

SUMÁRIO

Banca examinadora	11
Resumo	12
Abstract.....	13
1 – Introdução.....	14
1.1 - Polímeros convencionais	14
1.2 - Polímeros conjugados	15
1.2.1 – Processos de dopagem	19
1.2.2 – Mecanismos de condução	20
1.3 – Materiais nanoestruturados.....	26
1.4 – Sensores	27
1.4.1 Sensores elétricos	28
5 – Objetivos.....	31
5.1 – Objetivos gerais	31
5.2 – Objetivos específicos	31
6 – Materiais e métodos.....	32
6.1 – Materiais	32
6.2 – Métodos	33
6.2.1 – Síntese dos compósitos.....	33
6.2.2 – Caracterização eletroquímica (VC).....	34

6.2.3 – Caracterização óptica (UV-Vis).....	35
6.2.4 – Caracterização estrutural (FTIR).....	35
6.2.5 – Caracterização térmica (TGA)	36
7 – Resultados e discussões	36
7.1 – Caracterizações eletroquímicas (Voltametria Cíclica - VC).....	36
7.1 – Caracterizações ópticas (Espectroscopia de UV-Vis)	43
7.3 - Caracterizações estruturais (FTIR)	48
7.4 – Caracterizações térmicas.....	58
8 – Considerações finais	65
9 - Referências bibliográficas	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação estrutural de algumas espécies de polímeros conjugados.....	17
Figura 2 - Formação dos sólitons no poliacetileno	20
Figura 3 - Formação do <i>pólaron</i> e <i>bipólaron</i> no Polipirrol.	22
Figura 4 - Representação esquemática do transporte macroscópico de carga, onde: (AB) = condução intracadeias, (BC) = condução intercadeias e (CD) = condução interfibras.	24
Figura 5 - Modelo esquemático da dopagem ácida de PAni.	25
Figura 6 - Foto de um sensor elétrico empregado para a detecção de gases..	29
Figura 7 - Moléculas dos ácidos dopantes	32
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos realizados em eletrodos de platina vs ESC. PAni_AT, PAni_AT_Fe ₂ O ₃ , PAni_AT_WO ₃ . Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	38
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos dos compósitos de: PAni_AS, PAni_AS_Fe ₂ O ₃ e PAni_AS_WO ₃ . Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	39
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos PAni_AC, PAni_AC_Fe ₂ O ₃ , PAni_AC_WO ₃ . Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	41
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de Fe ₂ O ₃ e WO ₃ . Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹	42
Figura 12 - Espectros de UV-Vis PAni_AT, PAni_AT_Fe ₂ O ₃ , PAni_AT_WO ₃ , Fe ₂ O ₃ _AT	44
Figura 13 – Espectros de UV-Vis dos ácidos dopantes: Ácido tartárico, Ácido salicílico, Ácido Cítrico	47
Figura 14 – Espectros de UV-Vis PAni_AS, PAni/AS/Fe ₂ O ₃ , PAni_AS_WO ₃ , Fe ₂ O ₃ _AS	45
Figura 15 - Espectros de UV-Vis PAni_AC, PAni/AC_Fe ₂ O ₃ , PAni_AC_WO ₃ ; Fe ₂ O ₃ _AC	46
Figura 16 - Espectros de FT-IR para os compósitos de PAni_AT, PAni_AT_Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ _AT.	49

Figura 17 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AT, PAni_AT_WO ₃ e WO ₃ _AT.....	50
Figura 18 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AS, PAni_AS_Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ _AS.....	52
Figura 19 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AS, PAni_AS_WO ₃ e WO ₃ _AS.....	54
Figura 20 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AC, PAni_AC_Fe ₂ O ₃ e Fe ₂ O ₃ _AC.....	56
Figura 21 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AC, PAni_AC_WO ₃ e WO ₃ _AC.....	57
Figura 22 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AT, PAni_AS e PAni_AC.	59
Figura 23 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AT e PAni_AT_Fe ₂ O ₃	60
Figura 24 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AT e PAni_AT_WO ₃	61
Figura 25 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AS e PAni_AS_Fe ₂ O ₃	62
Figura 26 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AS e PAni_AS_WO ₃	63
Figura 27 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de PAni_AC e PAni_AC_Fe ₂ O ₃	64
Figura 28 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos: PAni_AC e PAni_AC_WO ₃	65

Índice de abreviaturas

B – benzênico

BE – Base esmeraldina

°C – Graus Celsius

C3 ABSA - Ácido sulfônico aminobenzeno 4 - (3 - (4 - ((4-nitrofenil) azo) feniloxi) propil)

ca. – a cerca de

cm⁻¹ – centímetro elevado menos um

cm² – centímetro quadrado

°C/min – graus celsius por minuto

DBSA – ácido dodecilbenzenosulfônico

DMSO – Demetilsulfóxido

E – campo elétrico

ESC – Eletrodo de calomelana saturado

eV – eletrovolts

FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier

HCL – Ácido clorídrico

HClO₄ – Ácido perclórico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

LE – Leucoesmeraldina

m - mobilidade de carga

M – Molar

mC/cm² – milicoulomb por centímetro quadrado

mV.s⁻¹ – milivolts por segundo

nm – nanômetro

PAni – Polianilina

Pani_AT – Polianilina_Ácido Tartárico

Pani_AC – Polianilina_Ácido Cítrico

PAni_AS – Polianilina_Ácido Salicílico

PICe – Polímeros intrinsecamente condutores eletrônicos

PG – Pernigranilina

PPi – Polipirrol

Ppm – Parte por milhão

Pt – Platina

PT – Politiofeno

PVK - Poli-N-vinil carbazol

S/Cm² – Siemens por centímetro quadrado

TGA – Análises termogravimétricas

UV-Vis – espectroscopia na região ultravioleta e visível

Q – quinônico

V – velocidade

V – Volt

VC – voltametria cíclica

Banca examinadora

Local: Sala de reuniões da FACET-UFGD/Unidade II. Rodovia Dourados Itahum, Km 12, S/N. Jardim Aeroporto, Dourados-MS.

Data: 18 de março de 2011.

Horário: 08:30 h.

Presidente da Banca: Professor Dr. Andrelson Wellington Rinaldi (UFGD).

Membro interno: Professor Dr. Nelson Luis de Campos Domingues (UFGD).

Membro externo: Professor Dr. Marcos José Leite Santos (UFRGS).

Resumo

Os conjugados são amplamente estudados, desde a década de 70 quando Shirakawa e colaboradores doparam acidentalmente o poliacetileno tornando-o condutor, e após esta descoberta outros polímeros condutores foram descobertos e testados, tais como o politiofeno, polipirrol, polianilina e seus derivados. A polianilina é entre estes polímeros o mais estudado, pois além de suas características ópticas e elétricas possui boa estabilidade ambiental, baixo custo e facilidade em sua síntese, o que possibilita a sua aplicação desde dispositivos eletrônicos até medicamentos. No presente trabalho a polianilina foi sintetizada via eletroquímica utilizando ácidos salicílico, tartárico e cítrico como dopantes, além da formação de compósitos nanoestruturados contendo Fe_2O_3 e WO_3 . Após a síntese foram realizadas medidas voltamétricas para avaliar a eletroatividade dos materiais, espectroscopia de UV-Vis e FTIR para avaliar as propriedades ópticas e análises termogravimétricas (TGA) para avaliar as propriedades térmicas dos materiais. Notou-se que todos os materiais sintetizados apresentaram resultados satisfatórios, embora os compósitos constituídos de PANi dopada com ácido cítrico e WO_3 apresentaram os melhores resultados de eletroatividade e termogravimétricos, que pode ser atribuído a interação entre o dopante inserido na matriz polimérica e o WO_3 , estes por sua vez podem vir a ser aplicados em sensores potenciométricos, para a realização de análises em amostras ambientais e/ou industriais.

Palavras chave: Polímeros conjugados, materiais híbridos, materiais nanoestruturados e sensores condutimétricos.

Abstract

The conjugated polymer are widely studied since the 70's when Shirakawa and other researchers accidentally doped polyacetylene making it electrically conductive, after this discovery and other conductive polymers were discovered and tested, such as polythiophene, polypyrrole, polyaniline and its derivatives. Polyaniline is among the most studied of these polymers, as well as its optical and electrical characteristics to good environmental stability, low cost and processability of the polymer, resulting in a wide range of applications since electronics until medicine. In this work polyaniline were synthesized electrochemically using salicylic acid, tartaric acid and citric acid as dopants, besides the formation for nanostructures composite containing Fe_2O_3 and WO_3 . After the synthesis were performed cyclic voltammetry (CV) to evaluate the electroactivity of materials, UV-Vis spectroscopy and FTIR to measure the optical properties of the material and thermogravimetric analysis (TGA) to evaluate the thermal properties of material. It was noted that all the synthesized materials showed good results, although the composite consisting of polyaniline doped with Citric acid and WO_3 showed the best results as electroactivity, optical and thermal characteristics, desired of this study, that was the development of polymeric materials and nanostructured composites for application in potentiometric sensors for the analysis of environmental samples and / or industrial.

Keywords: Conjugated polymers, hybrid materials, nanostructured materials and conductivity sensors

1 – Introdução

1.1 - Polímeros convencionais

Os polímeros vêm sendo utilizados a milhares de anos, desde as civilizações egípcia e grega, que utilizavam resinas vegetais para carimbar, colar documentos e vedar vasilhames, e posteriormente em várias outras aplicações, com grande expansão após a primeira guerra e com a utilização de derivados de petróleo^[1]. A palavra polímero é derivada do grego *Poly – muitos e Meros – unidades repetitivas*, ou seja, são macromoléculas de peso molecular que podem variar de 10^4 a 10^6 M , no entanto algumas macromoléculas naturais podem atingir peso molecular de até 10^8 M^[1,2].

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interação intra e intermolecular. Possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia^[2]. As repetições podem atingir grandes valores e, estas macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem^[1, 2].

Devido ao seu alto peso molecular e resistência mecânica, os polímeros são muito utilizados como materiais de engenharia, principalmente como isolantes térmicos e elétricos, resistência a stress mecânico e no desenvolvimento de filmes plásticos, sacolas e outras embalagens^[3]. De acordo com os tipos de ligações, ramificação e tipo de monômeros presentes na cadeia polimérica, os polímeros podem ser caracterizados com plásticos, borrachas ou fibras. Estes materiais podem ser naturais, semi-sintéticos ou sintéticos, de acordo com a sua origem^[3,4].

Em geral os polímeros são constituídos por dezenas de milhares de monômeros, que são ligados entre si por ligações covalentes, dando origem a longos segmentos moleculares, de dimensões entre 100 e 100.000 Å, os quais propiciam enlaçamentos e emaranhamentos, alterando o espaço vazio entre as cadeias, denominado volume livre^[2].

A formação dos polímeros se dá através das ligações entre os monômeros, chamada de polimerização que pode ser procedida através de vários métodos como polimerização em etapas, em massa, em solução, em suspensão ou em emulsão, de acordo com o tipo de polímero, aplicação e peso molecular pretendido^[1].

1.2 - Polímeros conjugados

Os materiais poliméricos, principalmente os termoplásticos, tinham suas aplicações na área elétrica e eletrônica como materiais isolantes elétricos devido a sua elevada resistividade elétrica combinada com a sua facilidade de processamento^[1,3]. Porém, a partir da década de 70 mais especificamente em 1977 houve uma revolução no estudo de polímeros, quando acidentalmente Hideki Shirakawa e seus alunos, produziram um filme de poliacetileno, que apresentava um brilho metálico e condutividade da ordem de 10^5 S/cm, após a exposição do polímero convencional ao vapor de Iodo^[5]. Estes resultados chamaram a atenção de A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger, que juntamente com H. Shirakawa realizaram vários trabalhos estudando as diversas propriedades, deste “*novo polímero*”, e verificaram que o tratamento do poliacetileno com ácidos e base de Lewis aumentava em até dez ordens de grandeza a condutividade elétrica deste material^[6-8].

Devido aos resultados alcançados nestes trabalhos, um número significativo de pesquisadores, voltou suas atenções para esse novo grupo de polímeros que surgia, os Polímeros Intrinsecamente Condutores Eletrônicos (*PICe*) e atualmente denominados de Polímeros Conjugados. Estas descobertas renderam a H. Shirakawa, A. G. MacDiarmid e A. J. Heeger o prêmio Nobel de química no ano de 2000.

Estes polímeros são constituídos geralmente por anéis aromáticos ou sequências lineares contendo ligações conjugadas (C=C-C=C)^[9]. Cada ligação dupla contém orbitais sigma (σ) que forma uma ligação química forte, e esta mesma ligação contém orbitais pi (π) menos localizados, o que resulta em uma ligação mais fraca.

Embora o poliacetileno tenha apresentado altos índices de condutividade (da ordem de 10^5 S/cm), este material se mostra sensível a variações ambientais como pH, temperatura e umidade, ou seja, é facilmente degradado. Neste sentido sempre se buscou por outros polímeros conjugados, que apresentassem boas características de condutividade e estabilidade ambiental. Alguns dos polímeros mais estudados nos últimos anos são a polianilina, o polipirrol, o politiofeno e seus co-polímeros, ambos apresentam boa condutividade e estabilidade ambiental. No entanto, a polianilina além de apresentar as características já citadas, também é de fácil síntese e dopagem, e o monômero de anilina é mais barato em relação aos outros monômeros^[11]. A Figura 1 apresenta a estrutura (na forma neutra) dos principais Polímeros conjugados.

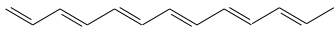
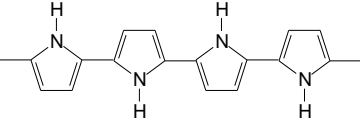
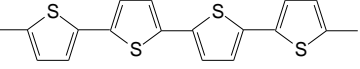
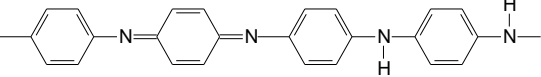
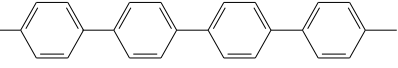
Polímero Intrinsecamente Condutor	Condutividade ($S\text{ cm}^{-1}$)
 Poli(trans-acetileno)	10^5
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Polianilina	10 - 100
 Poli(p- fenileno)	500

Figura 1 - Representação estrutural de algumas espécies de Polímeros Conjugados.

Além da condutividade elétrica, os polímeros conjugados apresentam outros aspectos interessantes do ponto de vista comercial, sendo um deles a variação cromática provocada pela variação de seu estado de oxidação. Por outro lado, o caráter semiconductor destes materiais faz com que apresentem propriedades fotoeletroquímicas interessantes, da variação rápida e reversível do estado de oxidação e, ou seja, a transição do caráter isolante ao condutor ou vice-versa. Este processo de transição requer que contra íons sejam incorporados no material (transição isolante-condutor) e subsequentemente expelidos (transição condutor-isolante) do filme polimérico, caracterizando-se assim como um material eletroativo^[12].

Devido às características já citadas no presente trabalho, os polímeros conjugados apresentam potencialidade para diversas aplicações em diversos dispositivos elétricos e eletrônicos. A Tabela 1 apresenta algumas aplicações de polímeros conjugados e os fenômenos a serem explorados nas aplicações.

Tabela 1 – Possíveis aplicações dos polímeros conjugados e fenômenos que ocorrem em suas aplicações.

Aplicação	Fenômeno	Utilização
Eletrodos	Transferência de cargas	Baterias recarregáveis ^[13] , eletrodos catalíticos ^[14] , sensores ^[15] , biossensores ^[16] , capacitores ^[17] .
Dispositivos eletrocromicos	Variação de cor com aplicação de potencial	Janelas inteligentes ^[18] .
Músculos artificiais	Movimentação mecânica de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica ^[19] .
Leds	Emissão de luz	Monitores e mostradores ^[20] .
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas ^[21] .
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia ^[22] .
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação (diminui interferências nos equipamentos eletrônicos)	Marinha, aeronáutica e telecomunicações ^[23]

No entanto, para que estes polímeros sejam considerados condutores, a presença de conjugações na cadeia polimérica não é o suficiente, as duplas ligações devem ser perturbadas, e isso pode ser feito através da remoção de seus elétrons (oxidação), ou por meio da inserção de elétrons (redução), passando de isolantes a condutores, através de um processo chamado de dopagem^[7,24].

1.2.1 – Processos de dopagem

O processo de dopagem pode ser explicado através de uma extensão da teoria de bandas da química inorgânica, é chamado de “*dopagem*”, embora no caso dos semicondutores inorgânicos a concentração de dopante necessária, é muito menor do que a necessária no processo de dopagem nos polímeros conjugados. A dopagem ocorre adicionando-se um dopante durante a síntese do polímero, possibilitando a criação de cargas que são contrabalanceadas por íons do dopante. A condutividade pode ocorrer de duas formas, através da movimentação de elétrons na banda de condução (dopagem tipo *n*), ou de maneira inversa através da movimentação de vacâncias (buracos) na banda de valência (dopagem do tipo *p*)^[9].

Este processo de dopagem gera alguns defeitos e estes defeitos originam alguns estados energéticos. Como o relatado por Suzuki e cols.^[7], que descreveram a formação de níveis de energia permitidos dentro do *gap*, que são oriundos dos *sólitons*, classificados como cargas deslocalizadas na cadeia do poliacetileno, podendo ser catiônicas ou aniônicas, variando de acordo com o tipo de dopante empregado. A Figura 2 apresenta a formação de *sólitons* no poliacetileno.

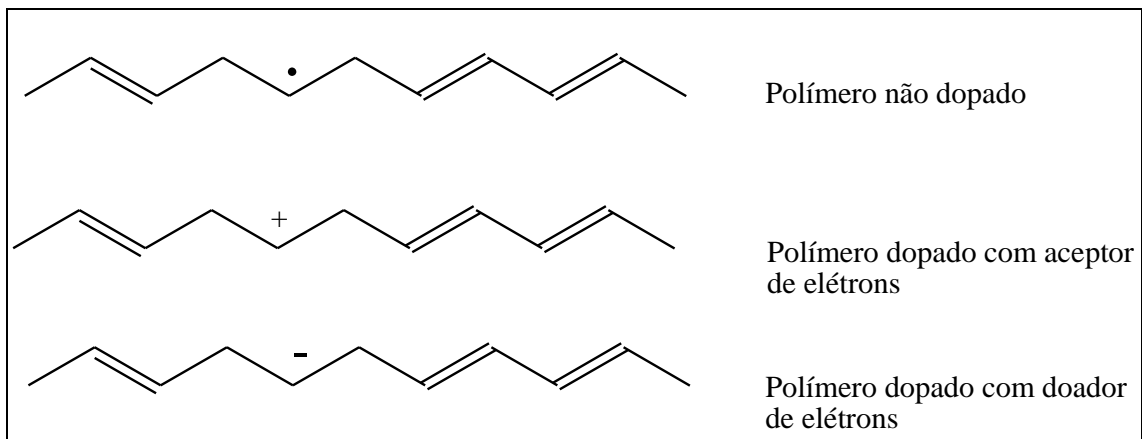


Figura 2 - Formação dos *sólitons* no poliacetileno.

Os defeitos resultantes do processo de dopagem possibilitam o processo de condução dos polímeros conjugados, onde estes defeitos serão propagados ao longo da cadeia polimérica o que se caracteriza como condução eletrônica, pois os defeitos tratam-se de elétrons deslocalizados que são transportados na cadeia polimérica.

1.2.2 – Mecanismos de condução

Em geral os polímeros convencionais não possuem conjugações, ou seja, não há a presença de ligações π alternadas somente ligações σ , e quando possuem ligações π ligações σ , apresentam alta energia de *gap* (energia necessária para passar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC)) (em torno de 10 eV), apresentando-se isolante, pois a energia necessária para levar os elétrons da banda de valência para a banda de condução é extremamente alta. Como os polímeros conjugados possuem ligações π alternadas, acarretam no material um *E_{gap}* pequeno quando

comparado aos polímeros convencionais, ou seja, é necessária uma quantidade muito menor de energia (entre 1 e 3 eV), para que ocorra a transferência do elétron da banda de valência para a banda de condução^[25,27].

Para outros polímeros como é o caso da Polianilina (PAni), o Polipirrol (PPi) e o Polítiofeno (PT) e outros derivados de seus monômeros, observou-se que a condução não ocorria como no poliacetileno, portanto, não podendo ser explicada pela formação dos *sólitons*. Isto ocorre porque nestes materiais as formas de ressonância não possuem a mesma energia^[26]. O modelo mais correto para explicar a condução elétrica nestes materiais, é o modelo *pólaron/bipólaron*, que ocorre quando um elétron é removido da cadeia, originando uma localização de carga positiva, caso o ganho de energia de estabilização for maior do que a energia de distorção da cadeia polimérica, resultando em um cátion radical com spin = $\frac{1}{2}$ chamado de *pólaron*. Caso um segundo elétron seja removido da cadeia, dois eventos são possíveis de ocorrer: (i) que este elétron a ser removido esteja situado em outro ponto da cadeia, formando outro *pólaron*, ou (ii) que um segundo elétron seja removido do *pólaron* já existente, originando um dicátion chamado *bipólaron*. Para que a segunda hipótese ocorra, o ganho de energia na formação do bipólaron deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas de mesmo sinal^[25].

Os *polarons* são mais facilmente ionizados que a cadeia polimérica, ou seja, quando em altos graus de dopagem, ocorre à formação preferencial de *bipolarons*, em contrapartida em baixos graus de dopagem há uma maior formação de *polarons*. Assume-se a formação de múltiplos estados diiônicos termodinamicamente estáveis (*bipolarons*), durante os processos de oxidação, como sendo o ideal, associados a defeitos geométricos locais nas cadeias^[25].

Estes defeitos se propagam através da cadeia polimérica, devido à periodicidade observada na estrutura dos polímeros conjugados, ou seja, quando ocorre a formação de um elétron deslocalizado na cadeia polimérica, este excita termicamente o elétron vizinho, propagando o defeito ao longo da cadeia polimérica. Da propagação destes defeitos que se origina o processo de condução, ao passo que o nível de condutividade alcançado pelo polímero depende do grau de dopagem^[9].

A melhor visualização dos processos redox é possível ser observada através da Figura 3 onde ocorre a remoção de um elétron da banda de valência, gerando um radical-cátion conjugado, este íon-radical é deslocalizado na cadeia polimérica, criando um defeito estrutural no polipirrol. Este cátion radical é chamado de *pólaron* e sua formação produz a perda da conjugação (as ligações C=C tornam-se menos deslocalizada). Quando um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, ocorre a formação de outro *pólaron*, ou seja, a formação de um *bipólaron* (dicátion). Cada *bipólaron* compreende quatro monômeros, geralmente dois grupamentos benzênicos e dois grupamentos quinônicos. Devido à presença destes defeitos a cadeia polimérica pode adotar configurações que se alternam, entre ligações simples e duplas, mantendo a energia da molécula estável^[27].

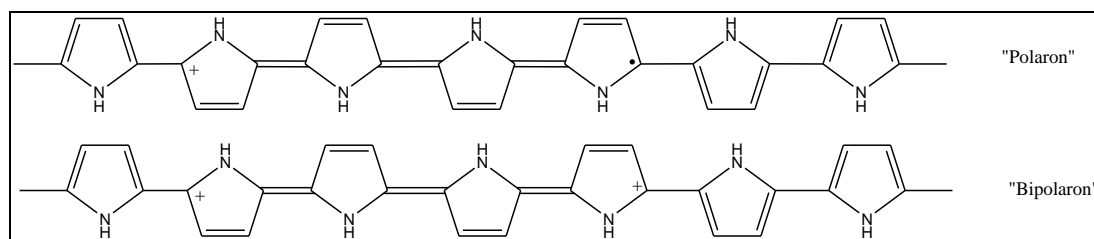


Figura 3 - Formação do *pólaron* e *bipólaron* no Polipirrol.

O processo de condução nos polímeros conjugados não ocorre como ocorre nos metais, onde se tem uma estrutura quase-unidimensional. Nos polímeros conjugados os defeitos se constituem como uma barreira física, para passagem dos portadores majoritários de carga na cadeia polimérica, o que resulta no transporte intercadeias, que ocorre através do *hopping* (saltos dos portadores majoritários de carga) de uma cadeia para outra, diminuindo a mobilidade destes portadores^[27]. Devido a este fenômeno a busca por materiais com maior nível de cristalinidade, e por consequência uma maior organização de suas cadeias e maior condutividade, é crescente entre os pesquisadores^[28]. Embora a maioria dos polímeros conjugados conhecidos, apresente baixos graus de cristalinidade, resultando então em um baixo acoplamento eletrônico. Para se obter um maior nível de organização promove-se processos de recristalização destes polímeros em solventes adequados, que levam ao desenovelamento das cadeias, e após evaporação do solvente uma melhor reorganização^[12]. Outra forma de se conseguir polímeros conjugados com estrutura mais cristalina, é através de síntese eletroquímica de filmes finos, aplicando-se potenciais de oxidação e redução do polímero, em baixas velocidades de varredura^[29].

Além da condução intercadeias, ocorrem nos polímeros conjugados à condução intracadeias e interfibras, o que se pode chamar de transporte macroscópico de carga. A representação esquemática deste transporte está ilustrada na Figura 4.

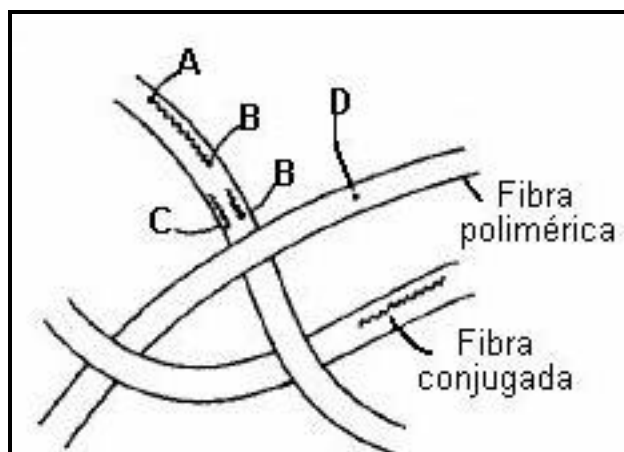


Figura 4 - Representação esquemática do transporte macroscópico de carga, onde: (AB) = condução intracadeias, (BC) = condução intercadeias e (CD) = condução interfibras.

Além da cristalinidade, o grau de dopagem é determinante para a obtenção de altos graus de condutividade em um polímero conjugado. Um exemplo é a protonação ácida da polianilina (PAni)^[30], como conforme ilustra a Figura 5. A leucoesmeraldina neutra (5a) (isolante) é oxidada resultando na forma base esmeraldina (5b), e a introdução de contra-íons. No entanto, a forma base esmeraldina (5b) somente se torna condutora após o tratamento com um ácido forte (H_x) o suficiente, para protonar o nitrogênio da imina, estabilizando a carga positiva formada, introduzindo um contra-íon (X_y). A base esmeraldina condutora (5c) pode ser também representada por sua estrutura mesomérica (5d), na qual todos os anéis fenil são aromáticos, e os cátions radicais estão presentes em todos os segundos átomos de nitrogênio. Este processo da origem a um material com alta mobilidade de carga e condutividade.

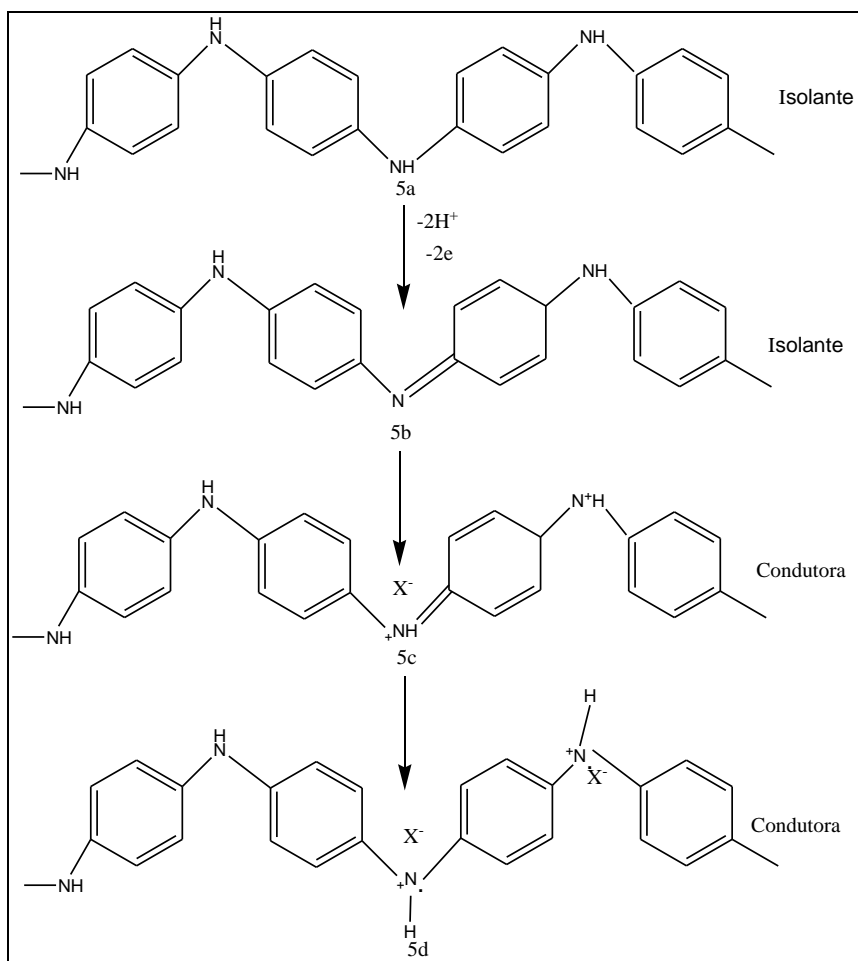


Figura 5 - Modelo esquemático da dopagem ácida de PANi.

A condutividade dos polímeros conjugados é ainda bastante discutida e atualmente sabe-se que um processo de dopagem eficiente, obedece aos princípios estequiométricos durante a síntese do polímero conjugado, e a capacidade de protonação do ácido durante e o processo de dopagem, podem conferir ao polímero boa condutividade, assim como, propriedades eletroquímicas, fotoquímicas, luminescentes, etc.^[31]. Esta diversidade de comportamento que possibilita o emprego destes materiais em várias aplicações.

1.3 – Materiais nanoestruturados

Os materiais nanoestruturados são materiais com tamanho em escala nanométrica entre 60 e 200 nm, embora alguns autores defendam que são considerados de tamanho nanométrico, materiais de até 100 nm. A nanotecnologia é considerada por muitos como a tecnologia do futuro, ou seja, em um futuro não muito distante os materiais convencionais, serão substituídos por materiais nanoestruturados. Haja vista, que já existe uma série de materiais nanoestruturados, que estão sendo comercializados e empregados em várias áreas da indústria (medicamentos, shampôs, desodorantes, tintas entre outros)^[40]. Vários autores tem estudado as características apresentadas por estes materiais visando a aplicação nas mais diversas áreas desde em dispositivos eletrônicos^[32] até a biomedicina^[33].

A síntese em escala nanométrica envolve os mais variados tipos de materiais e rotas sintéticas, objetivando-se obter materiais com boa homogeneidade e tamanho de partícula pré definidos. Dentre estes materiais pode-se citar cerâmicas^[34], nanotubos de carbono^[45], polímeros conjugados^[35] e nanocompósitos^[36]. Devido às características condutoras, elétricas e ópticas dos polímeros conjugados e as características elétricas e magnéticas dos óxidos metálicos, a síntese de nanocompósitos constituídos entre estes dois materiais, tem grande aplicação em diversos dispositivos eletrônicos, e geralmente são materiais leves e com boas características elétricas, o que facilita a sua manipulação^[35,36].

Devido à facilidade de dopagem e de síntese os polímeros conjugados vêm sendo amplamente estudados para a aplicação em sensores.

Nanocompósitos constituídos entre óxidos metálicos e polímeros conjugados, apresentam excelentes características elétricas, magnéticas e ópticas, conforme reportado na literatura^[37]. Estas características podem ser exploradas em vários dispositivos, principalmente em sensores, que possuem grande importância em diversos processos industriais, assim como, na química analítica e ambiental.

1.4 – Sensores

Sensores são dispositivos eletrônicos empregados no controle de processos industriais e de equipamentos elétrico-eletrônicos, e na realização de análises químicas “*in situ*”, ou seja, qualificar e/ou quantificar substâncias químicas (na forma gasosa, sólida ou líquida) sem a necessidade de um pré-tratamento^[38,39].

Existem vários tipos de sensores (ópticos, elétricos, magnéticos piezelétricos, etc.) que podem variar de acordo com a sua aplicação e/ou composição. No entanto, devido à recente expansão da nanotecnologia, uma gama muito grande de sensores nanoestruturados vem sendo desenvolvidos^[40], devido aos materiais nanoestruturados apresentarem características diferentes dos materiais convencionais, como uma maior superfície, melhor condutividade e propriedades ópticas. Pois se um material é condutor ou emite luz, na forma nanoestruturada a sua área de superfície disponível para a realização destes eventos, se torna muito maior do que um material em tamanho convencional, havendo assim uma melhora destas características^[41].

Os sensores ópticos têm grande aplicação no ramo da química analítica, pois vários tipos de substâncias químicas interagem de alguma forma com a luz, seja absorvendo, refratando, emitindo, transmitindo ou fluorescendo, sendo que estes comportamentos podem ser analisados, com os objetivos de mensurar o tipo e a quantidade de certa substância na amostra analisada. Existem vários materiais que podem ser utilizados nesta aplicação como óxidos metálicos^[42], complexos^[39], e polímeros conjugados^[43], e estas aplicações são possíveis devidos as boas características ópticas dos materiais citados. No entanto, embora alguns dos polímeros conjugados possam ser aplicados em sensores ópticos, devido as suas boas características de condutividade a sua aplicação em sensores elétricos tem sido mais amplamente estudada, e devido o presente trabalho visar o emprego de polímeros condutores em sensores elétricos, maior atenção será dada a este tipo de sensor.

1.4.1 Sensores elétricos

Existem basicamente dois tipos de sensores elétricos, os potenciométricos (que geram potencial elétrico durante interação com o analito) e os sensores amperométricos (que geram uma corrente elétrica durante a interação com o analito). Em geral os sensores amperométricos são os mais utilizados, pois várias substâncias químicas podem gerar um mesmo potencial, durante a reação com o sensor. Dessa forma, quando se mede a corrente gerada durante esta interação, a confiabilidade do resultado se torna maior. Além da corrente a estrutura da matriz ativa do sensor, contribui para uma maior especificidade das medidas^[44].

Os sensores elétricos são geralmente compostos por eletrodos interdigitalizados constituídos de material condutor (metais de transição como ouro e cobre), um substrato isolante (vidro, vernilite, PVC, etc.) e uma camada ativa depositada sobre os eletrodos (óxidos metálicos, polímeros conjugados, nanotubos de carbono, etc.). A parte do sensor em contato com a amostra ou ambiente a ser analisado, é a camada ativa que é constituída de um material condutor. A Figura 6 ilustra um esquema básico de um sensor condutimétricos, onde se pode observar a camada ativa condutora, substrato isolante e os eletrodos interdigitalizados.

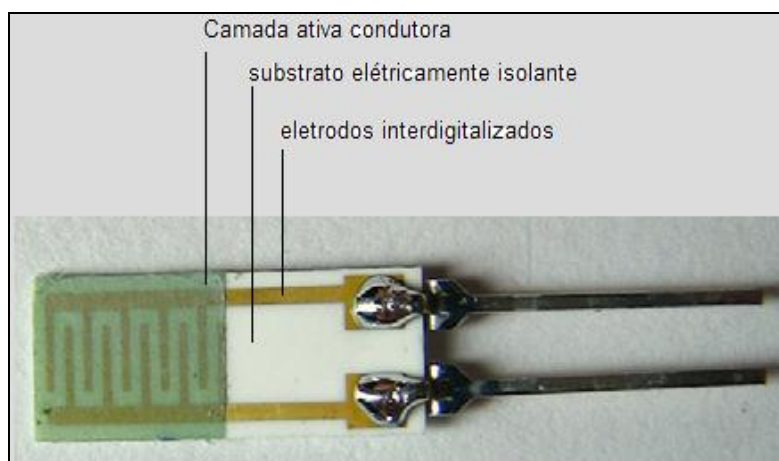


Figura 6 - Foto de um sensor elétrico empregado para a detecção de gases.

A camada ativa dos sensores elétricos trata-se de materiais condutores ou semicondutores elétricos, sendo que recentemente o uso de nanoestruturas como camada ativa, é reportado na literatura, como no trabalho apresentado por Umasankar e cols.^[45], onde os autores testaram um biossensor tendo vitamina B₁₂ incorporada, em uma matriz condutora de nanotubos de carbono, para a identificação de hidrazina.

Devido às características de condutividade aliado a maleabilidade apresentada pelos polímeros conjugados, estes materiais são amplamente empregados no desenvolvimento de sensores amperométricos, pois as características citadas facilitam a sua manipulação e processamento para aplicações em diversos ambientes, seja como sensores químicos ou biossensores^[41,46]. No trabalho de Tai e cols.^[47] foi observado que, sensores para a detecção de NH_3 e CO , tendo como camada ativa o compósito PAni_ TiO_2 , apresentaram boa reprodutibilidade e tempo de resposta.

Existem poucos trabalhos focados no estudo da condutividade, de polímeros conjugados dopados com ácidos orgânicos e formando compósitos contendo óxidos metálicos. Pois se sabe que os polímeros conjugados, dopados com ácidos inorgânicos como HCl ^[48], possuem características de condutividade ideais para a aplicação em sensores, o desenvolvimento de polímeros conjugados dopados com ácidos fracos e menos tóxicos ao ambiente, é de grande importância, haja vista, que a preocupação com problemas ambientais vem crescendo nos últimos anos.

Devido estas necessidades, o presente trabalho visa o desenvolvimento de compósitos constituídos de polímeros conjugados dopados com ácidos fracos e óxidos metálicos nanoestruturados. Pretende-se sintetizar e caracterizar estes compósitos através de técnicas eletroquímicas, ópticas, térmicas e elétricas. E testar sua funcionalidade para aplicação em sensores eletroquímicos.

5 – Objetivos

5.1 – Objetivos gerais

- Sintetizar compósitos constituídos de polianilina e os óxidos metálicos nanoestruturados;

- Realizar os processos de sínteses e caracterizações dos compósitos constituídos de polianilina e os óxidos metálicos nanoestruturados, e avaliar os melhores materiais para aplicações em sensores.

5.2 – Objetivos específicos

- Propor um método de síntese para os compósitos constituídos entre Polianilina e óxidos metálicos (WO_3 e Fe_2O_3);

- Desenvolver metodologias de síntese através de rota eletroquímica;

- Testar a aplicabilidade de ácidos orgânicos (ácido tartárico, salicílico e cítrico) como espécies dopantes para os compósitos;

- Caracterizar eletroquimicamente os compósitos, e avaliar a eletroatividade destes materiais;

- Avaliar o comportamento do material em função dos parâmetros empregados para executar as caracterizações;

- Realizar caracterizações ópticas, térmicas, elétricas dos compósitos, assim como a possibilidade de aplicação dos compósitos;

6 – Materiais e métodos

6.1 – Materiais

Os reagentes utilizados foram de procedência Aldrich[®], e utilizados de acordo com as instruções do fabricante. Os sais metálicos utilizados foram WO_3 e $Fe_2(SO_3)_4 \cdot x H_2O$, ambos foram secos em estufa a $60^\circ C$ por 24 h, para a retirada do excesso de água adsorvida. Os ácidos orgânicos, salicílico, tartárico e cítrico foram utilizados como dopantes. As estruturas que representam as moléculas dos ácidos dopantes estão ilustradas na Figura 7, e as constantes de dissociação (K_a = constante ácida) dos respectivos ácidos que foram empregados como dopantes estão apresentadas na Tabela 2.

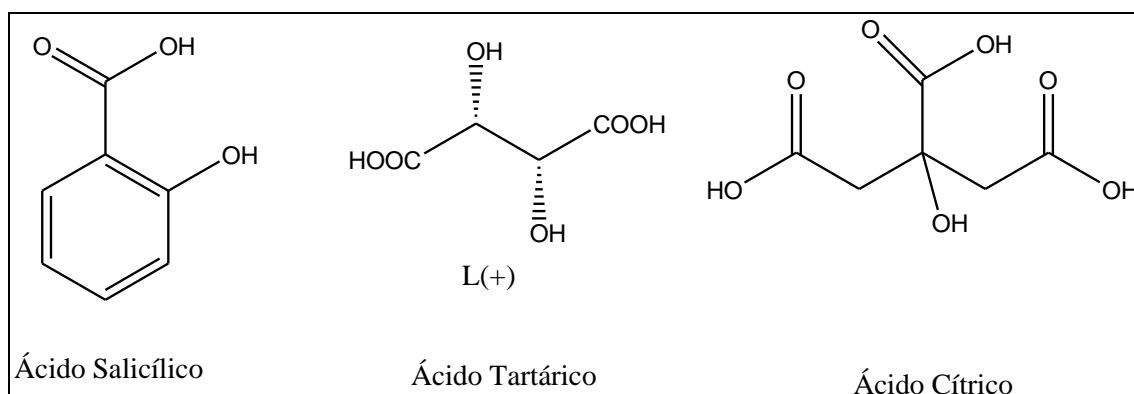


Figura 7 - Moléculas dos ácidos dopantes.

Tabela 2 - Constantes ácidas (K_a) dos ácidos dopantes.

Ácidos	ka 1	ka 2	ka 3
Ácido Salicílico	$3,2 \times 10^{-3}$	—	—
Ácido Tartárico	$9,2 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-5}$	—
Ácido Cítrico	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$

O monômero de anilina foi previamente bidestilado para a retirada de grupos nitro, água, álcool e outros contaminantes. Para o preparo da solução foi utilizada água Milli-Q[®], obtida através de processo de purificação da água no equipamento Direct-Q MILLIPORE. O pH da solução foi ajustado para 9,0 com auxílio de soluções de NaOH 3,0 M e HCl 1,0 M.

Os reagentes foram pesados em uma balança Bioprecisa FA 210N. Para o controle de pH foi utilizado um ph metro da marca pHlab 827 Metrhom[®]. A síntese eletroquímica foi realizada em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N[®], utilizando como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e como contra-eletrodo e eletrodo de trabalho duas placas de platina com mesma área superficial de 2 cm².

6.2 – Métodos

6.2.1 – Síntese dos compósitos

As soluções de síntese foram preparadas em um balão de 25,0 mL, adicionando-se 0,10 M de anilina bidestilada com o auxílio de uma micropipeta; 0,10 M do ácido dopante (ácido salicílico, tartárico, cítrico) dissolvido em aproximadamente 5,0 mL de água Milli-Q (com exceção do ácido cítrico que foi dissolvido em 5,0 mL de álcool) e 0,10 M do sal metálico (Fe₂(SO₃)₄) dissolvido em aproximadamente 5,0 mL de água Milli-Q[®]. As soluções foram mantidas sob agitação, para total dissolução de todos os componentes da solução.

As soluções preparadas tiveram o seu pH ajustado para 9, adicionando aproximadamente 0,02 mL de solução de NaOH 3,0 M, por fim avolumada em um balão volumétrico de 25,0 mL. O pH foi ajustado para 9 para que ocorresse a síntese dos óxidos metálicos simultaneamente ao polímero conjugado, assim

como descrito por Fonseca e cols.^[49], para o compósito constituído de Poli-o-anisidina e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro (III).

Antes das sínteses eletroquímicas foi realizada a limpeza das placas de platina utilizadas com contra-eletródo e eletródo de trabalho. Para tanto, empregou-se H₂O₂ por 30 minutos em banho ultrassônico, e posteriormente lavadas com acetona e água milli-Q[®]. Após a limpeza foi realizado um pré-tratamento dos eletrodos de trabalho e contra-eletródo (placa de Pt de 2 cm² de área superficial) e do eletródo de referência (ECS), em HCl 1 M com a aplicação de um potencial de 1,5 V durante 120 segundos.

As soluções de síntese foram adicionadas em celas eletroquímicas com volumes aproximados de 50,0 mL, e mantidas sob agitação durante todo o processo de síntese para manter a homogeneidade da solução, e do material depositado sob o eletródo de trabalho. A técnica empregada foi de cronoamperometria, e os potenciais aplicados foram -1,5 V e 1,8 V; com o auxílio de um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N, com 10 passos de potencial aplicados 4 s cada, durante 300 ciclos.

O material depositado sobre o eletródo de trabalho foi retirado através de raspagem, utilizando-se uma lâmina de bisturi de aço inoxidável, e acondicionados em tubos de microcentrífuga do tipo *ependorf*[®], para a realização de análises posteriores.

6.2.2 – Caracterização eletroquímica (VC)

Para o estudo da eletroatividade dos materiais foi empregada a técnica de voltametria cíclica (VC) utilizando-se como solução eletrolítica HCl 1,0 M,

utilizou-se como eletrodo de referência ESC, como eletrodo de trabalho e contra-eletrodo foram utilizadas duas placas de Pt, de área superficial de 2 cm². O material analisado foi depositado sobre o eletrodo de trabalho através do método cronoamperométrico com 20 ciclos.

A janela de potencial aplicada para PAni permaneceu entre -0,4 V e 1,2 V durante 10 ciclos com uma velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, esta velocidade foi estabelecida após diversos testes realizados em laboratório, e fixado devido aos voltamogramas realizados nesta velocidade de varredura, apresentaram os picos mais definidos e poucas interferências na histerese dos materiais.

6.2.3 – Caracterização óptica (UV-Vis)

As caracterizações ópticas das amostras foram realizadas utilizando-se espectroscopia de UV-Vis. As amostras foram dissolvidas em dimetilsulfóxido (DMSO), em concentração de 60 ppm para todas as amostras e 3,0 mL destas amostras foram adicionados em uma cubeta de quartzo, e colocada no caminho óptico do espectrofotômetro na região do UV-Visível modelo Cary Varian[®]. A varredura foi realizada entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm.

6.2.4 – Caracterização estrutural (FTIR)

As caracterizações estruturais foram realizadas análises de infravermelho. As amostras foram primeiramente secas em um estufa por 24 h a 80°C, para a eliminação de água adsorvida e outros interferentes e posteriormente foram realizadas em KBr. Esta pastilha foi colocada no caminho

óptico do laser, e purgou-se durante 1 minuto N_2 , na câmara contendo a amostra, para a eliminação de umidade e CO_2 . As análises foram realizadas em um espectrômetro FT-IR JASCO série 4000, com uma resolução de 8 cm^{-1} .

6.2.5 – Caracterização térmica (TGA)

As amostras foram primeiramente secas em um estufa por 24 h a 80°C , para a eliminação de água adsorvida. As medidas foram realizadas em atmosfera de N_2 , com fluxo de $20,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de $10,0^\circ\text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$, em um equipamento de análises térmicas Shimadzu, modelo TA 50, pertencente ao Departamento de Física da UFMS, Campo Grande - MS.

7 – Resultados e discussões

7.1 – Caracterizações eletroquímicas (Voltametria Cíclica - VC)

A Figura 8 apresenta os voltamogramas cíclicos de PAni_AT, PAni_AT- Fe_2O_3 e PAni_AT- WO_3 . Observa-se na Figura 8 o surgimento de um pico em ca. $0,51\text{ V}$ e seu respectivo par redox em ca. $0,29\text{ V}$ para PAni_AT, que são referentes à oxidação e redução da anilina. Picos semelhantes aos apresentados no presente trabalho foram observados por Palaniappan^[50]. Observando-se o voltamograma apresentado na Figura 8 acredita-se, que a PAni dopada com ácido tartárico tenha apresentado eletroatividade, pois pode-se observar o aparecimento de picos de redução e oxidação.

Observou-se nos voltamogramas apresentados na Figura 8 para os compósitos PAni_AT- Fe_2O_3 e PAni_AT- WO_3 , resultados semelhantes.

Observou-se no compósito PAni_AT_Fe₂O₃ a presença de picos anódicos em ca. 0,26 V; 0,51 V e 0,85 V e picos catódicos em ca. 0,29 V e 0,1 V, sendo que os dois primeiros picos anódicos (0,26 V; 0,51 V) e os dois catódicos são atribuídos as transições das formas de PAni, de leucoesmeraldina (LE) para base esmeraldina (BE) e de base esmeraldina (BE) para pernigranilina (PG), este mesmo fato foi observado por ZIC^[51], que sintetizou PAni eletroquimicamente em meio de ácido fosfórico. O pico em ca. 0,85 V foi atribuído a presença de Fe₂O₃ na matriz polimérica, segundo observado por Singh e cols.^[52], que também observou a presença do óxido ferro (III) com características magnéticas na matriz polimérica, o que facilita o processo da formação de dicátions na cadeia polimérica, possibilitando as transições LE-BE e BE-PG^[51,52].

No compósito PAni_AT_WO₃ observou-se a presença dos mesmos picos anódicos em ca. 0,26 V e 0,49 V e catódicos em ca. 0,33 V e 0,13 V, com exceção do pico em 0,85 V, o que reforça a hipótese de que este pico é devido à presença de Fe₂O₃ na matriz polimérica.

A presença do WO₃ facilitou o processo de formação dos dicátions, na cadeia polimérica, além do mais a presença de nanopartículas de WO₃ promoveram um aumento na superfície de contato com o eletrólito, e possibilitou uma maior inserção de elétrons na matriz polimérica, o que favorece a ocorrência dos picos referentes às transições das formas de PAni (LE-BE / BE-PG) ^[14].

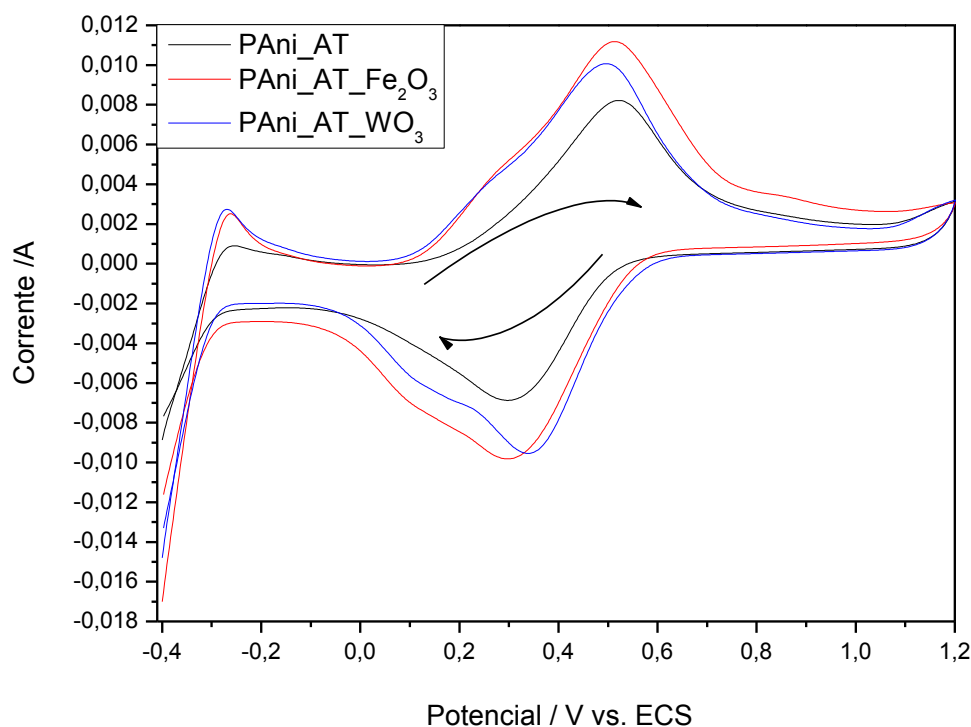


Figura 8 - Voltamogramas cíclicos realizados em eletrodos de platina vs ECS. (—) PAni_AT, (—) PAni_AT_Fe₂O₃, (—) PAni_AT_WO₃. Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV. s⁻¹.

Na Figura 9 estão representados os voltamogramas cíclicos de PAni_AS, PAni_AS_Fe₂O₃ e PAni_AS_WO₃. Observa-se que houve o surgimento de um pico de oxidação ca. 0,49 V e seu respectivo para redox em ca. 0,31 V, em PAni_AS. Estes picos são correspondentes ao processo de oxidação e redução da anilina respectivamente^[50]. No compósito PAni_AS_Fe₂O₃ observou-se os picos catódicos em 0,26 V; 0,49 V e 0,85 V e os picos catódicos em 0,10 V e 0,31 V. Assim como observado no compósito PAni_AT_Fe₂, observou-se os picos de oxidação e redução de PAni referentes as transições LE-BE e BE-LE, além do pico referente ao óxido de ferro (III) na matriz polimérica^[51,52]. Segundo a literatura^[50-52] a partir dos potenciais em 0,5 V são formados os cátions radicais na matriz polimérica, e devido à presença de Fe₂O₃ este processo é facilitado, pois o óxido metálico funciona

com um gerador de carga na matriz polimérica, que possibilita a formação cátions radicais, que reflete um aumento na corrente superior ao observado para PAni_AS e PAni_AS_WO₃^[53]. Devido o pH da solução de síntese ser alcalino (9), acredita-se que pode ocorrer à desprotonação da PAni, porém a presença do Fe₂O₃ atuou como um gerador de carga na matriz polimérica, o que resultou na formação dos dicátions na cadeia de PAni.

O composto PAni_AS_WO₃, não apresentou eletroatividade satisfatória, atribui-se este fato ao ácido salicílico, ser um ácido monoprótico (libera apenas um H⁺ após a sua dissociação) ($k_a = 3,2 \times 10^{-3}$)^[54,55], e devido ao pH básico (9) da solução de síntese, ocorreu a desdopagem de PAni^[49]. Segundo a literatura o WO₃ é um semiconductor dopante do tipo n ^[56,57], ou seja, é um carreador de elétrons e não funciona como um protonante na matriz polimérica, resultando em uma eletroatividade baixa ou praticamente nula.

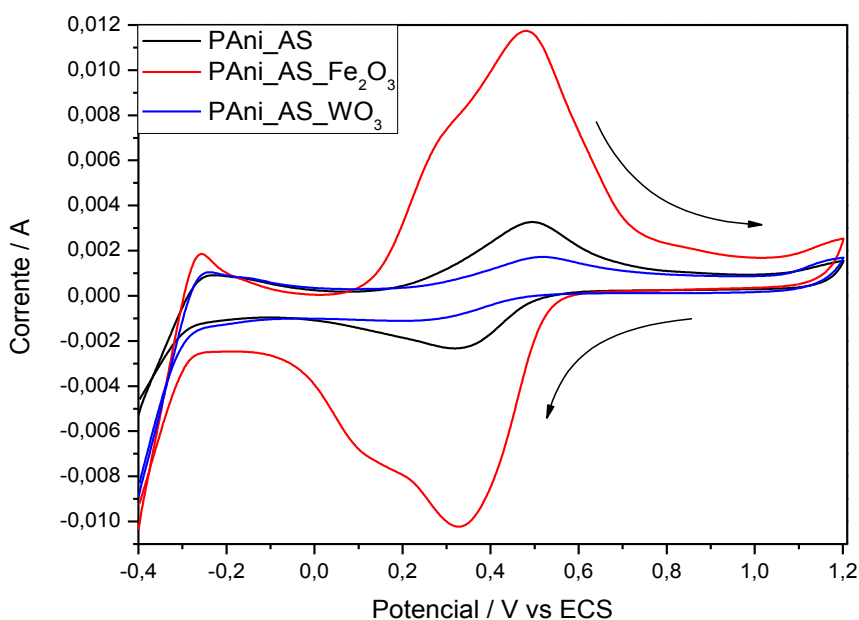


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos dos compostos: (—) PAni_AS, (—) PAni_AS_Fe₂O₃ e (—) PAni_AS_WO₃. Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Na Figura 10 estão apresentados os voltamogramas cíclicos dos materiais PAni_AC, PAni_AC_Fe₂O₃ e PAni_AC_WO₃. Observa-se para o material PAni_AC, um pico de oxidação em ca. 0,48 V e seu respectivo par redox em ca. 0,26 V. Os picos observados na Figura 10 para o material PAni_AC, encontram-se na mesma região dos picos observados para os materiais PAni_AT e PAni_AS. O compósito constituído de PAni_AC_Fe₂O₃ apresentou valores de eletroatividade muito similares ao apresentado pelo material puro, com potenciais de oxidação em ca. 0,49 V e de redução em ca. 0,27 V. No compósito PAni_AC_WO₃, foi possível observar o surgimento de um pico de oxidação em ca. 0,48 V e seu par redox em ca. 0,31 V na mesma escala de potencial dos picos observados para os materiais PAni_AC e PAni_AC_Fe₂O₃.

Observou-se na Figura 10, que os materiais dopados com ácido cítrico apresentaram eletroatividade, embora observa-se a presença de apenas um pico de oxidação e um pico de redução. O ácido cítrico é um ácido poliprótico, ou seja, libera 3 H⁺ após a sua dissociação ($K_{a1} = 7,45 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = 1,73 \times 10^{-5}$, $4,02 \times 10^{-7}$), promovendo um aumento de prótons na solução, protonando a PAni possibilitando a formação do cátion^[58]. Sabe-se que o tungstênio é um semicondutor dopante do tipo *n*^[57] (condutor de elétrons), e como há um excesso de prótons na matriz polimérica, a presença do WO₃ contrabalança a carga, mantendo a eletroneutralidade da PAni e aumentando a corrente, fato este que foi observado através das medidas de eletroatividade, haja vista, que foi observado para o compósito constituído de PAni_AC_WO₃ uma corrente atingida de 20 mA, considerada maior do que nos outros compósitos.

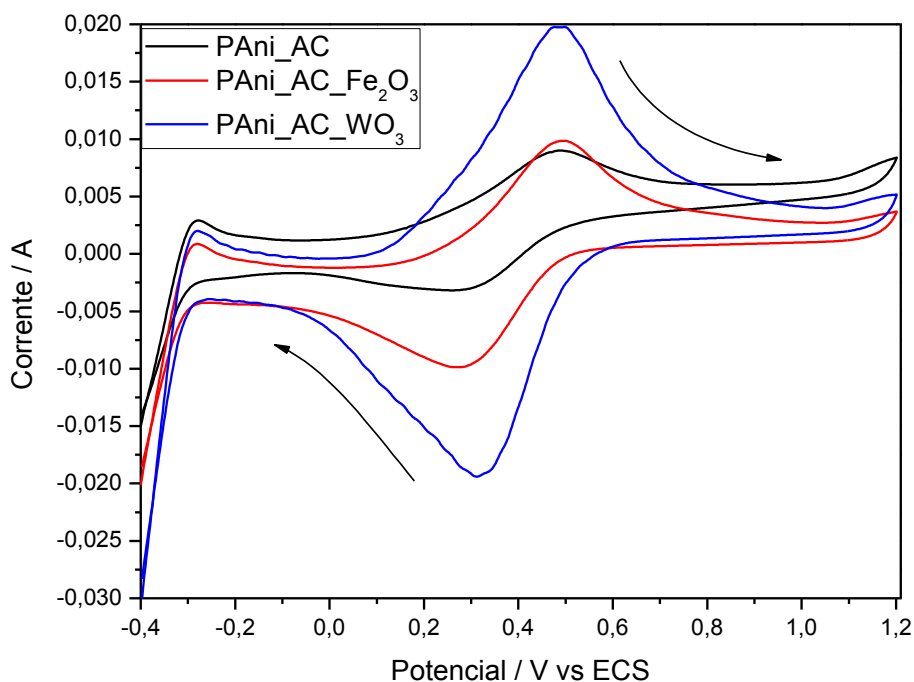


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos (—) PANi_AC, (—) PANi_AC_Fe₂O₃, (—) PANi_AC_WO₃. Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Todos os materiais foram sintetizados utilizando-se os mesmo parâmetros. No entanto percebeu uma diferença na eletroatividade de alguns materiais. O que foi observado nesta análise leva a sugerir, que os óxidos funcionaram como geradores de carga na matriz polimérica, mas apresentaram diferentes resultados, acredita-se que este fato se deve a interação da matriz polimérica de acordo com o nível e tipo de dopagem sofrida pela PANi. Quando se utilizou como dopante um ácido diprótico (ácido tartárico), não houve diferença significativa na eletroatividade dos materiais. No entanto os materiais dopados com um ácido monoprótico (ácido salicílico), apresentaram grande diferença, pois o material contendo Fe₂O₃ apresentou uma melhor eletroatividade quando comparada aos materiais PANi_AS e PANi_Fe₂O₃. Nos materiais dopados com um ácido poliprótico (ácido cítrico), observou-se grande diferença quando comparou-se PANi_AC_WO₃ com PANi_AC e

PAni_AC_Fe₂O₃, onde pode-se notar uma significativa melhora na eletroatividade do material.

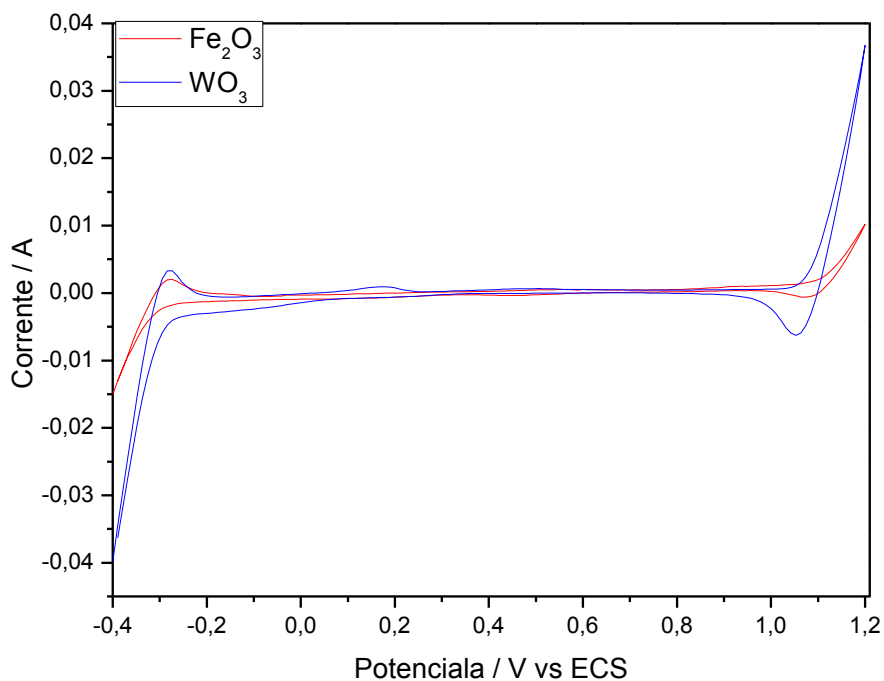


Figura 11 - Voltamogramas cíclicos dos óxidos metálicos (—) Fe₂O₃ e (—) WO₃. Solução eletrolítica HCl 1,0 M e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

Na Figura 11 observa-se que os óxidos metálicos (Fe₂O₃ e WO₃), não apresentaram significativa eletroatividade na ausência de PAni. Porém nos compósitos constituídos de PAni, observa-se a geração de cargas na matriz polimérica, o que permite o aparecimento das transições das diferentes formas de PAni.

7.1 – Caracterizações ópticas (Espectroscopia de UV-Vis)

A Figura 12 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis monitorados na entre 250 e 700 nm, para os seguintes materiais: PAni_AT, PAni_AT_Fe₂O₃ e PAni_AT_WO₃ e Fe₂O₃_AT. Foi observado para o material PAni_AT o pico em 276 nm e o pico em 359 nm referente às transições $\pi - \pi^*$ e $\pi - n$ do anel quinóide respectivamente ^[59,60]. Além disso, observou-se o surgimento de duas bandas devido à sobreposição de picos de PAni e do dopante, pois os picos referente ao ácido tartárico se encontram na região entre 274 nm e 298 nm.

No entanto, observa-se para os compósitos PAni_AT_Fe₂O₃ e PAni_AT_WO₃ a formação de apenas uma banda, haja vista que ocorreu um deslocamento para a hipsocrômico e a intensificação da banda centrada em ca. 303 nm. Acredita-se que isto possa ser devido a presença do óxido metálico na matriz polimérica, que modificou a organização estrutural do polímero e conseqüentemente, a energia das ligações existentes na cadeia polimérica.

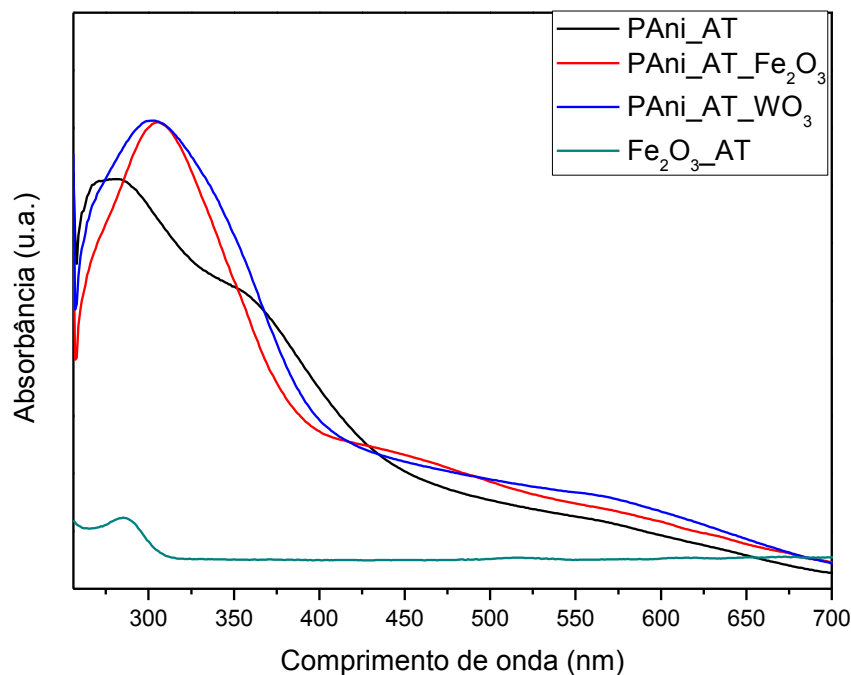


Figura 12 - Espectros de UV-Vis dos compósitos: (—) PAni_AT, (—) PAni_AT_Fe₂O₃, (—) PAni_AT_WO₃, (—) Fe₂O₃_AT.

A Figura 13 apresenta os espectros de absorção UV-Vis monitorados na região entre 250 e 700 nm, dos seguintes materiais: PAni_AS, PAni_AS_Fe₂O₃, PAni_AS_WO₃ e Fe₂O₃_AS. No material PAni_AS. Observou-se na Figura 13 os picos centrado em ca. 266 nm e 298 nm que são referentes às transições $\pi - \pi^*$ e $\pi - n$ da PAni respectivamente^[61]. Para o compósito PAni_AS_Fe₂O₃ picos semelhantes aos picos do material puro PAni_AS foram observados e uma intensificação do pico em 298 nm. Observou-se na Figura 13 a supressão do pico ca. 266 nm, no compósito PAni_AC_WO₃. Sugeriu-se que o óxido de tungstênio (VI) tenha alterado a estrutura de PAni, enquanto a presença do óxido de ferro (III), além de não provocar uma brusca mudança de estrutura em PAni, houve um aumento do pico em 298 nm que é também o pico do Fe₂O₃, ou seja, acredita-se que tenha ocorrido a junção dos picos de PAni com o pico do óxido de ferro (III).

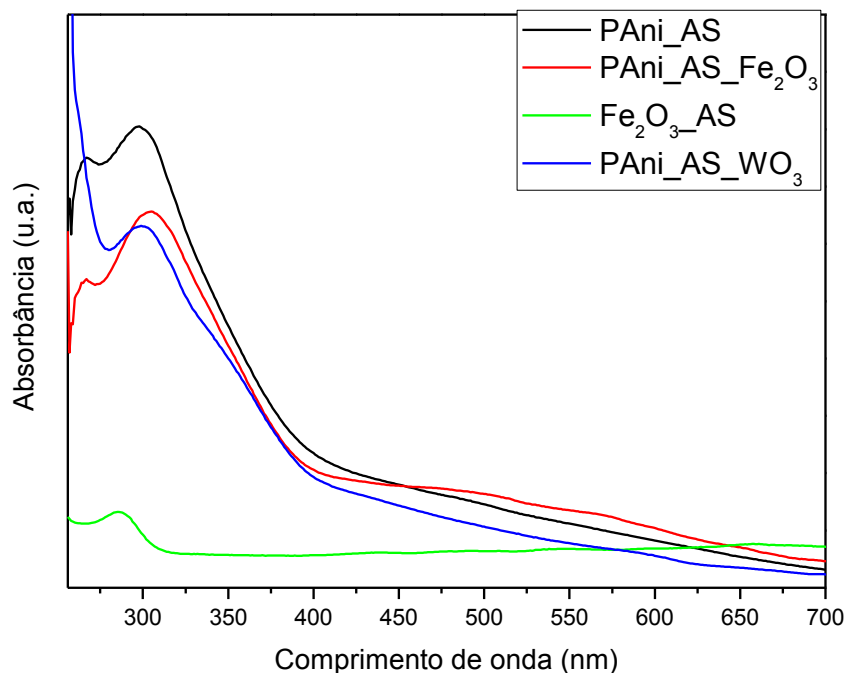


Figura 13 - Espectros UV-Vis para os compósitos: (—) PAni_AS, (—) PAni/AS/Fe₂O₃, (—) PAni_AS_WO₃, (—)Fe₂O₃_AS.

A Figura 14 apresenta os espectros de absorção UV-Vis monitorados na região entre 250 e 700 nm, para os seguintes materiais: PAni_AC, PAni_AC_Fe₂O₃, PAni_AC_WO₃ e Fe₂O₃_AC. Foi observado para o material PAni_AC, o pico em 290 nm referente à transição $\pi - \pi^*$ do anel quinóide da PAni [53]. Para o compósito PAni_AC_Fe₂O₃ observou-se um deslocamento para a esquerda do pico em 290 nm para 293 nm e o surgimento de uma banda em 563 nm atribuído a transição $\pi^Q - \pi^B$ na cadeia polimérica da PAni [60,59]. Para o compósito PAni_AC_WO₃ observou-se o surgimento duas bandas em ca. 303 nm e 350 nm que são referentes às transições $\pi - \pi^*$ do anel quinóide da PAni. Na região de 290 nm onde se observa os picos referentes aos centros quinóidicos da PAni, estão os pico referentes ao ácido

cítrico em ca. 257 nm e 285 nm (Figura 15), provavelmente deslocados devido à interação entre o ácido dopante e a matriz polimérica.

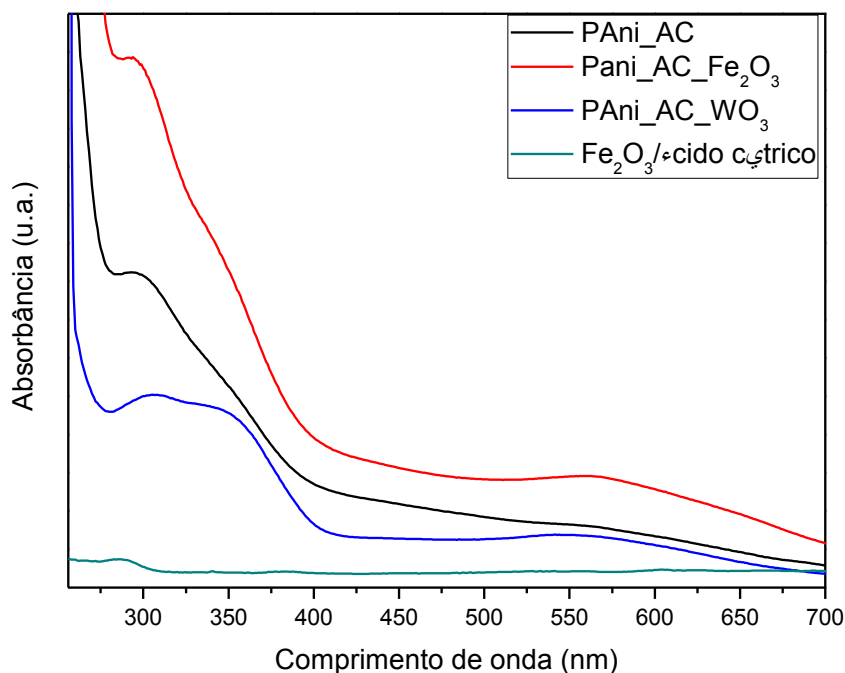


Figura 14 - Espectros UV-Vis para os compósitos: (—) PAni_AC, (—) PAni/AC_Fe₂O₃, (—) PAni_AC_WO₃; (—) Fe₂O₃_AC.

Observou-se nas Figuras 12, 13 e 14 que os materiais apresentaram os picos referentes à PAni, no entanto, notou-se alguns deslocamentos e intensificações destes picos de acordo com o ácido utilizado como dopante, haja vista que os picos do polímero e dos ácidos acabavam por se sobreporem, o que resultou em desvios tanto nos picos característicos do polímero como nos picos do ácido. Acredita-se que devido à presença dos óxidos metálicos no compósito ocorre a supressão e o deslocamento dos picos característicos da PAni, exceto no caso do compósito PAni_AC_Fe₂O₃, onde observou-se o surgimento do pico em 563 nm referente aos centros benzóides da PAni, o que provavelmente ocorreu pois a presença do óxido metálico na

matriz polimérica tenha gerado níveis intermediários de carga entre os orbitais π^Q e π^B , favorecendo a passagem do elétron de um nível de menor energia para um nível de maior energia.

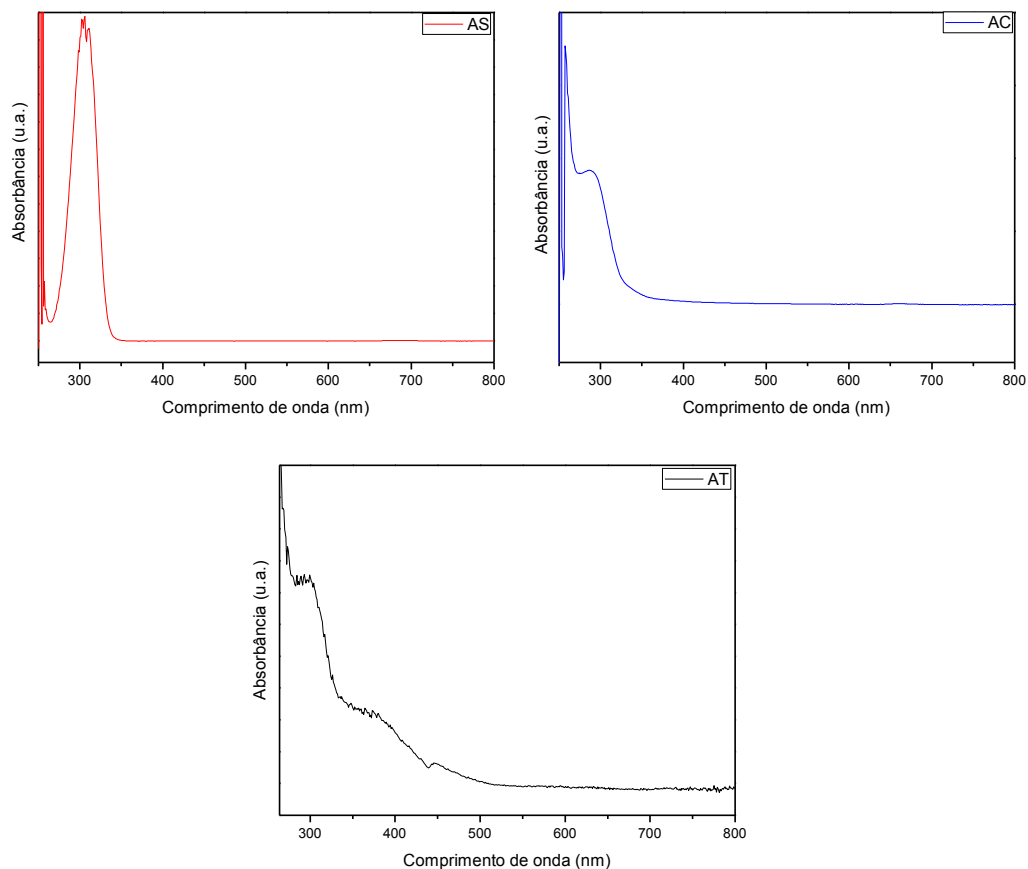


Figura 15 - Espectros UV-Vis dos ácidos dopantes: Ácido tartárico, Ácido salicílico, Ácido Cítrico

7.3 - Caracterizações estruturais (FTIR)

Na Figura 16 estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os materiais PAni_AT, PAni_AT_Fe₂O₃, Fe₂O₃_AT. Foram observados na Figura 16 os picos em 1598 cm⁻¹ e 1497 cm⁻¹, referentes às vibrações de estiramento dos anéis quinóides e as deformações das ligações C = C dos anéis benzóides referentes a PAni respectivamente^[53,62]. Para os compósitos PAni_AT_Fe₂O₃ foram observados os picos em ca.1592 cm⁻¹ e 1491 cm⁻¹, que correspondem ao mesmo comportamento apontado para PAni_AT. Foram observados também os picos em 1401 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ e 1111 cm⁻¹ para PAni_AT e os picos em ca. 1398 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ e 1111 cm⁻¹ observados no compósito PAni_AT_Fe₂O₃ são referentes ao estiramento do grupamento C–N da PAni totalmente dopada (ligação entre o anel benzênico e a imina), a vibração do estiramento C=N⁺ característica dos *pólarons* atribuída a ligação B–NH–B e B–NH–Q e a vibração de estiramento do C–NH= referente à dopagem de PAni^[63,64].

No compósito PAni_AT_Fe₂O₃ observa-se o aparecimento do pico em 617 cm⁻¹, que é referente à vibração Fe-O na matriz do polímero^[65]. Embora os picos referentes ao Fe₂O₃ puro seja de 465 cm⁻¹ e 537 cm⁻¹, ocorre um deslocamento de até 70 cm⁻¹ quando presente na matriz polimérica.

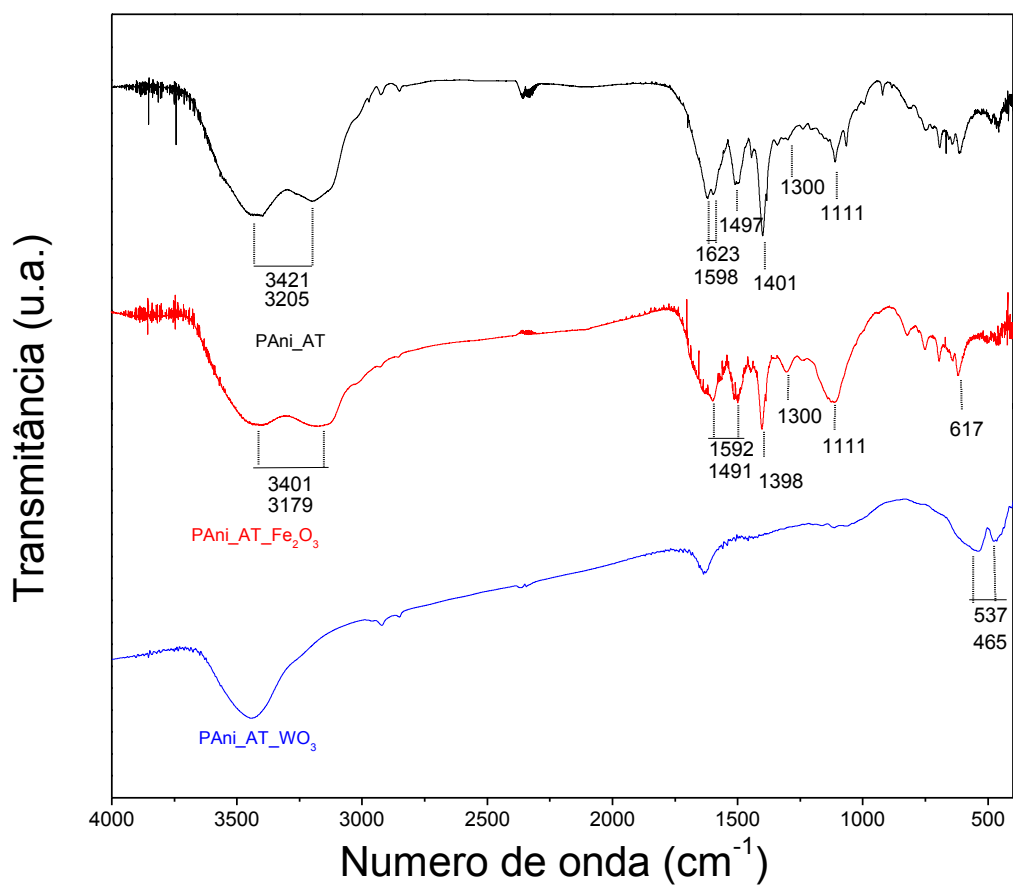


Figura 16 - Espectros de FT-IR para os compósitos PAni_AT, PAni_AT_Fe₂O₃ e Fe₂O₃_AT.

Na Figura 17 estão apresentados os espectros de transmitância na região do infravermelho dos materiais PAni_AT, PAni_AT_WO₃ e WO₃_AT. Observou-se o surgimento dos picos em 1595 cm^{-1} , 1497 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1297 cm^{-1} e 1137 cm^{-1} , que são os picos característicos de PAni contendo deslocamentos de até 20 cm^{-1} resultante da presença do óxido metálico na matriz polimérica.

Além dos picos característicos de PAni observou-se o pico em 1623 cm^{-1} para PAni_AT e 1638 cm^{-1} para PAni_AT_WO₃ atribuído a possíveis interações com moléculas de H₂O adsorvida, haja vista que o desvio de 15 cm^{-1} foi devido

à presença do WO_3 na matriz do polímero aumentando a superfície de contato do compósito e por consequência a afinidade por moléculas de água^[66].

Os picos característicos do Fe_2O_3 (550 cm^{-1} e 474 cm^{-1}) e do WO_3 (589 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 992 cm^{-1}), não foram observados nos respectivos compósitos sintetizados. E este fato pode estar relacionado à concentração do óxido metálico ou a dispersão desses nos compósitos.

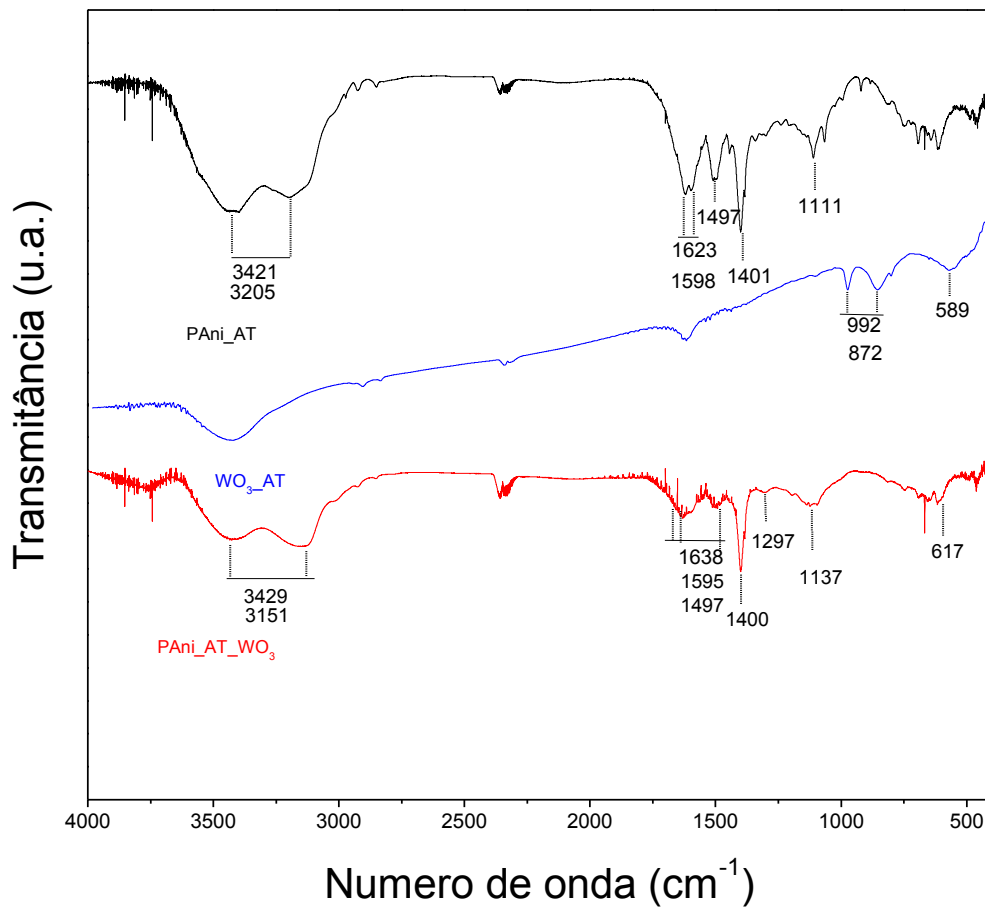


Figura 17 - Espectros de FT-IR para os compósitos de PANi_AT, PANi_AT_WO₃ e WO₃_AT.

Na Figura 18 estão apresentados os espectros de transmitância na região do infravermelho para os materiais PAni_AS, PAni_AS_Fe₂O₃ e Fe₂O₃_AS. Observou-se na Figura 18 os picos característicos de PAni em ca. 1602 cm⁻¹, 1491cm⁻¹, e para PAni_AS em ca.1595 cm⁻¹ e 1495 cm⁻¹ para o compósito PAni_AS_Fe₂O₃, referentes às vibrações do estiramento dos anéis quinóides e as deformações das ligações C=C dos anéis benzóides respectivamente^[67].

Além destes picos observou-se o surgimento de outros picos em 1400 cm⁻¹ para a PAni_AS e 1398 cm⁻¹ no compósito PAni_AS_Fe₂O₃, característicos da PAni completamente protonada. Os picos 1295 cm⁻¹, 1243 cm⁻¹ e 1140 cm⁻¹, 840 cm⁻¹ e 752 cm⁻¹ para a PAni_AS; e os picos em ca. 1304 cm⁻¹,1240 cm⁻¹ e 1120 cm⁻¹, 820 cm⁻¹ e 747 cm⁻¹ observados no compósito PAni_AS_Fe₂O₃ e são referentes às vibrações simétricas e assimétricas das ligações C-N e das vibrações da ligações C-NH= na PAni protonada e as vibrações planares das ligações C-H^[68].

Observou-se o surgimento de todos os picos característicos da PAni dos materiais PAni_AS e PAni_AS_Fe₂O₃, com alguns deslocamentos o que comprova a presença do Fe₂O₃ na matriz polimérica, resultado de uma reorganização estrutural da cadeia do polímero. Notou-se o surgimento dos picos entre 400 e 800 cm⁻¹ e estes são atribuídos a presença do Fe₂O₃, haja vista que os picos referentes ao óxido de ferro (III) observados em ca. 458 cm⁻¹ e 611 cm⁻¹, apresentaram deslocamentos comparados aos picos observados para o Fe₂O₃ puro em ca. 463 cm⁻¹ e 537 cm⁻¹. Estes deslocamentos são esperados tratando-se de compósitos constituídos de polímero conjugados e óxidos metálicos, pois, embora a interação entre a cadeia polimérica e o óxido

metálicos seja apenas eletrostática, a mudança estrutural causada pela presença do óxido metálico na matriz polimérica, altera as características vibracionais que ocorrem no polímero^[49,69].

Foi observado uma intensificação do pico 1120 cm^{-1} , que é referente à vibração C–NH= na PANi dopada, que acredita-se ocorreu pois a presença do óxido de Ferro (III) na matriz polimérica, resultou em um aumento no grau de dopagem e formação dos dicátions na PANi, haja vista que este pico é citado por alguns autores como sendo o pico da PANi protonada^[63,64,70].

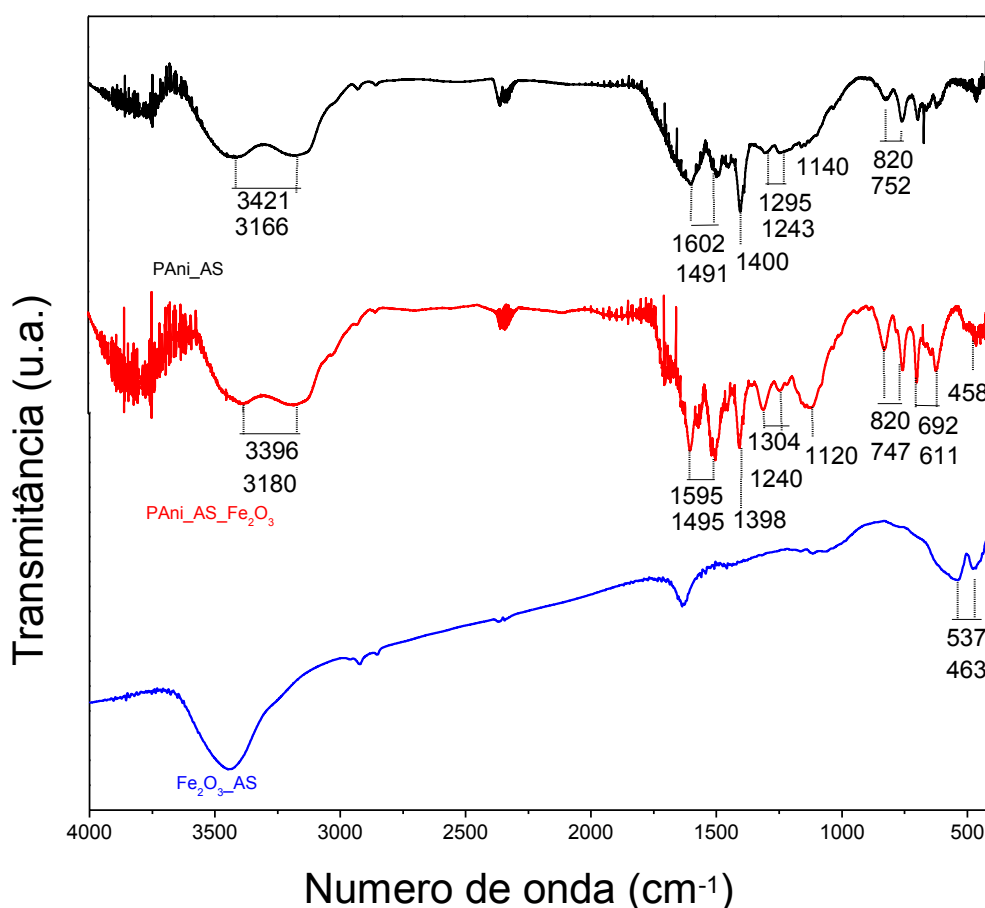


Figura 18 - Espectros de FT-IR para os compósitos: PANi_AS, PANi_AS_Fe₂O₃ e Fe₂O₃_AS.

Na Figura 19 estão apresentados os espectros de transmitância infravermelho dos materiais PAni_AS, PAni_AS_WO₃ e WO₃_AS. Observa-se que no compósito PAni_AS_WO₃, que os picos em 1598 cm⁻¹, 1495 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 1302 cm⁻¹, 1241 cm⁻¹, 1146 cm⁻¹, 894 cm⁻¹ e 753 cm⁻¹. Sofreram pequenos deslocamentos em ca. 1302 cm⁻¹, 1241 cm⁻¹ e 1146 cm⁻¹ uma discreta intensificação. Estes picos são picos atribuídos a dopagem da PAni, com isso podemos sugerir que o óxido de tungstênio (VI) presente na matriz polimérica resultou em um maior grau de formação dos dicátions, assim como o observado para o compósito PAni_AS_Fe₂O₃.

Os picos característicos do WO₃ puro foi observado em ca. 988 cm⁻¹, 853 cm⁻¹, 820 cm⁻¹ e 488 cm⁻¹. Os pico em 928 cm⁻¹ e 472 cm⁻¹ foram observados no compósito PAni_AS_WO₃ e atribuídos ao WO₃. Os picos observados em 822 cm⁻¹, 753 cm⁻¹ e 691 cm⁻¹ são atribuídos as vibrações planares da ligação C–H. Acredita-se que as interações eletrostáticas entre o WO₃ e as matriz da PAni, resultaram em uma reorganização estrutural e acarretam uma intensificação dos picos supracitados.

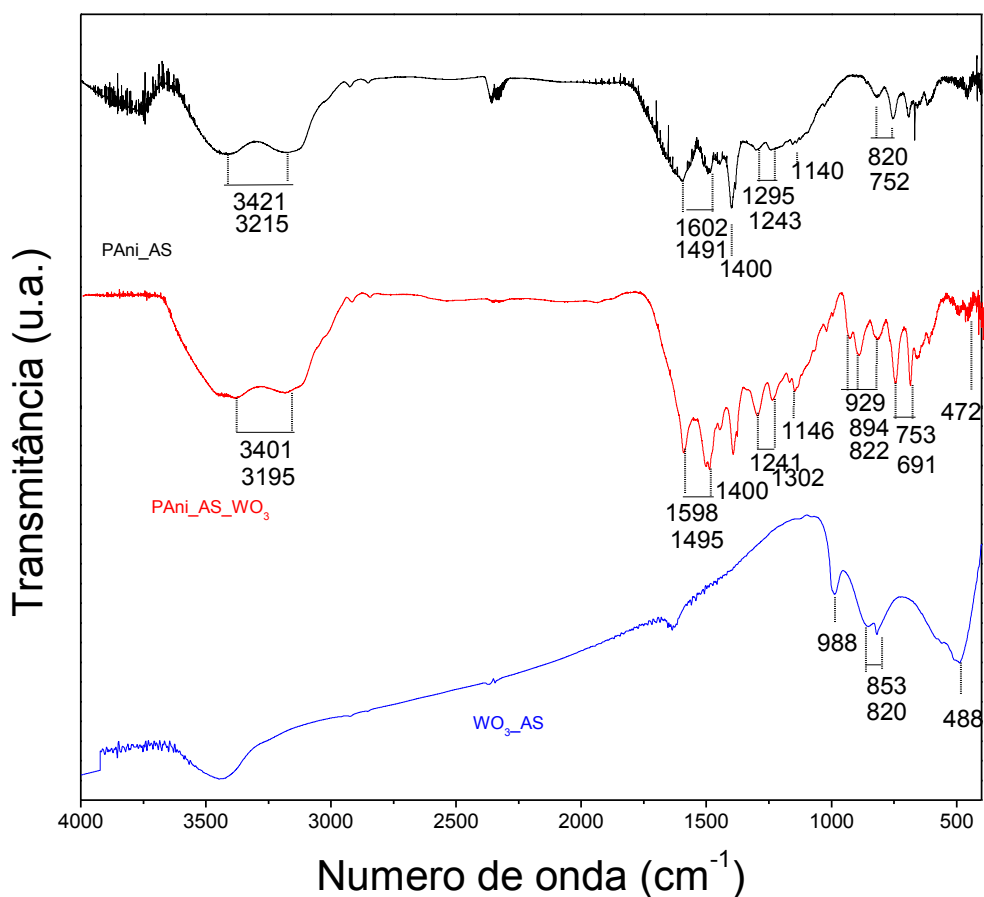


Figura 19 - Espectros de FT-IR de PAni_AS, PAni_AS_WO₃ e WO₃_AS.

Na Figura 20 são apresentados os espectros de infravermelho para os materiais PAni_AC, PAni_AC_Fe₂O₃ e Fe₂O₃. Observou-se no espectro de FT-IR que a PAni_AC presença de todos os picos característicos da PAni, conforme descrito no presente trabalho, evidenciando que independentemente do ácido dopante ocorre a formação da PAni. Os picos característicos monitorados foram em ca. 1398 cm⁻¹, que pode ser atribuído ao estiramento C-N da PAni totalmente dopada. O estado de oxidação da PAni depende em grande parte do dopante, pois quanto mais eficiente for o dopante mais dicátions são formados na cadeia da PAni, esta formação pode então ser diretamente relacionada com as constantes dos ácidos (K_a) de cada ácido,

pois quanto mais prótons forem liberados mais centros de carga serão formados na cadeia da polianilina^[71].

Observou-se na Figura 20 os picos em 599 cm^{-1} e 504 cm^{-1} que podem ser atribuídos a presença de Fe_2O_3 na matriz polimérica. Embora estes picos estejam deslocados, a presença deles indica a formação do compósito. Observa-se a diminuição da intensidade dos picos característicos de PANi, fato este que pode ser abordado um vez que a proporção de material presente na pastilha de KBr mantida constante. Outro fator que pode interferir é o pH devido à solução de síntese apresentar pH 9, neste pH as partículas de Fe_2O_3 poderiam estar dispostas entre cadeias da PANi, o que provavelmente resultou na mudança da transmitância do compósito quando comparado ao apresentado pelos óxidos de ferro (III)^[72].

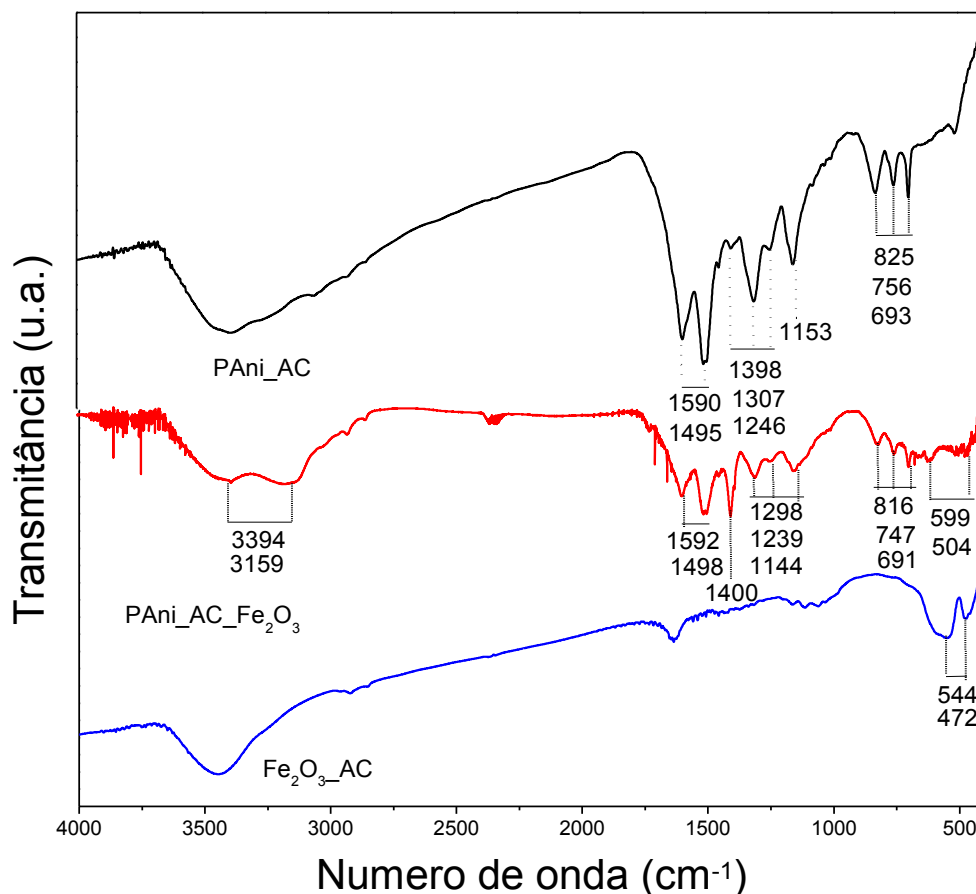


Figura 20 - Espectros de FT-IR de PANi_AC, PANi_AC_Fe₂O₃ e Fe₂O₃_AC.

Na Figura 21 estão apresentados os espectros de infravermelho para os materiais PANi_AC, PANi_AC_WO₃ e WO₃_AC. Entretanto o composto constituído de PANi_AC_WO₃ não apresenta os sinais característicos nas regiões referentes ao WO₃ (1088 cm⁻¹, 1049 cm⁻¹, 879 cm⁻¹, 819 cm⁻¹ e 512 cm⁻¹), sendo possível perceber apenas um deslocamento dos picos característicos da PANi e a diminuição na intensidade dos mesmos. O não aparecimento dos picos do WO₃ pode ser devido à dispersão das partículas do óxido metálico, entre camadas de PANi_AC, enquanto os deslocamentos dos picos característicos da PANi e a diminuição na intensidade dos mesmo, pode ser causada pela presença do WO₃, que acredita-se provoca uma grande

reestruturação da cadeia da PANi, resultando em um material com estrutura diferente aos outros dois materiais (PANi_AS e PANi_AT). Este comportamento diferenciado atribuído ao material contendo ácido cítrico supões ser devido ao ácido cítrico ser o menor dentre tos os empregados neste trabalho gerando assim um baixo nível de protonação na PANi.

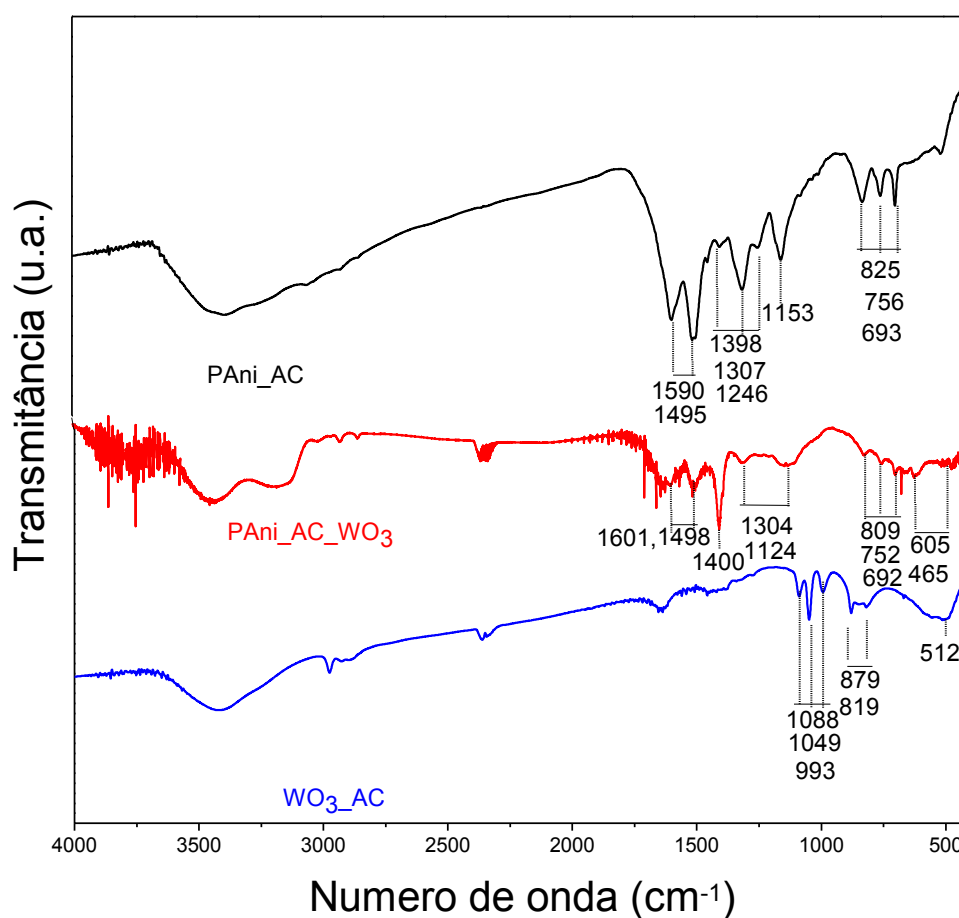


Figura 21 - Espectros de FT-IR de PANi_AC, PANi_AC_WO₃ e WO₃_AC.

Pode-se constatar através das análises de FTIR que ocorreu a formação dos compósitos, e a presença dos óxidos metálicos aumentou o nível de dopagem dos materiais, com exceção do compósito contendo ácido cítrico.

PAni_AC_WO₃ que apresentou um comportamento inverso aos demais. No entanto, os picos da PAni em sua forma condutora, foram condizentes com a literatura^[73,74].

7.4 – Caracterizações térmicas

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de TGA para os materiais PAni_AT, PAni_AS e PAni_AC. Pode-se observar na Figura 20 que o material PAni_AT, apresenta uma perda de massa da ordem de 10% em ca. 178°C, enquanto o material PAni_AS apresenta perda de massa de mesma porcentagem em ca. 85°C. O material PAni_AC apresentou perda de massa da ordem de 10% na temperatura de 165°C, observou-se uma diferença na estabilidade térmica dos materiais e esta variação pode ser atribuída ao tamanho do ácido dopante e a afinidade do material por moléculas de água^[75].

O ácido salicílico é um ácido monoprotônico, possuindo apenas um grupo protônico (H⁺), enquanto os outros ácidos são polipróticos (ácido tartárico (2H⁺) e ácido cítrico (3H⁺)). O que torna mais fácil a liberação do grupo protônico de, resultando em uma menor estabilidade térmica.

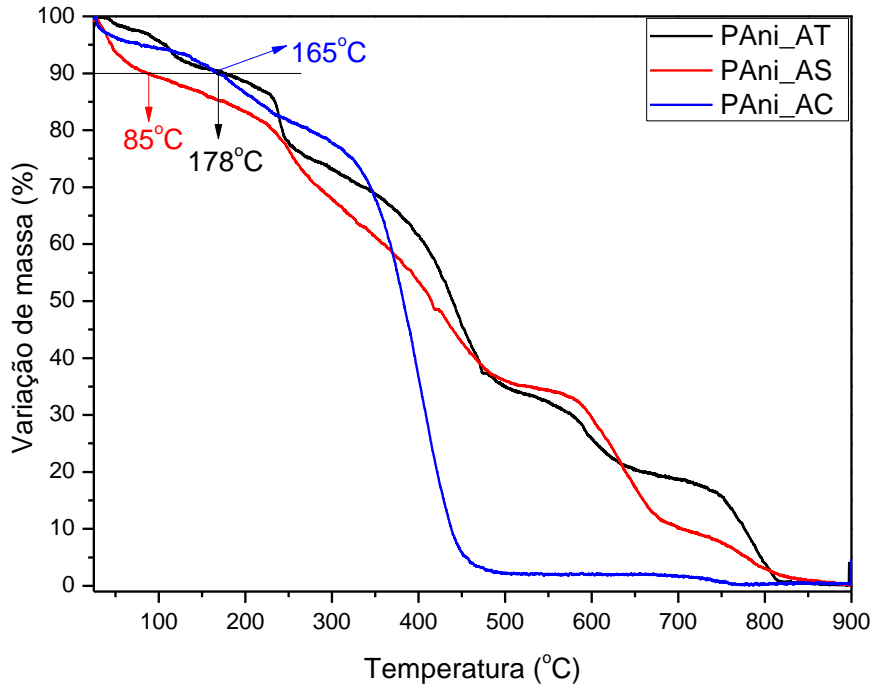


Figura 22 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compostos de (—) PAni_AT, (—) PAni_AS e (—) PAni_AC.

Na Figura 23 estão apresentadas as curvas de TGA para os materiais PAni_AT e PAni_AT_Fe₂O₃. Pode-se observar nesta Figura que ocorreu uma perda de massa da ordem de 10% em ca. 104°C para o composto PAni_AT_Fe₂O₃, segundo a literatura essa perda de H₂O é devido à presença de água adsorvida na cadeia polimérica^[76]. A presença de óxidos metálicos em compostos com PAni apresentou uma melhora na estabilidade térmica do composto^[77].

No entanto ocorreu o inverso no presente trabalho, pois a presença do Fe₂O₃ na matriz diminui a estabilidade térmica do composto PAni_AT_Fe₂O₃, o que pode ser explicado, pois o óxido metálico se mantém na matriz polimérica através de interações eletrostáticas, e por estas interações serem consideradas

fracas, com o aumento da temperatura estas são facilmente rompidas, resultando em uma diminuição na estabilidade térmica do material^[78].

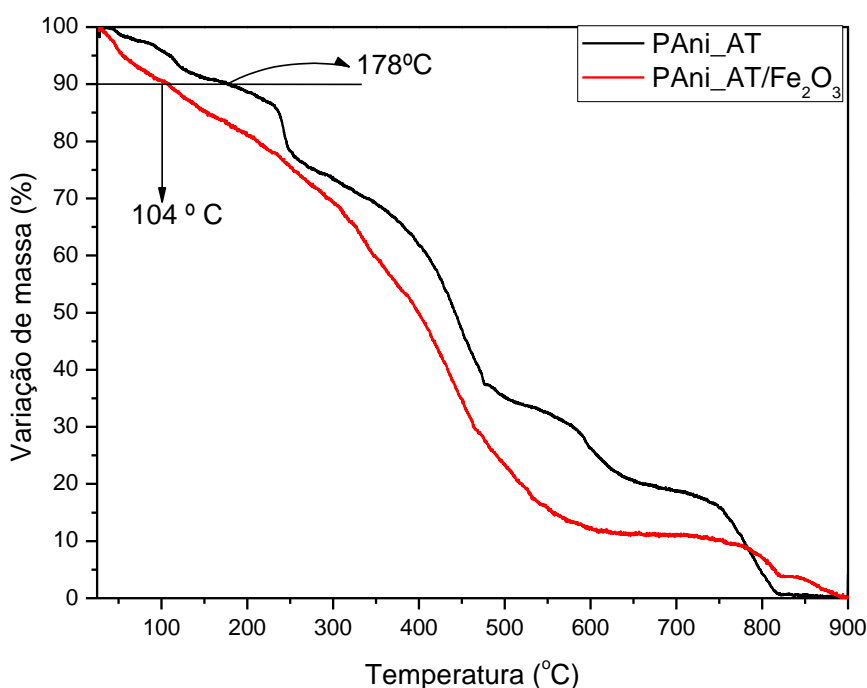


Figura 23 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de (—) PAni_AT e (—) PAni_AT_Fe₂O₃.

A Figura 24 apresenta as curvas de TGA para os materiais PAni_AT e PAni_AT_WO₃. Observa-se nesta Figura um comportamento inverso ao observado na Figura 23 para os materiais PAni_AT e PAni_AT_Fe₂O₃. Neste caso observou-se para o compósito PAni_AT_WO₃, um aumento substancial na estabilidade térmica do material, haja vista que foi observada uma perda de massa da ordem de 10% na temperatura de ca. 282 °C, este evento se mantém até 40% de massa em temperatura de ca. 550 °C, e se estabiliza. Supõe-se que esta ocorrendo uma mais forte entre o WO₃ e a PAni_AT, quando comparado com o material constituído de PAni_AT_Fe₂O₃, pois o WO₃ é um dopante do tipo n (doa elétrons) e como a PAni está fortemente protonada pelo

ácido tartárico, ocorre uma atração entre as cargas da matriz polimérica e do óxido metálico, o que favorece a reticulação das cadeias poliméricas no compósito, resultando em uma maior estabilidade térmica para a PAni_AT_WO₃. De acordo com a literatura, a inserção do óxido de Tungstênio (VI) na matriz polimérica, aumenta a estabilidade térmica da PAni^[79].

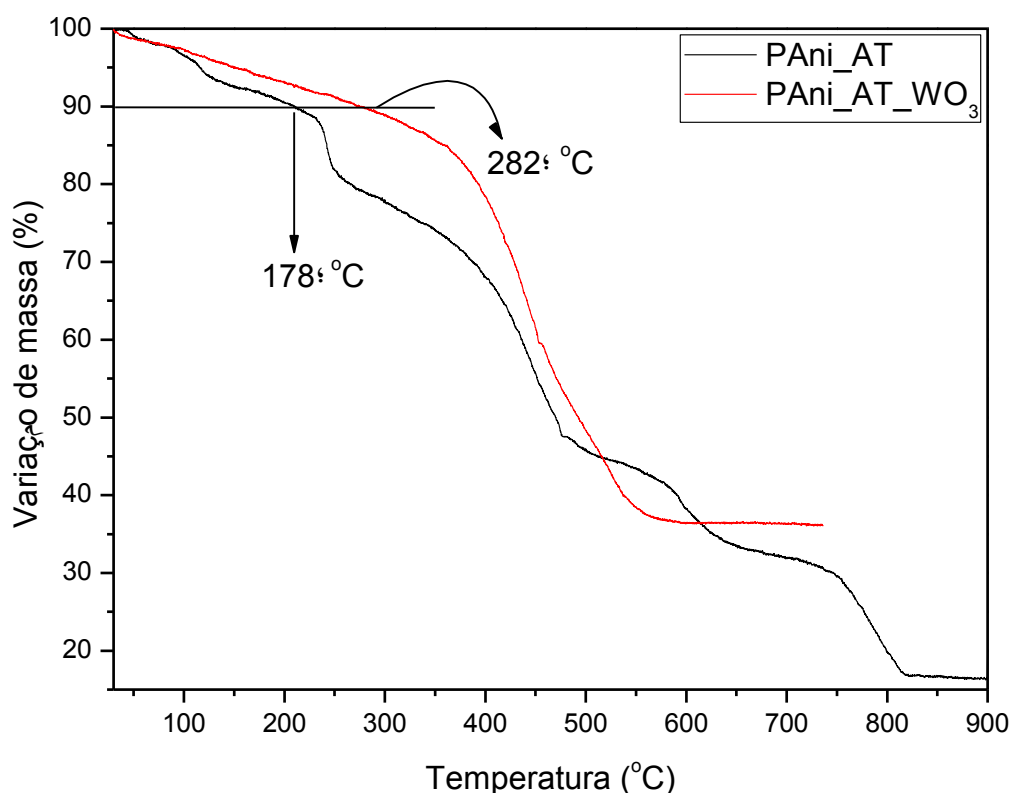


Figura 24 - Curvas de perda de massa (TGA) dos compósitos de (—) PAni_AT e (—) PAni_AT_WO₃.

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de TGA para os materiais PAni_AS e PAni_AS_Fe₂O₃. Observa-se neste caso que a estabilidade térmica dos compósitos apresenta-se maior, do que o apresentado pelo material PAni_AS puro. Observa-se que a perda de massa da ordem de 10% no compósito ocorre em ca. 147°C, temperatura superior a apresentada pelo material puro, além disso o compósito apresenta uma perda de massa com evento mais uniforme, até se estabilizar em 800°C, isto indica que neste caso,

a presença de óxido ferro na matriz polimérica influencia positivamente na estabilidade térmica do material. O ácido salicílico embora seja monoprotóico é o ácido que apresenta o maior K_a dos utilizados no presente trabalho, com isso o nível de protonação que ele promove na cadeia da PANi é maior quando comparado aos outros ácidos, o que aumenta a interação da cadeia polimérica com o óxido metálico [76].

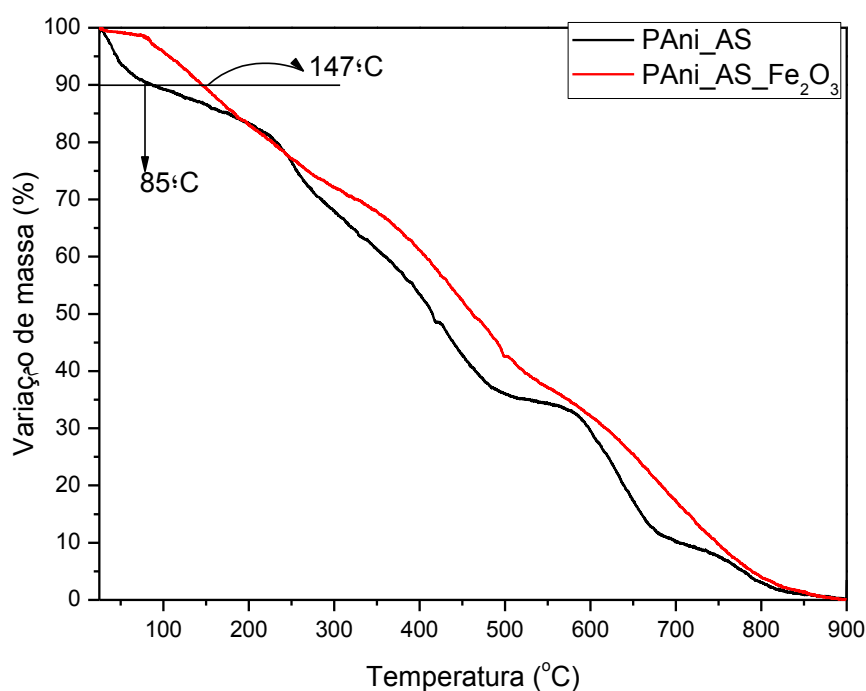


Figura 25 - Curvas de perda de massa (TGA) dos compósitos de (—) PANi_AS e (—) PANi_AS_Fe₂O₃.

Na Figura 26 estão apresentadas as curvas de TGA para os materiais PANi_AS e PANi_AS_WO₃. Observa-se que o compósito PANi_AS_WO₃ apresentou os resultados com os menores valores de temperatura de perda de massa, quando comparada com todos os outros materiais apresentados no presente trabalho. Nota-se que o processo de perda de massa da ordem de 10% ocorre na temperatura de ca. 64°C, temperatura inferior as apresentada

para PAni_AS. Acredita-se que neste caso tenha ocorrido alguma reação secundária que dificultou o processo de reticulação do material, o reflexo deste processo foi observado na estabilidade térmica.

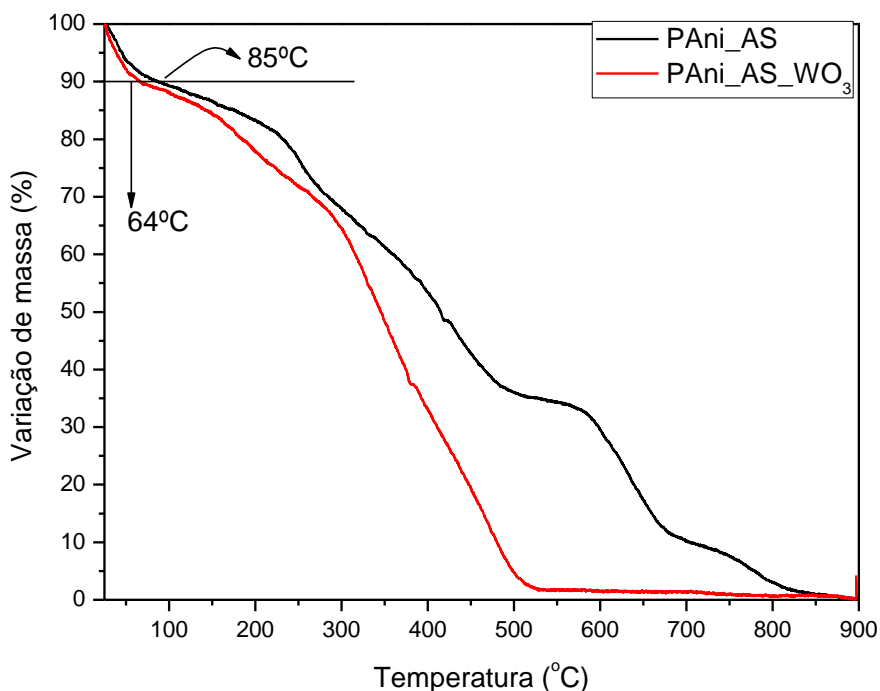


Figura 26 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de (—) PAni_AS e (—)PAni_AS_WO₃.

Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de TGA para os materiais PAni_AC e PAni_AC_Fe₂O₃. Observa-se uma perda de massa da ordem de 10% na temperatura de ca. 165,2°C, enquanto no material puro ocorre a perda de massa do mesmo nível a temperatura de ca. 54,64°C. No compósito contendo óxido de ferro (III), a menor estabilidade térmica apresentada pelo compósito em relação ao material puro, pode ser atribuída à existência de interações entre o óxido metálico e a matriz polimérica, e esta baixa estabilidade na interação entre o óxido metálico e a matriz polimérica, pode ter gerado uma desorganização da estrutura da matriz polimérica, resultando em

uma menor estabilidade térmica do compósito em relação ao polímero puro, haja vista que a estabilidade térmica de materiais poliméricos em geral, é regida pelas ligação intra e intercadeias^[76,78,79]

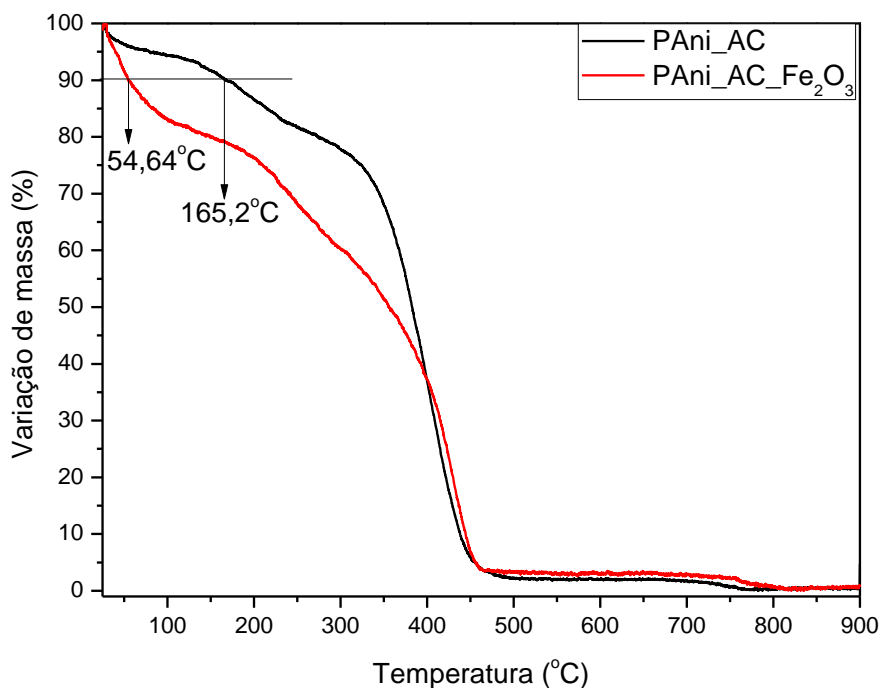


Figura 27 - Curvas de perda de massa (TGA) para os compósitos de (—) PAni_AC e (—) PAni_AC_Fe₂O₃.

Na Figura 28 estão apresentadas as curvas de TGA para os materiais PAni_AC e PAni_AC_WO₃. É Observa-se uma perda de massa da ordem de 10% na temperatura em ca.177°C para o compósito contendo WO₃, notando-se aumento de 12°C na estabilidade térmica do compósito, em comparação como o polímero puro. Segundo a literatura^[77] acredita-se que o íon metálico (W⁶⁺) ao se ligar com o ácido cítrico tridentado, é reduzido resultando em interações que mantém a estrutura do polímero, e por este motivo acarrete um aumento à estabilidade térmica do material, devido à estabilidade de suas ligações^[77].

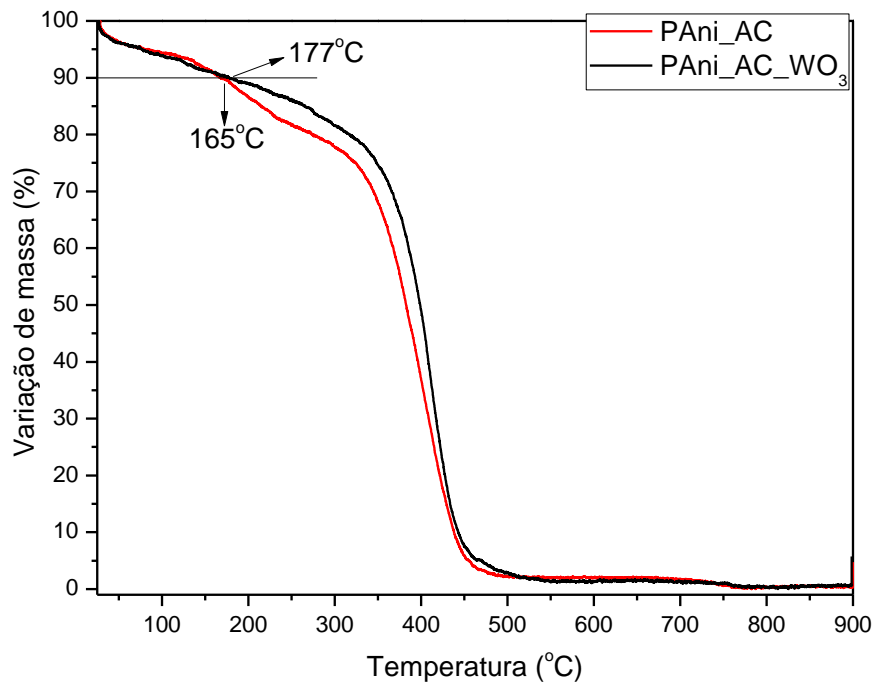


Figura 28 - Curvas de perdas de massa (TGA) para os compósitos: (—) PANi_AC e (—) PANi_AC_WO₃.

Através das análises de TGA observou-se que a estabilidade térmica dos compósitos é diretamente proporcional a força das interações intercadeias, pois para uma alta estabilidade térmica o processo de reticulação deve ser facilitado e favorecido.

8 – Considerações finais

Através das análises apresentadas no presente trabalho pode-se concluir que o compósito constituído de Pani_AC_WO₃ apresentou os melhores resultados eletroquímicos, apresentando eletroatividade e atingindo altos níveis de corrente.

Através das medidas espectroscópicas (UV-Vis e FTIR) pode-se comprovar a efetiva formação dos compósitos, utilizando-se de rotas de síntese

eletroquímica, devido a deslocamentos observados nos picos de absorvância e transmitância dos compósitos.

A maior estabilidade térmica entre os materiais foi observada para o compósito PAni_AT_WO₃, e atribui-se este fato a existência de interações entre o óxido metálico e a matriz polimérica.

De acordo com o observado no presente estudo e observações da literatura, pode-se concluir que os compósitos sintetizados e caracterizados no presente trabalho apresentaram resultados eletroquímicos satisfatório, o que possibilita sua aplicação em sensores condutimétricos.

9 - Referências bibliográficas

-
- [1] Canevorolo Jr. S. V. Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. Editora Arliber 2a Edição, São Paulo – SP, 2006
- [2] Mano, E. B.; Mendes, L. C. Introdução a polímeros. Editora Blucher Ltda. 2a Edição, São Paulo – SP, 1999.
- [3] Mano, E. B. Polímeros como materiais de engenharia. Editora Blucher Ltda. São Paulo – SP, 1991.
- [4] Rabello, M. Aditivação de polímeros. Editora Arliber, São Paulo – SP, 2000.
- [5] Shirakawa, H.; Loius, J. L.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers :Halogen derivatives of polyacetylene, (CH). Journal of Chemistry.Society: Chemical communication, 578, 1977.

-
- [6] Chiang, C. K.; Gau, S. C.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. Polyacetylene, (CH)_x: n-type and p-type doping and Compensation. *Applied Physical Letters*, 33(1), 18, 1978.
- [7] Suzuki, N.; Ozaki, M.; Etemad, S.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G. Solitons in Polyacetylene: Effects of dilute doping on optical absorption spectra. *Physical Review Letters*, 45(14), 1209, 1980.
- [8] Shirakawa, H. The discovery of polyacetylene film the dawning of an era of conducting polymers. *Synthetic Metals*, 125, 3, 2002.
- [9] Riess, I. Polymeric mixed ionic electronic conductors. *Solid State Ionics* 136, 1119, 2000.
- [10] Mattoso, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, 19(4), 388, 1996.
- [11] Júnior, L. R.; Neto, G. O.; Kubota, L. T. Transdutores potenciométricos a base de polímeros condutores: aplicações analíticas. *Química Nova*, 20(5) 519, 1997.
- [12] Rinaldi, A. W. Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR, 2005.
- [13] Lira-Cantu, M.; Gomez-Romero, P. The polyaniline–V₂O₅ system: improvement as insertion electrode in lithium batteries. *International Journal of Inorganic Materials*, 1, 111, 1999.
- [14] Zou, B. X.; Liua, X. X.; Diamond, D.; Lau, K. T. Electrochemical synthesis of WO₃/PANI composite for electrocatalytic reduction of iodate. *Electrochimica Acta*, 55, 3915, 2010.

-
- [15] Geng, L. Gas sensitivity study of polypyrrole/WO₃ hybrid materials to H₂S. *Synthetic Metals*, 160, 1708, 2010.
- [16] Berti, F.; Todros, S.; Lakshmi, D.; Whitcombe, M. J.; Chianella, I.; Ferroni, M.; Piletsky, S. A.; Turner, A. P. F.; Marrazza, G. Quasi-monodimensional polyaniline nanostructures for enhanced molecularly imprinted polymer-based sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 26, 497, 2010.
- [17] Kim, J. H.; Sharma, A. K.; Lee, Y. S. Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 60, 1697, 2006.
- [18] Montazami, R.; Jain, V.; Heflin, J. R. High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid). *Electrochimica Acta*, 56, 990, 2010
- [19] Otero, T. F.; Sansinena, J. M. Artificial muscles based on conducting polymers. *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, 38, 411, 1995.
- [20] Braun, D. Semiconducting polymer LEDs. *Materials today*, 32.
- [21] Armelin, E.; Alemán, C.; Iribarren, J. I. Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: A comparison between the emeraldine base and salt forms. *Progress in Organic Coatings*, 65, 88, 2009.
- [22] Kudo, N.; Shimazaki, Y.; Ohkita, H.; Ohoka, M.; Ito, S. Organic–inorganic hybrid solar cells based on conducting polymer and SnO₂ nanoparticles chemically modified with a fullerene derivative. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91, 1243, 2007.

-
- [23] Kim, B. R.; Lee, H. K.; Kim, E.; Lee, S. H. Intrinsic electromagnetic radiation shielding/absorbing characteristics of polyaniline-coated transparent thin films. *Synthetic Metals*, 160, 1838, 2010.
- [24] Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Química Nova*, 23(2), 204, 2000.
- [25] Salaneck, W. R.; Friend, R. H.; Brédas, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron lattice coupling. *Physics Reports*, 319, 231, 1999.
- [26] Gazotti Jr., W. A. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Campinas – SP, 1998.
- [27] Bianchi, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP, 2002.
- [28] Sakamaki, K.; Akagi, K.; Shirakawa, H.; Kyotani, H. Relationship between crystallinity and electrical conductivity of highly conducting polyacetylene film. *Synthetic Metals*, 84, 365, 1997.
- [29] Basavaraja, C.; Kim, N .R.; Jo, E. A.; Huh, D. S. Structure and DC conductivity studies in Poly-N-vinyl carbazole-polyaniline films. *Journal Polymers Reserch*, 17, 861, 2010.
- [30] Mullekoma, V. H. A. M.; Vekemansb, J. A. J. M.; Havingab, E. E.; Meijer, E. W. Developments in the chemistry and band gap engineering of donor-acceptor substituted conjugated polymers. *Materials Science and Engineering*, 32, 1, 2001.

-
- [31] Cazati, T. Efeito da fotocondução em diodos com camada ativa de derivados de Poli (*p*-Fenileno vinileno)(PPV). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo – USP, São Carlos – SP, 2008
- [32] Weber, I. T.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A. Desenvolvimento de sensores para gás à base de SnO₂ nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor. *Cerâmica*, 46(299), 156, 2000.
- [33] Wuang, S. C.; Neoh, K.G.; Kang, E. T.; Pack, D. W.; Leckband, D.E. Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe₃O₄ nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal Materials Chemistry*, 17, 3354, 2007.
- [34] Hungria, T.; Amorin, H.; Alguero, M.; Castro A. Nanostructured ceramics of BiScO₃-PbTiO₃ with tailored grain size by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 64, 97, 2011.
- [35] Princi, E.; Vicini, S.; Stagnaro, P.; Conzatti, L. The nanostructured morphology of linear polyurethanes observed by transmission electron microscopy. *Micron*, 42, 3, 2011.
- [36] Umare, S.S.; Shambharkar, B.H.; Ningthoujam, R.S. Synthesis and characterization of polyaniline-Fe₃O₄ nanocomposite: Electrical conductivity, magnetic, electrochemical studies. *Synthetic metals*, 160, 1815, 2010.
- [37] Lange, U.; Roznyatovskaya, N. V.; Mirsky, V. M. Conducting polymers in chemical sensors and arrays. *Analytica chymistry acta*, 614, 1, 2008.
- [38] Sanchez J. F. F; Nezel, T.; Steiger, R.; Keller, U. E. S. Novel optical NO₂-selective sensor based on phthalocyaninato-iron(II) incorporated into a nanostructured matrix. *Sensors and Actuators B*, 113, 630, 2006.

-
- [39] Rastegarzadeh, S.; Rezaei, V. An optical sensor for zinc determination based on Zincon as sensing reagent. *Sensors and Actuators B*, 129, 327, 2008.
- [40] Duran, N.; Morais, P. C.; Mattoso, L. H. C. *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo; Ed Artliber,. 208, vol Único 1a edição, 2006.
- [41] Xia, L.; Wei, Z.; Wan, M. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341, 1, 2010.
- [42] Sanchez, J. F. F.; Cannas, R.; Spichiger, S.; Steiger, R.; Keller, U. E. S. Novel nanostructured materials to develop oxygen-sensitive films for optical. *Analytica Chimica Acta*, 566, 271, 2006.
- [43] Airoudj, A.; Bêche, B.; Debarnot, D.; Gaviot, E.; Poncin-Epaillard, F. Integrated SU-8 photonic gas sensors based on PANI polymer devices: Comparison between metrological parameters. *Optics Communications*, 282, 3839, 2009.
- [44] Ji, S.; Li, Y.; Yang, M. Gas sensing properties of a composite composed of electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and in situ polymerized polyaniline. *Sensors and Actuators B*, 133, 644, 2008.
- [45] Umasankar, Y.; Huang, T.Y.; Chen, S. M. Vitamin B12 incorporated with multiwalled carbon nanotube composite film for the determination of hydrazine. *Analytical Biochemistry*, 408, 297, 2011.
- [46] Itoh, T.; Matsubara, I.; Shin, W.; Izu, N.; Nishibori, M. Preparation of layered organic–inorganic nanohybrid thin films of molybdenum trioxide with

polyaniline derivatives for aldehyde gases sensors of several tens ppb level. *Sensors and Actuators B*, 128, 512, 2008.

[47] Tai, H.; Jiang, Y.; Xie, G.; Yu, J.; Chen, X. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film. *Sensors and Actuators B*, 125, 644, 2007.

[48] Wang, P. C.; Luke, Y. D.; Somers, A.; MacDiarmid, A. G.; Johnson, A. T. C. Effect of thermal treatments on the transduction behaviors of conductometric hydrogen gas sensors integrated with HCl-doped polyaniline nanofibers. *Materials Research Society*, 1042 1, 2008.

[49] Fonseca, L. H.M.; Rinaldi, A. W.; Rubira, A.F.; Cótica, L. F.; Medeiros, S. N.; Paesano Jr., A.; Santos, I. A.; Giroto, E. M. Structural, magnetic, and electrochemical properties of poly(*o*-anisidine)/maghemite thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 97, 252, 2006.

[50] Palaniappan, S. Chemical and eletrochemical polymerization of aniline using tartaric acid. *European Polymer Journal*, 37, 975, 2001.

[51] Zic, M. The effect of the PAni-free volume on impedance response. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610, 57, 2007.

[52] Singh, K.; Ohlana, A.; Kotnala, R. K.; Bakhshi, A. K.; Dhawan S. K. Dielectric and magnetic properties of conducting ferromagnetic composite of polyaniline with Fe₂O₃ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 112, 651, 2008.

[53] Weng, S.; Lin, Z.; Chen, L.; Zhou, J. Electrochemical synthesis and optical properties of helical polyaniline nanofibers. *Electrochimica Acta*, 55, 2727, 2010.

-
- [54] Ghadimi, F.; Safa, K. D.; Massoumi, B.; Entezami, A. A. Polyaniline Doped with Sulphosalicylic, Salicylic and Citric Acid in Solution and Solid-state. *Iranian Polymer Journal*, 11(3), 159, 2002.
- [55] Wang, X.; Li, Y.; Zhao, Y.; Liu, J.; Tang, S.; Feng, W. Synthesis of PANi nanostructures with various morphologies from fibers to micromats to disks doped with salicylic acid. *Synthetic Metals*, 160, 2008, 2010.
- [56] Patil, D.; Seo, Y. K.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Patil, P. Humidity sensing properties of poly(*o*-anisidine)/WO₃ composites. *Sensors and Actuators B*, 128, 374, 2008.
- 57 Geng, L. Gas sensitivity study of polypyrrole/WO₃ hybrid materials to H₂S. *Synthetic Metals*, 160, 1708, 2010.
- [58] Barrios, E. M.; Mujica, G. A.; Velásquez, C. L.; Martínez, Y.. Studies of the presence of dicarboxylic acids in the electrochemical synthesis of poly(aniline): Case poly(itaconic acid). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 586, 128, 2006.
- [59] Samui, A. B.; Patankar, A. S.; Sapute, R. S. Synthesis and characterization of Polianiline/Maleic acid salt. *Synthetic metals*, 125, 423, 2002.
- [60] Rizzo, G.; Arena, A.; Donato, N.; Latino, M.; Saitta, G.; Bonavita, A.; Neri, G.. Flexible, all-organic ammonia sensor based on dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline films. *Thin Solid Films*. 518, 7133, 2010.
- [61] Gupta, B.; Prakash, R. Processible polyacid doped polyaniline composites: Application for charge storage devices. *Materials Science and Engineering C*. 29, 1746, 2009.

-
- [62] Sathiyarayanan, S.; Azim, S. S.; Venkatachari, G. Preparation of polyaniline- Fe_2O_3 composite and its anticorrosion performance. *Synthetic Metals*, 157, 751, 2007.
- [63] Sasaki, I.; Janata, J.; Josowicz, M. Stabilization of electronic properties of (1R)-(L)-10-camphorsulfonic acid doped polyaniline by UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1408, 2007.
- [64] Singh, K.; A. Ohlan, A.; Kotnala, R. K.; Bakhshi, A. K.; Dhawan, S. K. Dielectric and magnetic properties of conducting ferromagnetic composite of polyaniline with Fe_2O_3 nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 112, 651, 2008.
- [65] Alam, J.; Riaz, U.; Ahmad, S. Effect of ferrofluid concentration on electrical and magnetic properties of the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PANI}$ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 314, 93, 2007.
- [66] Zou, B. X.; Liua, X. X.; Diamond, D.; Lau, K. T. Electrochemical synthesis of WO_3/PANI composite for electrocatalytic reduction of iodate. *Electrochimica Acta*, 55, 3915, 2010.
- [67] Trchova, M.; Sedenkova, I.; Tobolkova, E.; Stejskal, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 179, 2004.
- [68] Guo, Y.; Zheng, M.; Cnen, J. Chemical Synthesis, Characterization and Thermal Analysis of Polyaniline/Copper Composite Powder. *Journal of Composite Materials*, 42(14), 1431, 2008.

-
- [69] Fang, L.; Dai, T.; Lu, Y. Electromagnetic composite films based on polypyrrole hydro-sponge and Fe₃O₄ ferrofluid. *Synthetic Metals*, 159, 2101, 2009.
- [70] Reddy, K. R.; Sin, B. C.; Ryu, K. S.; Noh, J.; Lee, Y. In situ self-organization of carbon black–polyaniline composites from nanospheres to nanorods: Synthesis, morphology, structure and electrical conductivity. *Synthetic Metals*, 159, 1934, 2009.
- [71] Šeděnková, I.; Trchová, M.; Blinova, N. V.; Stejskal, J. In-situ polymerized polyaniline films. Preparation in solutions of hydrochloric, sulfuric, or phosphoric acid. *Thin Solid Films*, 515, 1640, 2006.
- [72] Gotic, M.; Music, S. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₂ solutions. *Journal of Molecular Structure*, 445, 834, 2007.
- [73] Feifei, G.; Lanfang, Y.; Fujiang, X.; Linlin, T.; Xueling, F.; Shengli, P. Optical and Magnetic Properties of Fe₂O₃/SiO₂ Nano-composite Films. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials*, 25(2),206, 2010.
- [74] Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. Blinova, N. V.; Stejskal, J.; Trchova, M.; Prokes, J.; Omastova, M. *European Polymer Journal*, 43, 2331, 2007.
- [75] Li, L.; Yan, Z. Synthesis and characterization of self-assembled V₂O₅ mesostructures intercalated by polyaniline. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 14, 35, 2005.

-
- [76] Li, L. ; Liu, H.; Wang, Y.; Jiang, J.; Xu, F. Preparation and magnetic properties of Zn–Cu–Cr–La ferrite and its nanocomposites with polyaniline. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321, 265, 2008.
- [77] Apesteguy, J. C.; Jacobo, S. E. Composite of polyaniline containing iron oxides. *Physical B*, 354, 224, 2004.
- [78] Chen, X.; Zhou, Z.; Wangchun, L.; Huang, T.; Hu, S. Preparation of core–shell structured T-ZnOw/polyaniline composites via graft polymerization. *Materials Chemistry and Physics*, 115, 258, 2009.
- [79] Yang, X. F.; Wang, G. C.; Wang, R.; Li, X. W. A novel layered manganese oxide/poly(aniline-co-o-anisidine) nanocomposite and its application for electrochemical supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 55, 5414, 2010.