana na ordem de 10^{-4} S cm⁻¹, ou seja, menor do que a condutividade de copolímeros.

Na Tabela 9 estão representados os valores de condutividade adaptados da referência (TANPICHHA et al., 2006), as amostras foram preparadas apenas pela mistura do gel de quitosana (2%) com uma solução de PANi-NMP (1%), ou seja, apenas uma mistura mecânica formando blendas, diferente do que foi realizado nesse trabalho, onde as amostras foram obtidas através da polimerização *in situ* provavelmente gerando um copolímero. O que corrobora com os resultados obtidos com os dados de infravermelho e Raman.

Tabela 9 – Valores de condutividade de blendas de PANi-Quitossana dopadas com HCl e *p*-TSA

Sistema	Condutividade (S cm ⁻¹)
PAni-Quitossana (HCl)	$1,34 \cdot 10^{-4}$
PAni-Quitossana (<i>p</i> -TSA)	$1,24 \cdot 10^{-3}$

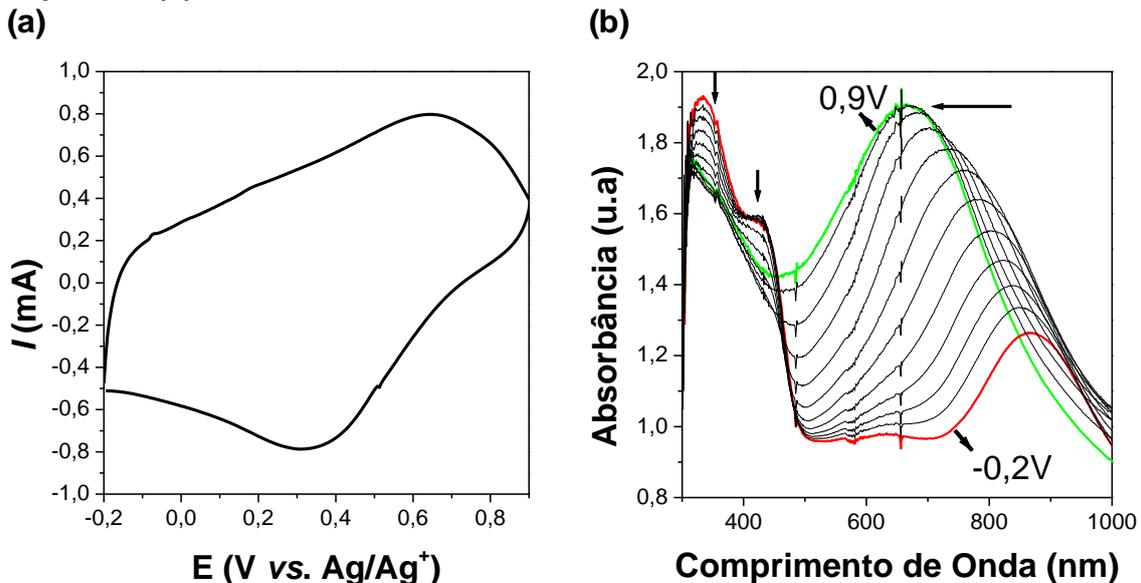
Fonte: TANPICHHA et al., 2006.

4.7 Caracterização Espectroeletróquímica

A partir da análise simultânea da resposta eletroquímica com a aquisição de dados espectroscópicos do material é possível obter informações básicas a respeito do comportamento electrocrômico, tais como, contraste cromático, dado por $\Delta\%T$, que informa a variação da porcentagem máxima de transmitância em um dado comprimento de onda máximo ($\lambda_{\text{máx}}$), e a eficiência coulômbica (EC%) que é definida pela razão entre as cargas de oxidação (Q_{oxi}) e de redução (Q_{red}) do material.

O voltamograma cíclico (VC) obtido para PANi está demonstrado na Figura 30 (a) onde pode-se observar os valores dos potenciais de pico anódico (E_{pa}) e de pico catódico (E_{pc}) em 0,644 V e 0,307 V, respectivamente.

Figura 30 – Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b), do filme de PANi.



Fonte: Autora, 2013.

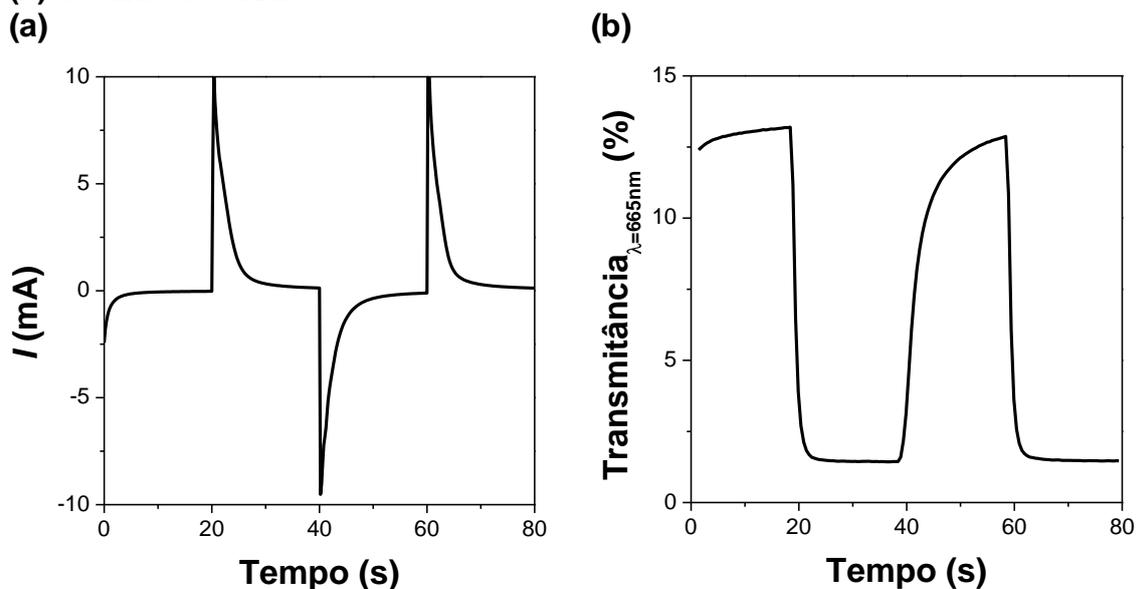
Nos espectros mostrados na Figura 30 (b) foi possível observar que, no estado reduzido ($E = -0,2 \text{ V}$), o filme de PANi apresentou duas bandas de absorção com comprimento de onda de máxima absorção (λ_{max}) iguais a 334 nm e 869 nm, e um ombro em $\lambda = 425 \text{ nm}$. À medida que o potencial aplicado foi aumentado, observou-se uma diminuição na absorbância das bandas em 334 nm e 425 nm e o deslocamento da banda em 869 nm para 664 nm, simultaneamente ao aumento dessa última banda de absorção à medida que o potencial se torna mais anódico (E

= 0,9 V). Esta banda pode ser atribuída à formação de estados polarônicos no polímero.

A coloração do filme de PAni variou entre amarelo no estado reduzido ($E = -0,2$ V), verde no estado neutro ($E = 0,0$ V) e azul no estado oxidado ($E = 0,9$ V).

A partir dos dados obtidos através de VC e nos espectros de absorção da PAni, foram realizados experimentos de cronoamperometria de duplo salto de potencial em $E_1 = -0,2$ V e $E_2 = 0,8$ V, (Figura 31 (a)) simultaneamente a aquisição de espectros em $\lambda_{\text{max}} = 665$ nm com o propósito de se obter os parâmetros electrocrômicos do filme. A Figura 31 (b) mostra a variação de transmitância do filme em função do potencial aplicado.

Figura – 31 Cronoamperometria de duplo salto de potencial (a) e transmitância (b) do filme de PAni.



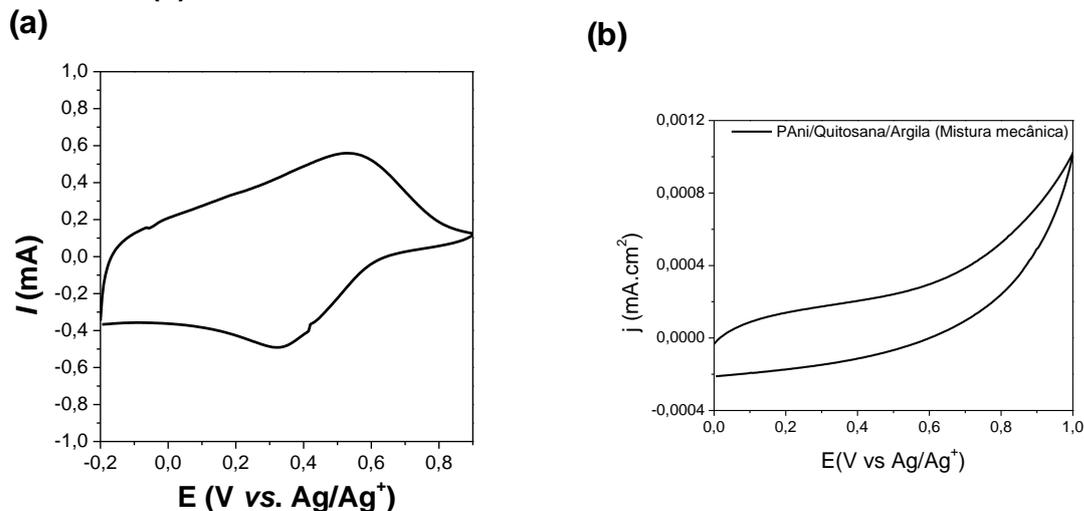
Fonte: Autora, 2013.

De acordo com os gráficos de cronoamperometria, e de transmitância Figura 31 (a) e (b), foi possível calcular a EC,% e o $\Delta\%T$ do filme de PAni, cujos valores foram de 94 % e 12 %,respectivamente. O valor de EC% encontra-se de acordo com os valores relatados na literatura por (WANG et al., 2009) que encontraram para a PAni, aproximadamente, 95 %, entretanto, o contraste cromático do filme ainda necessita ser otimizado, uma vez que estes devem ficar em torno de 30 % para que o mesmo seja aplicado como material electrocrômico.

A Figura 32 (a) mostra os VC do filme de PAni-Quitosana, preparada através da polimerização *in situ*, onde pode-se observar um par redox com $E_{pa} = 0,644$ V e $E_{pc} = 0,322$ V, característico da PAni. Por outro lado, os VC de filmes preparados a partir da mistura mecânica da PAni com a quitosana, de acordo com o procedimento descrito por (THANPITCHA et al., 2006), não apresentaram resposta eletroquímica na faixa de potencial investigado Figura 32 (b). Este comportamento se deve ao fato de que a quitosana é um polímero não condutor e interfere na resposta eletroquímica da PAni quando presente na forma de mistura (blenda).

A presença do par redox nas amostras de PAni-Quitosana preparadas a partir da polimerização *in situ*, juntamente com os resultados observados nas medidas de condutividade e nos espectros de FTIR e Raman, sugere que o material se trata de um copolímero e mantém as características eletroquímicas da PAni.

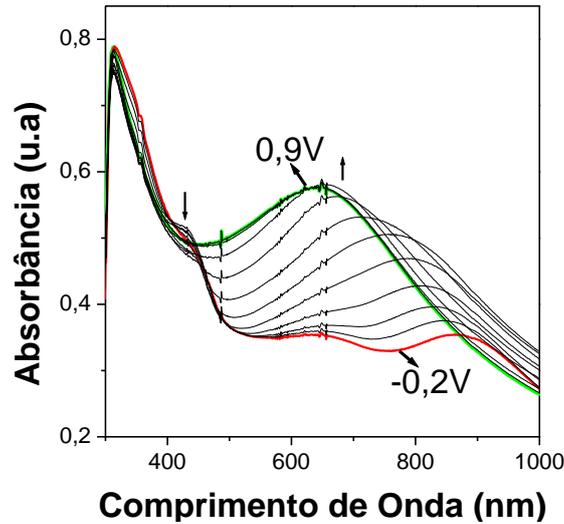
Figura – 32 Voltamograma cíclico da PAni-Quitosana obtida através da polimerização *in situ* (a) e da PAni-Quitosana obtida através da mistura mecânica (b)



Fonte: Autora, 2013.

A Figura 33 mostra os espectros obtidos simultaneamente a VC, da PAni-Quitosana, onde pode-se observar um comportamento similar ao da PAni pura.

Figura 33 – Variação dos espectros de absorção em função do potencial aplicado ao filme de PAni-Quitosana.

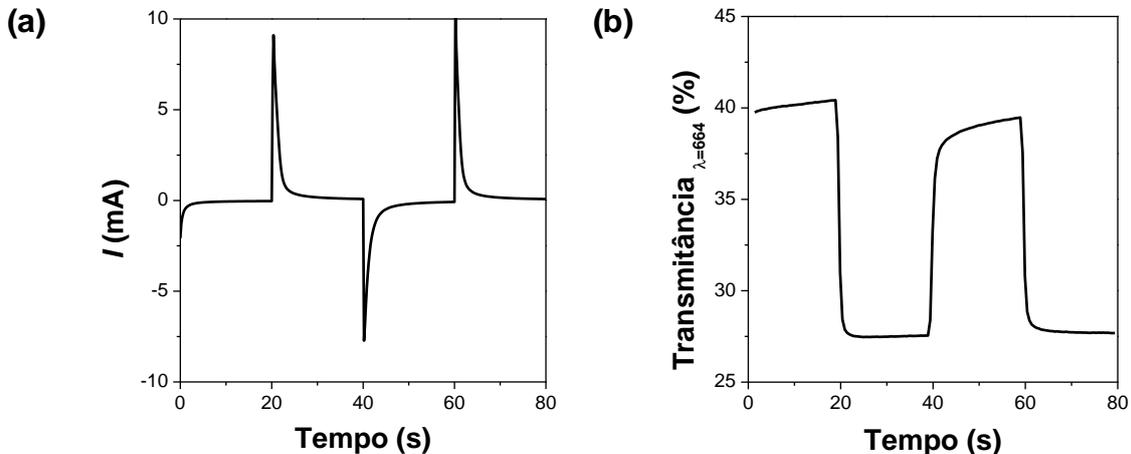


Fonte: Autora, 2013.

Nos espectros da PAni-Quitosana observa-se uma banda em $\lambda_{\max}= 318$ nm que permanece mesmo após a variação de potencial, um ombro mal definido em $\lambda_{\max}= 430$ nm no potencial de $-0,2$ V que diminui a medida que o potencial aumenta para $0,9$ V, com isso ocorre também o aumento e deslocamento da banda em $\lambda_{\max}= 877$ nm para $\lambda_{\max}= 649$ nm. A variação cromática é semelhante a que ocorre na PAni pura.

A Figura 34 mostra o cronoamperograma de duplo salto de **(a)** e a transmitância **(b)** para o filme de PAni-Quitosana.

Figura 34 – Cronoamperometria de duplo salto de potencial (a) e transmitância (b) do filme de PAni-Quitosana.

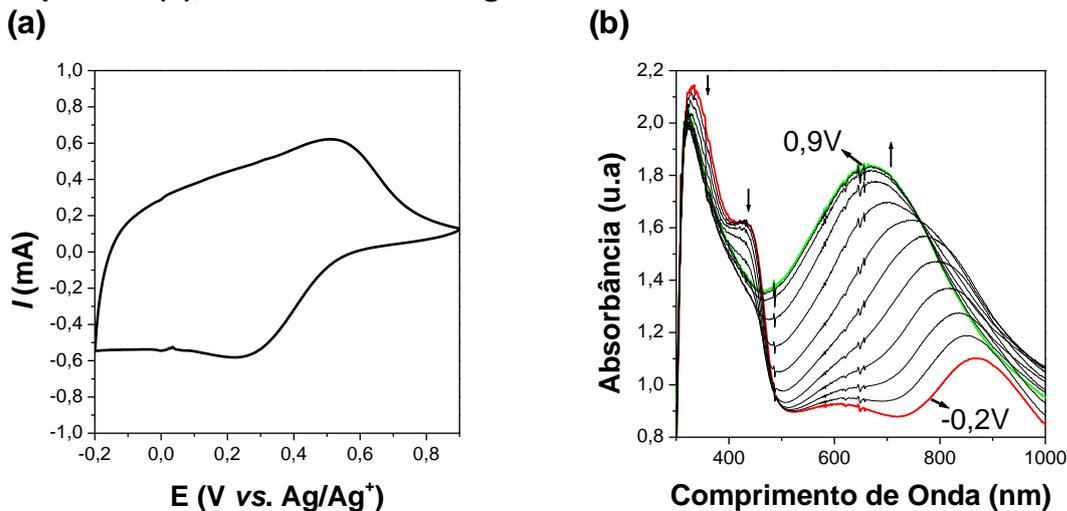


Fonte: Autora, 2013.

Os valores obtidos de EC% e $\Delta\%T$ para a PAni-Quitosana foram de 94% e 13% respectivamente, que são similares aos valores adquiridos para a PAni pura.

Na Figura 35 esta demonstrado o VC e juntamente aos espectros obtidos para a PAni-Argila e seus respectivos potenciais de pico anódico e catódico foram $E_{pa} = 0,512$ V e $E_{pc} = 0,224$ (Figura 36 (a)).

Figura – 35 Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b), do filme de PAni-Argila.

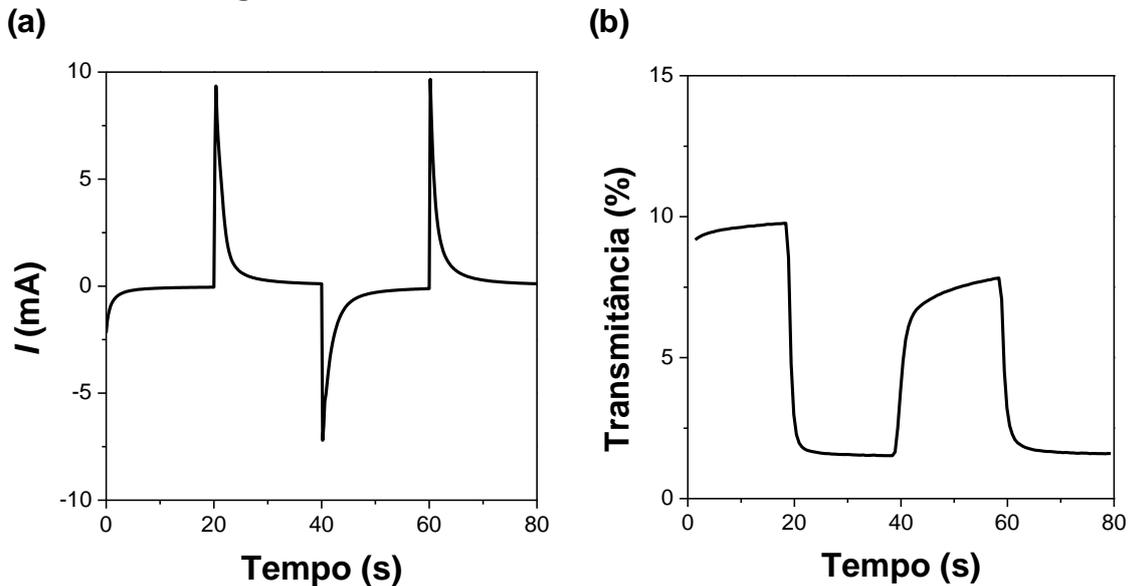


Fonte: Autora, 2013.

Os espectros obtidos para a PAni-Argila (Figura 35 (b)) demonstraram um comportamento ainda mais próximo ao da PAni, visto que as duas bandas de absorção no $\lambda_{max} = 332$ nm e 433 nm em -0,2 V diminuíram a medida que o potencial aumentou para 0,9 V, e a banda em $\lambda_{max} = 868$ nm ($E = -0,2$) deslocou para $\lambda_{max} = 670$ nm.

Os gráficos de cronoamperometria de duplo salto de potencial e transmitância em $\lambda_{max} = 679$ nm, representado na Figura 36 (a) e (b), respectivamente, apresentaram EC% de 93 % e $\Delta\%T$ de 8 %.

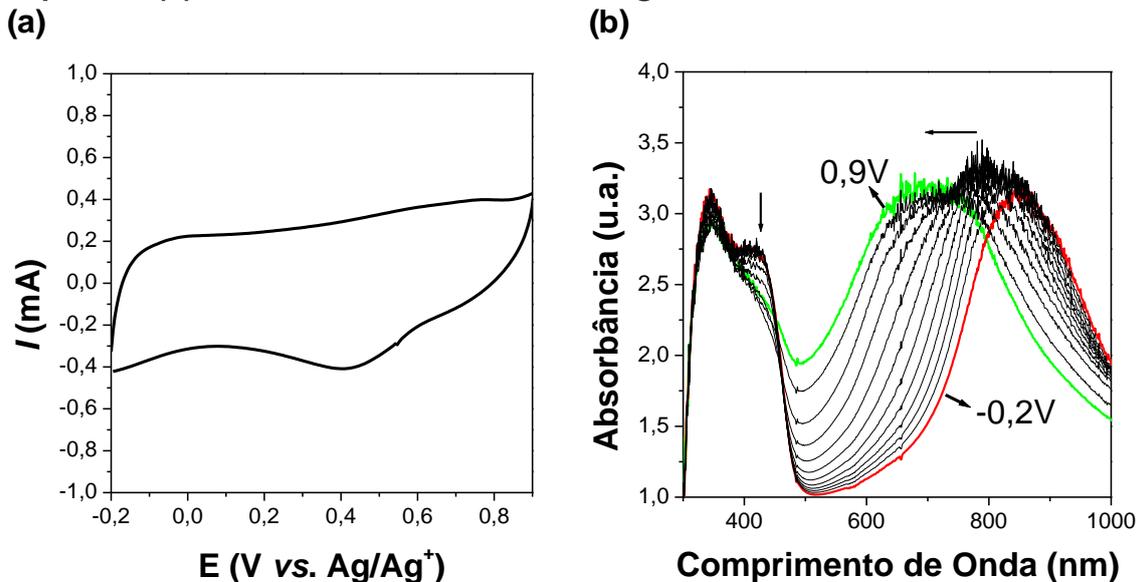
Figura 36 – Cronoamperometria de duplo salto de (a) e transmitância (b) do filme de PAni-Argila.



Fonte: Autora, 2013.

O VC obtido para a PAni-Quitosana-Argila está presente na Figura 37 (a), e como pode ser observado, apresenta potenciais de pico $E_{pc} = 0,405$ V e por outro lado o E_{pa} não pode ser identificado.

Figura 37 – Voltamograma cíclico (a) registrado simultaneamente com os espectros (b), do filme de PAni-Quitosana-Argila.



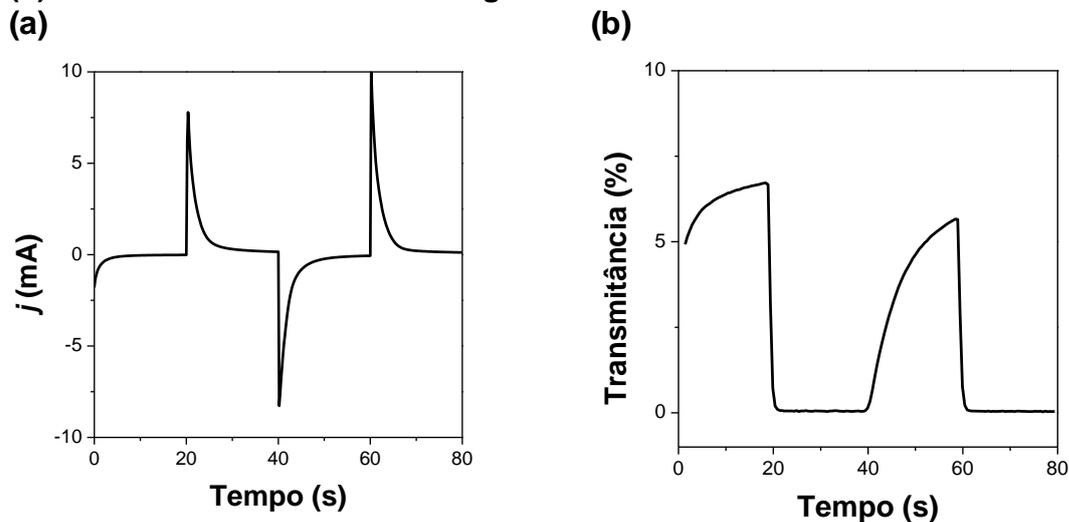
Fonte: Autora, 2013.

Os espectros do filme de PAni-Quitosana-Argila, Figura 37 (b) apresentaram comportamento diferente dos demais, visto que as bandas de absorção em $\lambda_{max} =$

345 nm e 420 nm em $E = -0,2$ V diminuiram à medida que o potencial aumentou no sentido anódico (até $E = 0,9$ V). Além disso, foi observado uma banda intensa de absorção em $\lambda_{\max} = 847$ nm que apenas deslocou para $\lambda_{\max} = 706$ nm com o aumento do potencial aplicado.

Os gráficos de cronoamperometria, e transmitância em $\lambda_{\max} = 665$ nm Figura 38 (a) e (b), respectivamente, apresentaram valores de $EC\% = 98\%$ e $\Delta\%T = 7\%$ para o filme de PAni-Quitosana-Argila.

Figura 38 – Cronoamperometria de duplo salto de potencial (a) e transmitância (b) do filme de PAni-Quitosana-Argila.



Fonte: Autora, 2013.

Na Tabela 10, estão concentrados os valores obtidos a partir da caracterização espectroeletroquímica das amostras de PAni, PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila.

Tabela – 10 Valores de E_{pa} e E_{pc} relacionados aos processos redox das amostras de PAni, PAni -Quitosana, PAni -Argila e PAni-Quitosana-Argila em V vs. Ag Ag⁺, Q_{ox} e Q_{red} em $mC\ cm^{-2}$, seguido dos valores de $EC\%$ e $\Delta\%T$.

Amostras	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	Q_{oxi} ($mC\ cm^{-2}$)	Q_{red} ($mC\ cm^{-2}$)	EC %	$\Delta\%T$
PAni	0,644	0,307	28,9	27,0	94	12
PAni-Quitosana	0,522	0,322	14,5	13,7	94	13
PAni-Argila	0,512	0,224	18,8	17,6	93	8
PAni-Quitosana-Argila	*	0,405	35,1	34,3	98	7

Fonte: Autora, 2013.

(*) – E_{pa} não pode ser identificado.

De acordo com os dados apresentados na tabela pode-se observar a elevada eficiência coulômbica das amostras, onde todas apresentaram valores acima de 90%, indicando que a formação do copolímero e a adição de argila não interfere no processo de dopagem e desdopagem do material. Entretanto, os valores de $\Delta\%T$ ficaram abaixo do requerido para aplicação destes materiais como camada eletrocromática. Provavelmente, tais valores tendem a aumentar após a otimização dos filmes em relação ao controle de sua espessura.

5 CONCLUSÕES

Foi possível obter materiais híbridos baseados em PAni-Quitosana, PAni-Argila e PAni-Quitosana-Argila através da polimerização *in situ* da anilina na presença do biopolímeros, quitosana, e argila.

Os resultados obtidos a partir das técnicas usuais de análises térmicas comprovaram a otimização da estabilidade térmica devido à adição de argila. Também foi possível observar um único ponto de fusão nos materiais híbridos, PAni-Quitosana e PAni-Quitosana-Argila, sugerindo a interação entre os polímeros.

Os espectros de FTIR e Raman permitiram evidenciar a copolimerização entre a PAni e a quitosana, devido a semelhança do espectro da PAni-Quitosana com o da PAni. A diminuição das bandas referentes às ligações C-H e N-H no espectro de Raman da PAni-Quitosana em relação a PAni pura indicam que houve a ligação covalente da anilina na cadeia de quitosana seguido da sua polimerização, assim como a ausência da banda de FTIR referente a ligação $-NH_2$ da quitosana nos híbridos, sugerindo assim a copolimerização dos polímeros.

As medidas de condutividade mostraram que a adição da Quitosana à PAni na polimerização *in situ* não afetou as propriedades condutoras da PAni, evidenciando mais uma vez a formação do copolímero.

A caracterização dos filmes através de técnicas espectroeletróquímicas mostraram comportamento eletrocromático característico da PAni com uma boa EC% apesar de baixos valores de $\Delta\%T$, tais resultados indicam que os filmes obtidos devem ser otimizados para que sejam alcançados altos valores de $\Delta\%T$.

6 PERSPECTIVAS

Com relação a trabalhos futuros envolvendo as amostras obtidas há ainda algumas metas a serem alcançadas, tais como:

- Variar as proporções entre os polímeros utilizados na síntese *in situ* com o intuito de promover um efeito sinérgico entre as propriedades filmogénicas da quitosana e as propriedades elétricas da PANi;
- Otimizar o método de deposição dos materiais híbridos no eletrodo ITO, estudar sua morfologia e principalmente obter dados em relação a sua espessura, a fim de melhorar o desempenho eletrocromático dos filmes poliméricos.
- Caracterizar as amostras obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) associada à Difração de Raio X (DR-X) para indicar o tipo de interação que esta ocorrendo entre os polímeros e as nanocargas;
- Caracterizar os filmes obtidos por Microscopia de Força Atômica (AFM), para analisar a espessura;

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, L. **Fundamento da ciência dos polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.
- ALXANDRE, M.; DUBOIS, P., Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.
- ASSIS, O. B. G.; DA SILVA, V. L. Caracterização estrutural e da capacidade de absorção da água em filmes finos de quitosana processados em diversas concentrações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, p. 223-228, 2003.
- BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 309-315, 1985.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- DARDER, M.; COLILLA M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 3774-3780, 2003.
- DING, L.; WANG X.; GREGORY, R. V. Thermal properties of chemically synthesized polyaniline (EB) power. **Synthetic Metals**, v. 104, p. 73-78, 1999.
- HOLZE, R. Copolymers - A refined way to tailor intrinsically conducting polymers, **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 10479-10492, 2011.
- HUO, L. H. Preparation and characterization of doped polyaniline films. **Thin Solid Films**, v. 350, p. 5-9, 1999.
- KIM, J. Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 309-313, 2003.
- KULKARNI, M. V.; VISWANATH, A. K. Comparative studies of synthesized polyaniline and poly(o-toluidine) doped with p-toluene sulphonic acid. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 379-384, 2004.
- INNOCENTINI-MEI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs)**. Campinas, 2005.
- M. A. DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**, [S.l.]: Artliber, 2008.
- LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. 5. ed. São Paulo: E. Blucher, 1999.
- MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: E. Blücher, 1999.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo: Manole, 2005.

MATTOSO, L. H. C.; MACDIARMID, A. G. A.; EPSTEIN, J. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline), **Synthetic Metals**, v. 68, p. 1-11, 1994.

MATTOSO, L. H. C. Polianilina: síntese, estrutura e propriedades, **Química Nova**, v. 19, n. 4, p. 1-12, 1996.

MOLINA, J. et al., Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 2003-2015, 2011.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIGES, C. D. A review on polymer-layered silicat nanocomposites. **Proress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.

PEREIRA, K. R. O.; RODRIGUES, M. G. F.; DIAZ, F. R. V. Síntese e caracterização de argilas organofílicas: comparação no caso de dois métodos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 1-8, 2007.

PRON, A.; RANNOU, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymer Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.

PUKACKI, W.; ZUZOK, R.; ROTH, S., Influence of sp^3 defects on thermopower of stretch oriented highly conductive new polyacetylene. **Synthetic Metals**, v. 45, p. 405-411, 1991.

RAY, S. S.; BOUSMINA, M. Biodegradable polymer and their layered silicate nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 15, p. 962-1079, 2005.

RODRIGUES, P. C. et al., Polyaniline/lignina blends: FTIR, MEV, and electrochemical characterization. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2213-2217, 2002.

ROHLMANN, C. O. et al. Comparative analysis of nanocompósitos based on polypropylene and different montmorillonites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 2749-2760, 2008.

SEDENKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of films prepared in solutions of Strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 2147-2157, 2008.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. (Ed.) **Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization**, Boca Raton: CRC Press, 1998. (Handbook of conducting polymers, v. 2).

SOUZA JR, F. G. et al. Blends of styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer/polyaniline-characterization by SAXS. **Materials Science e Engineering A**, v. 476, p. 240-247, 2008.

SUDHA, J. D.; SASIKALA, T. S. Studies on the formation of self-assembled nano/microstructured polyaniline-clay nanocompósito (PANICN) using 3-pentadecyl phenyl phosphoric acid (PDPPA) as a novel intercalating agent cum dopant. **Polymer**, v. 48, p. 338-347, 2007.

THANPITCHA, T. et al. Preparations and characterization of polyaniline/chitosan blend film. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 560-568, 2006.

VARGHESE, J. G. et al. Synthesis, characterization and pervaporation performance of chitosan-g- polyaniline membranes for the dehydration of isopropanol. **Journal of Membrane Science**, v. 364, p. 111-121, 2010.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plástico de engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005.

XU, G. et al. Electrochemical properties of polyaniline in p-toluene sulfonic acid solution. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 2701-2707, 2009.

YANG, C. Y. et al. Thermal stability of polyaniline networks in conducting polymer blends. **Synthetic Metals**, v. 79, p. 27-32, 1996.

YIGITSOY B. et al. A soluble conducting polymer of 2,5-di(thiophen-2-yl)-1-p-tolyl-1H-pyrrole and its electrochromic device. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 3898-3904, 2007.

YUE, F.; NGIN, T. S.; HAILIAN, G. A novel pH sensor based on polypyrrole. **Sensors and Actuators**, v. 32, p. 33-39, 1996.

ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p.560-569, 1993.