

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO CENTRO – OESTE

UNICENTRO - PR

MATERIAIS HÍBRIDOS
POLIANILINA/SÓLIDOS LAMELARES (MoS_2 e
Grafite) OBTIDOS EM UMA ÚNICA ETAPA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ANDRESSA ANTUNES BORTOTI

GUARAPUAVA – PR

2013

ANDRESSA ANTUNES BORTOTI

MATERIAIS HÍBRIDOS
POLIANILINA/SÓLIDOS LAMELARES (MoS₂ e
Grafite) OBTIDOS EM UMA ÚNICA ETAPA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual do Centro-Oeste como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, para obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fauze Jacó Anaissi
Orientador

Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro
Co-Orientadora

GUARAPUAVA – PR

2013

Bortoti, Andressa Antunes

B739m Materiais híbridos polianilina/sólidos lamelares (MoS₂ e grafite) obtidos em uma única etapa) / Andressa Antunes Bortoti. -- Guarapuava, 2013
xiv, 65 f. : il. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Química Aplicada, 2013

Orientador: Fauze Jacó Anaissi

Co-orientadora: Eryza Guimarães de Castro

Banca examinadora: Marcela Mohallem, Tânia Toyomi Tominaga

Bibliografia

1. Química aplicada. 2. Materiais híbridos. 3. Polianilina. 4. Sólidos lamelares. 5. Grafite. 6. MoS₂. I. Título. II. Programa de Pós-Graduação em Química.

CDD 542

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito para ser insignificante”.

Charles Chaplin

Agradecimentos

Aos Professores Fauze J. Anaissi e Eryza G. de Castro por terem me acolhido, me orientado e terem contribuído no meu amadurecimento científico. Sem nunca deixarem de incentivar nos momentos mais difíceis. Além disso, a amizade, paciência e dedicação de vocês foram sem dúvida nenhuma, imprescindível.

Às Professoras Andressa Galli e Tânia T. Tominaga pela participação na minha banca de qualificação e pelas contribuições importantes que deram ao trabalho.

Ao Professor Rony Rocha pelas medidas de EPR na UFPR.

Ao Professor Sérgio T. Fujiwara por ter se disponibilizado a levar as amostras para medidas de espectroscopia no infravermelho na UEPG.

Aos funcionários da Unicentro pelo apoio concedido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu namorado Cícero por toda ajuda, paciência e amor.

Aos meus pais, João e Noeli e irmãos Andrey e Andrieli por todo amor, carinho, paciência e incentivo.

Aos colegas do LabMat Andreia, Cristiane, Franciely, Juan, Karine, Marcelo, Mariane, Priscila, Tamara e ao Prof. Rafael. Em especial ao Filipe, Janaina, Marcio, Marilze e Marins por toda ajuda, amizade e por proporcionarem bons momentos de descontração, discussões científicas e não científicas.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram ou incentivaram para a concretização deste trabalho.

Sumário

LISTA DE ABREVIATURAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
CAPITULO 1	0
INTRODUÇÃO	1
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES: POLIANILINA	1
1.2. DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO	11
1.3. GRAFITE.....	13
1.4. HÍBRIDOS ORGÂNICOS – INORGÂNICOS.....	14
OBJETIVOS	17
OBJETIVOS GERAIS	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
CAPITULO 2	1
EXPERIMENTAL	17
2. REAGENTES	17
2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA E DOS HÍBRIDOS	17
2.1.1. TRATAMENTO DO MoS ₂ E GRAFITE	17
2.1.3. SINTESE DOS MH_MoP E MH_GP.....	18
2.1.4. PREPARAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO	18
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS.....	19
2.2.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis.....	19
2.2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	19
2.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	19
2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)	19
2.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	20
2.2.6. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA SIMULTÂNEA (TG/DTA).....	20
2.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)	20
2.2.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA	20
CAPITULO 3	13

RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
3. SÍNTESE	21
3.1. SÍNTESE POLIANILINA.....	21
3.2. SÍNTESE DO MH_MoP.....	22
3.3. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO MH_MoP	23
3.3.1 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS.....	23
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	24
3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	25
3.3.4 EPR.....	28
3.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO MH_MoP	29
3.4.1 DRX	29
3.4.2 MEV	31
3.5. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MH_MoP.....	32
3.5.1 TG/DTA.....	32
CAPITULO 4	35
RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
4. SÍNTESE	35
4.1. SÍNTESE DO GP	35
4.2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO MH_GP	35
4.2.1 ESPECTROSCOPIA NO UV-Vis	35
4.2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	36
4.2.4 EPR.....	38
4.3. CARACTERIZACAO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA DO MH_GP	39
4.3.1 DRX	39
4.3.2 MEV	40
4.4. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MH_GP	42
4.4.1 TG/DTA.....	42
CAPITULO 5	43
5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO	44
CAPITULO 6	49
6. REAÇÃO COM GÁS AMÔNIA	49
6.1. EXPERIMENTAL	49
6.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
CAPITULO 7	52

CONCLUSÕES	52
PERSPECTIVAS FUTURAS	53
PRODUÇÕES CIENTÍFICAS	54
REFERENCIAL	56

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX: Difração de raios X.

EPR: Ressonância paramagnética eletrônica.

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier.

FTO: Placa de vidro modificado com óxido de estanho dopado com flúor.

HOMO: Highest occupied molecular orbital.

HPLC: High performance liquide chromatography.

ITO: Placa de vidro modificada com óxido de estanho dopado com índio.

LUMO: Lowest unoccupied molecular orbital.

MEV: Microscopia eletrônica de varredura.

MH_GP: Material híbrido polianilina e grafite.

MH_MoP: Material híbrido polianilina e dissulfeto de molibdênio.

MoS₂: Dissulfeto de molibdênio.

Pani: Polianilina.

PSA: Persulfato de amônio.

TG/DTA: Análise térmica simultânea.

UV-Vis: Ultravioleta-visível.

VC: Voltametria cíclica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos polímeros condutores mais conhecidos e os diferentes valores de condutividade de alguns materiais.....	2
Figura 2. Estrutura da polianilina.	2
Figura 3. Representação esquemática da interconversão das formas da pani e do mecanismo da dopagem protônica.....	3
Figura 4. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mv.s^{-1}).	4
Figura 5. Estrutura dos polarôn e bipolarôn na polianilina.....	5
Figura 6. Estrutura das bandas de valência e condução de um polímero neutro e da polianilina.....	6
Figura 7. Estrutura heterogênea da pani com regiões cristalinas (ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas)	7
Figura 8. Efeito da dopagem primária e secundária na pani.....	8
Figura 9. Esquema do mecanismo de polimerização da pani.....	9
Figura 10. Diagrama esquemático da reação reversível da pani com NH_3	11
Figura 11. Representação esquemática dos polimorfos do MoS_2 : 2H, 3R e 1T (não distorcida).	13
Figura 12. Estruturas do grafite.....	14
Figura 13. Representação esquemática da modificação do eletrodo de trabalho.....	18
Figura 14. MH_MoP na forma de pó (verde) e sobrenadante (rosáceo).....	22
Figura 15. Espectro no UV-Vis do MH_MoP e seus precursores.	23
Figura 16. Espectro no infravermelho da pani e do MH_MoP.....	25
Figura 17. Espectro Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) da pani e do MH_MoP.....	26
Figura 18. Espectro Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) do dissulfeto de molibdênio.....	27
Figura 19. Espectros de ressonância paramagnética dos precursores e do MH_MoP.....	29
Figura 20. Difractogramas dos precursores e do MH_MoP com suas respectivas indexações.....	30
Figura 21. Imagens de MEV dos precursores: a) Pani, b) MoS_2 e do c) MH_MoP (ampliados em 5000 vezes) e d) MH_MoP (ampliado em 1000 vezes).....	31

Figura 22. Análise térmica simultânea (TG/DTA) da polianilina. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min ⁻¹). Massa: 5,112 mg, rampa de aquecimento: 10°C.....	32
Figura 23. Análise térmica simultânea (TG/DTA) da MoS ₂ . Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min ⁻¹). Massa: 6,612 mg, rampa de aquecimento: 10°C.....	33
Figura 24. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do MH_MoP. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min ⁻¹). Massa: 8,561 mg, rampa de aquecimento: 10°C.....	34
Figura 25. Espectro no UV-Vis do MH_GP e seus precursores.....	36
Figura 26. Espectro no infravermelho da pani e do MH_GP	37
Figura 27. Espectros de EPR dos precursores e do MH_GP.	38
Figura 28. Difratogramas dos precursores e do MH_GP com suas indexações.....	40
Figura 29. Imagens de MEV dos precursores: a) Pani, b) Grafite e do c) MH_GP, todos ampliados em 1000x.....	41
Figura 30. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do Grafite. Em atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min ⁻¹). Massa de 3,416 mg, rampa de aquecimento de 10°C.	42
Figura 31. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do MH_GP. Em atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min ⁻¹). Massa de 10,383 mg, rampa de aquecimento de 10°C.....	43
Figura 32. Voltamogramas cíclicos do filme do Pani, MoS ₂ , MH_MoP e MH_GP em FTO, em H ₂ SO ₄ 0,5mol.L ⁻¹ , em função da velocidade de varredura.....	44
Figura 33. Voltamograma cíclico do filme de MH_MoP em FTO, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na velocidade de varredura de 50 mv.s ⁻¹ , em 20 ciclos.	46
Figura 34. Voltamograma cíclico do filme de MH_GP em FTO, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na velocidade de varredura de 50 mv.s ⁻¹ , em 20 ciclos.	47
Figura 35. Fotografias do eletrocromismo da voltametria cíclica do compósito MH_MoP em FTO, em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na velocidade de varredura de 50 mv.s ⁻¹	47
Figura 36. Comparativo do 1º e 20º ciclo dos MH_MoP e MH_GP em FTO, no eletrólito suporte H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ , na velocidade de varredura de 50 mv.s ⁻¹	48
Figura 37. Fotografia esquemática do sistema de detecção de gás amônia.	49
Figura 38. Fotografias da placa de vidro modificada pelo MH_MoP e submetida a vapor de amônia.	50
Figura 39. Espectro no UV-Vis do MH_MoP exposto a vapor de gás amônia. No tempo zero, 3 minutos e após 60 minutos.	50
Figura 40. Espectro no UV-Vis do MH_GP exposto a vapor de gás amônia. No tempo zero e após 60 minutos.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Bandas do espectro Raman na região de frequência de campo alto e suas atribuições (Figura 17).....	27
Tabela 2. Fator g e largura de linha estimada pelos espectros de EPR.....	28
Tabela 3. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.....	34
Tabela 4. Bandas dos espectros no infravermelho da polianilina e dos dois materiais híbridos: MH_MoP e MH_GP, com suas respectivas atribuições.....	37
Tabela 5. Fator g e largura de linha estimada pelos espectros de EPR.....	38
Tabela 6. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.....	43
Tabela 7. Valores dos potenciais de picos no 1º ciclo dos MH_MoP e MH_GP.....	47

RESUMO

Neste trabalho apresentamos a síntese de dois novos materiais híbridos formados entre: i) polianilina e dissulfeto de molibdênio (MH_MoP) e ii) polianilina e grafite (MH_GP). Ambos obtidos em uma única etapa de síntese, o que difere de estudos anteriormente reportados, que envolvem várias etapas. A síntese dos materiais híbridos foi feita utilizando-se uma dispersão da fase inorgânica em uma mistura de acetonitrila e ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) na proporção 1:10, à qual a anilina e o agente oxidante foram adicionados. A solução resultante foi mantida sob agitação vigorosa durante 4 horas, resultando num sólido de coloração verde intenso, indicando a formação de sal esmeraldina. Esta rota de síntese permite a obtenção de materiais homogêneos e em larga escala. O mesmo pode ser mantido em solução ácida, o que facilita a sua aplicação.

Os materiais em estudo (precursores e híbridos) foram caracterizados por diferentes técnicas. As técnicas espectroscópicas confirmam a formação de polianilina na forma de sal de esmeraldina, e permitem também o estudo da influência da fase inorgânica na formação da matriz polimérica e sua influência nas características do material híbrido. Pode-se observar pelas imagens de MEV, que tanto MoS_2 quanto o grafite estão envolvidos pela polianilina, e que se apresentam homogeneamente dispersos na matriz polimérica, fato que também foi evidenciado pelos dados de difração de raios X. Além disso, verificou-se por análise térmica simultânea (TG/DTA) que os materiais têm comportamento distinto dos seus precursores, o que indica que existem fortes interações entre as fases orgânica e inorgânica. Os resultados de voltametria cíclica enfatizam o potencial de aplicação desses híbridos na construção de eletrodos de trabalho visando sua utilização como sensores químicos e eletroquímicos.

Quando os materiais híbridos foram expostos a vapor de amônia, observamos sua conversão de sal esmeraldina (verde) para base esmeraldina (azul). Esta mudança de cor é um processo reversível, indicando que os materiais híbridos possuem potencial aplicação como sensor óptico de amônia e seus derivados.

ABSTRACT

In this research, we describe a synthesis of two new hybrid materials formed between: i) polyaniline and molybdenum disulfide (MH_MoP) and ii) polyaniline and graphite (MH_GP). Both of them, obtained by a single-step procedure, which differs from studies already reported involving many steps. This route allows obtaining homogeneous materials on a large scale and can be kept stored in acid solution with the purpose of facilitating its application.

The materials (precursors and hybrids) were characterized by different techniques. The spectroscopic techniques confirm the formation of polyaniline in the emeraldine salt form, besides allowing to assign to optical properties of the hybrid materials, one can examine the influence of MoS₂ and graphite in forming the polymeric matrix. It can be observed in SEM images that inorganic materials (MoS₂ and graphite) are enclosed by the polymer, so that inorganic phase is presented homogeneously dispersed in polymeric matrix. This engagement of the inorganic phase by Pani is in agreement with the X-ray diffraction data. It was observed by simultaneous thermal analysis (STA) that the materials have distinct behavior from their precursors, indicating that there are strong interactions between polyaniline and inorganic phases. Cyclic voltammetry results demonstrate its potential application as work electrode modifier, as well as applying as chemical and electrochemical sensors.

When the hybrid materials were exposed to ammonia vapor, observe its conversion of emeraldine salt (green) to emeraldine base (blue). This color change is a reversible process, indicating that the hybrid materials have potential application as optical sensor ammonia and its derivatives.

CAPITULO 1

Introdução e Objetivos

INTRODUÇÃO

1.1. POLÍMEROS CONDUTORES: POLIANILINA

Uma das principais características dos polímeros “convencionais” é ser um excelente isolante elétrico. Por isso, sempre surgiu interesse em diminuir a resistividade dos polímeros por meio da incorporando cargas condutoras. Desta maneira a junção de polímeros e metais, associando as propriedades elétricas dos metais às mecânicas dos polímeros, formaram esses materiais, os polímeros condutores extrínsecos [1;2].

Em meados dos anos 70, o Dr. Hideki Shirakawa, ao invés de sintetizar o poliacetileno na forma de um pó preto produziu um filme lustroso e prateado [1;3]. Em seguida, MacDiarmid *et al.* [4] verificou que esse filme foi obtido devido a presença de um ácido ou base de Lewis, fazendo com que aumentasse a condutividade do material. Esse processo é conhecido como dopagem, por envolver a remoção ou adição de elétrons, da mesma maneira como ocorre com os semicondutores inorgânicos, sugerindo semelhanças. Em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do material [5]. Por isso os polímeros condutores são chamados de metais sintéticos, uma vez que possuem propriedades elétricas, magnéticas, ópticas semelhantes aos metais semicondutores [1].

Dentre os polímeros condutores mais estudados podemos citar: poliacetileno, polipirrol, politiofeno e polianilina. A característica comum desses materiais é a condução de elétrica e a facilidade de síntese. A Figura 1 mostra os diferentes polímeros condutores, suas estruturas químicas (sem a adição de dopante) e uma escala de condutividade desses materiais em comparação com outros compostos.

Neste contexto, a polianilina (pani) pertence a classe dos polímeros condutores intrínsecos, os quais conduzem corrente elétrica sem a necessidade da incorporação de cargas condutoras [1]. Sua estrutura geral é apresentada na Figura 2. A condutividade nestes materiais se deve ao fato de possuírem uma alternância entre ligações duplas e simples ao longo da cadeia polimérica, que são responsáveis pelas propriedades de condução e semicondução desses materiais [5].

A polianilina e seus derivados possuem propriedades distintas, devido ao fato de possuir orbitais p_z do nitrogênio, que são os centros básicos (amina e imina) da cadeia polimérica que também contribui para a extensão da conjugação [6]. Além disso, a pani apresenta-se em diferentes estados de oxidação, cada um podendo ser obtido por um método diferente, entretanto, todas as formas podem ser protonadas, sendo chamadas de

sais, enquanto que as formas desprotonadas são chamadas de bases, essas formas são apresentadas na Figura 3.

Desta maneira, a pani é um material interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que seu monômero apresenta baixo custo, sua síntese é simples e facilmente incorporam a outros compostos gerando novos materiais, que apresente potenciais aplicações tecnológicas em baterias [7], dispositivos eletrocromáticos [8], sensores [9], diodos emissores de luz [10], entre outras.

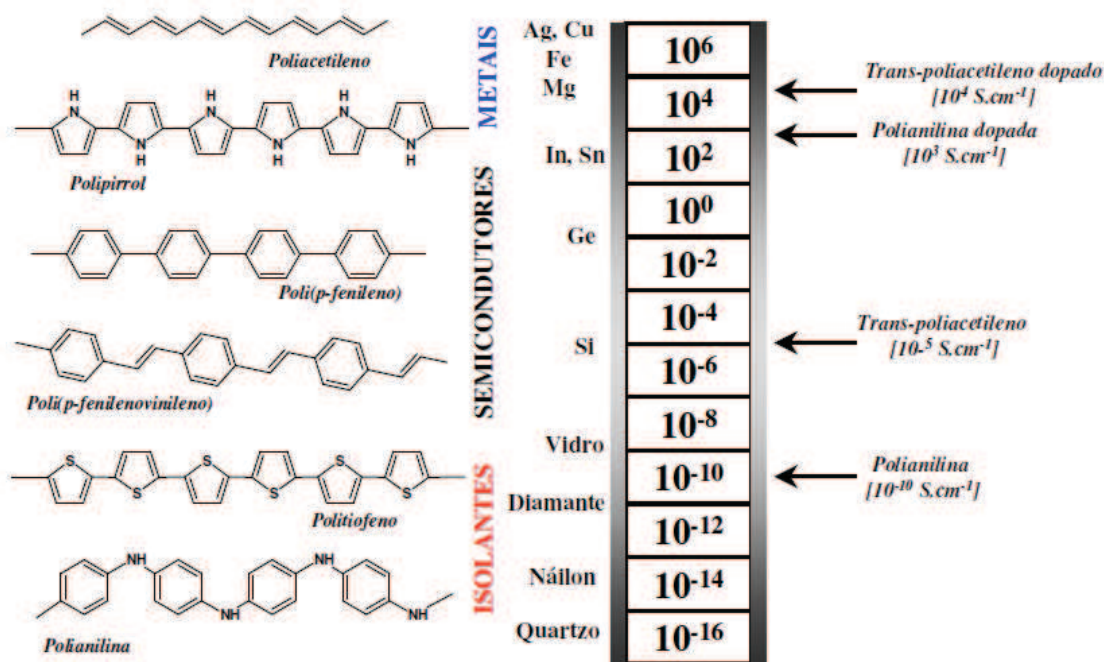


Figura 1. Estrutura dos polímeros condutores mais conhecidos e os diferentes valores de condutividade de alguns materiais [11].

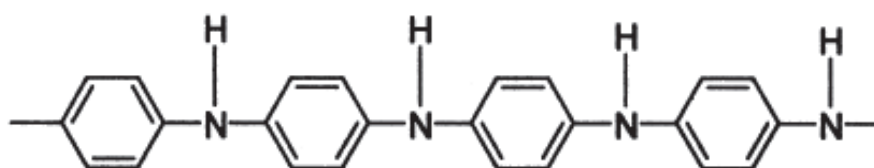


Figura 2. Estrutura da polianilina. Adaptado [12]

A importância da pani se deve principalmente a estabilidade da sua forma condutora, facilidade de polimerização e dopagem [5]. A pani apresenta três estados de oxidação bem definidos, com propriedades físicas e químicas distintas: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Isto pode ser observado na Figura 3, que mostra os diferentes estados de oxidação da pani.

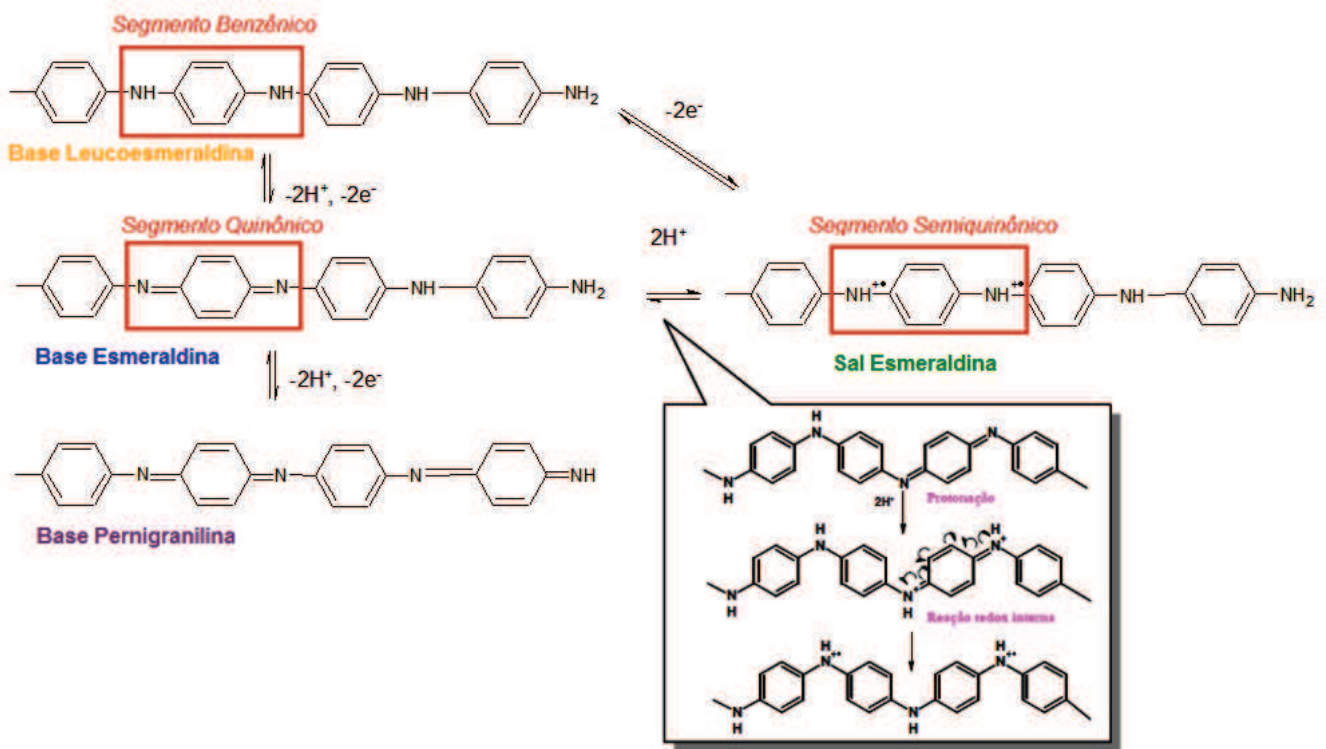


Figura 3. Representação esquemática da interconversão das formas da pani e do mecanismo da dopagem protônica. Adaptado de [11].

A forma leucoesmeraldina, de coloração amarela, é a forma completamente reduzida, considerado eletricamente isolante e consiste basicamente em anéis benzênicos. A pernigranilina tem como característica a coloração púrpura, é considerado o estado mais oxidado, ou seja, apresenta 50% de seus anéis benzênicos oxidados para quinônicos. Dentre estes, a esmeraldina apresenta-se como o estado mais estável, porém isolante. Em meio ácido, ocorre a protonação desta espécie, formando o sal esmeraldina, a única forma condutora da polianilina.

Outra característica importante da pani é de exibir diferentes colorações quando se variam as condições de pH ou potencial elétrico [1], conforme Figura 4. O potencial de aplicação desses materiais se dá principalmente pela característica da interconversão entre essas formas ser reversível através dos processos de oxidação do sistema π conjugado, o qual passa de um estado reduzido que é isolante para o estado oxidado que é condutor [13].

Assim, o sal esmeraldina é a forma estrutural condutora, que pode apresentar caráter metálico. É resultante da protonação da base esmeraldina, e tem como característica a coloração esverdeada. A polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica.

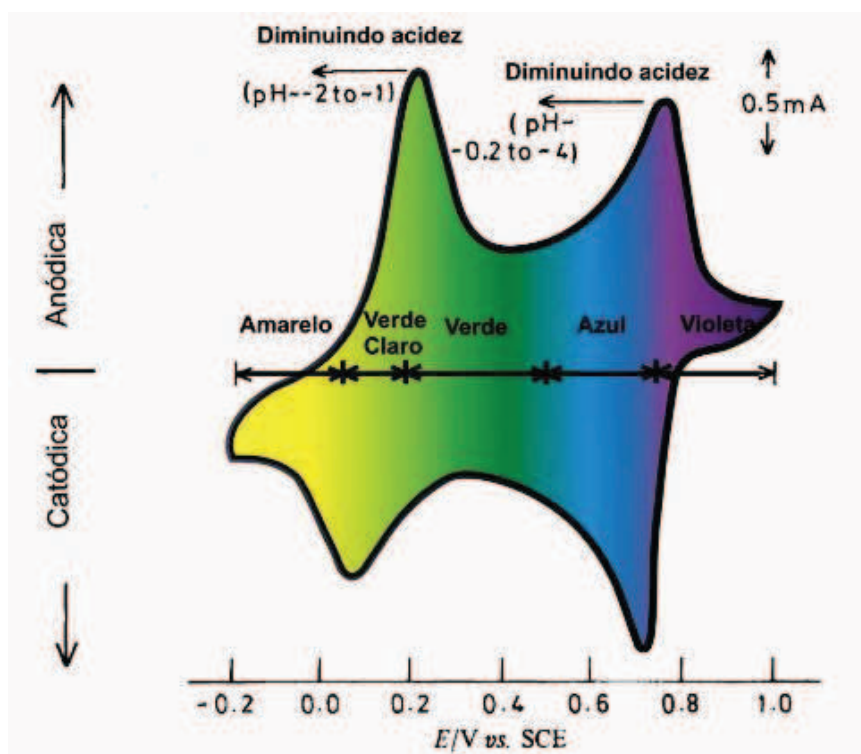


FIGURA 4. Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mv.s^{-1}) [13;14].

1.1.1. POLARÔNS E BIPOLARÔNS DA POLIANILINA

Como a teoria de orbitais moleculares ou teoria de bandas não conseguia explicar como ocorria a condutividade nos materiais poliméricos como a pani, mesmo possuindo bandas de valência parcialmente vazia ou banda de condução parcialmente preenchida, surgiu a partir dos anos 70, o conceito de polarôns e bipolarôns para complementar essa teoria [2]. O transporte de cargas em polímeros condutores como a pani é realizado por portadores denominados de polarôns e bipolarôns (Figura 5), que são formados pela protonação dos nitrogênios imina. Nesse processo são formados preferencialmente os bipolarôns, os quais são “separados” e convertidos em dois polarôns. Como consequência desse processo, observa-se a formação de um estado polarônico, que se encontra entre as bandas de valência e condução da pani (Figura 6).

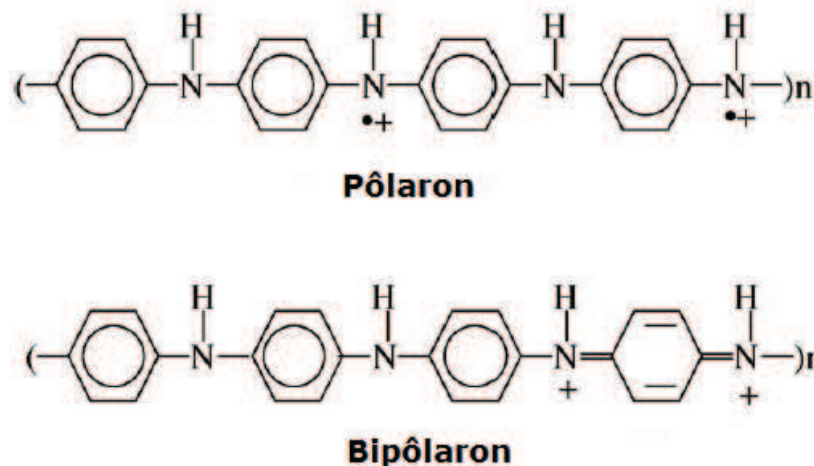


FIGURA 5. Estrutura dos polarôn e bipolarôn na polianilina. Adaptado de [15].

Os níveis eletrônicos ocupados de mais alta energia são denominados de orbitais π ou HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e constituem a banda de valência, já o nível eletrônico de mais baixa energia é denominado de orbital π^* ou LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), constitui a banda de condução [16]. Estes são separados por uma distância conhecida como “*band gap*”. Esta região determina as propriedades elétricas, bem como também explica o comportamento electrocrômico desses materiais, e pode ser acompanhada por espectroscopia no UV-Vis. Na polianilina observa-se a presença de dois níveis eletrônicos localizados no “*gap*”, devidos a retirada de elétrons da banda de valência provocado pela oxidação das cadeias no processo de dopagem [17].

A retirada inicial de um elétron na cadeia da polianilina leva à formação do primeiro nível eletrônico, denominado de polarôn, ao qual está associado à distorção da cadeia, da forma aromática para quinóide. Forma-se um cátion radical com spin igual $\frac{1}{2}$, ou seja, esse primeiro nível encontra-se semipreenchido, dificultando um pouco a passagem de elétrons da banda de valência para banda de condução [18]. A localização da carga é favorecida se o ganho de energia for maior que a distorção da cadeia polimérica. Já a retirada do segundo elétron pode ocorrer em outro ponto da cadeia, formando outro polarôn, o bipolarôn (dicátion), que tem maior distorção na cadeia, já que possui estados eletrônicos mais localizados, possui spin zero e forma o segundo nível eletrônico dentro do “*band gap*”. Neste caso o ganho de energia deve ser maior que a repulsão coulômbica entre as cargas [17]. E a energia necessária para a formação de um bipolarôn é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois polarôns independentes. Entretanto, a formação de um bipolarôn leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, o que justifica o bipolarôn ser termodinamicamente mais estável que dois polarôns [2].

Ainda pode haver a formação de um bipolarôn deslocalizado. Isto ocorre quando a retirada do segundo elétron acontece em um ponto bem distante da cadeia, em relação ao primeiro elétron retirado, ou seja, a conjugação da cadeia torna-se ainda mais efetiva, garantindo uma cadeia mais condutora, uma vez que há maior mobilidade dos elétrons. Neste nível cria-se uma extensão da banda de valência até a banda polarônica, sendo está semi-preenchida. Desta forma, o “band gap” diminui, o que torna ainda mais fácil a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução.

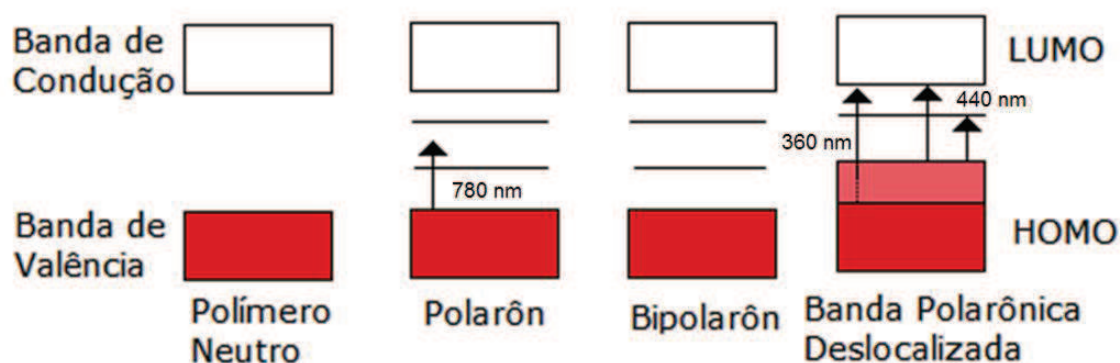


FIGURA 6. Estrutura das bandas de valência e condução de um polímero neutro e da polianilina. Adaptado de [1].

1.1.2. ORGANIZAÇÃO DA POLIANILINA

O tipo de dopante utilizado (ácidos ou bases) influencia as propriedades da polianilina, como solubilidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, morfologia, tamanho das partículas e cristalinidade.

De maneira geral, a pani apresenta maior caráter amorfo, possuindo uma região desordenada em sua estrutura levando a um comportamento mais isolante, característico de estrutura mais enovelada do polímero, ela também pode apresentar regiões mais ordenadas, o que corresponde a uma estrutura mais cristalina e com comportamento condutor [19], conforme Figura 7.

Este fato pode ser influenciado pela natureza do dopante. Em muitos casos, costuma-se utilizar um dopante secundário como é o caso do m-cresol, ácido canforsulfônico, entre outros, promovendo uma mudança conformacional nas cadeias poliméricas de enoveladas para estendidas [20;21]. Esse efeito é acompanhado de uma maior mobilidade dos portadores de carga, caracterizando um aumento na condutividade da pani, decorrente da linearidade das cadeias [21;22], como ilustra a Figura 8.

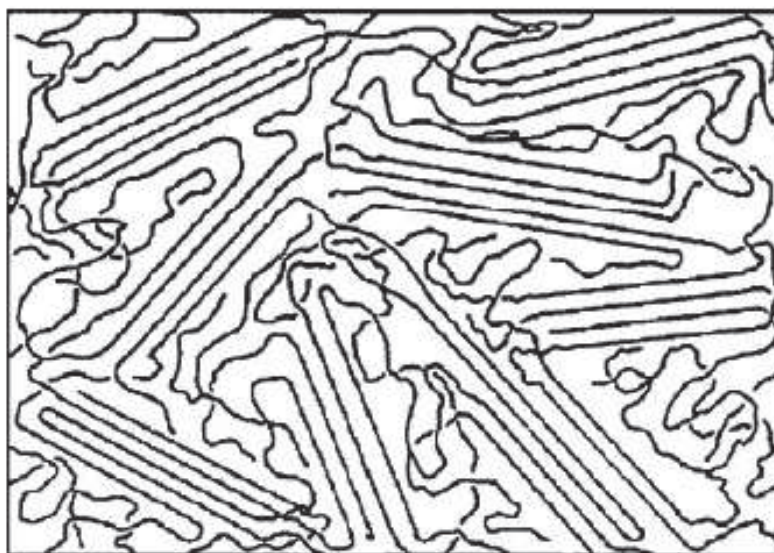


FIGURA 7. Estrutura heterogênea da pani com regiões cristalinas (ordenadas) e regiões amorfas (desordenadas) [19].

A temperatura do meio também é um fator determinante na síntese da pani. Altas temperaturas levam a cadeias com acoplamento na posição *orto* (cadeias reticuladas) de baixa massa molar. Em temperaturas muito baixas (próximas a -40°C) se obtém como produto cadeias de elevada massa molar, entretanto, são necessários alguns dias para completar a reação. Diversos trabalhos reportam o emprego de temperaturas próximas a 0°C , que proporcionam cadeias com massa molar considerável e tempo de síntese acima de 24 horas [23].

Outro fator relacionado à síntese convencional e a organização do polímero, é o tipo e a quantidade de agente oxidante utilizado, sendo o mais comum o persulfato de amônio - PSA ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Também podem ser usados KIO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, entre outros oxidantes. Rodrigues e De Paoli [24] relacionaram a quantidade de monômero e oxidante com rendimento e condutividade, determinando o parâmetro K:

$$K = \frac{2.5 n_a}{n_{\text{oxid}} n_e} \quad \text{Equação 1}$$

Onde n_a é o número de mols de anilina, n_{oxid} é o número de mols do agente oxidante e n_e é o número de elétrons necessários para reduzir uma molécula de agente oxidante, que neste caso é 2, como mostrado pela Equação 2:



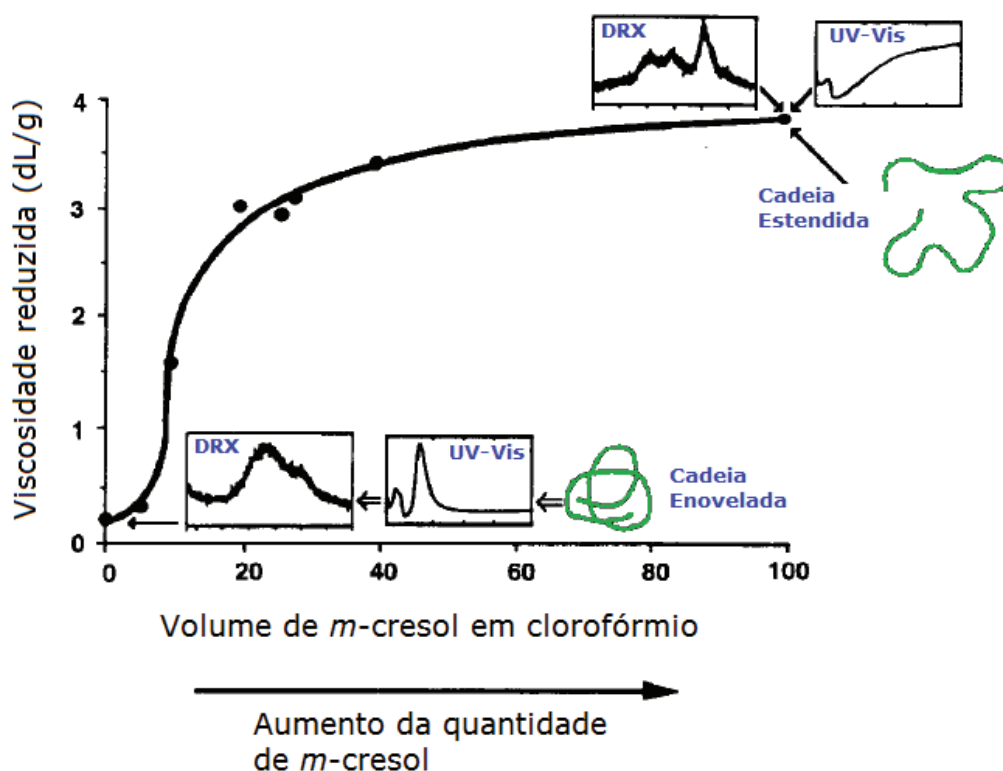


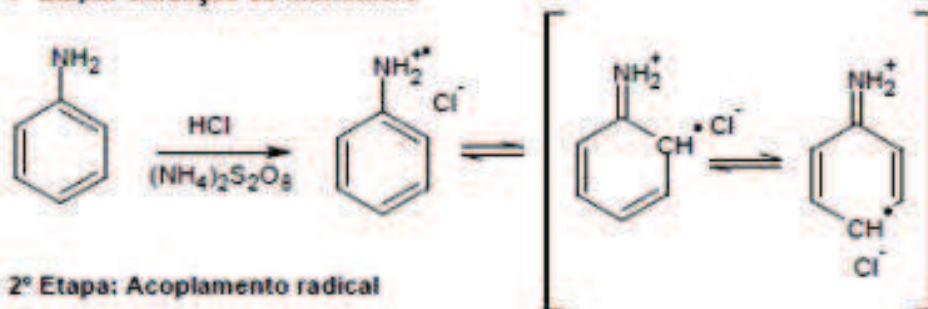
FIGURA 8. Efeito da dopagem primária e secundária na pani. Adaptado de [22].

1.1.3. MECANISMO DE SÍNTESE DA POLIANILINA

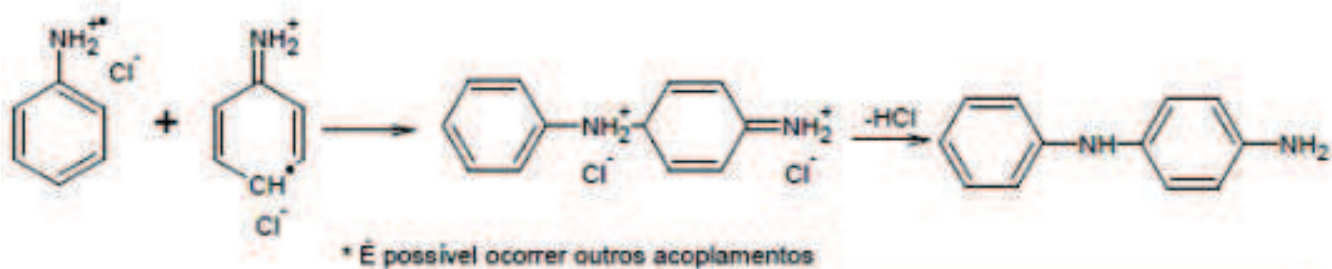
O mecanismo de polimerização da anilina (Figura 9) já foi amplamente estudado e tem sido bem descrito pela literatura. Esse mecanismo varia muito em decorrência do pH do meio, quão concentrado o ácido ou base é, e a força do oxidante, podendo levar a produtos com morfologias e estruturas diferentes [25].

A primeira etapa de polimerização oxidativa da anilina ocorre com a formação de um radical cátion que independe do pH. Já a segunda etapa depende exclusivamente do pH. Assim, em meio ácido, há preferência pelo acoplamento *para* formando o dímero *N*-fenil-1,4-benzenodiamina [26]. Os dímeros têm potencial de oxidação menor que da anilina e imediatamente após sua formação são oxidados formando o íon diiminium correspondente. Então ocorre um ataque eletrofílico no monômero anilina, tanto por íons diiminium como por íons nitrenium (gerados pela desprotonação dos íons diiminium), iniciando a etapa de crescimento ou propagação do polímero. Os oligômeros subsequentes também têm potencial de oxidação menor que a anilina [27].

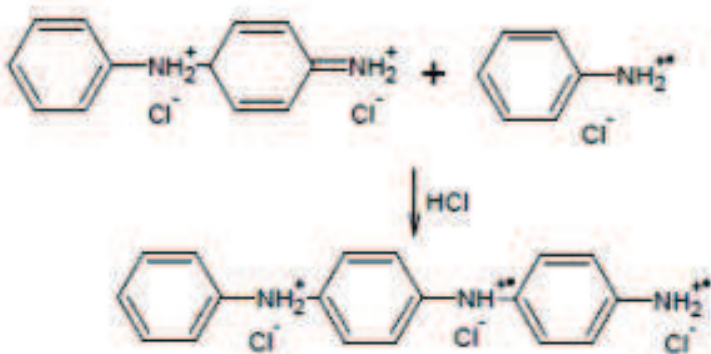
1º Etapa: Oxidação do monômero



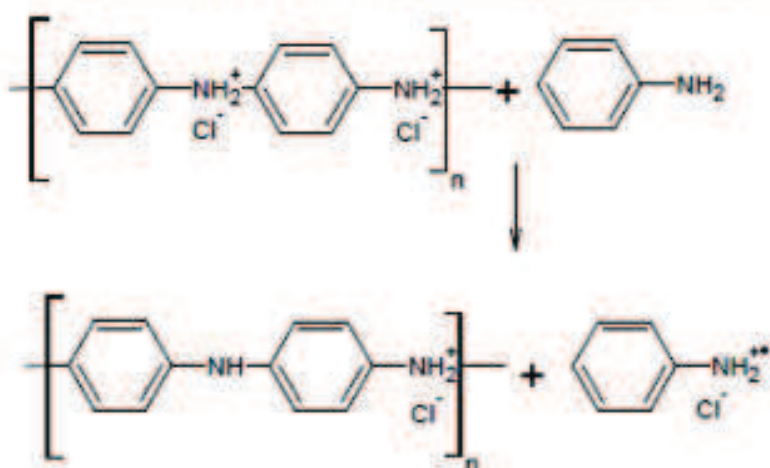
2º Etapa: Acoplamento radical



3º Etapa: Propagação da Cadeia



4º Etapa: Redução do Sal Pernigranilina para Sal Esmeraldina



Produtos possíveis de diferentes acoplamentos

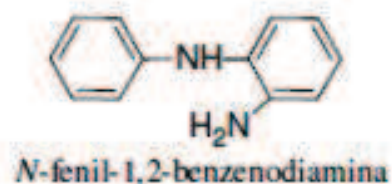
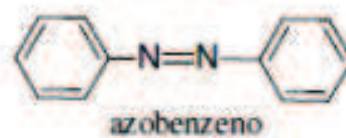
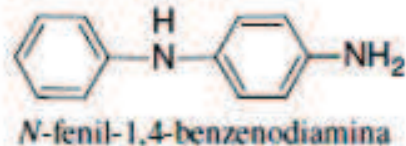


FIGURA 9. Esquema do mecanismo de polimerização da pani. Adaptado de [11;23].

A etapa de propagação da cadeia prossegue, embora os cátions sejam difíceis de ser oxidados, são facilmente adicionados às cadeias, gerando a forma do sal pernigranilina, em seguida sofrem redução para a forma sal esmeraldina [25]. Os produtos iniciais da pani estão sujeitos a alta concentração de oxidante, pois o polímero é oxidado ao sal pernigranilina, de cor azul-violeta. Ao término do consumo do oxidante, a anilina que resta no meio reacional reduz as cadeias formadas, dando origem ao sal esmeraldina, de cor verde. Desta maneira, a reação prossegue conduzindo ao polímero final [23].

Em resumo, o crescimento da cadeia ocorre através de uma reação eletrofílica aromática, neste tipo de mecanismo, dependendo do meio, no caso ácido, prevalece o acoplamento *para*, resultando no polímero com estrutura cabeça-cauda [26]. Porém o acoplamento *para* não é exclusivo. O acoplamento na posição *orto* leva à formação do dímero N-fenil-1,2-benzenodiamina, “causando defeitos” na conjugação do polímero formado. A oxidação em meio básico resulta na formação de azobenzeno enquanto que em meio fortemente ácido gera benzydina [23;27;28].

1.1.4. POLIANILINA COMO SENSOR DE AMÔNIA

A pani tem atraído muita atenção na área de sensoriamento de gás, principalmente do gás amônia. Isto porque a pani apresenta boa sensibilidade e reversibilidade. O sensoriamento pode ser realizado de várias maneiras, entre elas podemos citar: detecção eletroquímica [29], detecção pela variação de condutividade [30] e pela mudança de coloração [31].

A amônia (NH_3) é um gás detectado pela pani devido ao mecanismo de protonação e desprotonação dos átomos de nitrogênio. As ligações entre os átomos de nitrogênio e hidrogênio se quebram, permitindo que nitrogênio da molécula de amônia estabeleça uma ligação com o orbital livre do próton dopante (H^+). Conseqüentemente ocorre a desprotonação dos átomos de nitrogênio da pani, envolvendo o desaparecimento dos portadores de cargas (polarôns), aumentando assim a resistividade elétrica. A reversibilidade ocorre por meio da protonação conseqüente da volatilização do NH_3 ou da exposição a um ambiente ácido [32]. A Figura 10 ilustra esse mecanismo.

Em altas concentrações a amônia apresenta odor muito forte, sendo sensível ao nariz humano, porém em baixas concentrações a amônia não apresenta odor perceptível

e por isso faz-se necessário determinar a concentração. Uma vez que a exposição ao gás pode levar até a morte. Existem várias áreas de interesse no diagnóstico dessa concentração: ambiental, indústria automotiva, química e medicinal [33].

As três primeiras áreas citadas são bastante conhecidas às justificativas pela necessidade de detecção desse gás. Entretanto, a área médica é pouco conhecida, é de grande importância o desenvolvimento de sensores de rápida resposta e que possa ser aplicado para medir os níveis de amônia em ar exalado para o diagnóstico de certas doenças [34]. Por exemplo, medindo os níveis de amônia pelo hálito pode ser um método rápido de diagnóstico para pacientes com uréia em equilíbrio perturbado, por exemplo, devido à disfunção renal [35] ou de úlceras causadas pela infecção bacteriana do *Helicobacter pylori* no estômago [36].

Além do sensoriamento de gás amônia, alguns trabalhos relatam o uso da pani na detecção de íons cloreto [19;37], de trietilamina [38], de clorofórmio [38], de tolueno [38], no monitoramento de pH [31], entre outros.

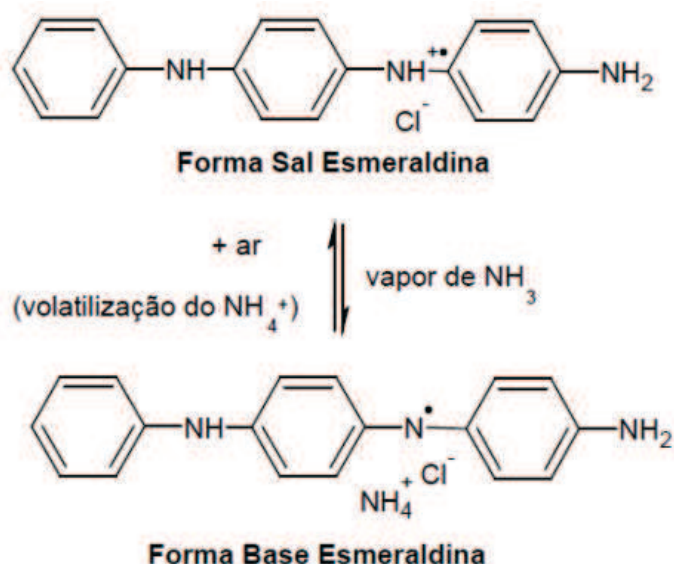


Figura 10. Diagrama esquemático da reação reversível da pani com NH_3 [32]

1.2. DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO

O dissulfeto de molibdênio (MoS_2), também conhecido como molibdenita, apresenta três formas polimórficas, 2H, 3R e 1T (Figura. 11). O polímorfo mais comum é o 2H, também conhecido como $\beta\text{-MoS}_2$ [39]. Cada polítipo apresenta propriedades diferentes. O 1T é condutor enquanto o 2H e 3R são diamagnéticos e semicondutores. As

espécies 3R e 1T são metaestáveis [40]. Os polítipos 2H e 3R possuem o átomo de molibdênio ligado covalentemente a átomos de enxofre formando uma geometria trigonal prismática (Figura. 11). Esses ligantes se unem entre si, formando unidades bidimensionais, chamados de lamelas, que são unidas por interações do tipo de van der Waals [41]. No polítipo 1T também ocorre esse tipo de interação, porém os átomos de enxofre sofrem distorção da esfera de coordenação octaédrica do centro metálico [40;42].

O modelo de bandas eletrônicas derivadas basicamente dos orbitais moleculares e do espectro fotoeletrônico, explica a covalência, a condutividade elétrica e as propriedades químicas do MoS₂. As bandas mostram que o dissulfeto de molibdênio com sítio *Mo* prismático trigonal apresenta banda de baixa energia, composta pelos orbitais *s* e *p* do enxofre, e bandas de maior energia, derivadas basicamente do orbital *d* do molibdênio. Como existe uma grande separação entre essas bandas o MoS₂ é um semicondutor [43].

Devido a sua estrutura bidimensional e lamelar, esse material, assim como o grafite, tem importante aplicação como lubrificante sólido [44]. O mecanismo de lubrificação de camadas 2H-MoS₂ está associado com o cisalhamento das ligações fracas e por isso o deslizamento ocorre facilmente entre as camadas moleculares [43]. Além disso, atualmente, a aplicação desse mineral vai desde baterias no estado sólido e íons lítio intercaláveis, células solares, catalisadores, onde desempenha um papel de importância fundamental, além de outras [41;42].

Muitos trabalhos reportam o uso do dissulfeto de molibdênio após um processo de esfoliação [40;42;45]. Esse processo consiste em adicionar ao composto *n*-butil-lítio e hexano, a mistura fica reagindo em atmosfera de argônio por cinco dias na temperatura de 20°C. Após esse período o material é lavado varias vezes com *n*-hexano purificado e seco sob vácuo por 2 horas. Então é adicionada água deionizada e submetida a ultrassom por no mínimo 2 horas [42]. Esse processo produz o dissulfeto de molibdênio na forma condutora e com geometria octaédrica, porém é um processo extremamente caro e perigoso, o que nem sempre é justificado pela aplicabilidade do material.

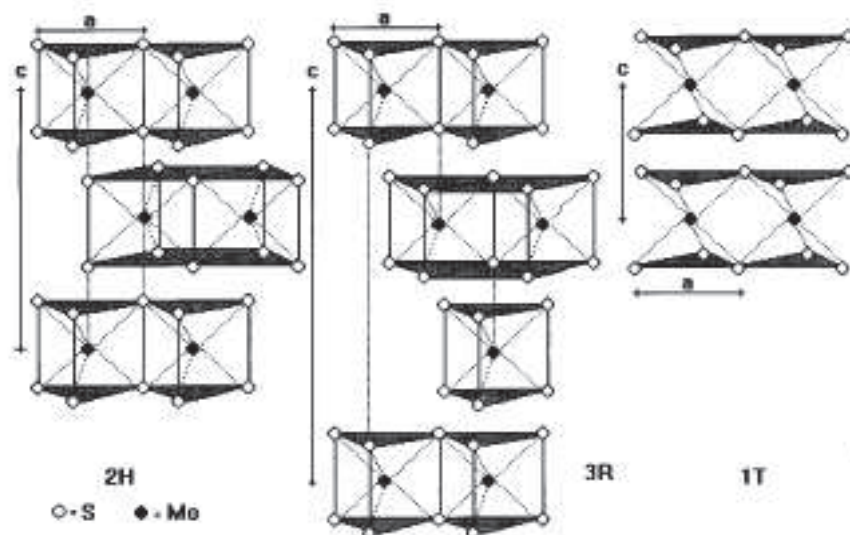


FIGURA 11. Representação esquemática dos polimorfos do MoS_2 : 2H, 3R e 1T (não distorcida) [46].

1.3. GRAFITE

O grafite normalmente apresenta estrutura cristalina na forma hexagonal (2H), mas possui pequenas proporções da forma romboédrica (3R) [47], observado na Figura. 12. Em ambas as formas, os átomos de carbono estão ligados entre si por ligações covalentes formando planos paralelos de anéis benzênicos. No entanto cada estrutura é composta por três planos conectados por ligações de van der Waals, de maneira muito semelhante à MoS_2 , e por isso é possível deslizar facilmente os planos uns sobre os outros, favorecendo sua aplicação como lubrificante [48].

As ligações σ entre os átomos vizinhos dentro de cada camada são formadas a partir da sobreposição de orbitais híbridos sp_2 , e os orbitais p perpendiculares remanescentes se sobrepõem para formar ligações π que estão deslocalizadas por todo o plano [49]. É um material anisotrópico e assim tem sua condutividade elétrica e muitas das propriedades químicas do grafite estão intimamente ligadas à estrutura das suas ligações π deslocalizadas [50]. Sua condutividade elétrica perpendicular aos planos é baixa e aumenta com o aumento da temperatura, significando que o grafite é um semicondutor nessa direção. Com relação à direção paralela aos planos, a condutividade é maior, porém diminui à medida que a temperatura aumenta, indicando que o grafite se comporta como metal, nesta direção.

O grafite pode ser oxidado ou reduzido para dar origem aos compostos de intercalação [43;51]. Os átomos da família dos metais alcalinos e alcalinos terrosos

reduzem o grafite doando seus elétrons de valência aos orbitais vazios da banda π . Assim a remoção de elétrons da banda π preenchida leva a um aumento da condutividade, também pelo fato de haver espécies intercaladas [52].

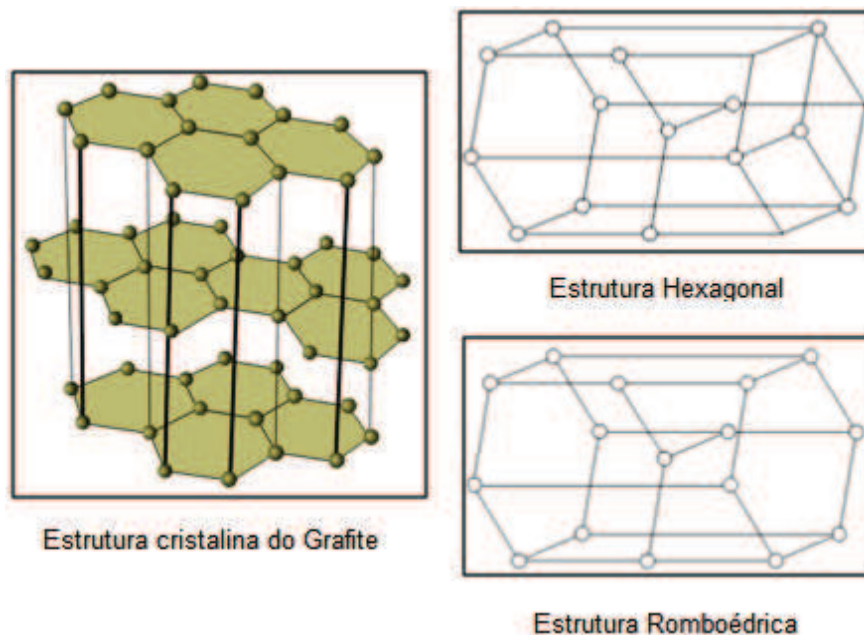


FIGURA 12. Estruturas do grafite. Adaptado de [53].

1.4. HÍBRIDOS ORGÂNICOS – INORGÂNICOS

Existem vários trabalhos que remetem à formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, cuja parte orgânica consiste da polianilina. Esses materiais são preparados com o intuito de melhorar a condutividade, propriedades electrocrômicas, processabilidade da síntese e até mesmo a estabilidade.

O trabalho de Xiong e col. consiste na utilização de fulereno com polianilina com a finalidade de formar ligações covalentes entre as fases de modo que a melhora das propriedades elétricas e electrocrômicas fossem a mais evidente possível. Este processo foi avaliado por voltametria cíclica e espectro-eletróquímica [54]. Os autores observaram que o novo material possui as propriedades elétricas e iônicas melhoradas em relação ao polímero puro, conseqüentemente com maior sensibilidade electrocrômica e maior estabilidade electroquímica, ideal para um dispositivo electrocrômico.

O uso do polímero com óxido de molibdênio foi retratado por Bian e col. [55], cuja estabilidade e propriedade electrocatalítica da pani aumentam quando o MoO_3 é imobilizado. Além da caracterização do material, foi realizado um estudo por voltametria cíclica e amperometria da eletrorredução de íons clorato (KClO_3). Os autores observaram

que somente o MoO_3 apresenta atividade eletrocatalítica para redução de cloratos, entretanto o híbrido apresenta-se muito mais sensível para essa detecção.

Segundo King e col. [56], foi possível desenvolver um novo método de síntese para o híbrido contendo polianilina e nanotubo de carbono, adicionando a uma solução de anilina hidrocloreada e nanotubo de carbono, o agente oxidante – peroxidissulfato de amônio. Essa síntese forma um material, que de acordo com as técnicas de caracterização vibracionais apontam melhoras em suas propriedades em relação a seus precursores, embora haja a necessidade de técnicas mais específicas para investigar a condutividade nesse caso. Já o trabalho de Salvatierra e col. [57] comprovaram por diversas técnicas de caracterização que a cadeia de pani torna-se mais planar em relação ao polímero isolado, além de mostrar que a resistividade elétrica diminui com o aumento da quantidade de nanotubo de carbono no compósito.

Outro trabalho muito relevante nessa área é o realizado por Wypych e col. [42] em que a fase inorgânica consiste no uso do dissulfeto de molibdênio. A síntese possui quatro etapas de preparação: a primeira é a preparação da polianilina e logo em seguida sua dissolução em 1-metil-2-pirrolidona (2-MP), o terceiro passo é a esfoliação do MoS_2 em n-butil-lítio. E por último, a mistura das duas fases com o propósito do encapsulamento da polianilina na fase esfoliada do dissulfeto de molibdênio (1T- MoS_2). Esse novo material apresenta melhora em suas propriedades condutoras, uma vez que as duas fases utilizadas possuem características condutoras. Entretanto, o estudo eletroquímico se mostrou semelhante ao polímero isolado.

Em termos de aplicação de materiais híbridos contendo polianilina como sensor óptico de amônia existe diversas publicações, porém esses trabalhos utilizam diversos materiais que acabam tornando o processo inviável para aplicação comercial. No trabalho de Jin e col. [12] o sensor consiste em um tubo de vidro contendo o filme de pani que é submetido a um fluxo de gás, neste tubo é conectada a fibra ótica que faz a leitura do espectrômetro, dessa forma os autores precisaram fazer diversas modificações do esquema de leitura do espectrofotômetro para conseguir registrar as alterações causadas pelo gás amônia. O mesmo acontece com o trabalho de Mishra e col. [58] em que eles retiram um pedaço da fibra ótica e substituem por um pedaço de ITO modificado com filme de pani. Em ambos os trabalhos os resultados são satisfatórios e a detecção é sensível.

Como os métodos de síntese reportados na literatura para esses materiais híbridos dispõem de condições severas, reagentes tóxicos e caros, além de muito tempo para preparação. Foi proposta uma nova rota de síntese, em uma única etapa, cujo principal

objetivo é utilizar os sólidos lamelares conforme adquiridos, sem nenhum tratamento prévio. Para aplicação do material como sensor, foi desenvolvido um método bem diferente e muito mais simples que os reportados pela literatura.

OBJETIVOS

OBJETIVOS GERAIS

Desenvolver uma metodologia de preparação de materiais híbridos formados a partir de polianilina e sólidos lamelares.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese dos materiais híbridos via polimerização *in situ* da anilina na presença de dissulfeto de molibdênio e grafite.
- Caracterização estrutural, morfológica e espectroscópica dos materiais híbridos.
- Desenvolver um eletrodo de trabalho visando à caracterização eletroquímica.
- Desenvolver testes como sensor de amônia.

CAPITULO 2

Parte Experimental

EXPERIMENTAL

2. REAGENTES

A anilina foi destilada antes de sua utilização. Os demais reagentes são de grau analítico e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. A água utilizada foi destilada e deionizada.

- ❖ Ácido clorídrico (HCl, 37%, (Quimex)
- ❖ Acetonitrila (CH₃CN, HPLC, Biotec)
- ❖ Dissulfeto de molibdênio (MoS₂, 99,9%, Sigma Aldrich)
- ❖ Grafite (C_g, 99,9%, Sigma Aldrich)
- ❖ Anilina (C₆H₅NH₂, 99,0%, Vetec)
- ❖ Persulfato de amônio ((NH₄)₂S₂O₈, 98,0% Vetec)
- ❖ Álcool Isopropílico (C₃H₈O, 99,7%, Vetec)

2.1. SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA E DOS HÍBRIDOS

2.1.1. TRATAMENTO DO MoS₂ E GRAFITE

Foi preparada uma dispersão, utilizando-se 400 mL de HCl 1mol.L⁻¹, 40 mL de acetonitrila e 0,48g de MoS₂ ou 0,48g de grafite. A dispersão é deixada em banho de ultrassom (Unique, frequência de 25KHz) por 60 minutos.

2.1.2. SÍNTESE DA PANI

A polianilina foi preparada em uma única etapa e em banho de gelo. Em 400 mL de solução ácida (HCl 1 mol.L⁻¹) foram adicionados 0,044 mols de anilina destilada. Essa mistura foi agitada por um período de 30 minutos, em seguida foi adicionado 2,5 g de persulfato de amônio, considerando o parâmetro K = 4,9 [10]. Essa mistura foi mantida sob agitação durante 24 horas em banho de gelo. Após esse período a solução foi centrifugada e lavada com água deionizada. O procedimento foi repetido três vezes, até o sobrenadante não apresentar mais coloração rosácea, a última lavagem foi realizada com álcool isopropílico. Para armazenar a polianilina, foi adicionado em um frasco uma quantidade de 50%(v/v) de HCl (0,1 mol.L⁻¹), mas para as caracterizações, uma parte desse material foi seco em temperatura ambiente.

2.1.3. SÍNTESE DOS MH_MoP E MH_GP

À dispersão do dissulfeto de molibdênio (MoS_2) e grafite previamente preparadas (item 2.1.1.) foram adicionados 0,044 mols de anilina destilada e após 5 minutos foi acrescentado 2,5 g de persulfato de amônio, considerando o parâmetro $K = 4,9$ [10]. Essa mistura foi mantida sob agitação por um período de 4 horas em banho de gelo. Após esse período foi realizada a centrifugação, lavagem e secagem como descrito para a polianilina pura. Os híbridos também foram armazenados em HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), sendo que uma parte foi seca a temperatura ambiente para realizar as caracterizações.

2.1.4. PREPARAÇÃO DO ELETRODO MODIFICADO

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando uma placa de FTO modificada com os materiais híbridos depositados na forma de filme com o auxílio de um pincel. O procedimento é o seguinte: um pincel de cerdas macias é mergulhado no material híbrido disperso em HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), retirando o excesso do pincel nas bordas do frasco, em seguida duas pinceladas foram aplicadas sobre o substrato de FTO de modo a se obter um filme homogêneo dos híbridos, como ilustrado pela Figura 13. O eletrodo foi seco a temperatura ambiente (por aproximadamente 15 minutos) e em seguida foi utilizado para medidas eletroquímicas.

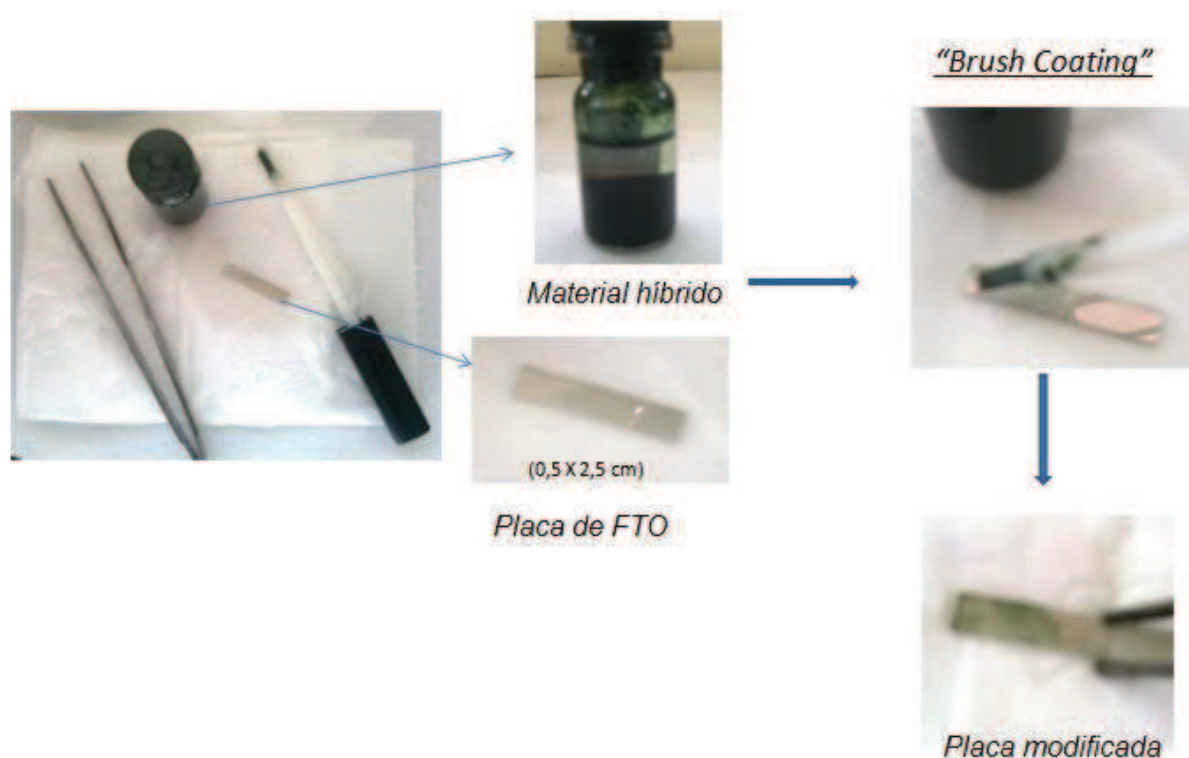


FIGURA 13. Representação Esquemática da modificação do eletrodo de trabalho.

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES E EQUIPAMENTOS

2.2.1. ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

Os espectros UV-Vis em modo refletância foram obtidos diretamente nos filmes das amostras, em um equipamento Ocean Optics, USB-2000 para amostras sólidas, com lâmpada de tungstênio, na região de 400 a 900 nm.

2.2.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros no FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige-21, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo transmissão com 32 acumulações por espectro. Os espectros foram obtidos com as amostras diluídas em KBr na forma de pastilhas. As medidas foram realizadas na Universidade Estadual de Ponta-Grossa.

2.2.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1,0 μm , sendo a fonte de excitação um laser de He-Ne que emite em 514,5 nm, na região de 400 a 1800 cm^{-1} . As medidas foram feitas na Universidade Federal do Paraná.

2.2.4. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

Os espectros de EPR foram obtidos das amostras no estado sólido, à temperatura ambiente, colocadas em tubo de quartzo. Foi utilizado um espectrofotômetro EMX Bruker, operando na frequência de 9,5 GHz (banda-X), com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação 10G. As medidas foram realizadas na Universidade Federal do Paraná.

2.2.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Os difratogramas de raios X, em modo varredura, foram obtidos em um equipamento D2 Phaser da Bruker, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com varredura de $0,1^\circ\text{s}^{-1}$ em 2θ , e rotação de 5 rpm.

2.2.6. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA SIMULTÂNEA (TG/DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para os híbridos e seus precursores. As curvas de análise térmica simultânea (TG/DTA) foram obtidos em um equipamento Seiko modelo 3600 em atmosfera de ar, com fluxo de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. As amostras na forma de pó foram condicionadas em cadinho de platina.

2.2.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV/EDS)

As imagens de MEV foram realizadas em uma placa de FTO como substrato para acondicionar as amostras de MoS_2 , grafite, pani e dos híbridos. O aparelho utilizado Hitachi TM3000 acoplado SNIPTED 3000.

2.2.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um potenciostato da BAS, modelo Epsilon, acoplado a uma cela eletroquímica da BAS, modelo Cell Stand C3, no arranjo convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho utilizado foi o FTO modificado (item 2.1.4.), eletrodo de referência Ag/AgCl ($\text{KCl } 3\text{M}$) e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A solução de eletrólito suporte utilizada foi H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e varredura na faixa de potencial de 1,0 V a -0,4 V.

CAPITULO 3

Material Híbrido Polianilina e Dissulfeto de Molibdênio

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. SÍNTESE

3.1. SÍNTESE POLIANILINA

Para a síntese da polianilina, foi utilizada anilina destilada, cujo objetivo foi remover impureza e oligômeros de baixo peso molecular, uma vez que a anilina tem alto poder de oxidação em contato com o ar, monitorado pela sua coloração amarelada, quando pura é incolor.

A polimerização da polianilina na forma de sal esmeraldina (condutora) foi realizada em meio ácido ($\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$). O monômero previamente destilado foi adicionado a esta solução sob agitação constante e logo em seguida foi acrescentado persulfato de amônio, agente oxidante, numa relação que segue a Equação 1, parâmetro $K=4,9$. Este sistema permaneceu sob agitação por 24 horas. Como a reação de polimerização é um processo exotérmico, o banho de gelo auxilia num rendimento maior do polímero.

O sólido resultante foi lavado e centrifugação várias vezes, utilizando água deionizada e álcool isopropílico, para retirar o máximo possível de monômero em excesso. O material foi armazenado em $\text{HCl } (0,1 \text{ mol.L}^{-1})$ para facilitar o processo de aplicação do material como filme.

Segundo o estudo realizado por Blinova *et al.* [59] a estrutura da polianilina se mantém durante 10 anos independente do meio utilizado, seja ácido ou básico para o armazenamento. Esse estudo consistiu em armazenar a poli modificada com (poli)N-vinilpirrolidona em meio ácido e em básico, essa mistura foi lacrado em frasco e levada a estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 1000 horas, além disso, as amostras foram submetidas a sonicação, ciclos repetitivos de congelamento e irradiação por luz UV-Vis. As amostras foram monitoradas por espectroscopia no UV-Vis. No nosso caso, verificou-se que o armazenamento do material não foi influenciado pelo pH do meio, já que possui um ano e até então, não apresentou nenhuma mudança detectável visual ou espectroscopicamente.

3.2. SÍNTESE DO MH_MoP

A rota de síntese do material híbrido segue a seguinte metodologia. O dissulfeto de molibdênio foi disperso em uma solução contendo acetonitrila e ácido clorídrico em banho de ultrassom (60 minutos), à temperatura ambiente. Embora esse procedimento não leve a esfoliação do MoS_2 , permitiu uma boa dispersão no meio reacional, condição necessária para obtenção do MH_MoP com maior homogeneidade entre as fases orgânica e inorgânica.

A anilina destilada foi adicionada a dispersão de dissulfeto de molibdênio e o sistema permaneceu sob banho de ultrassom por 5 minutos. Ao término do período, a dispersão de MoS_2 e anilina foi mantida sob agitação, e em seguida o persulfato de amônio foi adicionado. Após alguns minutos de agitação, a dispersão apresentou coloração rosácea que logo em seguida, passou por uma tonalidade violeta e por fim tornou-se esverdeada. A agitação foi mantida pelo período de 4 horas, tempo esse considerado suficiente para polimerização da anilina. O material resultante foi lavado e centrifugado. Observamos que o sobrenadante apresentou coloração rosácea, devido aos dímeros (N-fenil-1,4-benzenodiamina) que não reagiram totalmente [23], enquanto o sólido apresentou cor verde intensa, característico da forma sal esmeraldina, como mostrada na Figura 14. O mesmo foi observado para o polímero precursor puro.



FIGURA 14. MH_MoP na forma de pó (verde) e sobrenadante (rosáceo).

3.3. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO MH_MoP

3.3.1 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

A Figura 15 mostra os espectros eletrônicos dos sólidos MH_MoP e seus precursores, Pani e MoS₂. Enquanto o espectro do MoS₂ apresenta bandas em 658 nm e 592 nm, atribuídas a transições *d-d* [41], o espectro da Pani apresenta uma banda na região de 480 nm atribuída à presença do cátion radical, que corresponde a uma transição polarôn- π^* e uma banda larga na região centrada em 614 nm referente à presença de polarôns localizados, ocasionando a transição π^* -polarôn dos anéis quinóides [60].

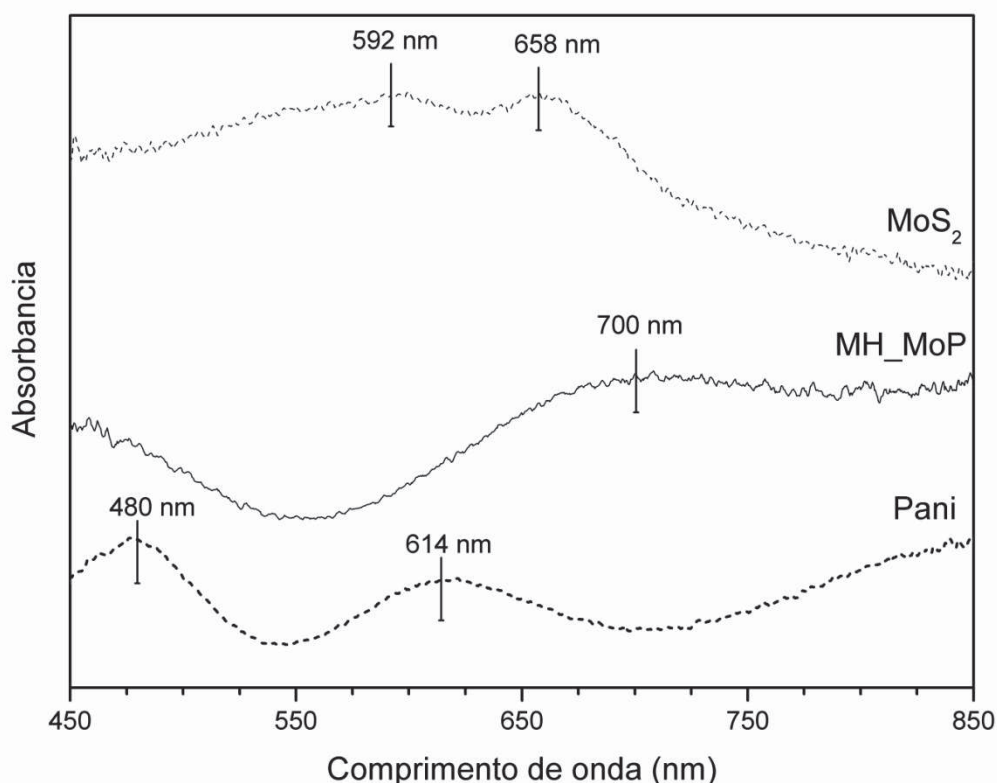


FIGURA 15. Espectro no UV-Vis do MH_MoP e seus precursores.

No sólido MH_MoP, a banda em 614 nm sofre deslocamento batocrômico de aproximadamente 85 nm, apresentando-se como uma banda larga com máximo em 700 nm. É conhecido que quando essa banda não apresenta uma região bem definida e sua curva tangente tende a zero, é um indicativo da presença de polarôns deslocalizados, o que garante maior mobilidade dos portadores de carga. Indicando que as cadeias da polianilina no híbrido encontram-se mais estendidas que as cadeias do polímero puro [60].

Esse efeito é muito comum em polímeros dopados secundariamente [61;62]. É importante ressaltar que o espectro do MH_MoP é diferente dos seus precursores. Os espectros confirmam a formação de pani na forma de sal esmeraldina, além de possibilitar atribuir as propriedades ópticas do material híbrido. Pode-se ainda verificar a influência do MoS₂ na formação da matriz polimérica.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na Figura 16 são apresentados os espectros da pani e do MH_MoP. O espectro do dissulfeto de molibdênio apresenta duas bandas fracas na região de 400 – 600 cm⁻¹ referentes à vibração Mo-S e a vibração S-S [44], embora não esteja ilustrado na figura, vale ressaltar que suas bandas não são evidentes quanto as da pani, o que mostra o predomínio do polímero no material híbrido. Desta maneira verifica-se a presença de bandas características do sal esmeraldina no híbrido MH_MoP. O ombro que aparece em 1610 cm⁻¹ corresponde ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{C})$ nos polarôns, este modo é ativo devido a quebra de simetria ocasionada pela mudança conformacional gerada pela presença de carga nesse segmento [25]. A banda em 1573 cm⁻¹ se refere ao estiramento $(-\text{C}=\text{C}-)$ do anel quinóide [63]. Essa banda pode ser usada para indicar o grau de oxidação da pani [64]. A banda em 1479 cm⁻¹ se refere ao estiramento $(-\text{C}=\text{C}-)$ do anel benzenóide [63]. A banda em 1396 cm⁻¹ aparece na forma de um pequeno ombro, sendo que no material híbrido quase não aparece, é uma banda que corresponde ao estiramento C-N na vizinhança de um anel quinóide [66]. A banda em 1302 cm⁻¹ corresponde aos elétrons π deslocalizados, os quais são induzidos pelo processo de protonação [66]. Essa banda também corresponde ao estiramento C-N de amina secundária [25]. Em 1245 cm⁻¹ observa-se a banda referente ao estiramento do cátion radical $\nu(\text{C}-\text{N}^{*\cdot})$ [67]. A banda em 1136 cm⁻¹ no MH_MoP do que na pani, por sua vez, está relacionada à formação de cargas no polímero $\nu(-\text{NH}^+=)$, e portanto, estão relacionadas a condutividade, sugerindo que o híbrido seja mais condutor que o polímero puro [68]. Em 880 cm⁻¹ aparece a banda característica de *para*-substituição do anel aromático, o que indica que a polimerização prossegue via acoplamento cabeça-cauda [25]. A deformação fora do plano (C-H) em anéis 1,4-substituídos ocorre em 811 cm⁻¹ [25]. As bandas 708, 594 e 506 cm⁻¹ correspondem à vibração C-C de anéis benzênicos e quinônicos [68]. O contra-íon Cl⁻ não inclui bandas correspondentes no infravermelho [66]. Na página 37, encontra-se uma tabela com os dados do infravermelho de forma resumida.

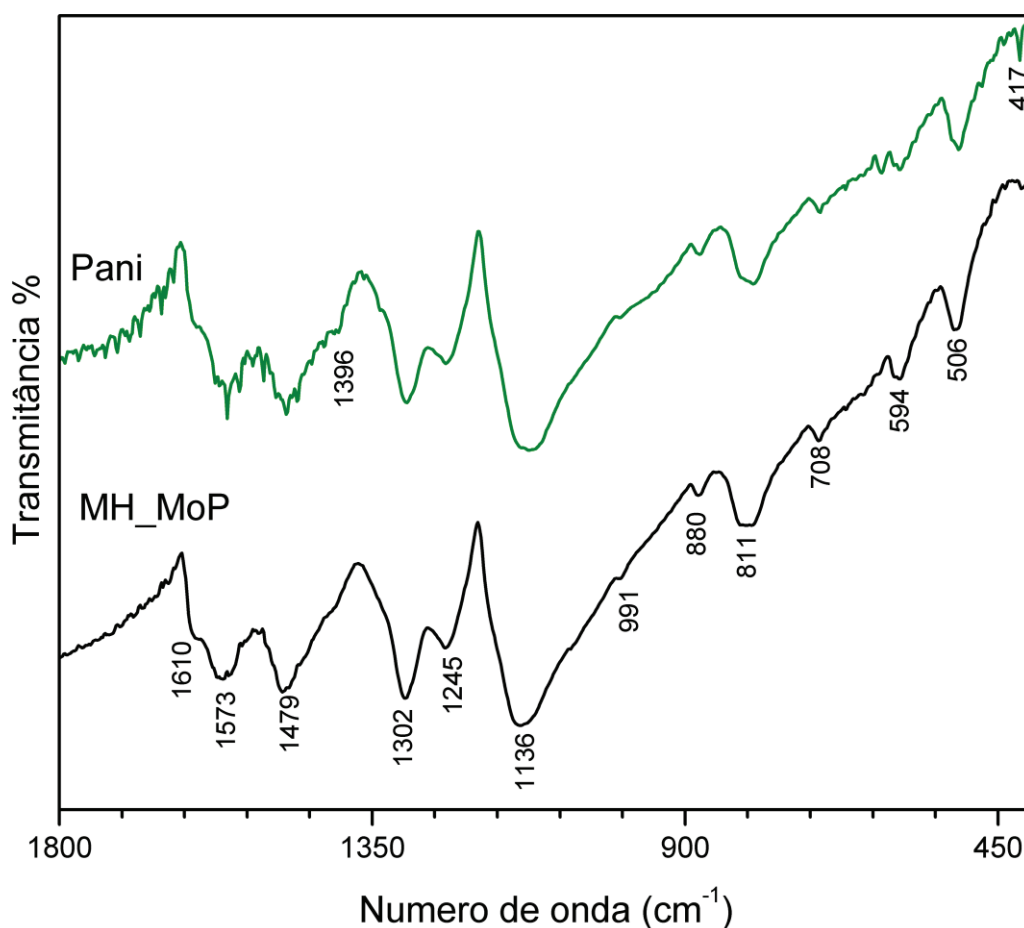


FIGURA 16. Espectro no infravermelho da pani e do MH_MoP.

3.3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Na Figura 17 estão mostrados os espectros Raman do material híbrido e da polianilina. As principais bandas observadas nos dois espectros são características do sal esmeraldina, e estão resumidas na Tabela 1. Além disso, os espectros Raman fornecem importantes informações a respeito da conformação das cadeias e presença de reticulações.

O conjunto de bandas em 1161 e 1181 cm⁻¹ da polianilina, atribuídas às estruturas polarônicas e bipolarônicas, coalescem em uma banda centrada em 1174 cm⁻¹ no híbrido, essa banda é um excelente indicativo do nível de oxidação do anel benzóico [69]. A banda em 1255 cm⁻¹ se refere ao nível de dopagem do polímero, esta banda apresenta-se mais intensa no espectro do MH_MoP quando comparado com o espectro do polímero puro.

A banda em 1335 cm^{-1} no espectro do material híbrido sofre uma inversão de intensidade de sinal em relação ao espectro da pani, evidenciando uma maior mobilidade das cargas no híbrido, uma vez que esta banda é atribuída aos polarôns deslocalizados, levando a uma cadeia com conformação mais estendida, como já observado nos espectros UV-Vis e FTIR. O ombro que aparece como deformação dessa banda, em 1306 cm^{-1} foi atribuída aos radicais cátions da forma sal esmeraldina, e pode ser um indicativo de que a polimerização tem segmento cabeça-cauda, típico da polimerização em meio ácido [67;70].

O MoS_2 apresenta três bandas principais no espectro Raman (Figura 18) centradas em 286 cm^{-1} , 383 cm^{-1} e 408 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais S-Mo-S [41;44;71]. De maneira geral, essas bandas não foram observadas no espectro do MH_MoP, sendo o espectro dominado pelas bandas do sal esmeraldina. Acredita-se que isto pode ser um indicativo de que a polianilina esteja envolvendo a superfície do MoS_2 e por isso seu sinal não é detectado no espectro Raman do material híbrido.

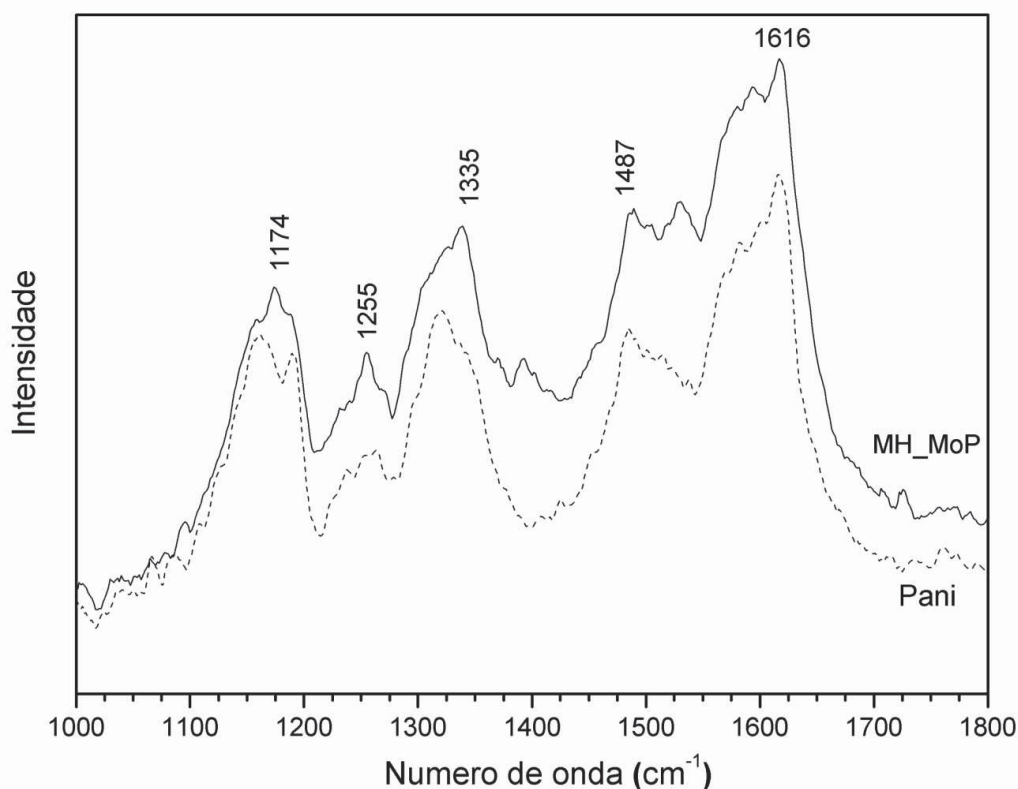


FIGURA 17. Espectro Raman ($\lambda = 514\text{ nm}$) da pani e do MH_MoP.

Tabela 1. Bandas do espectro Raman na região de frequência de campo alto e suas atribuições (Figura 17).

Pani (cm^{-1})	MH_MoP (cm^{-1})	Atribuição	Ref.
1616	1616	$\nu\text{C-C}$ em anéis benzenóides	[15]
1582	1590	$\nu\text{C=C}$ em anéis quinóides	[61]
1488	1492	$\nu\text{C=N}$ em anéis quinóides diiminas	[15;69]
1320	1335	$\nu\text{C-N}^{*+}$ (polarôns localizados) e reticulação do polímero	[69]
1306	1306	Segmento cabeça-cauda do polímero	[67;70]
1256	1256	$\nu\text{C-N}$ (N aminas) nas bases	[15]
1181	1177	$\delta\text{C-H}$ em anéis com estrutura polarônica	[15]
1160	---	$\delta\text{C-H}$ em anéis com estruturas bipolarônicas	[15]

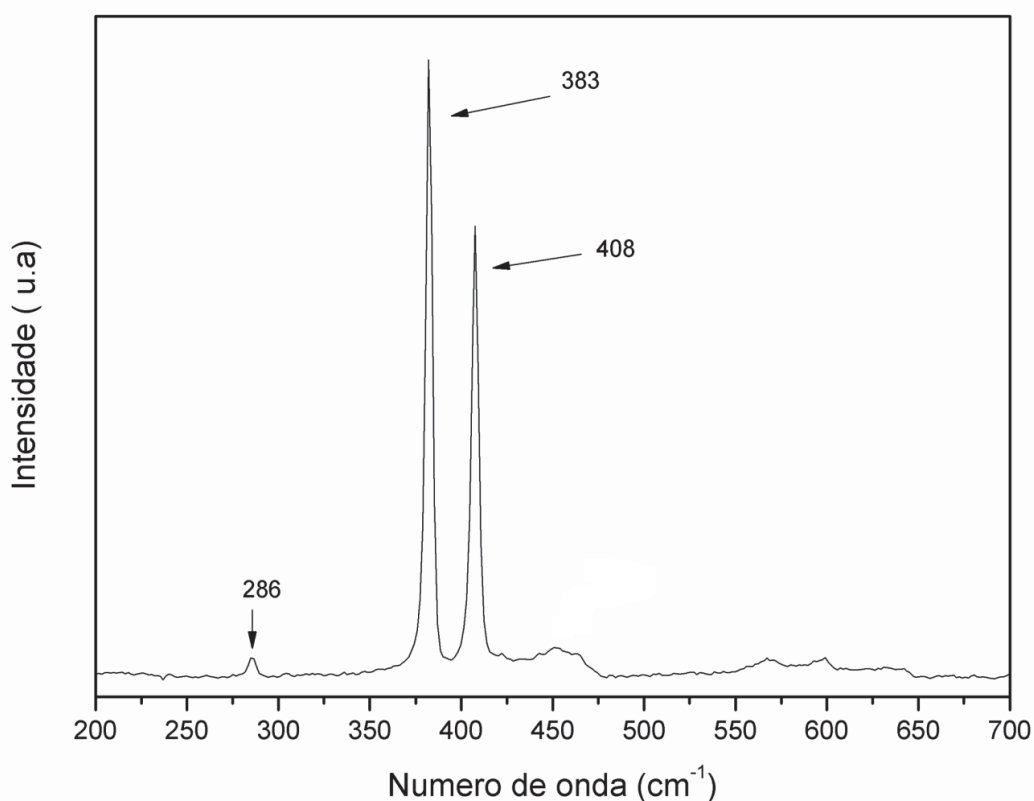


FIGURA 18. Espectro Raman ($\lambda = 514 \text{ nm}$) do dissulfeto de molibdênio.

3.3.4 EPR

Espectros de EPR (Figura 19) apresentam um sinal em $g = 2,00219$ (largura 5,5G) característico de elétrons desemparelhados em sistemas π estendidos da pani (sal esmeraldina). Esse sinal é atribuído à presença de polarôns localizados [70]. Sabe-se que quanto maior a quantidade de espécies polarônicas, maior a intensidade do sinal de radical livre [72].

Esse sinal é claramente observado no espectro do material híbrido em $g = 2,00326$, onde a largura do pico aumenta cerca de 25 vezes (largura 78,3G). O alargamento do sinal de EPR está diretamente relacionado à mobilidade dos spins e às interações com o ambiente [60], por exemplo, para amostras mantidas ao ar, é bem conhecido que interações magnéticas de polarôns com o estado tripleto do oxigênio molecular resultam em um alargamento da linha de EPR.

Para o híbrido MH_MoP, essa interação ocorre com o radical observado no MoS_2 [73], Figura 19 e Tabela 2. No MoS_2 o Mo(IV) não apresenta sinal paramagnético, porém como as partículas tem tamanho pequeno (na ordem de 2 μm) o centro metálico na região de borda está sujeito a sofrer oxidação formando o MoS_3^+ , essa espécie possui sítios de Mo (V), e por isso apresentam um forte sinal no espectro de EPR [44]. Acredita-se que esta espécie possa ter interagido com o radical livre da pani, e assim corrigindo esses defeitos de borda (ligações incompletas) do dissulfeto de molibdênio.

TABELA 2. Fator g e largura de linha estimada pelos espectros de EPR

	Pani	MoS₂	MH_MoP
Fator g	2,00219	2,00305	2,00326
Largura	5,5	9,2	78,3

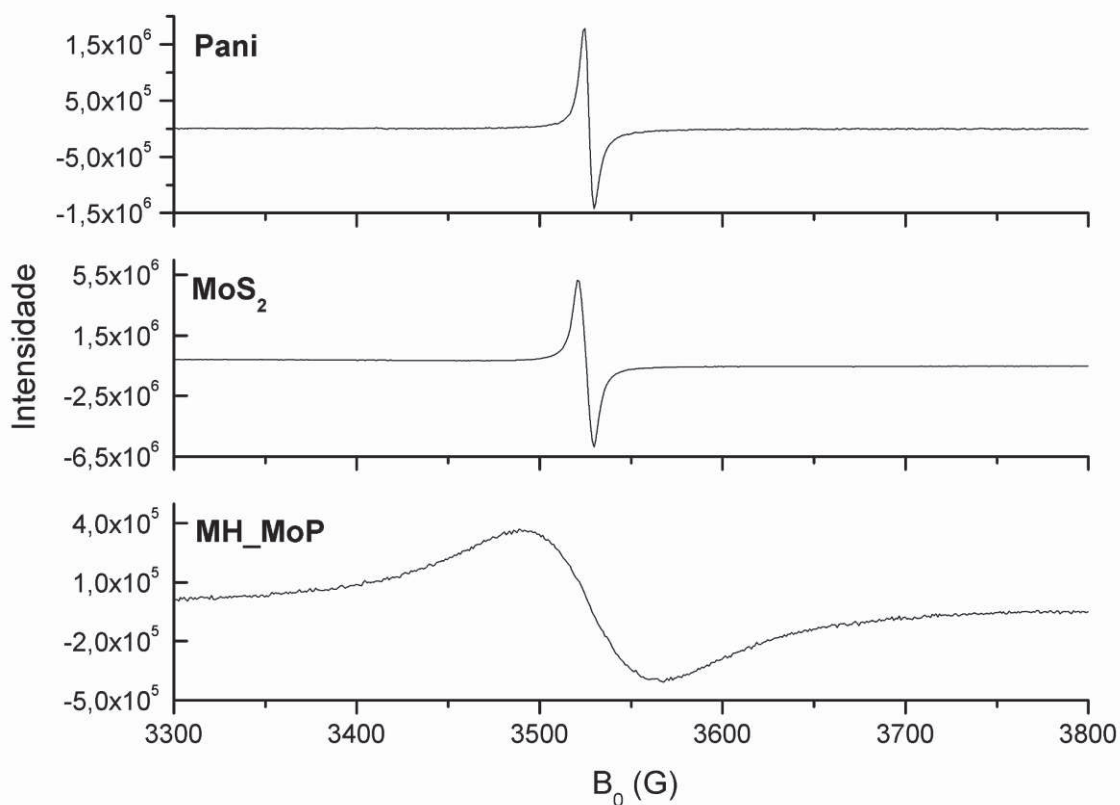


FIGURA 19. Espectros de ressonância paramagnética dos precursores e do MH_MoP.

3.4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DO MH_MoP

3.4.1 DRX

A Figura 20 apresenta os difratogramas da polianilina pura, MoS₂ e do híbrido na forma de pó. No difratograma da Pani podem ser observados os picos do sal esmeraldina, característicos do polímero contendo íons Cl⁻ como contra ânion [74]. Esses picos são observados em 2θ na região de 15, 20 e 25° que correspondem as reflexões dos planos (011), (020) e (200) da forma sal esmeraldina [67;75], também representam a periodicidade perpendicular e paralela das cadeias de Pani e indicam que a polianilina apresenta um grau de cristalização [24;76]. As regiões cristalinas na polianilina são responsáveis pela melhora da condutividade elétrica dos materiais. Porém mesmo sem a presença desses picos, a polianilina apresenta condutividade.

O difratograma do MoS₂ foi realizado com o pó obtido pela suspensão em acetonitrila e com o pó do material diretamente do frasco obtido comercialmente, ambos apresentaram o mesmo difratograma, o que indica que o processo de dispersão não leve

a esfoliação. Desta forma, é possível observar na Figura 20 os picos de difração característicos do polimorfo 2H devidamente indexados [40]. O pico de maior intensidade é observado em $2\theta = 14,40$, com distância interlamelar igual a $6,15 \text{ \AA}$, mesmo valor encontrado por Wypych [46] e Santa Ana *et al* [40].

No difratograma do MH_MoP é possível observar a presença do pico (002) do MoS_2 , além de outros picos de menor intensidade, relacionados com a presença dessa espécie no híbrido. Além disso, é observado a presença de um halo amorfo, na região de 2θ próxima a $25^\circ - 30^\circ$, relacionado à presença da pani (200). O pico de maior intensidade para o híbrido tem distância interlamelar de $6,14 \text{ \AA}$ (2θ em $14,41$), valor este que é idêntico ao encontrado para o dissulfeto de molibdênio puro, não havendo indícios da intercalação do polímero no espaço interlamelar. Ou seja, o MoS_2 manteve sua estrutura e apresenta-se apenas disperso na polianilina pela reação de polimerização. Fato este que implica na diminuição da intensidade do pico (002) no híbrido.

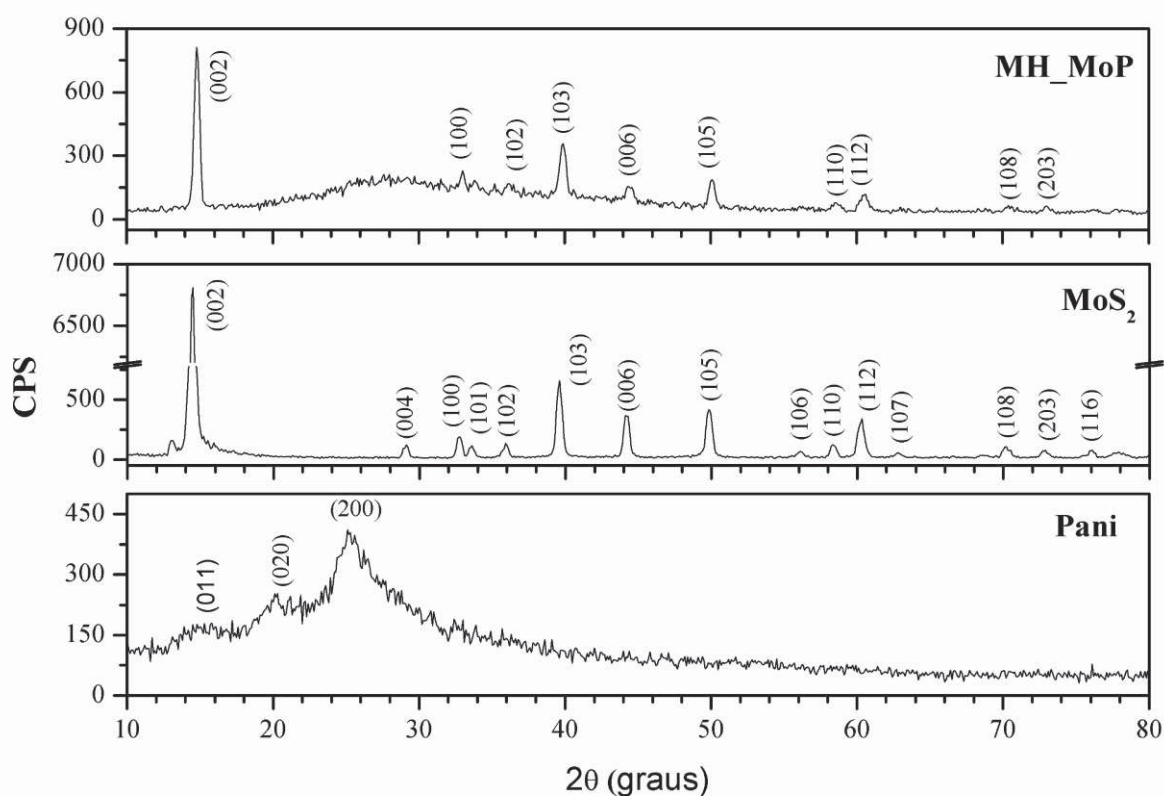


FIGURA 20. Difratogramas dos precursores e do MH_MoP com suas respectivas indexações.

3.4.2 MEV

Na Figura 21 são mostradas as imagens de MEV do sólido MH_MoP e seus precursores. As imagens da pani e do MoS₂ (Figura 21a e 21b) são distintas e mostram morfologia e características das fases isoladamente. Para o híbrido (Figura 21c e 21d), observa-se que a dissulfeto de molibdênio se encontra envolvida pelo polímero, de modo que a fase inorgânica apresenta-se homogeneamente dispersa na matriz polimérica. Esse envolvimento da fase inorgânica pela pani está de acordo com os dados espectroscópicos e com o de DRX.

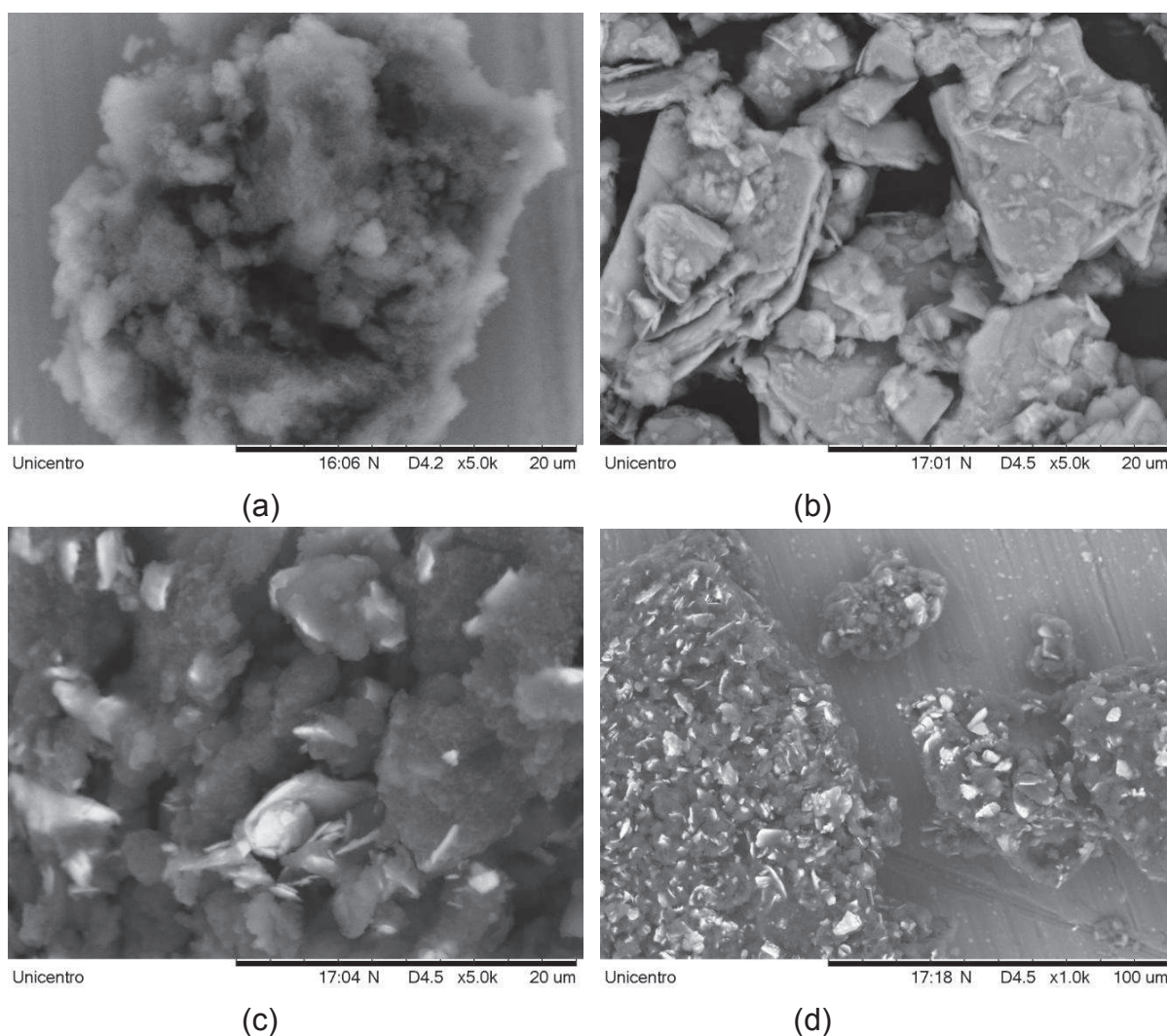


FIGURA 21. Imagens de MEV dos precursores: a) Pani, b) MoS₂ e do c) MH_MoP (ampliados em 5000 vezes) e d) MH_MoP (ampliado em 1000 vezes).

3.5. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MH_MoP

3.5.1 TG/DTA

Análise térmica simultânea (TG/DTA) foi realizada em atmosfera de ar comprimido visando atribuir os eventos relacionados à decomposição ou transição de fases do MH_MoP, comparando com seus precursores. A curva TG/DTA da pani (Figura 22) apresenta uma perda de massa em 58°C (11,5 %) referente à saída de 6,04 moléculas de água. Em 206°C a perda de massa (9,5 %) é atribuída à saída de 1,2 moléculas de gás cloro, proveniente do agente dopante (HCl) utilizado na preparação do polímero [77]. O terceiro pico de perda de massa em 478°C (79 %) corresponde a degradação de aproximadamente 8,2 unidades de fragmentos de baixo peso molecular (C_6H_4NH), ou seja, degradação do esqueleto da polianilina [67;78]. Esse processo ocorre em duas etapas, como apontado pelo DTG, e como não se sabe o tamanho dos fragmentos de baixo peso molecular ou quais são os subprodutos gerados na etapa de decomposição da cadeia da polianilina é mais conveniente atribuir o fenômeno de maneira geral como apenas uma etapa.

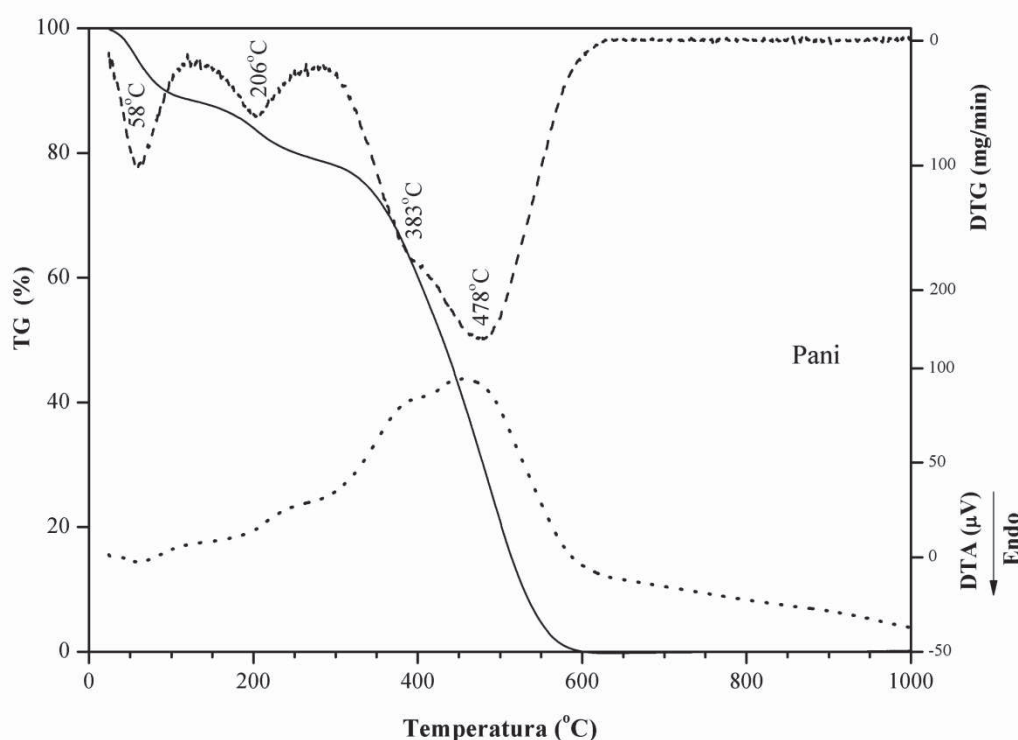
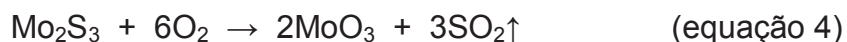


FIGURA 22. Análise térmica simultânea (TG/DTA) da polianilina. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Massa: 5,112 mg, rampa de aquecimento: 10°C .

A curva TG/DTA do MoS_2 (Figura 23), apresenta três processos de perda de massa; em 524°C (11,4 %) corresponde 1,14 moléculas de S_2 (equação 3), 829°C (66,9

%) corresponde 3,0 moléculas de SO₂ (equação 4), e em 932°C (19,5 %) corresponde formação de 2 unidades de molibdênio metálico, de acordo com a literatura. A proposta de degradação o MoS₂ segue as etapas teóricas propostas por Liu e col. [79] (equações 3, 4 e 5).



A curva TG/DTA do MH_MoP (Figura 24) apresenta cinco etapas de perda de massa, em 72°C (41,5 %); 193°C (4,8 %); 418°C (21,6 %); 425°C (13,3 %) e 773°C (14,8 %). Observa-se que o material possui comportamento muito distinto de seus precursores indicando que ocorre forte interação entre o dissulfeto de molibdênio e a polianilina. A Tabela 3 apresenta um resumo dos eventos de perda de massa, juntamente com suas porcentagens e as respectivas temperaturas.

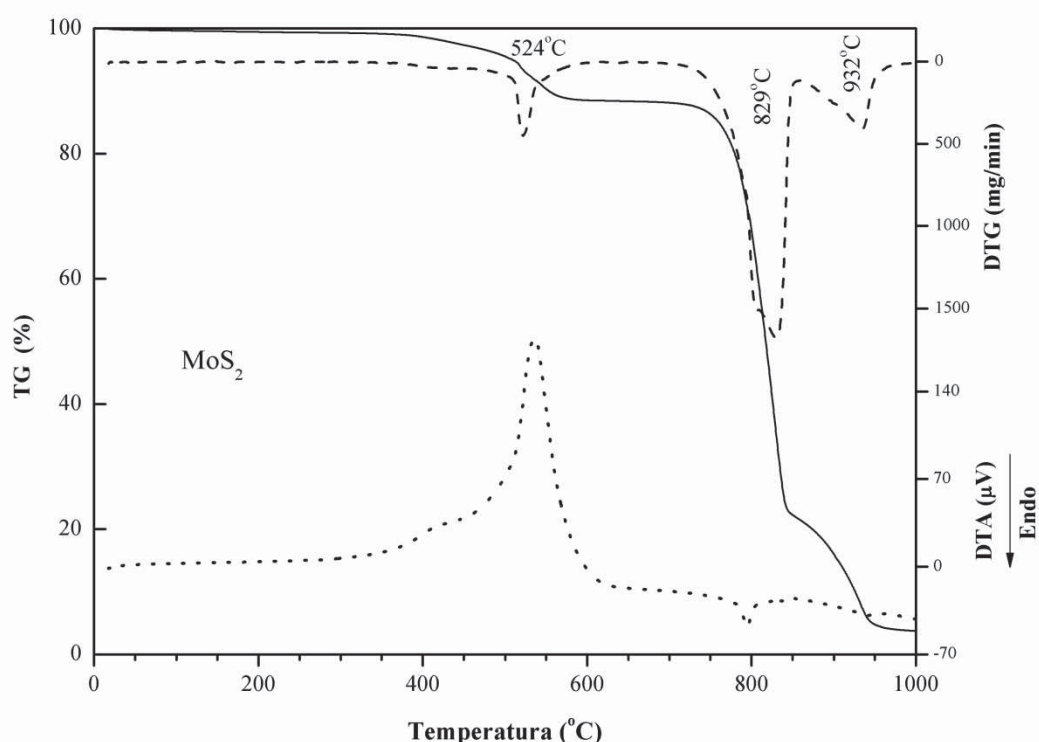


FIGURA 23. Análise térmica simultânea (TG/DTA) da MoS₂. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min⁻¹). Massa: 6,612 mg, rampa de aquecimento: 10°C.

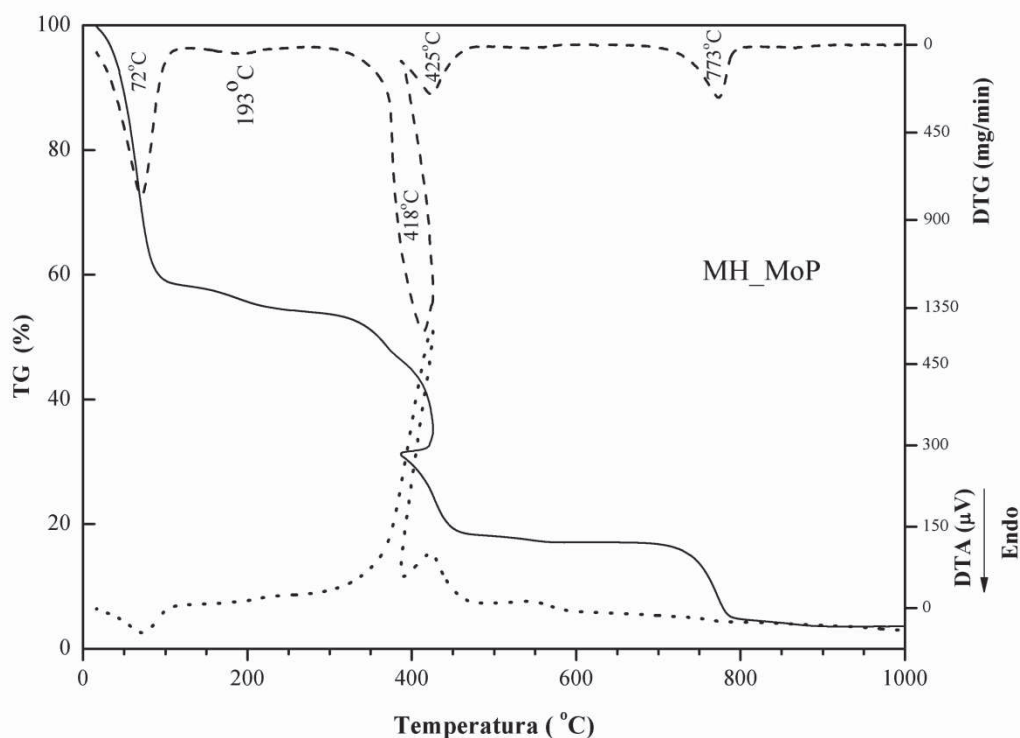


FIGURA 24. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do MH_MoP. Atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min⁻¹). Massa: 8,561 mg, rampa de aquecimento: 10°C.

TABELA 3. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.

Amostra	Temp. (°C)	Massa (%)	Atribuição
Pani (Figura 22)	30-126	11,5	6,04 moléculas H ₂ O
	141-278	9,5	1,2 moléculas Cl ₂
	290-640	79	8,2 moléculas (C ₆ H ₄ NH) Degradação da cadeia da pani
MoS₂ (Figura 23)	360-606	11,4	1,14 moléculas de S ₂
	693-856	66,9	3,0 moléculas de SO ₂
	856-990	19,5	Formação de 2,0 unidades de Mo metálico
MH_MoP (Figura 24)	30-122	41,5	Perda de solvente – H ₂ O e Acetonitrila
	139-253	4,8	1,2 moléculas Cl ₂
	297-388	21,6	8,2 moléculas (C ₆ H ₄ NH) - Degradação da cadeia da pani
	388-477	13,3	1,14 moléculas de S ₂
	677-822	14,8	Formação de 2,0 unidades de Mo metálico

CAPITULO 4

Material Híbrido Polianilina e Grafite

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. SÍNTESE

4.1. SÍNTESE DO GP

A síntese do MH_GP foi realizada conforme descrito para o MH_MoP, porém o tempo para início da polimerização, isto é, o aparecimento da coloração verde, ocorre após 10 minutos de reação. Este tempo diminui à medida que é aumentada a quantidade de grafite na solução, essa reação ocorre cerca de 5 minutos mais rápido que o MH_MoP. Segundo Saini *et al* [67] a polimerização da anilina é heterogênea. A superfície do grafite pode aderir anilina e quando adicionado o agente oxidante, o grafite atua como catalisador da polimerização, assim a anilina aderida ao grafite polimeriza antes da anilina dispersa na solução e por isso em solução o polímero forma aglomerados [61].

4.2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO MH_GP

4.2.1 ESPECTROSCOPIA NO UV-VIS

A Figura 25 mostra os espectros no UV-Vis dos sólidos MH_GP e seus precursores, pani e grafite. O espectro do grafite apresenta as bandas em 532 nm e 748 nm que ainda não foram atribuídas. No MH_GP a presença da banda em 456 nm é atribuída à presença do cátion radical, que corresponde à transição polarôn- π^* , na pani essa transição ocorre em 480 nm. Esse deslocamento hipsocrômico é um indicativo de interação entre as unidades quinônicas da pani com as folhas gráficas [80].

A banda em 664 nm tem a mesma atribuição que a banda que aparece na pani em 614nm, referente à transição π^* -polarôn dos anéis quinóides, esse deslocamento é um indicativo da presença de polarôns deslocalizados, ou seja, os portadores de carga possuem maior mobilidade, o que garante que a cadeia esteja mais “estendida” no híbrido [60]. Esse mesmo efeito é encontrado para o MH_MoP, que se apresenta muito mais pronunciado que no MH_GP.

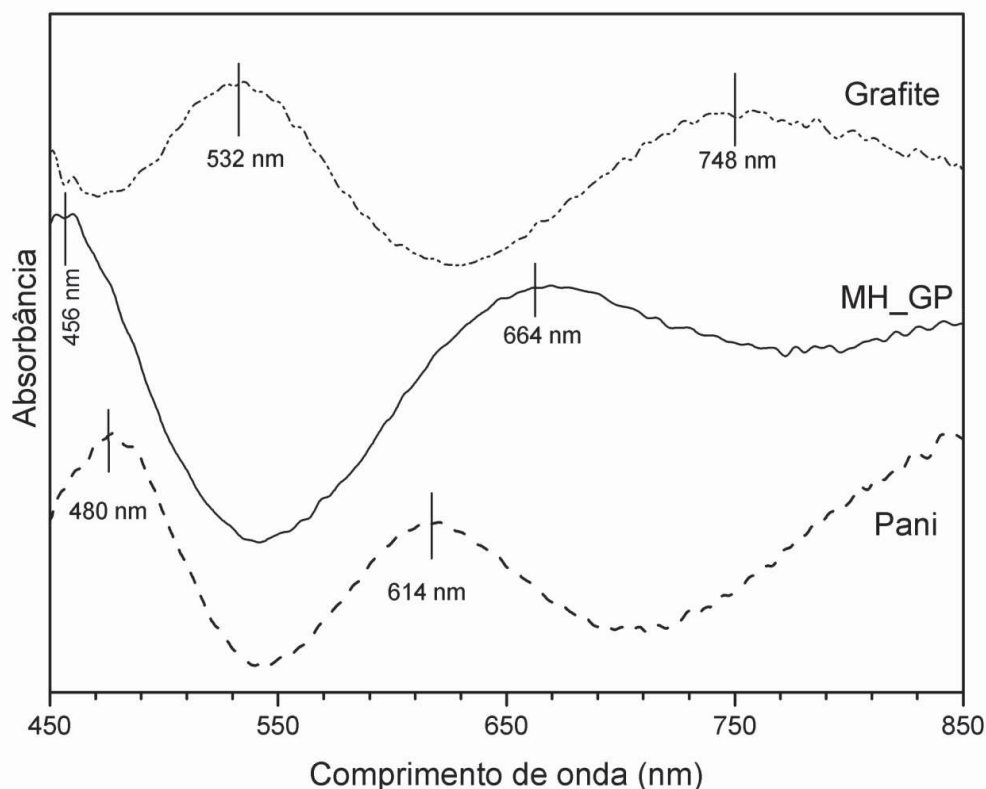


FIGURA 25. Espectro no UV-Vis do MH_GP e seus precursores.

4.2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na Figura 26 é possível verificar o espectro no infravermelho do MH_GP. Observa-se que o comportamento dominante é da polianilina, sendo o espectro muito semelhante ao do MH_MoP. Na Tabela 4 pode ser verificado esse comportamento. O espectro do grafite não é apresentado e as bandas encontradas para o grafite foram em 780 cm^{-1} atribuída a ligação C-C com hibridização sp^3 , em 1326 cm^{-1} corresponde a ligação C-C= em regiões sp^2 - sp^3 e 1582 cm^{-1} se refere à ligação C=C [81],[82].

A banda em 1559 cm^{-1} para o híbrido merece destaque, pois pode estar relacionada à presença de grafite (banda em 1582 cm^{-1}), e pode ser atribuída à vibração $-C=C-$ de carbonos com hibridização sp^2 [83]. Da mesma forma, como pode ter a mesma vibração em anéis quinônicos [63]. O deslocamento da banda em 1123 para 1139 cm^{-1} no híbrido é relevante porque indica de que ocorreu interação entre a estrutura π - conjugada do grafite e do anel quinônico da pani [84].

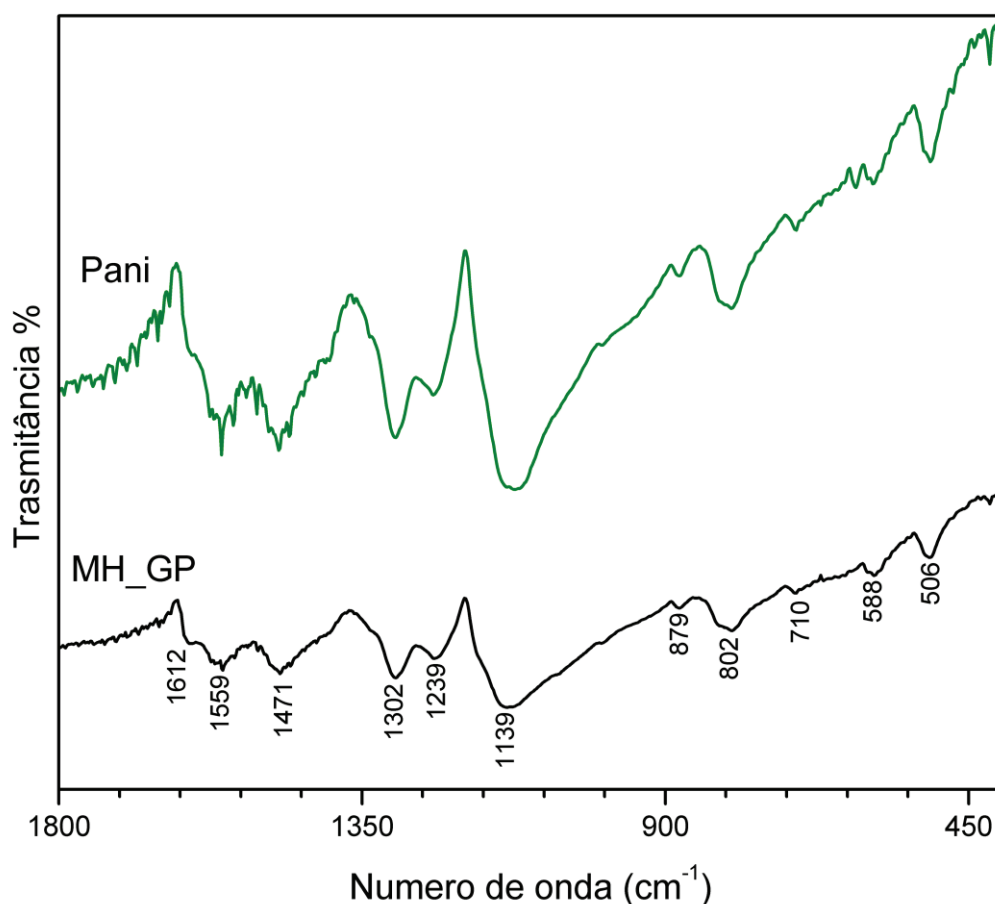


FIGURA 26. Espectro no infravermelho da pani e do MH_GP

TABELA 4. Bandas dos espectros no infravermelho da polianilina e dos dois materiais híbridos: MH_MoP e MH_GP, com suas respectivas atribuições.

Pani	MH_MoP	MH_GP	Atribuição	Ref.
506	506	506	C-C no anel quinônico	[68]
589	594	588	C-C no anel benzênicos	[68]
614	708	710	C-C nos anéis benzênicos e quinônicos	[68]
704	811	802	Anéis aromáticos 1,4-substituídos	[25]
805	880	879	Anéis aromáticos substituídos	[25]
879	1136	1139	$\nu(-NH^+=)$	[25]
1123	1245	1239	Estiramento do cátion radical $n(C-N^{*+})$	[68]
1242	1302	1302	Elétrons π deslocalizados e C-N de amina aromática secundária	[67]
1305	---	---	Estiramento C-N na vizinhança de um anel quinóide	[25;66]
1396	---	---		[66]
1479	1479	1471	$\nu(-C=C-)$ do anel benzenóide	[63]
1562	1573	1559	$\nu(-C=C-)$ do anel quinoide	[63;64]
1612	1610	1612	Estiramento $n(C=C-)$ em polarôns	[25]

4.2.4 EPR

A Figura 27 apresenta os espectros de EPR da pani, do grafite e do MH_GP. É possível observar os valores do fator g e a largura dos picos dos materiais, na Tabela 5. De maneira geral, no espectro do grafite se observa alta anisotropia que é proveniente dos elétrons de condução. Além disso, o sinal apresentado pode ser devido à presença de elétrons π deslocalizados, impurezas ou defeitos estruturais [85]. Essas características dependem da distribuição e homogeneidade das partículas e da organização estrutural [86].

No MH_GP é possível observar um pequeno alargamento do sinal de EPR, resultante da interação entre o radical originário da pani com o grafite. Esse alargamento pode ser resultante da correção dos defeitos π , assim como a diminuição de intensidade do espectro que ocorre devido as fortes interações spin-spin proveniente entre os átomos agrupados de carbono sp^2 e o radical livre da pani [86].

TABELA 5. Fator g e largura de linha estimada pelos espectros de EPR.

	Pani	Grafite	MH_GP
Fator g	2,00219	2,00524	2,00113
Largura	5,5	16,2	19,3

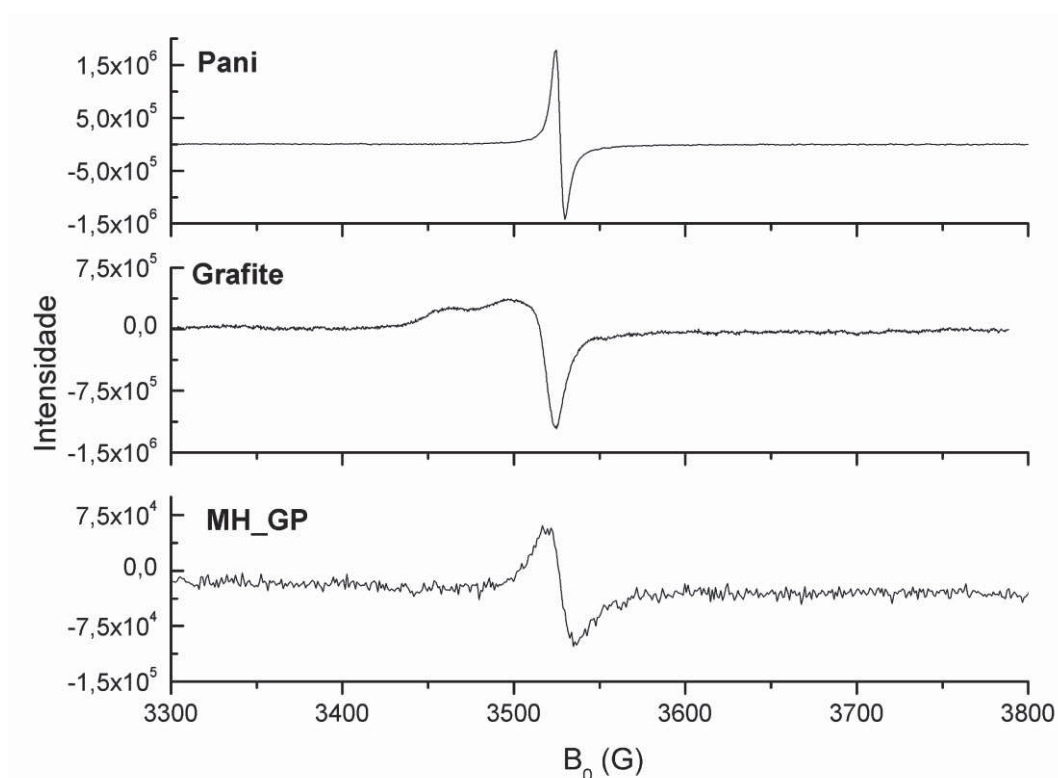


FIGURA 27. Espectros de EPR dos precursores e do MH_GP.

4.3. CARACTERIZACAO ESTRUTURAL E MORFOLOGICA DO MH_GP

4.3.1 DRX

A Figura 28 apresenta o difratograma da pani, do grafite e do MH_GP na forma de pó. Pelo difratograma do grafite nota-se que este material é cristalino e apresenta um pico intenso e largo, o que sugere que suas partículas tenham tamanho pequeno. Esse pico de maior intensidade em $2\theta=26,64^\circ$ corresponde a reflexão do plano (002). Também são observados dois outros picos, que estão em 2θ em torno de 44° e 54° e são indexados como (101) e (004), respectivamente.

No difratograma do MH_GP observa-se o pico (002) do grafite, além do pico (004) de menor intensidade. Também é observado a presença de um halo amorfo na região de 2θ próxima a 25° - 30° referente a pani. É evidente que não ocorreu à intercalação do polímero no grafite, já que não houve variação da distância interlamelar do pico principal. Porém ocorreu uma diminuição da intensidade deste mesmo pico, indicando que o grafite tenha se dispersado na pani durante a reação de polimerização, da mesma forma que ocorreu no MH_MoP. Além disso, observa-se que o halo amorfo é bem largo, indicando que a polimerização pode ter ocorrido bem mais rápido que no MH_MoP, o que resultou em um menor tempo para organização do polímero.

Um fato interessante observado no difratograma do MH_GP é o estreitamento do pico principal, que pode ter sido causado pelo: i) o tamanho das partículas que podem ter aumentado, formando aglomerados de grafite durante a polimerização e/ou ii) os defeitos de cristalinidade do material causado pela distorção da orientação das folhas do grafite “foram corrigidos” durante a polimerização. Os dados do EPR corroboram com esse mesmo efeito.

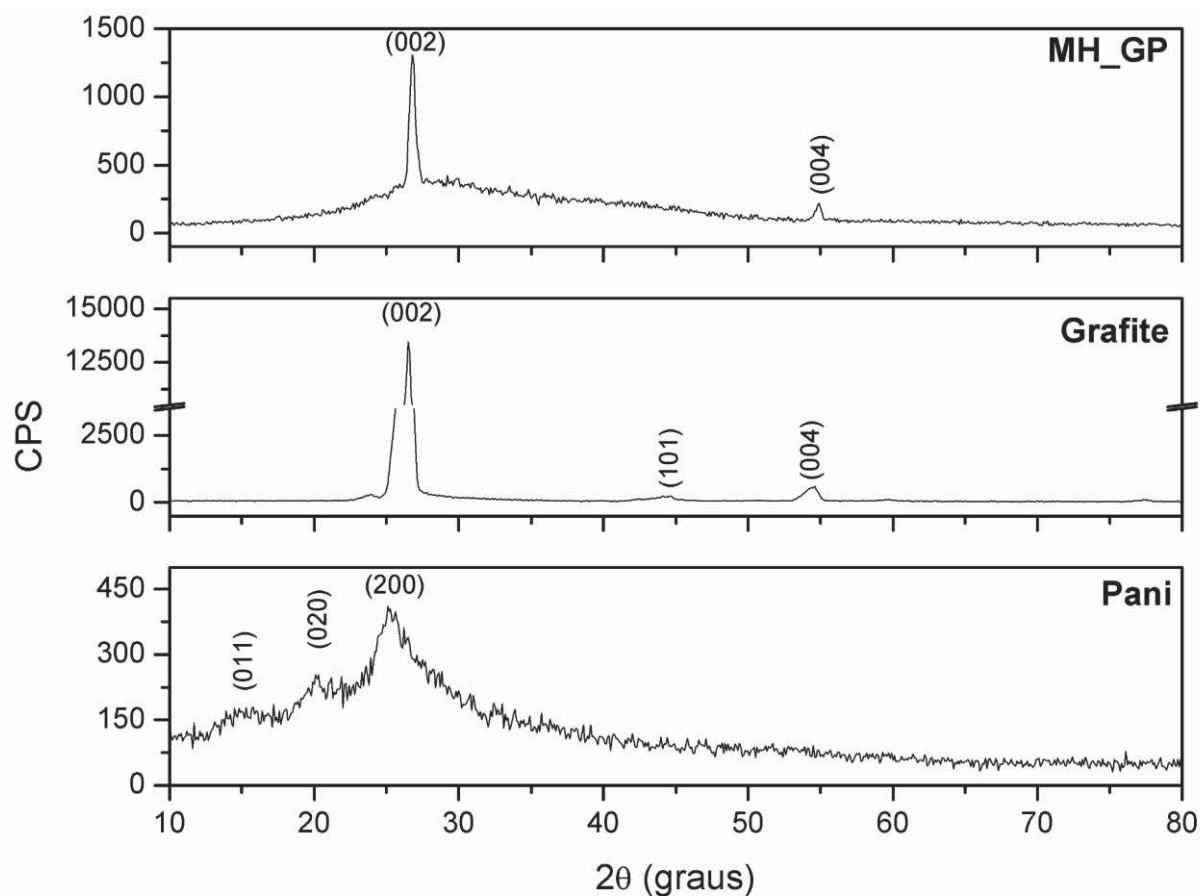


FIGURA 28. Difratogramas dos precursores e do MH_GP com suas indexações.

4.3.2 MEV

A Figura 29 mostra as imagens de MEV da pani, do grafite e do MH_GP. É possível verificar que os materiais apresentam morfologias distintas. Embora a morfologia da pani e do híbrido tendem a ter algumas semelhanças. Neste caso, a polimerização ocorre de maneira heterogênea, entretanto a superfície do grafite no híbrido atua como catalisador, o que torna ainda mais rápida a polimerização nessa região. Porém a polimerização sem as partículas de grafite também ocorram nessa solução, tornando a polimerização no híbrido ainda mais heterogêneo que na pani [61;87].

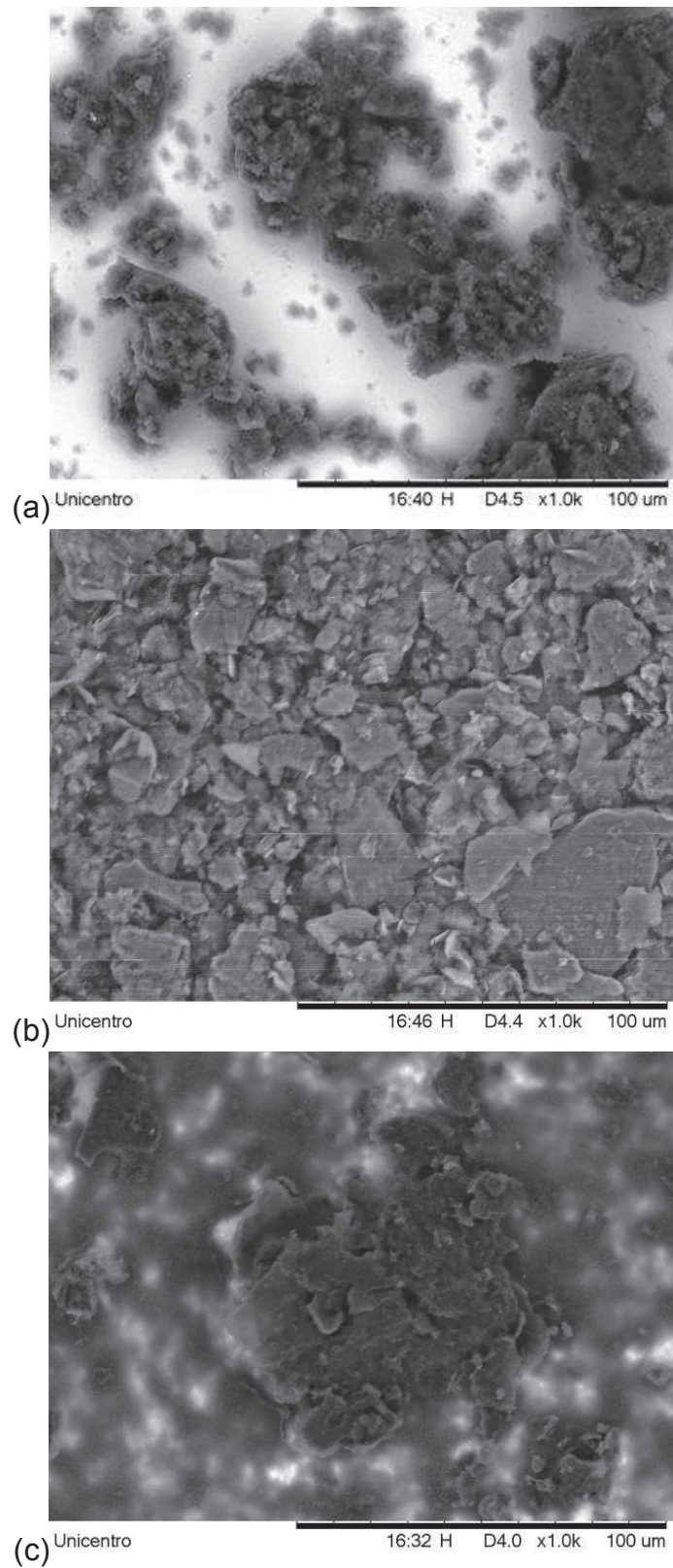


FIGURA 29. Imagens de MEV dos precursores: a) Pani, b) Grafite e do c) MH_GP, todos ampliados em 1000x.

4.4. COMPORTAMENTO TÉRMICO DO MH_GP

4.4.1 TG/DTA

A análise térmica simultânea (TG/DTA) foi realizada em atmosfera de ar comprimido visando atribuir os eventos relacionados à decomposição ou transição de fases do MH_GP, comparando com seus precursores. A curva TG/DTA para a Pani (Figura 22) foi apresentada e discutida anteriormente no item 3.5.1.

A curva TG/DTA para o grafite (Figura 30) apresenta apenas uma etapa de perda de massa: em 728°C referente à pirólise e formação de CO e CO₂. A temperatura dessa etapa pode variar conforme o tamanho das partículas utilizadas [75;88].

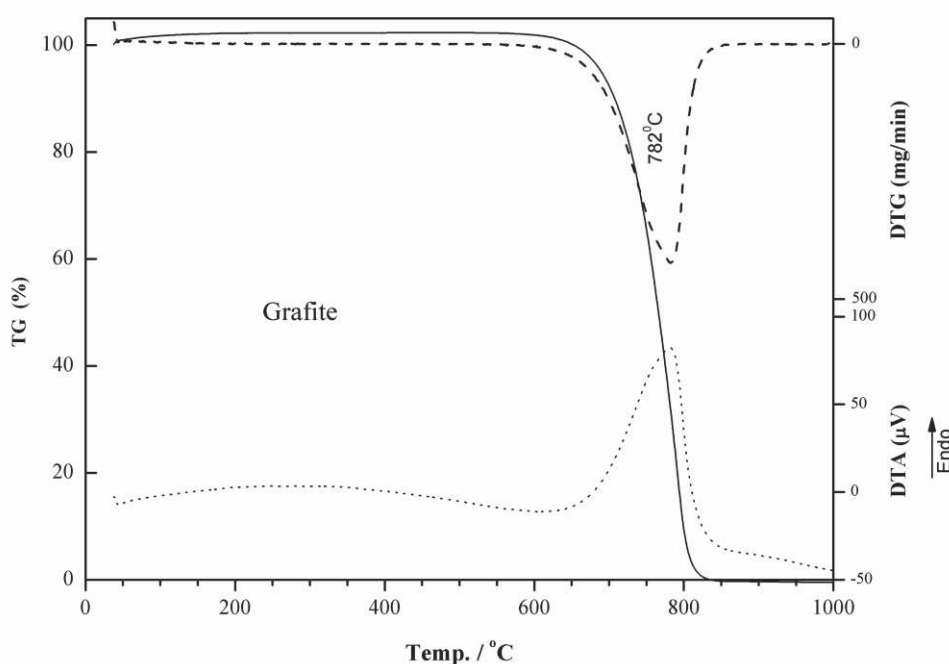


FIGURA 30. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do Grafite. Em atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min⁻¹). Massa de 3,416 mg, rampa de aquecimento de 10°C.

A curva TG/DTA para o MH_GP (Figura 31) apresenta uma perda de massa em 72°C (52 %) referente à saída de água e acetonitrila, a grande quantidade de solvente pode ser um indicativo de que a polimerização ocorra rapidamente, tornando-se mais porosa em relação ao MH_MoP, como mostrado por outras técnicas de caracterização. Em 190°C a perda de massa (4 %) é atribuída à saída de 0,65 moléculas de gás cloro, proveniente do agente dopante (HCl) utilizado na preparação do polímero [77]. O terceiro pico de perda de massa em 469°C (31 %) corresponde a degradação de aproximadamente 3,9 fragmentos de baixo peso molecular (C₆H₄NH), ou seja, degradação do esqueleto da polianilina [67;78]. E em 639°C corresponde à pirólise de 2,1

moléculas de grafite (13 %). Observa-se que o material possui comportamento muito distinto de seus precursores indicando que ocorre forte interação entre o grafite e a polianilina, embora essa interação diminua a estabilidade térmica em ambos os materiais. Na Tabela 6 tem-se um breve resumo dos eventos de perda de massa, juntamente com suas porcentagens e as temperaturas correspondentemente.

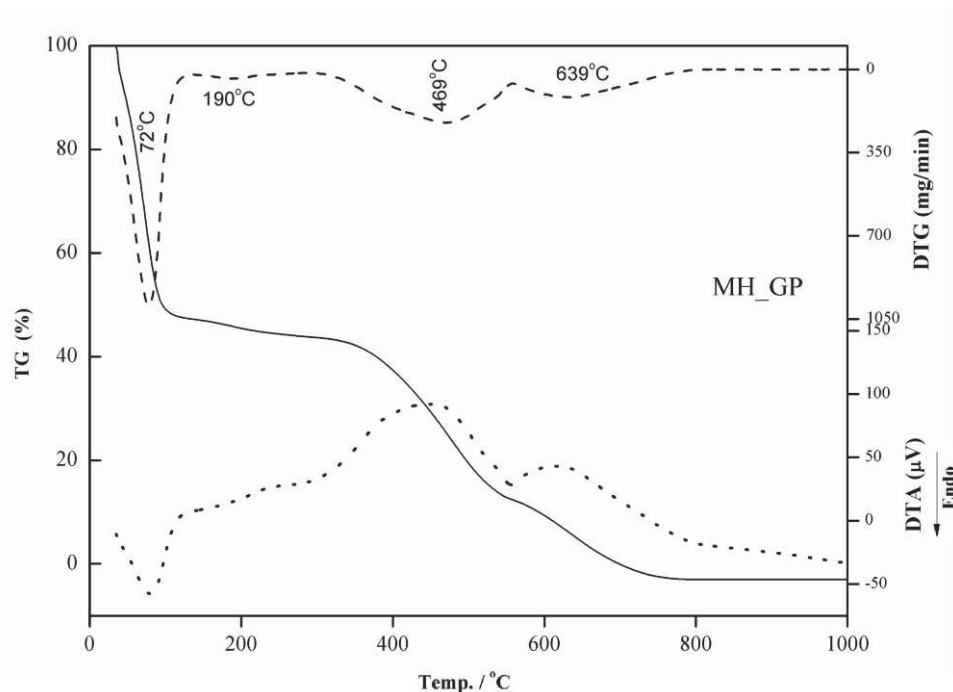


FIGURA 31. Análise térmica simultânea (TG/DTA) do MH_GP. Em atmosfera dinâmica de ar comprimido (fluxo de 200 mL.min⁻¹). Massa de 10,383 mg, rampa de aquecimento de 10°C.

TABELA 6. Etapas de perda de massa e atribuição dos processos de decomposição envolvidos.

Amostra	Temp. (°C)	Massa (%)	Atribuição
Pani (Figura 22)	30-126	11,5	6,04 moléculas H ₂ O
	141-278	9,5	1,2 moléculas Cl ₂
	290-640	79	8,2 moléculas (C ₆ H ₄ NH) – Degradação da cadeia da pani
Grafite (Figura 30)	592-856	100	2,1 moléculas de CO e CO ₂
MH_GP (Figura 31)	30-138	52	Perda de solvente – H ₂ O e Acetonitrila
	142-256	4	0,65 moléculas Cl ₂
	293-559	31	3,9 moléculas (C ₆ H ₄ NH) - Degradação da cadeia da pani
	599-804	13	2,1 moléculas de CO e CO ₂

CAPITULO 5

Comportamento eletroquímico

5. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO

Estudos do comportamento eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) foram realizadas visando compreender a eletroatividade do MH_MoP e do MH_GP em comparação com seus precursores. O grafite não se adere à placa de FTO, e por isso suas seu estudo não foi realizado.

Na Figura 32 estão presentes os voltamogramas cíclicos (VCs) dos precursores e dos híbridos em função da velocidade. Pode-se observar que os picos são mais definidos quando a velocidade aplicada é menor. Em menores velocidades há mais tempo para que ocorra a transferência de elétrons e inserção de prótons na pani e, conseqüentemente, os processos redox podem ser mais bem definidos. Quando se tem uma velocidade muito rápida, não há tempo para esta transferência [89].

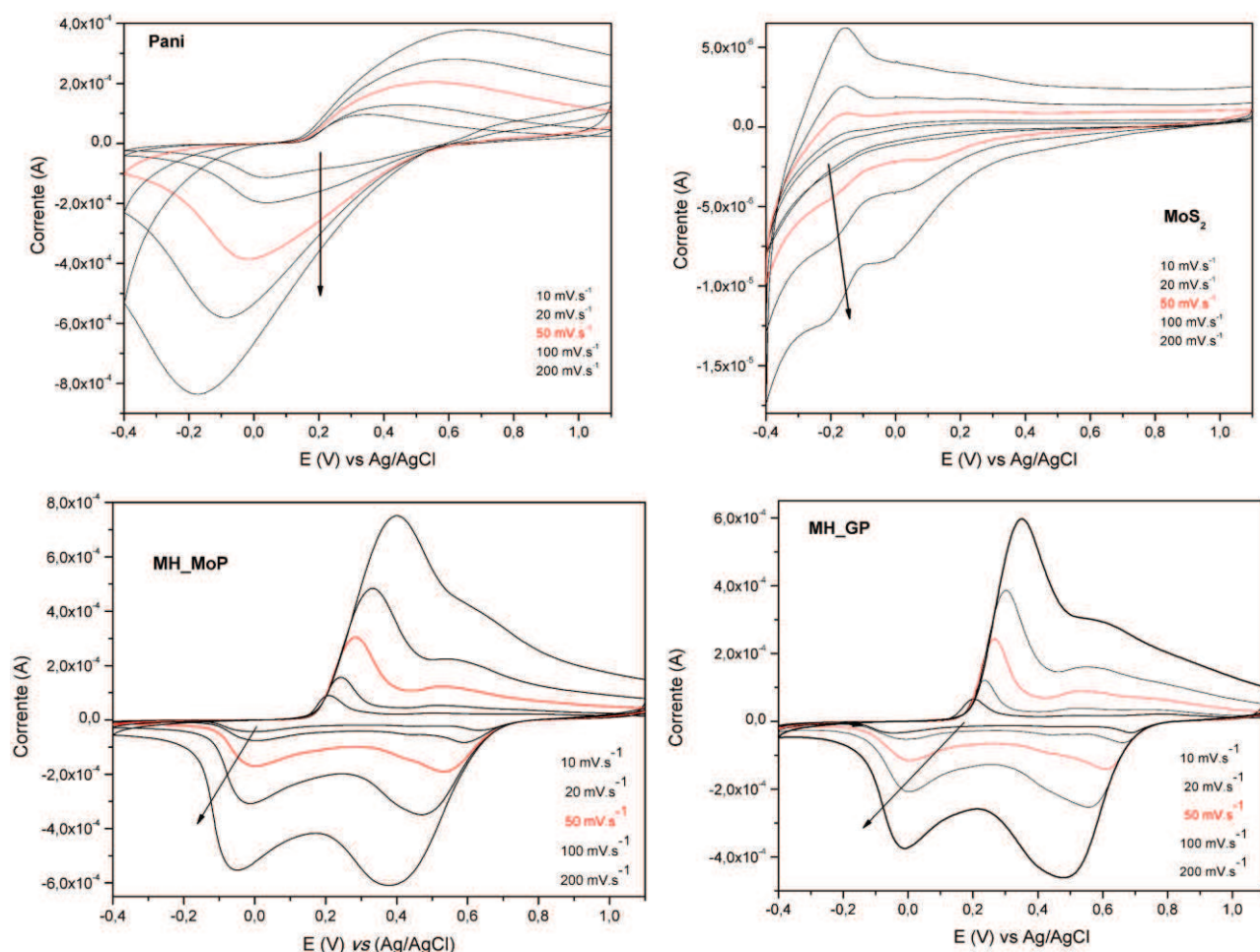


FIGURA 32. Voltamogramas cíclicos do filme do Pani, MoS₂, MH_MoP e MH_GP em FTO, em H₂SO₄ 0,5mol.L⁻¹, em função da velocidade de varredura.

As Figuras 33 e 34 mostram uma série de 20 ciclos sucessivos para eletrodo de trabalho modificado com MH_MoP e com MH_GP, em solução aquosa de H₂SO₄ (0,5 mol.L⁻¹) e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹. Os voltamogramas são dominados pelos processos redox envolvendo o polímero, que nos VCs dos materiais híbridos são melhor definidos que para o filme de pani. Esse fato pode ser atribuído da presença da fração inorgânica, uma vez que tanto o MoS₂ quanto o grafite devem atuar como mediadores nas reações de oxi-redução da pani, e assim facilitando os processos redox pela transferência de elétrons e inserção de prótons.

Para o MH_MoP (Figura 33) é possível notar que no sentido catódico, o pico em E_{pc} = 548 mV é referente à redução da pani de sua forma pernigranilina para esmeraldina; fase que pode ser identificada pela mudança de coloração de violeta para verde (Figura 35). O pico em E_{pc} = 13 mV é atribuído à oxidação da forma leucoesmeraldina para esmeraldina, que corresponde à mudança de cor amarela para verde. O pico em E_{pc} = 426 mV correspondente às reações de degradação oxidativa do polímero, formação de ligações cruzadas entre as cadeias da pani e produção de intermediários da reação de redução da hidroquinona e benzoquinona [64;90];[91]. Outra atribuição dada a esse pico é o acoplamento cabeça-cauda do polímero [92], como já observado por outras técnicas de caracterizações.

No sentido inverso (anódico) ocorre um efeito na curva formando um ângulo de 90° quando atinge o potencial de 200 mV, atribuído à protonação/desprotonação da polianilina levando a formação do sal esmeraldina (E_{pa} = 287 mV). Por fim, o pico em E_{pa} = 524 mV é atribuído à regeneração da forma pernigranilina. A mudança nos estados de oxidação da polianilina no MH_MoP durante as ciclagens foram acompanhadas por imagens que mostram o eletrocromismo, que pode ser visualizado na Figura 35.

Os picos redox (catódico e anódico) se repetem sucessivamente a cada ciclagem, porém ocorre uma diminuição consecutiva da corrente de pico, indicando a instabilidade eletroquímica e consequente degradação dos filmes dos materiais híbridos.[93];[94];[95]. Esta instabilidade da pani pode ser devido a alguns fatores como o alto potencial de varredura aplicado e a natureza do ânion dopante. Para muitas aplicações em dispositivos eletroquímicos, à estabilidade eletroquímica é tão importante quanto a eletroatividade do polímero condutor, e esse fenômeno tem sido estudado por muitos autores [90-[96].

Os mesmos processos são observados para o MH_GP (Figura 34), além do pico atribuído ao grafite (E_{pa} = 769 mV), porém os picos dos processos redox característicos da pani sofrem um pequeno deslocamento (Tabela 7). O tempo de aquisição de cada ciclo foi de aproximadamente 1 minuto, assim observa-se que após 20 minutos de

ciclagem a corrente de pico (E_{pa} esmeraldina) decai 53,1% para o MH_GP, enquanto que para o MH_MoP a corrente diminui apenas 35%. Fazendo uma análise comparativa entre MH_MoP e MH_GP, observa-se que o dissulfeto de molibdênio confere maior estabilidade eletroquímica à polianilina frente ao grafite.

O deslocamento observado no voltamograma dos híbridos após 20 ciclagens é mostrado na Figura 36, foi destacado o 1º e 20º ciclo para cada material híbrido. O deslocamento do pico para valores mais positivos sugere uma maior facilidade na reação de oxidação leucoesmeraldina/esmeraldina, processo esse, facilitado pela presença dos compostos inorgânicos nos híbridos. Além disso, estudos mostram que a aproximação dos picos anódicos e catódicos sugerem uma forte interação entre as fases orgânica e inorgânica [93;[97].

Os resultados de VC apresentados são referentes aos ensaios eletroquímicos iniciais. Estes apontam para um sistema promissor, com potencial aplicação em dispositivos eletroquímicos, entretanto fica evidente a necessidade de um estudo eletroquímico detalhado para melhor compreensão de suas propriedades, onde se buscará verificar as questões de estabilidade/instabilidade eletroquímica, eletrocromismo, proteção à corrosão, mediadores eletrônicos e protônicos, sensor de gás eletroquímico, etc.

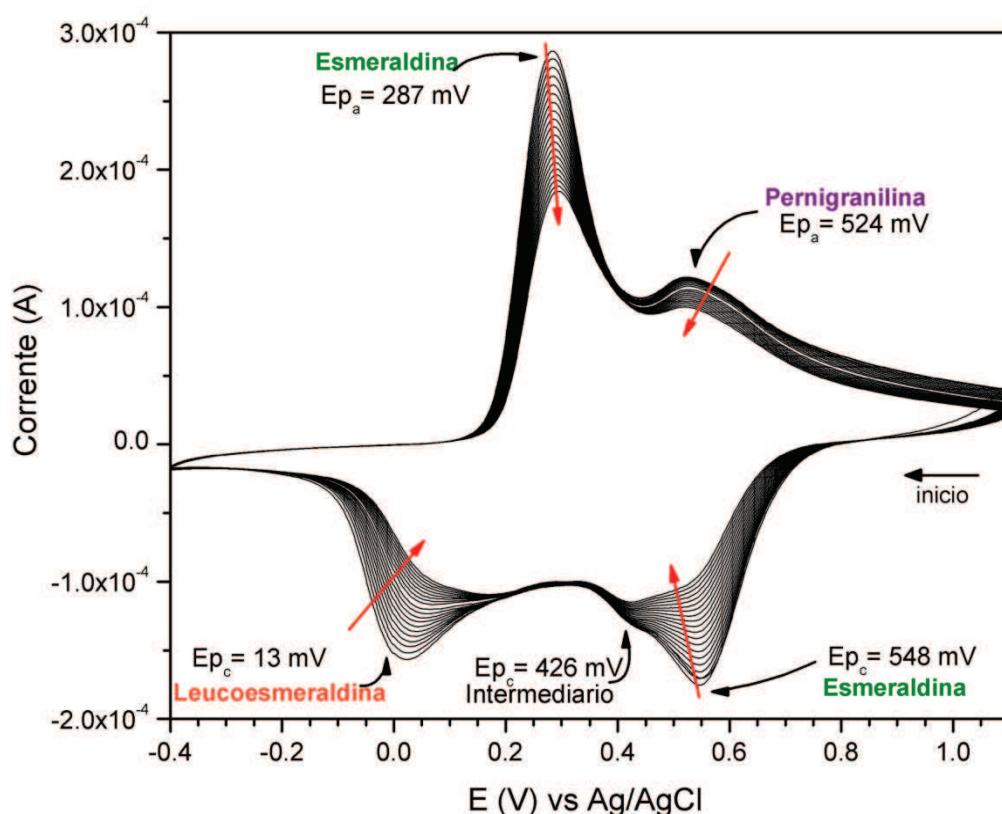


FIGURA 33. Voltamograma cíclico do filme de MH_MoP em FTO, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na velocidade de varredura de 50 mv.s^{-1} , em 20 ciclos.

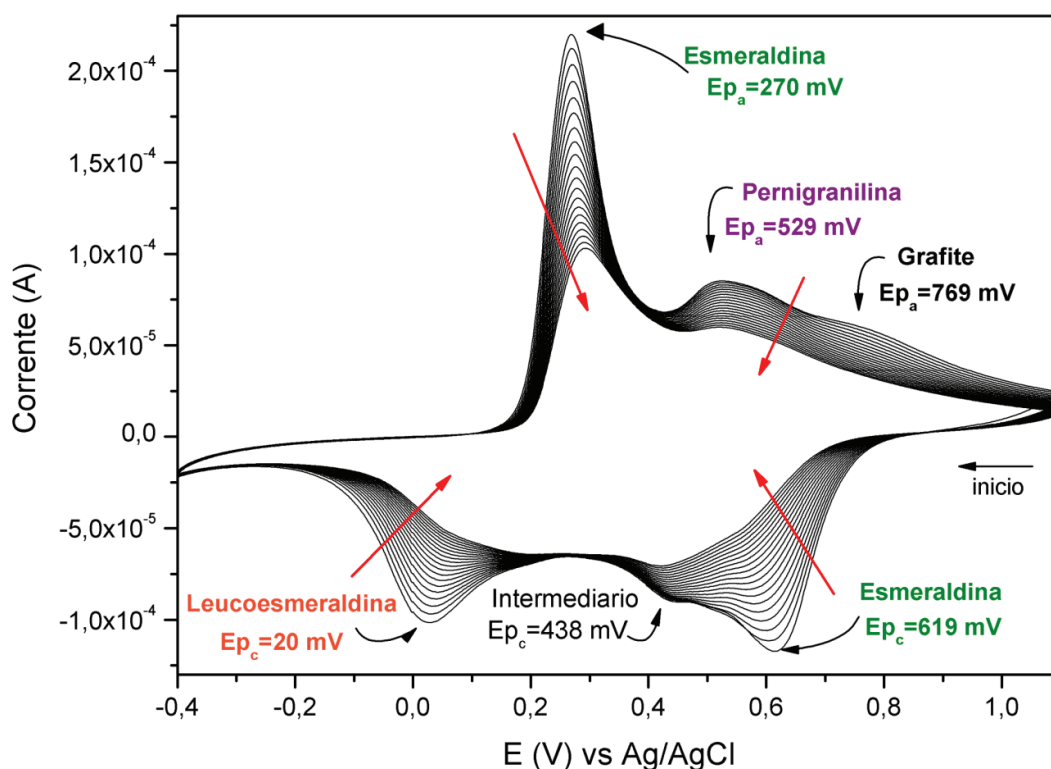


FIGURA 34. Voltamograma cíclico do filme de MH_GP em FTO, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na velocidade de varredura de 50 mv.s^{-1} , em 20 ciclos.



FIGURA 35. Fotografias do electrocromismo da voltametria cíclica do composto MH_MoP em FTO, em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na velocidade de varredura de 50 mv.s^{-1}

TABELA 7. Valores dos potenciais de picos no 1º ciclo dos MH_MoP e MH_GP

Potencial de Pico	Atribuição	MH_MoP (mV)	MH_GP (mV)
Epa1	Esmeraldina	287	270
Epa2	Pernigranilina	524	529
Epa3	Grafite	-	769
Epc1	Esmeraldina	548	619
Epc2	Intermediário	426	438
Epc3	Leucoesmeraldina	12	20

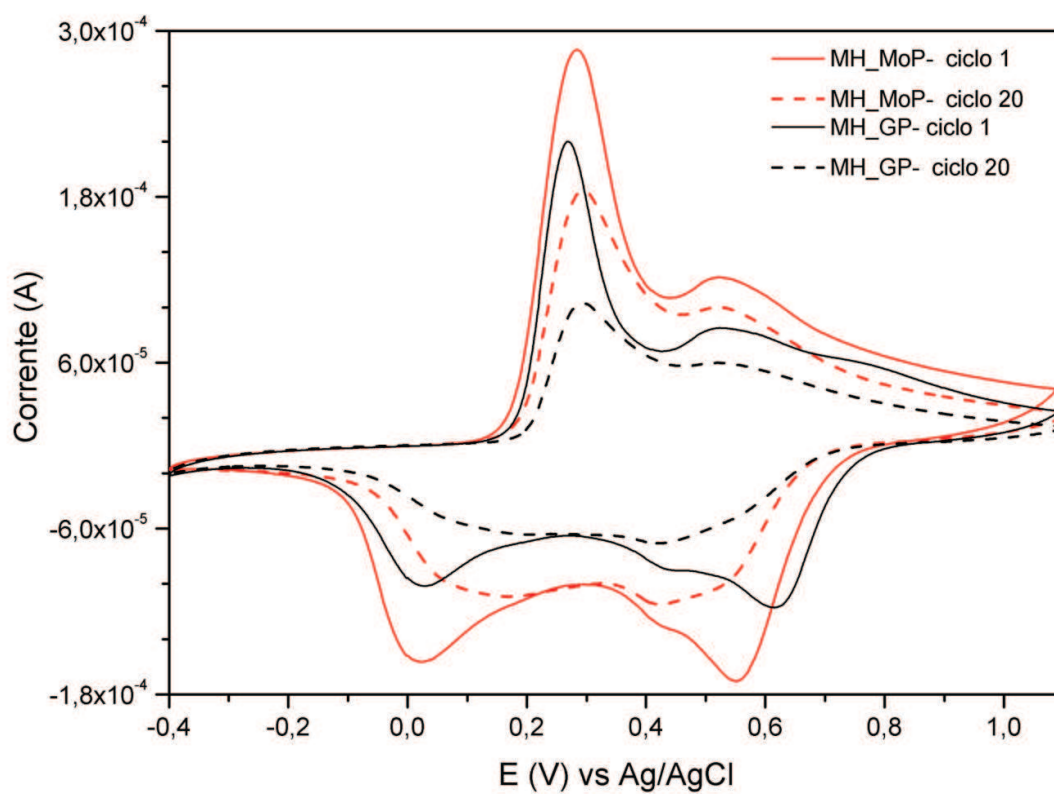


FIGURA 36. Comparativo do 1º e 20º ciclo dos MH_MoP e MH_GP em FTO, no eletrólito suporte H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, na velocidade de varredura de 50 mv.s^{-1} .

CAPITULO 6

Aplicações dos Materiais Híbridos

6. REAÇÃO COM GÁS AMÔNIA

6.1. EXPERIMENTAL

Os materiais híbridos foram submetidos a vapores de amônia, visando testar a sensibilidade química do material híbrido.

Em uma placa de vidro, foi pincelado o respectivo material numa área de 7,5 cm². Essa placa foi presa numa câmara plástica fechada, em que sua tampa continha uma abertura para a sonda do espectrômetro e outra abertura para injeção da solução de amônia, como ilustra a Figura 37. Para esse experimento foi utilizado hidróxido de amônia comercial (24 %). Os materiais foram monitorados em função do tempo, mudança de coloração (verde-azul) e mudança de absorbância no espectro dos materiais.

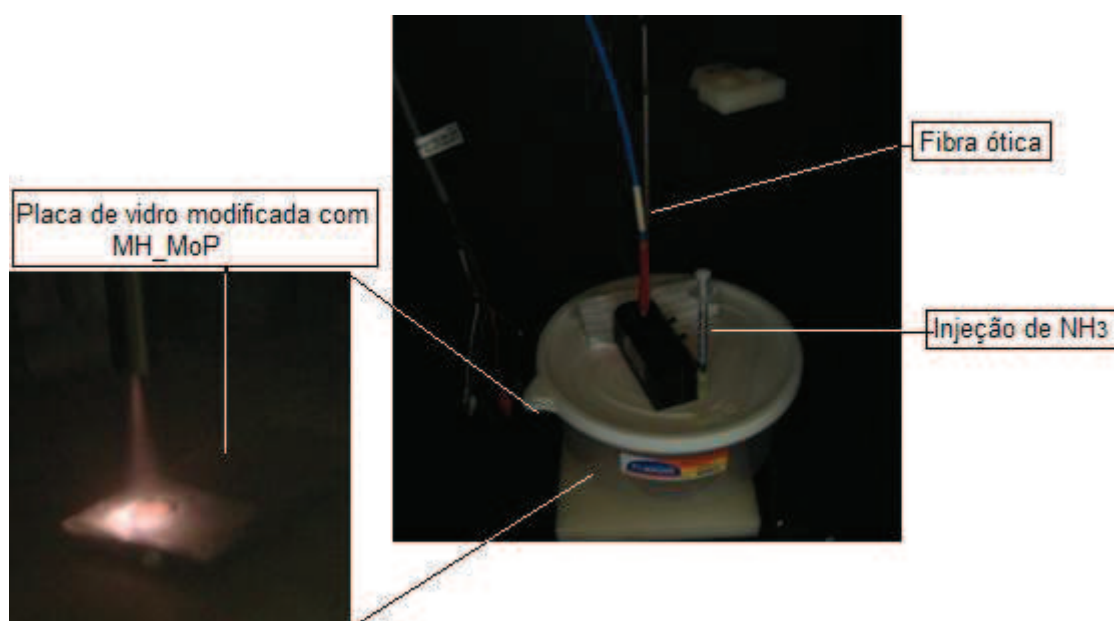


FIGURA 37. Fotografia esquemática do sistema de detecção de gás amônia.

6.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra inicialmente verde, quando em contato com os vapores de amônia, adquire coloração azul, conforme apresentado a Figura 38, indicando a conversão do sal esmeraldina para a forma desprotonada, a base esmeraldina. Esta mudança foi monitorada pela técnica de espectroscopia UV-Vis, com o deslocamento da banda em 700 nm para 600 nm após o tempo de 60 minutos para cada amostra (Figura 39). Essa mudança de cor é reversível, e a cor verde pode ser reestabelecida se as amostras forem

submetida a vapor de HCl. Por isso, esse material apresenta grande potencial para aplicação como sensor óptico de gás NH_3 . A literatura destaca uma resposta ao gás NH_3 em um tempo igual ou superior a 3 minutos [33].



FIGURA 38. Fotografias da placa de vidro modificada pelo MH_MoP e submetida a vapor de amônia.

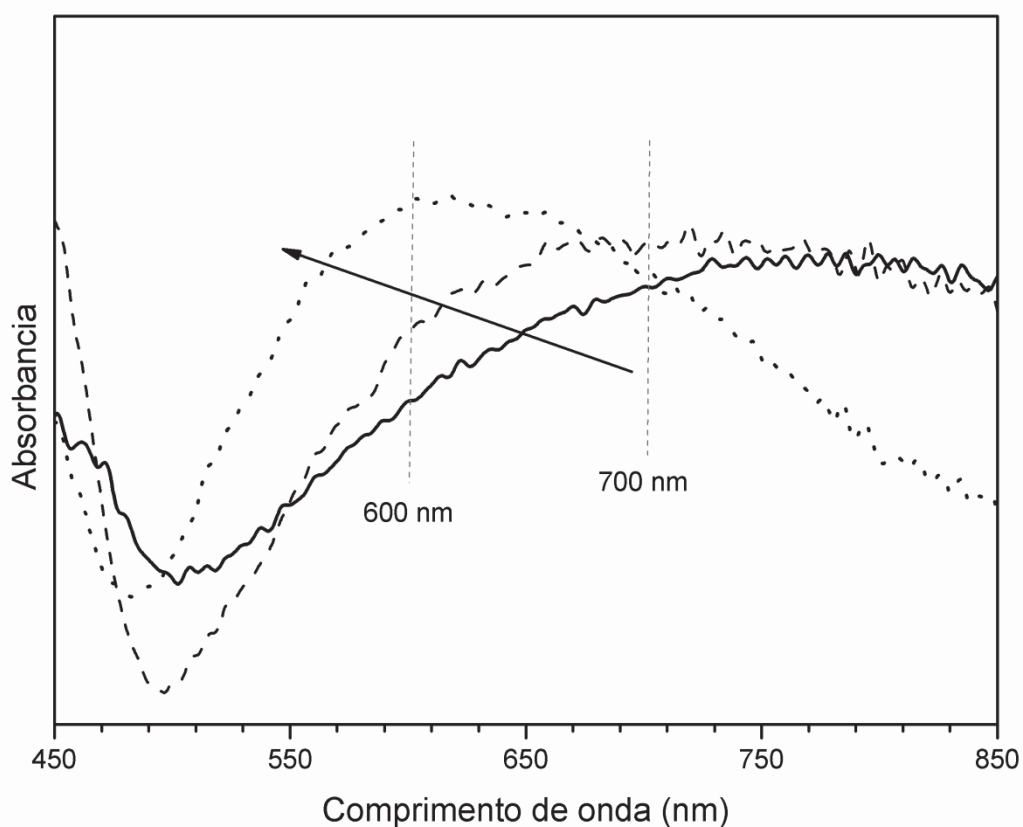


FIGURA 39. Espectro no UV-Vis do MH_MoP exposto a vapor de gás amônia. No tempo zero, 3 minutos e após 60 minutos.

Em comparação, a Figura 40 apresenta o espectro no UV-Vis do MH_GP quando exposto ao vapor de gás amônia. É notável que este material precisa de um tempo maior para responder a amônia, isto porque no tempo de 3 minutos a alteração no espectro é pouco significativa e por isso não foi mostrada, após uma hora de exposição ao vapor, a

banda do híbrido sofre um deslocamento sua banda característica da sal esmeraldina em 43 nm para a banda característica da base esmeraldina, mostrando mais uma vez que a interação do MoS₂ e pani torna as mudanças óticas promovidas por gases mais sensível. Outro fator relevante é que o dissulfeto de molibdênio também apresenta potencial para mudanças eletrocromicas o que pode influenciar essas propriedades, isto pode ser devido a presença de orbitais *d* semi preenchidos. O grafite apresenta apenas orbitais *p* e não estão sujeitos a mudanças de coloração.

Os resultados apresentados até então confirmam a viabilidade inicial da proposta. Embora necessite de estudos mais aprofundados para estimar os limites de detecção, sensibilidade e a reversibilidade do material.

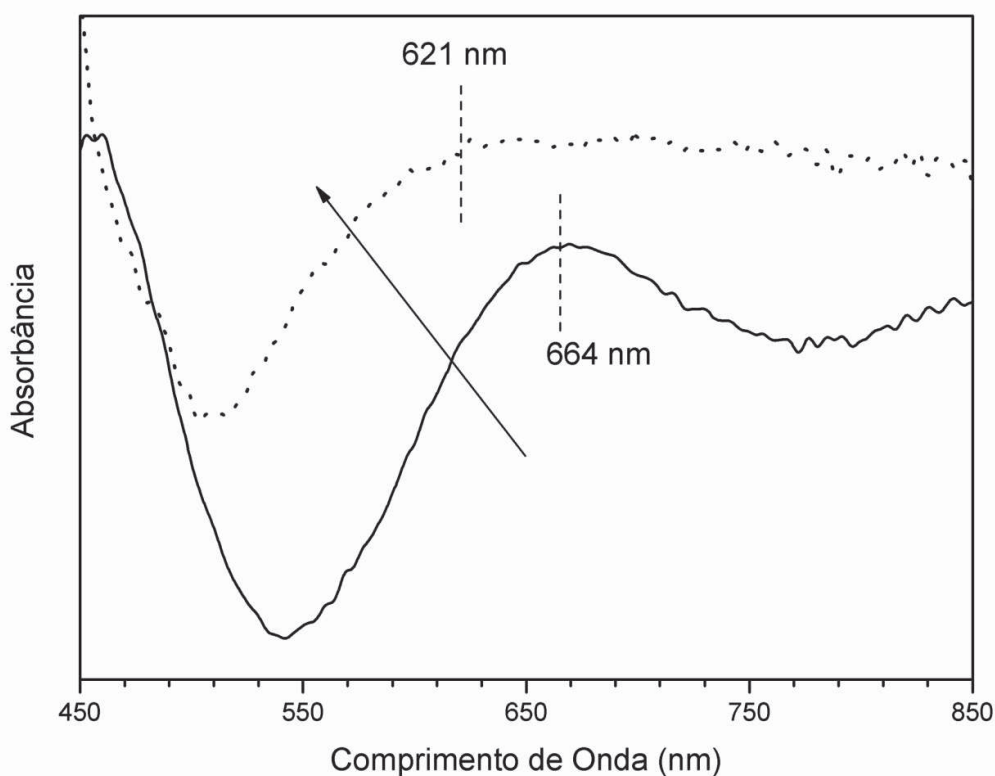


FIGURA 40. Espectro no UV-Vis do MH_GP exposto a vapor de gás amônia. No tempo zero e após 60 minutos.

CAPITULO 7

Conclusões e Perspectivas Futuras

CONCLUSÕES

O presente trabalho foi desenvolvido em um período de 12 meses, onde foram testadas algumas rotas de síntese para preparação dos materiais híbridos, chegando à proposta de preparação em uma única etapa (*one step*). O acerto da metodologia possibilitou tanto a caracterização dos materiais híbridos quanto dos precursores.

Por esta metodologia foram obtidos materiais híbridos formados entre polianilina (fase orgânica) e sólidos lamelares (MoS_2 ou grafite) como fases inorgânicas. Esta proposta se mostrou promissora, pelas seguintes questões:

i) a realização de uma série de experimentos no início do trabalho foi de extrema importância, uma vez que possibilitaram a otimização das condições de síntese dos materiais, como a relação monômero/oxidante, tempo de reação e quantidade do MoS_2 ou grafite.

ii) possibilita a obtenção de materiais híbridos em grandes quantidades, facilitando a caracterização estrutural, morfológica, espectroscópica e eletroquímica;

iii) os materiais híbridos formados têm a polianilina na sua forma condutora, sal esmeraldina, e apresentam a fase inorgânica homogeneamente dispersa na matriz polimérica. Além disso, existe um forte indicativo da existência de forte interação entre as fases orgânica e inorgânica, fato evidenciado pelas técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

iv) os materiais híbridos são eletroquimicamente ativos, apresentando melhor resposta quando comparado aos seus precursores isolados. Fato que evidencia seu potencial de aplicação na construção de eletrodos e sua aplicação como sensores eletroquímicos.

v) o comportamento eletrocromico desses materiais faz com que sejam bons candidatos à aplicação como sensores óticos de gás amônia e outras moléculas semelhantes.

vi) os resultados aqui apresentados permitem que se projete sua continuação, visto que as propriedades eletroquímicas e óticas dos híbridos podem ser explorados em dispositivos eletrônicos/ópticos/eletroquímicos.

Desta forma, a presente dissertação abriu uma nova linha de pesquisa gerando expectativas e perspectivas de continuidade em um nível de aplicações e discussões na fronteira do conhecimento de sensores e ferramentas para diagnósticos.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Em função do nível de conhecimento adquirido com a preparação, caracterização e estudo do comportamento eletroquímico, ou seja, um trabalho inicial de prospecção. Pode gerar expectativas de novas atividades que visam concluir e responder algumas questões em aberto, tais como:

- i. Estudo de diferentes razões molares (anilina/sólido lamelar) na preparação de materiais híbridos.
- ii. Estudo mais detalhado do comportamento eletroquímico dos materiais, explorando as técnicas de eletrodo disco rotatório, impedância eletroquímica, voltametria de onda quadrada, etc.
- iii. Refinamento espectroscópico (UV-Vis-Nir e EPR).
- iv. Mapeamento Raman confocal para determinar mudanças estruturais no sensor de gás.
- v. Testes complementares e conclusivos do uso dos materiais como sensor ótico de gás amônia e outros gases.
- vi. Testes como biossensor eletroquímico fazendo a junção material híbrido e enzimas específicas, por exemplo, glicose oxidase.
- vii. Desenvolvimento de dispositivos eletrônicos para traduzir os sinais resposta envolvendo mudança de cor, resistividade, etc.
- viii. Aplicação da rota sintética para outros monômeros (pirrol, tiofeno, etc.).

PRODUÇÕES CIENTÍFICAS

Trabalhos Científicos na Forma de Painel:

- 1) BORTOTI, A. A.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. **Características estruturais e comparativo das propriedades da molibdenita e grafite.** “VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química”, Agosto, 2012.
- 2) JUNIOR, C. V. N.; BORTOTI, A. A.; DANCZUK, M.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. **Materiais com propriedades eletrocromicas: Hidróxido de níquel e polianilina.** “VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química”, Agosto, 2012.
- 3) BORTOTI, A. A.; JUNIOR, C. V. N.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. **Materiais compósitos a partir de Polianilina e Molibdenita.** “XIX Encontro de Química da Região Sul” , Novembro, 2012.
- 4) CASTRO, E. C.; BORTOTI, A. A.; JUNIOR, C. V. N.; ANAISSI, F. J. **Estudo eletroquímico do Material Híbrido formado a partir de Polianilina e Molibdenita.** “XIX Encontro de Química da Região Sul” , Novembro, 2012.
- 5) BORTOTI, A. A.; JUNIOR, C. V. N.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. **Síntese e Caracterização do material híbrido formado a partir de Polianilina e Grafite.** “XIX Encontro de Química da Região Sul”, Novembro, 2012.

Apresentação de Trabalho de Forma Oral:

- 6) BORTOTI, A. A.; JUNIOR, C. V. N.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. **Materiais compósitos a partir de Polianilina e Molibdenita.** “XIX Encontro de Química da Região Sul”, Novembro, 2012.

Prêmios:

- i) O trabalho intitulado **Materiais compósitos a partir de Polianilina e Molibdenita.** Autoria: BORTOTI, A. A.; JUNIOR, C. V. N.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. foi premiado como melhor apresentação de trabalho oral na sessão coordenada de Química Inorgânica no XIX Encontro de Química da Região Sul, Novembro, 2012.

ii) O trabalho intitulado **Materiais com propriedades eletrocrômicas: Hidróxido de níquel e polianilina**. Autoria: JUNIOR, C. V. N.; BORTOTI, A. A.; DANCZUK, M.; CASTRO, E. C.; ANAISSI, F. J. recebeu o prêmio de 2° Melhor Painei na categoria de Pós-Graduandos no VI Simpósio de Química Aplicada e Workshop Paranaense de Pós-Graduação em Química, Novembro, 2012.

Artigo Submetido e em Redação:

1) ***Hybrid Material Polyaniline/Molybdenum Disulfide Obtained By Single-Step Route***, Andressa A. Bortoti, Fauze J. Anaissi, Eryza G. de Castro. *Synthetic Metals*, dez. 2012.

2) ***Single-Step Route Applied in the Preparation of Hybrid Material Polyaniline/Graphite***, Andressa A. Bortoti, Fauze J. Anaissi, Eryza G. de Castro. Em redação final.

REFERENCIAL

- [1] FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. D.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M.-A. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 13-18, maio 2000.
- [2] ZOPPI, R. A.; DE PAOLI, M.-A. Aplicações Tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química Nova**, v. 6, n. 16, p. 560-569, 1993.
- [3] ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 13, n. 8, p. 1943-1950, 1975.
- [4] SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, v. 0, n. 16, p. 578-580, 1977.
- [5] DAL TAMIR J. MAIA, M.-A. D. P., OSWALDO L. ALVES, ALDO J. G. ZARBIN, SILMARA DAS NEVES. Revisão: SÍNTESE DE POLÍMEROS CONDUTORES EM MATRIZES SÓLIDAS HOSPEDEIRAS. **Química Nova**, v. 2, n. 23, p. 204-215, 2000.
- [6] A. PRON, P. R. Processible conjugatece polymers: from organic semicondutores to organic metals. **Prog. Polymer Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [7] MEZIANE, R.; BONNET, J.-P.; COURTY, M.; DJELLAB, K.; ARMAND, M. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries. **Electrochimica Acta**, v. 57, n. 0, p. 14-19, 2011.
- [8] ŠVEGL, F.; ŠURCA VUK, A.; HAJZERI, M.; SLEMENIK PERŠE, L.; OREL, B. Electrochromic properties of Ni(1-x)O and composite Ni(1-x)O-polyaniline thin films prepared by the peroxo soft chemistry route. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 99, n. 0, p. 14-25, 2012.
- [9] XIA, L.; WEI, Z.; WAN, M. Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 341, n. 1, p. 1-11, 2010.
- [10] BEJBOUJ, H.; VIGNAU, L.; MIANE, J. L.; OLINGA, T.; WANTZ, G.; MOUHSEN, A.; OUALIM, E. M.; HARMOUCHI, M. Influence of the nature

-
- of polyaniline-based hole-injecting layer on polymer light emitting diode performances. **Materials Science and Engineering: B**, v. 166, n. 3, p. 185-189, 2010.
- [11] IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos**. 2006. Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [12] JIN, Z.; SU, Y.; DUAN, Y. Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 72, n. 1, p. 75-79, 2001.
- [13] SALVATIERRA, R. V. **Nanocompósito De Polianilina E Nanotubo De Carbono Obtido Por Polimerização Interfacial**. 2010. Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [14] HUANG, W.-S.; HUMPHREY, B. D.; MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 82, n. 8, p. 2385-2400, 1986.
- [15] BERNARD, M. C.; HUGOT-LE GOFF, A. Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 595-603, 2006.
- [16] HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, n. 9, p. 1833-1845, 1993.
- [17] ZOTTI, G.; SCHIAVON, G. Spectroelectrochemical determination of polarons in polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 30, n. 2, p. 151-158, 1989.
- [18] HEEGER, A. J. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 23-42, 2001.
- [19] BHADRA, S.; KHASTGIR, D.; SINGHA, N. K.; LEE, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 8, p. 783-810, 2009.

-
- [20] KAHOL, P. K.; SATHEESH KUMAR, K. K.; GEETHA, S.; TRIVEDI, D. C. Effect of dopants on electron localization length in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 139, n. 2, p. 191-200, 2003.
- [21] PEREIRA DA SILVA, J. E.; TEMPERINI, M. L. A.; CÓRDOBA DE TORRESI, S. I. Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 12, p. 1887-1891, 1999.
- [22] MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, n. 1–3, p. 85-92, 1995.
- [23] WALLACE, G. G.; SPINKS, G. M.; KANE-MAGUIRE, L. A. P.; TEASDALE, P. R. Synthesis of Polyanilines. In: (Ed.). **Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems**. Third Edition: CRC Press, 2008. p.137-178. ISBN 978-1-4200-6709-5
- [24] RODRIGUES, M. A.; DE PAOLI, M.-A. Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v. 43, n. 1–2, p. 2957-2962, 1991.
- [25] WU, J.; TANG, Q.; LI, Q.; LIN, J. Self-assembly growth of oriented polyaniline arrays: A morphology and structure study. **Polymer**, v. 49, n. 24, p. 5262-5267, 2008.
- [26] GENIÈS, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C. Polyaniline: A historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, n. 2, p. 139-182, 1990.
- [27] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 8, p. 1443-1484, 1998.
- [28] HAMON, F.; DJEDAINI-PILARD, F.; BARBOT, F.; LEN, C. Azobenzenes—synthesis and carbohydrate applications. **Tetrahedron**, v. 65, n. 49, p. 10105-10123, 2009.
- [29] XU, K.; ZHU, L.; ZHANG, A.; JIANG, G.; TANG, H. A peculiar cyclic voltammetric behavior of polyaniline in acetonitrile and its application in ammonia vapor sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 608, n. 2, p. 141-147, 2007.

-
- [30] DHAWAN, S. K.; KUMAR, D.; RAM, M. K.; CHANDRA, S.; TRIVEDI, D. C. Application of conducting polyaniline as sensor material for ammonia. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 40, n. 2–3, p. 99-103, 1997.
- [31] JIN, Z.; SU, Y.; DUAN, Y. An improved optical pH sensor based on polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 71, n. 1–2, p. 118-122, 2000.
- [32] NICOLAS-DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. **Analytica Chimica Acta**, v. 475, n. 1–2, p. 1-15, 2003.
- [33] TIMMER, B.; OLTHUIS, W.; BERG, A. V. D. Ammonia sensors and their applications—a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 2, p. 666-677, 2005.
- [34] AMENT, W.; HUIZENGA, J. R.; KORT, E.; VAN DER MARK, T. W.; GREVINK, R. G.; VERKERKE, G. J. Respiratory ammonia output and blood ammonia concentration during incremental exercise. **International journal of sports medicine**, v. 20, n. 2, p. 71-77, 1999.
- [35] NARASIMHAN, L. R.; GOODMAN, W.; PATEL, C. K. N. Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 98, n. 8, p. 4617-4621, April 10, 2001 2001.
- [36] KEARNEY, D. J.; HUBBARD, T.; PUTNAM, D. Breath ammonia measurement in Helicobacter pylori infection. **Digestive diseases and sciences**, v. 47, n. 11, p. 2523-2530, 2002.
- [37] LI, X.; JU, M.; LI, X. Chlorine ion sensor based on polyaniline film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 97, n. 1, p. 144-147, 2004.
- [38] LI, Z.-F.; BLUM, F. D.; BERTINO, M. F.; KIM, C.-S.; PILLALAMARRI, S. K. One-step fabrication of a polyaniline nanofiber vapor sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 1, p. 31-35, 2008.
- [39] RAMANA, C.; BECKER, U.; SHUTTHANANDAN, V.; JULIEN, C. Oxidation and metal-insertion in molybdenite surfaces: evaluation of charge-transfer mechanisms and dynamics. **Geochemical Transactions**, v. 9, n. 1, p. 8, 2008.

-
- [40] SANTA ANA, M. A.; MIRABAL, N.; BENAVENTE, E.; GÓMEZ-ROMERO, P.; GONZÁLEZ, G. Electrochemical behavior of lithium intercalated in a molybdenum disulfide-crown ether nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p. 1432-1438, 2007.
- [41] WINDOM, B.; SAWYER, W.; HAHN, D. A Raman Spectroscopic Study of MoS₂ and MoO₃: Applications to Tribological Systems. **Tribology Letters**, v. 42, n. 3, p. 301-310, 2011.
- [42] WYPYCH, F.; SEEFELD, N.; DENICOLÓ, I. Preparação de nanocompósitos através do encapsulamento de polímeros condutores em 2H-MoS₂ e 1T-TiS₂. **Química Nova**, v. 20, p. 356-360, 1997.
- [43] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; M.T.WELLER; ARMSTRONG, F. A. **Química Inorgânica 4^a**. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [44] AFANASIEV, P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 11, n. 1-2, p. 159-182, 2008.
- [45] BENAVENTE, E.; SANTA ANA, M. A.; MENDIZÁBAL, F.; GONZÁLEZ, G. Intercalation chemistry of molybdenum disulfide. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 224, n. 1-2, p. 87-109, 2002.
- [46] WYPYCH, F. Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente. **Química Nova**, v. 25, p. 83-88, 2002.
- [47] SHI, H.; BARKER, J.; SAÏDI, M. Y.; KOKSBANG, R.; MORRIS, L. Graphite structure and lithium intercalation. **Journal of Power Sources**, v. 68, n. 2, p. 291-295, 1997.
- [48] ALZHRANI, A. Z.; SRIVASTAVA, G. P. Graphene to graphite: electronic changes within DFT calculations. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, p. 694-698, 2009.
- [49] CHANG, C. P.; LU, C. L.; SHYU, F. L.; CHEN, R. B.; FANG, Y. K.; LIN, M. F. Magneto-electronic properties of a graphite sheet. **Carbon**, v. 42, n. 14, p. 2975-2980, 2004.
- [50] JANOT, R.; GUÉRARD, D. Ball-milling: the behavior of graphite as a function of the dispersal media. **Carbon**, v. 40, n. 15, p. 2887-2896, 2002.

-
- [51] TOYODA, M.; OHUCHI, Y.; WADA, T.; KINUMOTO, T.; TSUMURA, T. Synthesis of novel acceptor-type graphite intercalation compounds using an electrochemical process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 12, p. 1414-1416, 2012.
- [52] PRUVOST, S.; HÉROLD, C.; HÉROLD, A.; LAGRANGE, P. Co-intercalation into graphite of lithium and sodium with an alkaline earth metal. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1825-1831, 2004.
- [53] OLIVEIRA, I. R. D.; STUDART, A. R.; SILVA JÚNIOR, F. A. E.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica**, v. 46, p. 186-195, 2000.
- [54] XIONG, S.; YANG, F.; DING, G.; MYA, K. Y.; MA, J.; LU, X. Covalent bonding of polyaniline on fullerene: Enhanced electrical, ionic conductivities and electrochromic performances. **Electrochimica Acta**, v. 67, n. 0, p. 194-200, 2012.
- [55] BIAN, L.-J.; ZHANG, J.-H.; QI, J.; LIU, X.-X.; DERMOT, D.; LAU, K.-T. Immobilization of molybdenum oxide in polyaniline and electrocatalytic properties of the composite modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 147, n. 1, p. 73-77, 2010.
- [56] CHAN YU KING, R.; ROUSSEL, F.; BRUN, J.-F.; GORS, C. Carbon nanotube-polyaniline nanohybrids: Influence of the carbon nanotube characteristics on the morphological, spectroscopic, electrical and thermoelectric properties. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 15-16, p. 1348-1356, 2012.
- [57] SALVATIERRA, R. V.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5222-5234, 2010/09/28 2010.
- [58] MISHRA, S. K.; KUMARI, D.; GUPTA, B. D. Surface plasmon resonance based fiber optic ammonia gas sensor using ITO and polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, n. 0, p. 976-983, 2012.
- [59] BLINOVA, N. V.; SAPURINA, I.; KLIMOVIČ, J.; STEJSKAL, J. The chemical and colloidal stability of polyaniline dispersions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, n. 3, p. 428-434, 2005.
- [60] CASTRO, E. G. D.; ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, H. P. D.; GALEMBECK, A. Novel flexible, freestanding and transparent organic/inorganic hybrid
-

-
- materials formed between polyaniline and polyphosphate gel. **Synthetic Metals**, v. 146, n. 1, p. 57-62, 2004.
- [61] CABEZAS, A. L.; ZHANG, Z.-B.; ZHENG, L.-R.; ZHANG, S.-L. Morphological development of nanofibrillar composites of polyaniline and carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7–8, p. 664-668, 2010.
- [62] PRON, A.; GENOUD, F.; MENARDO, C.; NECHTSCHHEIN, M. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 24, n. 3, p. 193-201, 1988.
- [63] HU, Z.-A.; XIE, Y.-L.; WANG, Y.-X.; MO, L.-P.; YANG, Y.-Y.; ZHANG, Z.-Y. Polyaniline/SnO₂ nanocomposite for supercapacitor applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, n. 2–3, p. 990-995, 2009.
- [64] YOON, S.-B.; YOON, E.-H.; KIM, K.-B. Electrochemical properties of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline forms of polyaniline/multi-wall carbon nanotube nanocomposites for supercapacitor applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 24, p. 10791-10797, 2011.
- [65] SEOUDI, R.; KAMAL, M.; SHABAKA, A. A.; ABDELRAZEK, E. M.; EISA, W. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of CdS/polyaniline core/shell nanocomposite. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 5–6, p. 479-484, 2010.
- [66] TRCHOVÁ, M.; ŠEDĚNKOVÁ, I.; TOBOLKOVÁ, E.; STEJSKAL, J. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 1, p. 179-185, 2004.
- [67] SAINI, P.; CHOUDHARY, V.; SINGH, B. P.; MATHUR, R. B.; DHAWAN, S. K. Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2–3, p. 919-926, 2009.
- [68] ŠEDĚNKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2147-2157, 2008.
- [69] BERNARD, M. C.; GOFF, A. H.-L.; JOIRET, S.; ARKOUB, H.; SAÏDANI, B. Influence of the nature of substituent on the charge mechanisms in substituted polyanilines (SPANI, POMA) studied by Raman and optical spectroscopies. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 7–8, p. 1615-1623, 2005.
-

-
- [70] IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; FERREIRA, A. M. C.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 9–10, p. 654-663, 2006.
- [71] LI, H.; ZHANG, Q.; YAP, C. C. R.; TAY, B. K.; EDWIN, T. H. T.; OLIVIER, A.; BAILLARGEAT, D. From Bulk to Monolayer MoS₂: Evolution of Raman Scattering. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1385-1390, 2012.
- [72] EBELING, P.; EHRT, D.; FRIEDRICH, M. X-ray induced effects in phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 20, n. 2, p. 101-111, 2002.
- [73] GONÇALVES, A. B.; MANGRICH, A. S.; ZARBIN, A. J. G. Polymerization of pyrrole between the layers of α -Tin (IV) Bis(hydrogenphosphate). **Synthetic Metals**, v. 114, n. 2, p. 119-124, 2000.
- [74] CHAUDHARI, H. K.; KELKAR, D. S. Investigation of Structure and Electrical Conductivity in Doped Polyaniline. **Polymer International**, v. 42, n. 4, p. 380-384, 1997.
- [75] BIAN, C.; XUE, G. Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline. **Materials Letters**, v. 61, n. 6, p. 1299-1302, 2007.
- [76] TAI, H.; JIANG, Y.; XIE, G.; YU, J. Preparation, Characterization and Comparative NH₃-sensing Characteristic Studies of PANI/inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 26, n. 7, p. 605-613, 2010.
- [77] BHADRA, S.; SINGHA, N. K.; KHASTGIR, D. Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1763-1770, 2008.
- [78] JEEVANANDA, T.; SIDDARAMAIAH; LEE, T. S.; LEE, J. H.; SAMIR, O. M.; SOMASHEKAR, R. Polyaniline-multiwalled carbon nanotube composites: Characterization by WAXS and TGA. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 1, p. 200-210, 2008.
- [79] LIU, D.; CHEN, X.; LI, D.; WANG, F.; LUO, X.; YANG, B. Simulation of MoS₂ crystal structure and the experimental study of thermal decomposition. **Journal of Molecular Structure**, v. 980, n. 1–3, p. 66-71, 2010.

-
- [80] GHANBARI, K.; MOUSAVI, M. F.; SHAMSIPUR, M.; KARAMI, H. Synthesis of polyaniline/graphite composite as a cathode of Zn-polyaniline rechargeable battery. **Journal of Power Sources**, v. 170, n. 2, p. 513-519, 2007.
- [81] BOURDO, S. E.; VISWANATHAN, T. Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis and characterization. **Carbon**, v. 43, n. 14, p. 2983-2988, 2005.
- [82] BOURDON, E. B. D.; DULEY, W. W.; JONES, A. P.; PRINCE, R. H. Characterization of diamond-like films prepared by laser ablation of graphite. **Surface and Coatings Technology**, v. 47, n. 1-3, p. 509-516, 1991.
- [83] KUHLMANN, U.; JANTOLJAK, H.; PFÄNDER, N.; BERNIER, P.; JOURNET, C.; THOMSEN, C. Infrared active phonons in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 294, n. 1-3, p. 237-240, 1998.
- [84] DU, X. S.; XIAO, M.; MENG, Y. Z. Facile synthesis of highly conductive polyaniline/graphite nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1489-1493, 2004.
- [85] ROZPŁOCH, F.; SKOWROŃSKI, J. M.; NOWAK, L.; PATYK, J.; SZATKOWSKI, J. New point of view on anisotropy of electrical properties in graphite and some graphite intercalation compounds. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, n. 2-3, p. 195-197, 2004.
- [86] OTTAVIANI, M. F.; MAZZEO, R. EPR characterization of graphitized and activated micro- and meso-porous carbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1-3, p. 61-68, 2011.
- [87] HU, K. H.; HU, X. G.; SUN, X. J. Morphological effect of MoS₂ nanoparticles on catalytic oxidation and vacuum lubrication. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 8, p. 2517-2523, 2010.
- [88] JIANG, W.; NADEAU, G.; ZAGHIB, K.; KINOSHITA, K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite — effect of particle size. **Thermochemica Acta**, v. 351, n. 1-2, p. 85-93, 2000.
- [89] MOLINA, J.; ESTEVES, M. F.; FERNÁNDEZ, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Polyaniline coated conducting fabrics. Chemical and electrochemical

-
- characterization. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 10, p. 2003-2015, 2011.
- [90] GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M.; PENNEAU, J. F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 249, n. 1–2, p. 97-107, 1988.
- [91] GHASEMI, H.; SUNDARARAJ, U. Electrical properties of in situ polymerized polystyrene/polyaniline composites: The effect of feeding ratio. **Synthetic Metals**, v. 162, n. 13–14, p. 1177-1183, 2012.
- [92] ZHANG, A. Q.; CUI, C. Q.; LEE, J. Y. Electrochemical degradation of polyaniline in HClO₄ and H₂SO₄. **Synthetic Metals**, v. 72, n. 3, p. 217-223, 1995.
- [93] MAŽEIKIENĖ, R.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical stability of polyaniline. **European Polymer Journal**, v. 38, n. 10, p. 1947-1952, 2002.
- [94] CHOI, H.-J.; JEON, I.-Y.; KANG, S.-W.; BAEK, J.-B. Electrochemical activity of a polyaniline/polyaniline-grafted multiwalled carbon nanotube mixture produced by a simple suspension polymerization. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10023-10031, 2011.
- [95] INNIS, P. C.; MAZURKIEWICZ, J.; NGUYEN, T.; WALLACE, G. G.; MACFARLANE, D. Enhanced electrochemical stability of polyaniline in ionic liquids. **Current Applied Physics**, v. 4, n. 2–4, p. 389-393, 2004.
- [96] ZIMER, A. M.; BERTHOLDO, R.; GRASSI, M. T.; ZARBIN, A. J. G.; MASCARO, L. H. Template carbon dispersed in polyaniline matrix electrodes: evaluation and application as electrochemical sensors to low concentrations of Cu²⁺ and Pb²⁺. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 12, p. 983-988, 2003.
- [97] MASCARO, L. H.; GONÇALVES, D.; BULHÕES, L. O. S. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. **Thin Solid Films**, v. 461, n. 2, p. 243-249, 2004.