



ANA LUIZA COSTA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
CONSTITUÍDOS POR POLIANILINA, QUITOSANA E
DIÓXIDO DE ESTANHO**

**LAVRAS – MG
2017**

ANA LUIZA COSTA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR
POLIANILINA, QUITOSANA E DIÓXIDO DE ESTANHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Profa. Dra. Angela Dayana Barrera de Brito
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Silva, Ana Luiza Costa.

Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por polianilina quitosana e dióxido de estanho / Ana Luiza Costa Silva.
- 2017.

70 p. : il.

Orientador(a): Joaquim Paulo da Silva.

.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. PANI. 2. Quitosana. 3. SnO₂. I. Silva, Joaquim Paulo da. . II.
Título.

ANA LUIZA COSTA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS CONSTITUÍDOS POR
POLIANILINA, QUITOSANA E DIÓXIDO DE ESTANHO**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITES CONSISTING
OF POLYANILINE, CHITOSAN AND TIN DIOXIDE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 05 de abril de 2017.

Dr. Fábio Aparecido Ferri UFScar

Dra. Jenaina Ribeiro Soares UFLA

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva
Orientador

Profa. Dra. Angela Dayana Barrera de Brito
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2017**

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre guiar meus passos e me dar serenidade ao tomar decisões difíceis.

À minha minha mãe, Maria Aparecida, por ser exatamente quem é, me mostrando sempre que a vida segue o fluxo que nós desejamos que ela siga.

Aos meus irmãos, Jean e Jaqueline, por sempre acreditarem em mim e por orgulharem da pessoa que me tornei. Em especial ao meu irmão Jean, meu melhor amigo, que sempre me coloca pra frente, nunca desisti de mim e por ser a pessoa na qual me espelho sempre.

Ao Bruno, por viver todos os anos de muita dedicação e empenho ao meu lado, sempre acreditando no meu sucesso.

A minha amiga Nayara e amigos que a Física me trouxe: Laysa, Bruno, Juliana, Aline e Izabel.

À Silvana, por toda ajuda durante a realização da parte experimental deste trabalho.

À professora Angela de Brito, por esses dois anos de muitos ensinamentos, dedicação, paciência e coorientação.

Ao professor Júlio Ugucioni, pelas inúmeras colaborações, dicas e sugestões ao longo de toda minha pesquisa.

Ao professor Joaquim Paulo da Silva, pela orientação.

Aos professores Jenaina Ribeiro Soares, Fábio Aparecido Ferri e Júlio César Ugucioni, por terem aceitado o convite de participar da banca.

Aos laboratórios de Catálise Ambiental e de Novos Materiais do Departamento de Química (UFLA), onde foi desenvolvida toda parte experimental.

Aos Laboratórios Central de Análise e Prospecção Química (CAPQ), de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), da Universidade Federal de Lavras (UFLA) e de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) - Belo Horizonte, onde foram realizadas as caracterizações das amostras produzidas.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física (DFI).

Ao Programa de Pós-Graduação em Física e à Universidade Federal de Lavras.

RESUMO

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos com características biodegradáveis, duráveis e de baixo custo tem sido alvo de intensa pesquisa científica devido a suas novas e promissoras aplicações em diversas áreas. Esta dissertação tem como objetivo desenvolver nanocompósitos poliméricos constituídos por Polianilina (PANI), Quitosana (CS) e nanopartículas de dióxido de estanho (SnO_2), através de uma única rota de síntese. Para isso, foi realizado o estudo sistemático da rota de síntese para a obtenção do produto final. Numa primeira etapa, foram feitas e caracterizadas amostras de PANI/Quitosana variando-se a porcentagem (m/V) de quitosana diluída em ácido acético e ácido clorídrico. Nesta etapa, avaliou-se a influência da quitosana na obtenção da polianilina na forma de sal esmeraldina, estado de maior condutividade elétrica. Os resultados da análise de Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) destas amostras, indicaram que todos os compósitos onde a quitosana foi diluída em ácido acético, apresentam bandas correspondentes a PANI na forma de sal esmeraldina com diferente grau de dopagem. A amostra que apresentou o maior grau de dopagem foi a amostra sintetizada com 0,5% m/V de quitosana. Baseados neste resultado, esta concentração de quitosana foi utilizada para sintetizar os nanocompósitos. Na segunda etapa, foram preparados, através de um único processo de síntese, nanocompósitos poliméricos constituídos por PANI/Quitosana/ SnO_2 e PANI/ SnO_2 . A polimerização da anilina foi feita na presença da quitosana dissolvida em ácido acético, utilizando-se o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) como agente protonante e persulfato de amônio (APS) como agente oxidante. A inserção das nanopartículas de dióxido de estanho, dissolvidos em uma solução de ácido clorídrico, foi feita durante o processo da síntese. As nanopartículas de SnO_2 foram obtidas por moagem de altas energias, usando como matéria prima a cassiterita tratada quimicamente, proporcionada pela indústria de mineração MELT. Busca-se assim, a possibilidade da reutilização de materiais considerados como rejeito mineral. A caracterização estrutural das amostras foi feita através de difração de raios-X (XDR), a análise térmica foi realizada através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC); termogravimetria (TG) e diferencial (DTA) e as análises espectroscópicas foram realizadas por infravermelho (FTIR), fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e Mössbauer. A caracterização morfológica das amostras foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados obtidos indicaram a formação dos nanocompósitos com diferentes características morfológicas e graus de protonação.

Palavras Chaves: PANI. Quitosana. SnO_2 .

ABSTRACT

The development of new polymeric materials with biodegradable, durable and inexpensive materials has been the subject of intense scientific research due to its innovative and promising applications in several fields. This dissertation aims to develop polymeric nanocomposites composed of polyaniline (PANI), chitosan (CS) and nanoparticles of tin dioxide (SnO_2), through a single synthesis route. For this, a systematic study of the synthesis route was carried out to obtain the final product. First, PANI/CS samples were prepared by modifying the percentage (m/V) of chitosan diluted in acetic acid and hydrochloric acid. At this stage, we evaluated the influence of the chitosan on the synthesis of polyaniline in the form of emeraldine salt, which is in a state of greater electrical conductivity. The results of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis of these samples indicated that all the composites where the chitosan was diluted in acetic acid had bands corresponding to PANI in the form of emeraldine salt with different degree of doping. The sample that presented the highest degree of doping was the sample synthesized with 0.5% m/V chitosan. Based on this result, this percentage of chitosan was used to synthesize nanocomposites. Second, polymeric nanocomposites consisting of PANI/CS/ SnO_2 and PANI/ SnO_2 were prepared through a single synthesis process. The aniline polymerization was carried out in the presence of chitosan diluted in acetic acid, using dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA) as protonating agent and ammonium persulfate (APS) as oxidizing agent. The tin dioxide nanoparticles, diluted in a solution of hydrochloric acid, were added during the synthesis process. SnO_2 nanoparticles were obtained by high energy milling using the chemically treated cassiterite, provided by the MELT Mining Industry, as raw material. By adopting cassiterite, we sought the possibility of reusing materials previously considered mineral waste. The structural characterization of the samples was carried out through X-ray diffraction (XRD); the thermal analysis was performed using differential scanning calorimetry (DSC) techniques, thermogravimetry (TGA) and differential (DTA); and spectroscopic analyses were executed through infrared (FTIR), photoelectrons excited by X-rays (XPS) and Mössbauer. The morphological characterization of the samples was carried out through scanning electron microscopy (SEM). The results indicated the formation of nanocomposites with different morphological characteristics and degrees of protonation.

Key Words: PANI. Chitosan. SnO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Orbitais híbridos (sp^2) do carbono formando ligações σ e π	15
Figura 2 - Representação de bandas de energia.....	16
Figura 3 - Estrutura não dopada da polianilina.....	18
Figura 4 - Alguns estados de oxidação da polianilina.....	18
Figura 5 - Estrutura da polianilina dopada com HCl.....	19
Figura 6 - Representação da formação dos pôlarons e bipôlarons.....	20
Figura 7 - Estrutura química da quitina e quitosana.....	21
Figura 8 - Estrutura tetragonal do tipo rutilo do SnO_2	22
Figura 9 - Síntese química da PANI.....	25
Figura 10 - Síntese PANI/Quitosana em agitação magnética.....	26
Figura 11 - Fluxograma da síntese PANI/Quitosana.....	27
Figura 12 - Síntese química da PANI/Quitosana/ SnO_2	28
Figura 13 - Síntese química PANI/ SnO_2	29
Figura 14 – Reflexão de Bragg de uma família de planos de rede.....	31
Figura 15 – Desdobramento da linha ressonante de um núcleo de ^{57}Fe	33
Figura 16 - Representação do microscópio óptico e eletrônico de varredura.....	35
Figura 17 - Espectro FTIR das amostras: a) Quitosana, b) PANI, c) PQ05.....	38
Figura 18 - Espectro FTIR das amostras: a) PANI, b) PQ05, c) PQ05/ SnO_2 (1), d) PANI/ SnO_2 (1).....	42
Figura 19 - Difratoograma das amostras: a) PQ05/ SnO_2 (1), b) PANI/ SnO_2 (1) e c) PANI.....	43
Figura 20 - Ajuste gráfico WH das amostras: a) PQ05/ SnO_2 e b) PANI/ SnO_2	45
Figura 21 - Espectro Mössbauer da amostra PANI/Quitosana/ SnO_2 - ^{119}Sn	46
Figura 22 - Espectros XPS das amostras: a) PANI; b) PANI/ SnO_2 (1) e c) PQ05/ SnO_2 (1).....	47
Figura 23 - XPS dos componentes a) Carbono, b) Nitrogênio, c) Oxigênio e d) Estanho.....	47
Figura 24 - XPS ajustadas para o Carbono.....	48
Figura 25 - XPS ajustadas para o Nitrogênio.....	49
Figura 26 - Morfologia superficial das amostras I. PANI e II. PQ05/ SnO_2	52
Figura 27 - Morfologia superficial das amostras III. PQ05/ SnO_2 e IV. PANI/ SnO_2	53
Figura 28 - Curvas TGA e DTA das amostras: a) PQ05, b) PQ05/ SnO_2 e c) PANI/ SnO_2	54
Figura 29 – Curvas TGA em atmosfera inerte (N_2).....	55
Figura 30 – Curvas TGA em atmosfera oxidativa (ar).....	57
Figura 31 - DSC das amostras a) PANI, b) PQ05, c) PQ05/ SnO_2 e d) PANI/ SnO_2	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de materiais utilizados nas sínteses.	24
Tabela 2 - Amostras de PANI/Quitosana renomeadas.	26
Tabela 3 - Amostras de PANI/Quitosana/SnO ₂ renomeadas.	28
Tabela 4 - Amostras de PANI/SnO ₂ renomeadas.	29
Tabela 5 - Bandas características das amostras: Quitosana, PANI e PQ05.	40
Tabela 6 - Planos cristalográficos e tamanhos dos cristalitos pela equação de Scherrer.	44
Tabela 7 - Tamanho médio dos cristalitos encontrados pelos métodos de Scherrer e HW.	45
Tabela 8 - Parâmetros encontrados em espectroscopia Mössbauer.	46
Tabela 9 - Composição superficial das amostras analisadas por XPS.	51
Tabela 10 - Intervalo de temperatura e perda de massa das amostras PQ05 e PQ05/SnO ₂	56

LISTA DE ABREVIATURAS

APS	Persulfato de Amônio
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CS	Quitosana
DBSA	Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico
XDR	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Análise Térmica Diferencial
FTIR	Espectroscopia Na Região de Infravermelho
HCl	Ácido Clorídrico
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
PANI	Polianilina
TGA	Análise Termogravimétrica
XPS	Fotoelétrons Excitados por Raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 Polímeros condutores	14
2.1.1 Condutividade dos Polímeros Condutores	15
2.1.2 Polianilina (PANI)	17
2.1.3 Condutividade da Polianilina (PANI)	19
2.2 Quitosana (CS)	20
2.3 Dióxido de estanho (SnO₂)	22
2.4 Nanocompósitos de matriz polimérica	23
3. PARTE EXPERIMENTAL	24
3.1 Obtenção das amostras	24
3.1.1 Síntese da polianilina (PANI)	25
3.1.2 Síntese do compósito PANI/Quitosana	25
3.1.3 Síntese do nanocompósito PANI/Quitosana/SnO₂	27
3.1.4 Síntese do nanocompósito PANI/SnO₂	28
3.2 Métodos de caracterização	29
3.2.1 Caracterização estrutural	30
3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	30
3.2.1.2 Difração de raios-X (XDR)	30
3.2.1.3 Espectroscopia Mössbauer	32
3.2.1.4 Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	33
3.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	34
3.2.2 Análise térmica do material	36
3.2.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	36
3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Caracterização estrutural	37
4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	37
4.1.2 Difração de raios-X (XDR)	43
4.1.3 Espectroscopia Mössbauer	45
4.1.4 Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)	46
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	51

4.2Análise térmica	53
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Diferencial (DTA)	53
4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	58
5. CONCLUSÕES.....	60
TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1 INTRODUÇÃO

No início do século XXI, a área de materiais híbridos orgânicos/inorgânicos constitui uma das áreas de maior crescimento em Ciência dos Materiais. Estes materiais apresentam características multifuncionais e podem ser aplicados nas mais diversas áreas (JOSÉ; PRADO, 2005). Os materiais híbridos denominados nanocompósitos, podem ser constituídos por componentes de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica, onde pelo menos um dos componentes possui dimensões nanométricas (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004). O produto final dessas combinações é um material com propriedades únicas, cujo estudo apresenta desafios e oportunidades para a comunidade científica. Tanto os efeitos da interação molecular, assim como as interações devido as fases na escala nanométrica destes sistemas, demonstram uma riqueza e complexidade que os tornam interessantes como objetos de investigação científica.

Nos últimos anos, a pesquisa de novos materiais híbridos têm assumido caráter multidisciplinar devido à multifuncionalidade bem como à vasta gama de aplicações desses materiais nas mais diversas áreas. Particularmente, nanocompósitos obtidos da mistura entre polímeros condutores e óxidos metálicos vem sendo amplamente estudados a fim de combinar as propriedades elétricas do polímero com as características ópticas, eletrônicas, magnéticas e catalíticas dos óxidos metálicos (GANGOPADHYAY; DE, 2000; KHUSPE et al, 2014). As pesquisas baseadas nestes materiais estão direcionadas à busca de novas metodologias de síntese, à combinação adequada de diferentes materiais e a funcionalização da matriz com as nanopartículas. Neste contexto, no presente trabalho foram estudados nanocompósitos constituídos por nanopartículas de dióxido de estanho inseridas em uma matriz de um compósito¹ formado por polianilina e quitosana.

Os polímeros recebem diferentes classificações de acordo com o processo de preparação, sua estrutura físico-química e sua origem. Segundo à origem, o polímero pode ser classificado em dois grandes grupos: polímeros naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles extraídos da natureza, como a celulose, quitina, proteínas, amidos, entre outros. Já os polímeros sintéticos são produzidos por meio de uma reação química denominada polimerização e suas propriedades podem ser administradas no momento da síntese. Como exemplos destes materiais podem ser citados os polímeros intrinsecamente condutores (PIC) e

¹ Compósitos são materiais híbridos, onde um de seus constituintes serve de matriz, onde as partículas do outro material serão dispersas (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004).

outros como: o policloreto de vinila (PVC), poliestireno, politetrafluoretileno (teflon), poliamidas (como o nylon) (CALLISTER, 2012; CANEVAROLO, 2006).

Os polímeros intrinsecamente condutores são formados por cadeias contendo elétrons π conjugados, que permitem a condutividade eletrônica pela alternância das ligações duplas e simples da cadeia em condições específicas. Esses materiais vem sendo estudados para serem usados em diferentes aplicações tecnológicas tais como: fabricação de diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromicos, filmes para dissipação de carga estática, blindagem eletromagnética, dispositivos para armazenamento de energia, sensores químicos, tintas anticorrosivas, entre outros (MAIA et al, 2000; FAEZ et al., 2000; ZOPPI; PAOLI, 1993). Os polímeros intrinsecamente condutores mais estudados e promissores para aplicações tecnológicas são o polipirrol (PEO), a polianilina (PANI), o politiofeno e poli(p-fenileno) (ROCHA FILHO, 2000).

A polianilina apresenta diversas propriedades, dentre elas pode-se destacar a boa estabilidade química em condições ambientais, processabilidade, fácil polimerização, fácil dopagem e seu baixo custo (MATTOSO, 1996), que possibilitam a sua aplicação nas mais diversas áreas, desde dispositivos eletrônicos até medicamentos. O baixo custo do monômero (anilina) e a facilidade em sintetizar e dopar a polianilina, fazem com este polímero seja economicamente viável e comercializado pela indústria (MATTOSO, 1996). Contudo, devido à presença de duplas ligações conjugadas e anéis aromáticos na sua estrutura química, a polianilina apresenta baixa resistência mecânica, limitando assim suas aplicações.

Assim, o estudo de misturas contendo polianilina e polímeros mecanicamente resistentes vem sendo desenvolvido, visando a preparação de materiais compósitos com propriedades aprimoradas, economicamente viáveis e de menor impacto ambiental (PUD, 2003). Neste sentido, no presente trabalho, inicialmente optou-se pela adição da quitosana à polianilina. A quitosana é um biopolímero, biocompatível, biodegradável, atóxico e apresenta diversas propriedades biológicas (DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004). Por ser biocompatível e apresentar baixa toxicidade, tem despertado a atenção de diversas áreas, como farmacêuticas e de biomateriais. (PEREIRA JÚNIOR; LAPA; AZEVEDO, 2009).

O dióxido de estanho é um semicondutor inorgânico do tipo n, que se cristaliza em uma estrutura tetragonal do tipo rutilo e apresenta um alto gap de energia (3,6 eV). O SnO_2 apresenta propriedades, tais como alta condutividade elétrica, alta transparência na região do visível, alta estabilidade térmica, mecânica e química (MACIEL et al, 2003; LIU et al, 2010). Tal óxido metálico tem sido amplamente estudado para ser utilizado em sensores de gás, células solares, dispositivos ópticos, dispositivos optoeletrônicos e em microeletrônicos

(KOROSI et al., 2005; NAJE et al, 2013; BURON, 2011; BRABEC, SARICIFTCI, HUMMELEN, 2001).

As nanopartículas de dióxido de estanho podem ser sintetizadas através de diferentes rotas químicas, tais como co-precipitação, sol-gel hidrotérmico, precursor de polímero, entre outros (ALAM, 2013; GENG et al., 2007; ANSARI; SOLANKI; MALHOTRA, 2008). No presente trabalho, o SnO₂ foi obtido pelo processo de moagem de altas energias, a partir da cassiterita reciclada.

Particularmente, os nanocompósitos a base de polianilina, como polímero condutor e dióxido de estanho, como óxido metálico, vêm sendo utilizados na produção de supercapacitores (KARPURARANJITH, 2016), baterias de íon de lítio (ARORA et al, 2014), sensores de gás de amônia (DESHPANDE, 2009), células solares (SALEH, 2014) entre outros.

Este projeto de pesquisa tem como objetivos gerais a síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por polianilina, quitosana e dióxido de estanho. Numa primeira etapa foram sintetizadas amostras de PANI/Quitosana, sendo que a quitosana foi previamente dissolvida em uma solução aquosa de ácido acético e ácido clorídrico. A porcentagem (m/V) de quitosana utilizada na solução foi de 0,5 %, 1,0 % e 2,0 %. Este estudo foi feito com intuito de avaliar as mudanças químicas e físicas ocorridas na cadeia da PANI, devido à inserção de quitosana e assim estabelecer a concentração mais adequada para ser usada no produto final. Numa segunda etapa foram sintetizadas amostras de nanocompósitos constituídas por PANI/Quitosana/SnO₂ e PANI/SnO₂ variando a concentração de nanopartículas de dióxido de estanho.

O presente trabalho está dividido em cinco seções: introdução, referencial teórico, materiais e métodos, resultados e discussão e conclusões. Na segunda seção, será apresentado o referencial necessário para dar embasamento teórico a esta pesquisa. Na seção seguinte, será feita a descrição detalhada do procedimento experimental utilizado para a obtenção das amostras, bem como das técnicas de caracterização utilizadas. Na quarta seção, são apresentados os resultados e análise das caracterizações das amostras e finalmente as conclusões do trabalho desenvolvido.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Polímeros condutores

Os polímeros possuem importante papel na sociedade atual, fazendo-se presentes em diversas áreas da economia. Proveniente do grego, a palavra “polímeros” refere-se a *muitas partes*, (*poli* = muitas e *meros* = partes, onde os meros são unidos por ligações covalentes). Devido ao grande número de unidades repetitivas de cadeias de moléculas pequenas, chamados de monômeros, os polímeros possuem elevada massa molecular. Quando os monômeros são unidos, formam grandes moléculas conhecidas como macromoléculas (CALLISTER, 2012). De acordo com o processo de preparação e estrutura físico-química, os polímeros recebem diferentes classificações, podendo ser divididos em dois grandes grupos: polímeros naturais e sintéticos. A maior parte de poliméricos são considerados isolantes elétricos. Os polímeros sintéticos que apresentam propriedades condutoras ou semicondutoras são denominados polímeros condutores.

Por volta dos anos 50, foram relatados os primeiros polímeros com propriedades elétricas, os chamados polímeros condutores “extrínsecos”. Estes materiais apresentavam tais propriedades devido à adição de cargas condutoras ao material como o negro de fumo, fibras metálicas ou de carbono. O primeiro polímero condutor, sem a adição de cargas condutoras em sua estrutura, foi descoberto na década de 70 no Instituto de Tecnologia de Tóquio, durante a tentativa de sintetizar o poliacetileno (FAEZ et al., 2000). Os pesquisadores Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid verificaram, mais tarde, o aumento de condutividade do material quando dopado com iodo (FAEZ et al., 2000; ZOPPI; PAOLI, 1993). Uma década depois, fazendo uso de um novo catalisador, os pesquisadores alemães Naarmann e Theophilou conseguiram sintetizar o poliacetileno, obtendo uma condutividade de 10^6 S.cm^{-1} semelhante à condutividade do cobre à temperatura ambiente (FAEZ et al., 2000; MAIA et al., 2000). Pesquisas posteriores mostraram que outros polímeros apresentavam comportamento semelhante. Neste contexto, surgiram os denominados polímeros condutores intrínsecos ou polímeros intrinsecamente condutores (PIC).

Os polímeros intrinsecamente condutores apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas, as quais dependem da síntese e estrutura morfológica do material. Eles podem ser sintetizados através de diferentes métodos, sendo os mais usados o método químico e eletroquímico. Segundo a literatura (FAEZ et al., 2000) o método químico é o mais

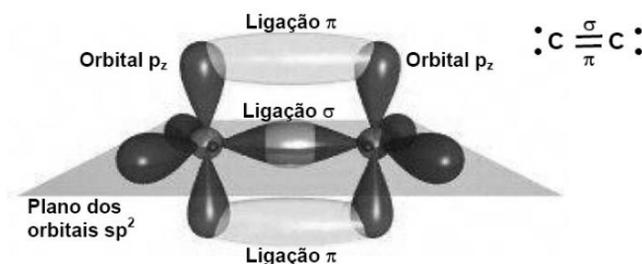
utilizado industrialmente porque permite a produção de um material com alto grau de pureza e peso molecular, podendo ser produzido a grande escala (MATTOSO, 1996; FAEZ et al, 2000). Na síntese eletroquímica, o polímero é sintetizado em meios ácidos, obtendo-se amostras na forma de filme. A síntese química é realizada através do uso de agentes oxidantes e catalisadores.

O uso de polímeros condutores na produção de dispositivos e aparelhos eletrônicos é muito abrangentes. Pode-se dizer que os PIC constituem a matéria prima de dispositivos utilizados nas mais diversas áreas, dentre elas podem ser citados: dispositivos eletrocrômicos, eletrodos, músculos artificiais, LEDs, protetor antiestático, anticorrosivos, células solares e blindagem eletromagnética (FAEZ et al, 2000; MATTOSO, 1996).

2.1.1 Condutividade dos Polímeros Condutores

Os PIC são formados por cadeias contendo elétrons π conjugados, os quais permitem a condutividade eletrônica através das duplas ligações conjugadas, ou seja, através das ligações duplas e simples alternadas. A ligação simples, tipo σ , ocorre em todos os tipos de ligações covalentes, é uma ligação forte e contém um maior número de elétrons localizados. Já a ligação dupla, tipo σ e π , é uma ligação fraca e contém elétrons deslocalizados na cadeia polimérica. Esta configuração permite que o polímero dopado em condições apropriadas se torne condutor. O transporte de carga em um PIC ocorre através de um processo de oxidação – redução de elétrons, conhecido como processo de dopagem o qual será explicado adiante.

Figura 1 - Orbitais híbridos (sp^2) do carbono formando ligações σ e π .



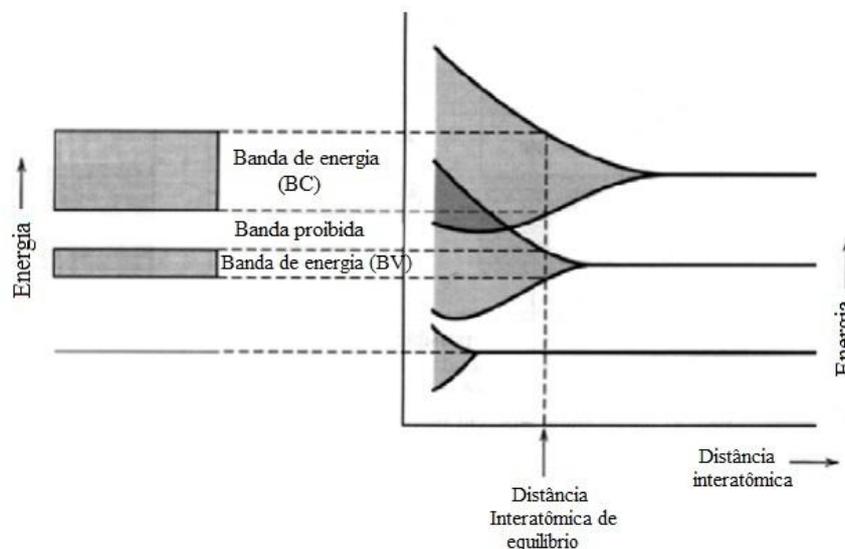
Fonte: Padilla (2011).

Em um sólido a condutividade é explicada através do modelo da teoria de bandas. Segundo este modelo, existem dois tipos de bandas, a chamada banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A banda de valência contém elétrons de maior estado de energia, enquanto a banda de condução é formado por estados vazios de menor energia (CALLISTER,

2012; MEDEIROS et al, 2012). Ambas bandas encontram-se separadas por uma região não acessível aos elétrons, chamada de banda proibida (gap). Quando as bandas de valência e de condução encontram-se separadas por um gap acima de cerca de 3 eV, o material é caracterizado como um isolante. Quando as bandas se encontram sobrepostas, na ausência de um gap, os materiais são caracterizados como condutores. Para os casos em que o gap de energia exista, porém se apresente menor que 3 eV, o material é caracterizado como um semicondutor. Neste caso, os elétrons devem adquirir energia suficiente para serem promovidos da BV para a BC.

De modo geral, a condutividade resulta do movimento de elétrons na banda de condução e de lacunas na banda de valência. Portanto, depende da existência de portadores de carga e da facilidade com que eles se transportam dentro do material. Na figura 2 é mostrada a representação esquemática das bandas de energia.

Figura 2 - Representação de bandas de energia.



Fonte: Medeiros et al, 2012.

O modelo de bandas descrito anteriormente também pode ser utilizado para explicar a condutividade de polímeros condutores. Contudo, embora o termo dopagem seja utilizado tanto para semicondutores quanto para polímeros, seu significado difere em ambos casos. Quando o PIC é dopado, a perturbação estrutural do polímero ocorre de forma diferente à de um sólido. No sólido, a dopagem é feita através da adição de impurezas na rede cristalina. Tais impurezas, também conhecidas como impurezas doadoras, ao serem inseridas na estrutura do cristal cedem elétrons ao material, gerando um nível permitido de energia dentro

da banda proibida, denominado nível doador. O nível doador se localiza logo abaixo da banda de condução. Sendo assim, requer uma pequena quantidade de energia para transferir os elétrons para a banda de condução, ocorrendo assim o transporte de carga (KITTEL, 1978; MELLO; BIASI, 1975).

Nos polímeros condutores, a dopagem é feita introduzindo impurezas nas vizinhanças da estrutura polimérica e não nas cadeias poliméricas. Desse modo, a dopagem polimérica pode ser reversível.

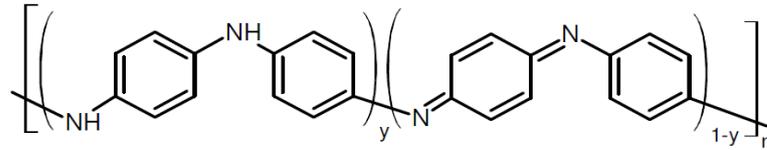
Entre os polímeros intrinsecamente condutores mais estudados e promissores para aplicações tecnológicas podem ser citados o polipirrol (PEO), a polianilina (PANI), politiofeno e poli(p-fenileno) (ROCHA FILHO, 2000; SHARMA et al, 2015). De acordo com Rocha (2000) e Medeiros et al (2012) o polipirrol tem sido utilizado em camadas delgadas ativas de sensores analíticos. A polianilina tem se mostrado promissora nos estudos de condutividade, blindagem eletromagnética de circuitos eletrônicos e contra corrosão. Tanto a polianilina quanto o polipirrol apresentam aplicações semelhantes. O poli(p-fenileno) vem sendo utilizado na produção de mostrados eletroluminescentes e o politiofeno visa o desenvolvimento de transistores, blindagem eletrostática, baterias recarregáveis, entre outros.

2.1.2 Polianilina (PANI)

A polianilina (PANI) é um polímero condutor obtido a partir da polimerização oxidativa da anilina. Possui propriedades de grande interesse tecnológico, tais como fácil processo de síntese, baixo custo e estabilidade química (MATTOSO, 1996).

A PANI é constituída por unidades oxidadas e reduzidas repetidas alternadamente ao longo da cadeia polimérica. Sua composição química na forma de base é dada pela fórmula representada na figura 3. Nesta figura, as unidades repetitivas da forma reduzida são representadas por “y” e as unidades repetitivas da parte oxidada por “(1-y)” (MacDiarmid, 1989). Cada unidade repetitiva é composta por dois anéis benzênicos ligados por ponte de –NH– (grupo amina) e dois anéis quinóides ligados por um átomo de nitrogênio –N= (grupo imina) (figura 3). A quantidade de grupos amina e imina presentes na composição da polianilina define o estado de oxidação do polímero.

Figura 3 - Estrutura não dopada da polianilina.



Fonte: MacDiarmid (1989).

Dessa forma, quando o valor de “y” é igual a 1, a cadeia polimérica da PANI é composta somente por unidades repetitivas da forma reduzida. Nesta configuração a PANI é identificada como leucoesmeraldina. Por outro lado, quando o valor de “y” é igual a 0, a cadeia polimérica da PANI é totalmente composta por unidades repetitivas da forma oxidada, sendo identificada como pernigranilina. Nos estados de oxidação intermediários, isto é, “y” = 0,75; “y” = 0,5; “y” = 0,25, a PANI é identificada como protoesmeraldina, esmeraldina e nigranilina respectivamente (MACDIARMID, 1989; MATTOSO, 1996, SONG; CHOI, 2013). Além dessas formas estruturais, quando a polianilina, na forma de base, reage com determinados ácidos, sua estrutura é modificada, passando a ser sal esmeraldina, como mostrado na figura 4. Na forma de sal esmeraldina, a polianilina pode atingir alto valor de condutividade, dependendo da mobilidade das cargas elétricas ao longo da cadeia polimérica.

Figura 4 - Alguns estados de oxidação da polianilina.

Estado de oxidação	Estrutura	Cor	Característica
Leucoesmeraldina		amarela	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul	isolante parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura	isolante completamente oxidada

Fonte: Faez et al (2000), modificada.

A polianilina pode ser sintetizada através de diferentes processos, sendo os mais utilizados a síntese eletroquímica e química. Na síntese eletroquímica, sob a presença de eletrodos, o polímero é sintetizado na forma de filme e em meios ácidos, não necessitando de agentes oxidantes e catalisadores. Já na síntese química, o uso de agentes oxidantes e catalisadores se fazem presentes. Na literatura são reportados diversos procedimentos da síntese química da PANI, utilizando-se diferentes agentes oxidantes bem como ácidos

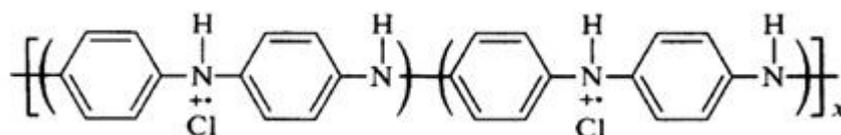
protônicos funcionalizados. Dentre os agentes oxidantes são destacados: persulfato de amônio (APS) ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) em solução aquosa de HCl, peróxido de hidrogênio (H_2O_2), dióxido de manganês (MnO_2), dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e ácidos funcionalizados tais como: ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), ácido p-toluenosulfônico (PTSA) e ácido canforsulfônico (CSA) (MATTOSO, 1996; WALLACE, 2003).

Apesar das boas propriedades físicas e químicas da polianilina e sua aplicação em vários setores da indústria, inclusive seu uso em nanodispositivos, ainda se faz necessário melhorar suas propriedades mecânicas, assim como estudar maneiras de facilitar sua processabilidade, uma vez que a mesma apresenta limitações quanto a solubilidade e fundição (PADILLA, 2011). Dessa forma, a combinação entre PANI e polímeros convencionais constitui uma alternativa para melhorar a processabilidade do compósito, mantendo o caráter condutor do PIC e as boas propriedades mecânicas dos polímeros convencionais. Por outro lado, na busca de aplicações inovadoras e explorando suas propriedades elétricas, nanocompósitos a base de polianilina vem sendo estudados, os quais serão discutidos na seção 2.4.

2.1.3 Condutividade da Polianilina (PANI)

As propriedades condutoras dos polímeros intrinsecamente condutores, estão diretamente relacionadas ao mecanismo de dopagem do sistema. Este mecanismo é realizado por oxidação e/ou redução, química ou eletroquímica da cadeia principal do polímero. Particularmente, a polianilina apresenta um mecanismo de dopagem, o qual a diferencia dos demais polímeros condutores, a dopagem por protonação. A dopagem por protonação se inicia quando uma espécie doadora de prótons (chamado ácido de Brønsted) (MEDEIROS et al, 2012) é adicionada ao polímero na sua forma de base. De acordo com Mattoso (1996) o ácido clorídrico (HCl) é o mais utilizado como ácido de Brønsted por ser um ácido forte e possuir alto grau de dissociação. Na figura 5 pode-se observar a estrutura dopada da PANI com ácido clorídrico.

Figura 5 - Estrutura da polianilina dopada com HCl.

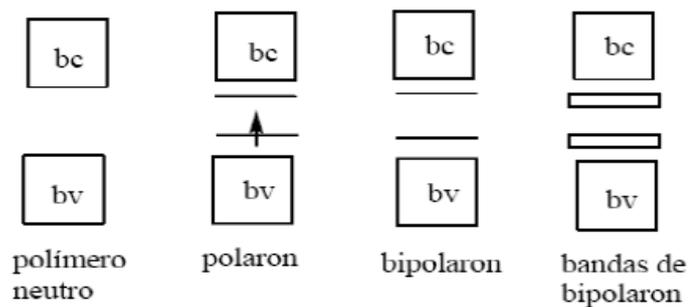


Fonte: MacDiarmid (1989).

Na reação com HCl, os átomos de nitrogênio dos grupos imina da PANI, interagem com os íons de hidrogênio (H⁺) dissociados do ácido. Desta forma, os nitrogênios são protonados, ficando carregados positivamente e com um elétron livre próximo à ligação dupla N=C, chamado de cátion radical ou pôlaron. Esta configuração dos grupos imina induz uma repulsão eletrostática entre os elétrons livres do nitrogênio e as ligações duplas N=C, provocando assim instabilidade na estrutura da cadeia polimérica. Como resultado desta instabilidade, as ligações duplas são quebradas e, conseqüentemente, os elétrons associados às ligações π migram para dentro do anel quinóide.

Pelo efeito de ressonância dos anéis aromáticos, ocorre a redistribuição dos elétrons dentro do anéis até que estabilizam-se na forma benzóide. Isto acontece quando, finalmente, o cátion radical é neutralizado eletrostaticamente pelo contra-íon. Quando o polímero é novamente protonado, e um segundo elétron retirado da cadeia que já contém um pôlaron, passa a se formar um bipôlaron (PADILLA, 2011). A medida que a dopagem é feita, por oxidação e protonação, mais bipôlarons são formados surgindo bandas de bipôlarons (banda de energia) parcialmente preenchidas. A figura 6 mostra uma representação das bandas de valência e condução, assim como a formação dos pôlarons e bipôlarons. A dopagem da polianilina por protonação resulta na polianilina com propriedade condutora sem que ocorra mudança no número de elétrons associados a estrutura polimérica.

Figura 6 - Representação da formação dos pôlarons e bipôlarons.



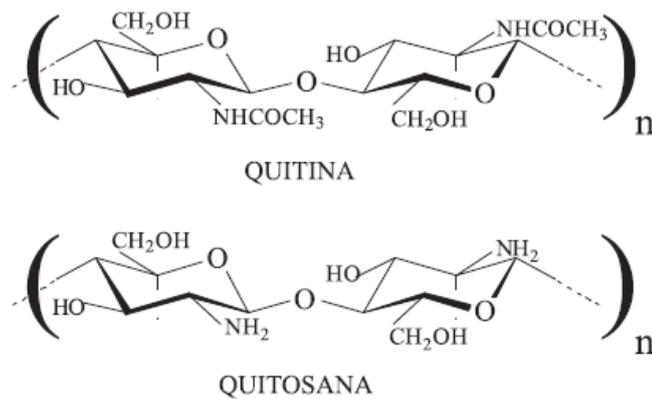
Fonte: Padilla (2011).

2.2 Quitosana (CS)

A quitosana é um polissacarídeo obtido a partir da desacetilação da quitina, polímero natural, o qual é encontrado no exoesqueleto de insetos e casca de crustáceos, tais como camarão, lagosta e caranguejo (ANDRADE; LADCHUMANANANDASIVAM; NASCIMENTO, 2010). Tanto a quitosana quanto a quitina, são constituídas por 2-acetamido-

2-deoxi-D-glicopirranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopirranose unidas por ligações glicosídicas β (1 \rightarrow 4) (TONHI; PLEPIS, 2002). O que difere uma da outra são as proporções relacionadas a tais unidades e a solubilidade (AZEVEDO et al, 2007). Grupos funcionais como hidroxila ($-OH$) e amina ($-NH_2$) fazem parte da estrutura química da quitosana (Figura 7). Os grupamentos amina são responsáveis por sua solubilização em ácidos orgânicos e os grupos hidroxilas apresentam grande atração pela água. Contudo, devido a sua alta massa molecular, a quitosana possui dificuldade de solubilização, mas pode ser dissolvida em soluções aquosas de ácidos orgânicos como, por exemplo, o ácido acético e também em alguns ácidos inorgânicos diluídos, como o ácido clorídrico (HCl) (DAMIAN et al, 2005; BATTISTI; CAMPANA FILHO, 2008).

Figura 7 - Estrutura química da quitina e quitosana.



Fonte: Battisti; Campana Filho (2008).

A quitosana apresenta várias propriedades biológicas, dentre elas: efeito analgésico e coagulante, aceleração de cicatrização, efeito hipocolesterolêmico e hipolipidêmico, entre outros, o que desperta interesse nas indústrias farmacêutica e médica. Também é um copolímero biodegradável, biocompatível, atóxico e apresenta propriedades antifúngicas (SILVA; SANTOS; FERREIRA, 2006; AZEVEDO et al, 2007; DUTTA; DUTTA; TRIPATHI, 2004).

Por ser biocompatível e biodegradável, o biopolímero quitosana, tornou-se alvo de estudos de várias linhas de pesquisas. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos relacionados a liberação de fármacos, purificação da água, revestimento de alimentos (agricultura), fabricação de lentes de contato (oftalmologia), entre outros (ZARGAR; ASGHARI; DASHTI, 2015). Contudo, a fim de melhorar as propriedades mecânicas de

materiais poliméricos, blends e compósitos utilizando quitosana, por exemplo, tem sido desenvolvidos na busca de modificar as características e facilitar possíveis aplicações.

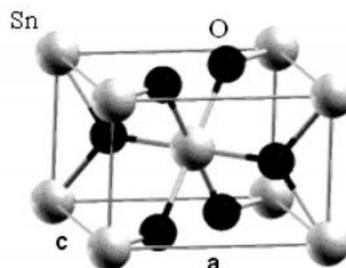
Neste trabalho, a quitosana foi utilizada para modificar as propriedades mecânicas da polianilina. De acordo com a literatura, a principal vantagem em se trabalhar com a quitosana, é devido a sua biocompatibilidade e por ser um polímero biodegradável, como já mencionado. Ao adicionar um polímero flexível, como a quitosana, à matriz rígida da polianilina, ela fornece sustentação mecânica ao material (XU et al, 2006).

2.3 Dióxido de estanho (SnO₂)

O dióxido de estanho (SnO₂) é um semicondutor do tipo *n*, inorgânico e que apresenta diversas aplicações tecnológicas devido suas propriedades elétricas, magnéticas, mecânicas, ópticas (alta transparência na região do visível e alta refletividade na região do infravermelho), entre outras. Podem ser aplicados na produção de sensores de gás, células solares, displays de cristal líquido, dispositivos ópticos – eletrônicos e catalisadores. (NAJE et al, 2013; MACIEL et al, 2003; LIU et al, 2010; GNANAM; RAJENDRAN, 2010).

A cassiterita, forma mineral do SnO₂, é constituído de aproximadamente 78,6% de estanho (Sn) e 21,4% de oxigênio (O), se cristaliza na forma tetragonal, do tipo rutilo, como representado na figura 8 e possui bandgap de aproximadamente 3,6 eV. As propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais podem ser influenciadas de acordo com a superfície do material (FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009). Dentre os vários planos de rede do SnO₂, os planos (110), (101) e (011) são os mais comuns. Contudo, o plano (110) é o mais importante no momento de analisar as superfícies do material, pois é o mais estável tanto no caráter termodinâmico, quanto eletrostático (MATTI et al, 2001 in FLORIANO; SCALVI; SAMBRANO, 2009).

Figura 8 - Estrutura tetragonal do tipo rutilo do SnO₂.



Fonte: Floriano; Scalvi; Sambrano (2009).

Por possuir um gap de energia alto, o SnO₂ estequiométrico é considerado um mau condutor em temperatura ambiente. Porém, na presença de dopantes, o material pode elevar sua condutividade (FONTANESI, 1998). Nesta pesquisa, o SnO₂ foi obtido pelo processo de moagem de altas energias, a partir da cassiterita reciclada. O objetivo em se utilizar dióxido de estanho nesta dissertação, é a criação de materiais híbridos (nanocompósitos) constituídos por polímeros condutores e óxidos metálicos.

2.4 Nanocompósitos de matriz polimérica

Os nanocompósitos poliméricos são constituídos por materiais híbridos, onde um de seus componentes apresenta dimensões em escala nanométricas. Semelhante aos compósitos, um dos elementos constituintes serve como matriz, onde as partículas do outro componente serão dispersas. A diferença entre compósitos e nanocompósitos, se encontra na escala de uma das fases que constituem o material, escala nanométrica (JOSÉ; PRADO, 2005; ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Os nanocompósitos podem ser formados por matérias de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica. São bastante trabalhados no ramo de Engenharia de Materiais, Ciências de Materiais e Engenharia Química. Seu preparo pode ocorrer de formas diversificadas, dentre eles podem ser citados: por mistura simples dos componentes; por síntese das nanopartículas *in situ*, por polimerização da matriz *in situ*, entre outros (ESTEVES; TIMMONS; TRINDADE, 2004).

Nanocompósitos ou compósitos, formados por materiais orgânicos e inorgânicos permite a obtenção de materiais com uma vasta gama de propriedades. Materiais com características diferenciadas e inovadoras, promissores em diversas áreas tais como óptica, eletrônica, fotônica, mecânica, etc (FAHMI et al, 2009). Neste contexto, pretende-se estudar nanocompósitos híbridos constituídos de PANI/Quitosana e nanopartículas de dióxido de estanho (SnO₂) e ainda, PANI/SnO₂.

A fim de exemplificar o uso do nanocompósito de interesse nesta dissertação, a seguir, são citados algumas aplicações envolvendo nanocompósitos de polianilina e dióxido de estanho. Os trabalhos relatados na literatura envolvendo PANI/SnO₂ e suas aplicações são recentes. Segundo estes estudos, tais nanocompósitos são materiais promissores para serem utilizados na produção de supercapacitores. Nestes dispositivos, a utilização dos materiais híbridos, de PANI/SnO₂, aumenta consideravelmente sua capacidade de armazenamento de energia, quando comparados com os capacitores de uso comercial. Além do alto desempenho,

os supercapacitores produzidos com nanocompósitos a base de polianilina, teriam baixo custo quando comprados com os convencionais (KARPURARANJITH, 2016).

Outra aplicação promissora, é o uso de nanocompósitos para a produção de sensores de gás. Nestes dispositivos, nanocompósitos de PANI/SnO₂ melhoram o desempenho na detecção de vários gases quando comparados com os sensores a base de filmes de SnO₂ (DESHPANDE, 2009). Outra área que tem despertado o interesse de pesquisadores, é a de fontes alternativas de energia, nas quais nanocompósitos de PANI/SnO₂ estão sendo estudados para serem utilizados em componentes ativos de células fotovoltaicas (PATIL et al, 2015, KARPURARANJITH, 2016, MARJANOVIC, 2013).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Obtenção das amostras

A seguir, serão descritos os procedimentos experimentais usados para a obtenção das amostras. As amostras foram sintetizadas pelo método químico da mistura dos componentes no laboratório de Catálise Ambiental e de Novos Materiais do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Os materiais utilizados no processo de síntese são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Lista de materiais utilizados nas sínteses.

Material	Fórmula Química	Procedência
Ácido Acético	CH ₃ COOH	VETEC (P.A)
Ácido Clorídrico	HCl	VETEC (P.A)
Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico (DBSA)	C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ H	Azul Química (95%)
Persulfato de Amônio (APS)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Merk (98%)
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	Aldrich (99,5%)
Acetona	CH ₃ COCH ₃	VETEC (P.A)
Água deionizada	-	-
Quitosana	-	Aldrich
Dióxido de Estanho	SnO ₂	-

3.1.1 Síntese da polianilina (PANI)

A síntese da polianilina foi preparada utilizando-se água deionizada, anilina, ácido clorídrico (HCl), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e ácido persulfato de amônio (APS). Inicialmente, uma solução aquosa de 1M de HCl foi preparada em um balão volumétrico. Dessa solução aquosa, 40 mL foram utilizadas para diluir 1,28 g de ácido protônico (DBSA) e 40 mL para diluir 1,5 g do agente oxidante (APS). A solução de DBSA foi mantida em agitação magnética e em banho de gelo por 10 min. Após os 10 minutos, nas mesmas condições de agitação e banho de gelo, 1 mL do monômero anilina, já purificada por destilação, foi adicionado à solução. Finalmente, com o auxílio de uma bureta, foi acrescentado gota a gota a solução de APS. (YU et al, 2011; TAI et al, 2007).

A solução formada foi levada para a geladeira, onde foi mantida por 24 h. Posteriormente, o material sintetizado foi lavado com água deionizada e acetona, e filtrado a vácuo. A secagem da amostra ocorreu em temperatura ambiente, resultando em um pó esverdeado. Após seco, a polianilina foi macerada e armazenada em frasco de vidro hermeticamente fechado.

Figura 9 - Síntese química da PANI.



3.1.2 Síntese do composto PANI/Quitosana

A quitosana pode ser dissolvida em soluções aquosas de ácidos orgânicos como, por exemplo, o ácido acético e também em alguns ácidos inorgânicos diluídos, como o ácido clorídrico (HCl). Neste trabalho foram realizadas as diluições de quitosana tanto em ácido acético quanto em HCl.

Uma massa de 0,2 g de quitosana (YAVUZ; UYGUN; BHETHANABOTLA, 2009) foi diluída em uma solução de 0,35 M de ácido acético. A solução formada foi mantida em agitação magnética até que todo o biopolímero fosse diluído.

A síntese PANI/Quitosana foi realizada de modo semelhante ao descrito na seção 3.1.1. A quitosana diluída foi acrescentada na solução de DBSA, mantendo o sistema em banho de

gelo e em agitação magnética. Ao fim da adição de todos os materiais, a solução foi mantida em agitação por mais 10 min. O material sintetizado foi levado para a geladeira por 24 h, em seguida lavado com água deionizada e acetona, e filtrado a vácuo. A amostra foi seca e macerada resultando em um pó fino e esverdeado da mesma forma que a polianilina. Foram preparadas amostras com 0,5 %, 1,0 %, e 2,0 % (m/V) de quitosana na solução de ácido. Para simplificar a notação, as amostras foram renomeadas, como pode ser visto na tabela 2.

Tabela 2 - Amostras de PANI/Quitosana renomeadas.

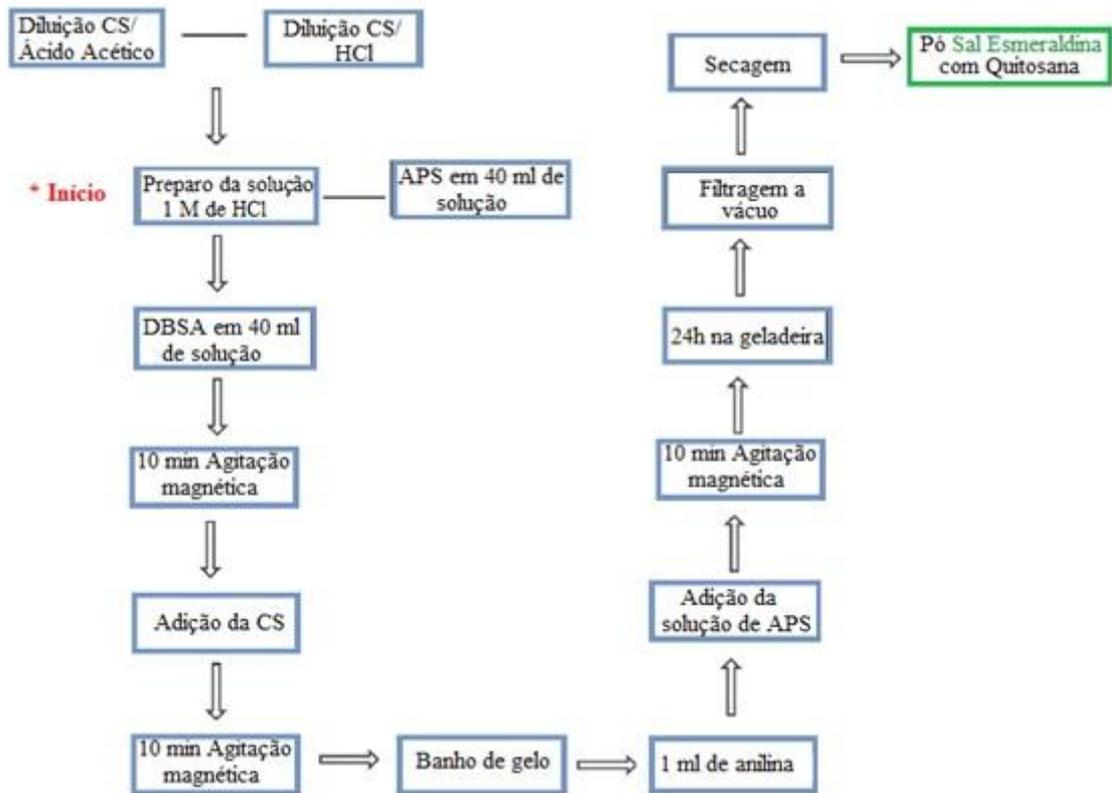
Amostras (PANI/Quitosana)	Volume da solução aquosa em que a quitosana foi diluída	% m/V
PQ05	40 ml	0,5
PQ1	20 ml	1,0
PQ2	10 ml	2,0

Figura 10 - Síntese PANI/Quitosana em agitação magnética.



A figura 11 apresenta o fluxograma com os passos realizados no procedimento experimental da síntese das amostras: PANI/Quitosana.

Figura 11 - Fluxograma da síntese PANI/Quitosana.



Fonte: Do autor (2017).

3.1.3 Síntese do nanocompósito PANI/Quitosana/SnO₂

Nesta etapa, a síntese da PANI/quitosana foi realizada de forma análoga à descrita na seção 3.1.2. Porém, as nanopartículas de SnO₂ foram adicionados à solução de quitosana. Essa mistura foi mantida em agitação magnética até que todo o material fosse diluído. Previamente à síntese, a fim de remover a presença de resíduos no dióxido de estanho, ele foi lavado três vezes com 50 ml de uma solução de 1M de HCl e com água deionizada. Em seguida foi seco em estufa à 60° C por 1 h. Estas amostras também foram armazenadas em frascos de vidro hermeticamente fechado.

Os nanocompósitos foram preparados utilizando-se quitosana na porcentagem (m/V) de 0,5 e variando-se a concentração de SnO₂ inserido na síntese. As porcentagens utilizadas de SnO₂ foram determinadas em relação à proporção de anilina utilizada. Para simplificar a notação, as amostras foram nomeadas como apresentado na tabela 3.

Figura 12 - Síntese química da PANI/Quitosana/SnO₂.Tabela 3 - Amostras de PANI/Quitosana/SnO₂ renomeadas.

Amostras (PANI/Quitosana/SnO ₂)	Porcentagem de SnO ₂ em relação a quantidade de anilina
PQ05/SnO ₂ (1)	20 %
PQ05/SnO ₂ (2)	25 %
PQ05/SnO ₂ (3)	30 %

3.1.4 Síntese do nanocompósito PANI/SnO₂

A síntese dos nanocompósitos de PANI/SnO₂ foi preparada utilizando-se uma solução aquosa de 1M de HCl. Desta, 30 mL foram utilizadas para diluir 1,28 g de ácido protônico (DBSA), 40 mL para diluir 1,5 g do agente oxidante (APS) e 10 mL para diluir as nanopartículas de SnO₂. Uma vez diluído, o SnO₂ foi acrescentado à solução de DBSA e ambos mantidos em agitação magnética e em banho de gelo por 10 min. Após os 10 minutos, nas mesmas condições de agitação e banho de gelo, 1 mL do monômero anilina, já purificada por destilação, foi adicionado lentamente à solução. Finalmente, com o auxílio de uma bureta, foi acrescentado gota a gota a solução de APS.

A solução formada foi levada para a geladeira, onde foi mantida por 24 h. Posteriormente, o material sintetizado foi lavado com água deionizada e acetona e, filtrado a vácuo. A secagem da amostra ocorreu em temperatura ambiente, resultando em um pó

esverdeado. Após seco, a polianilina foi macerada e armazenada em frasco de vidro hermeticamente fechado.

Figura 13 - Síntese química PANI/SnO₂.



Da mesma forma que as amostras de Pani/Quitosana/SnO₂, os nanocompósitos foram preparados variando-se a porcentagem de SnO₂, em relação à quantidade de anilina utilizada. Para simplificar a notação, as amostras foram nomeadas como apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Amostras de PANI/SnO₂ renomeadas.

Amostras (PANI/SnO₂)	Porcentagem de SnO₂ em relação a quantidade de anilina
PANI/SnO ₂ (1)	20 %
PANI/SnO ₂ (2)	25 %
PANI/SnO ₂ (3)	30 %
PANI/SnO ₂ (4)	50 %

3.2 Métodos de caracterização

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras. As técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), de termogravimetria (TGA), análise diferencial (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Laboratório Central de Análise e Prospecção Química – CAPQ e no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), respectivamente,

ambos da Universidade Federal de Lavras (UFLA). A análise por difratometria de raios-X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia Mössbauer (EM) e fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas no Laboratório de Física Aplicada do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN.

3.2.1 Caracterização estrutural

3.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no Infravermelho (IR) é uma técnica que permite verificar a composição química de substâncias, grupos funcionais, assim como as forças interatômicas associadas às ligações moleculares. Na técnica de IR, a radiação eletromagnética é incidida sobre a amostra, a qual é constituída por ligações químicas e por sua vez, apresentam frequências de vibração. Quando a energia incidente for igual à diferença entre dois níveis vibracionais (fenômeno ressonante), a amostra absorve a radiação na faixa do infravermelho. Após a incidência uma transformada de Fourier é realizada sobre o sinal medido, permitindo coletar os resultados de forma mais eficiente e rápida, resultando em picos. A espectroscopia do FTIR pode ser utilizada em quase todos os tipos de amostras, sejam elas filmes, pó, soluções, fibras, superfícies, entre outras (STUART, 2004).

Os espectros de FTIR das amostras analisadas neste trabalho, foram obtidos usando-se um espectrofotômetro Irapinity-1 da marca Shimadzu, com uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução 4,0 cm^{-1} e 64 scans. As amostras foram preparadas utilizando pastilhas de KBr.

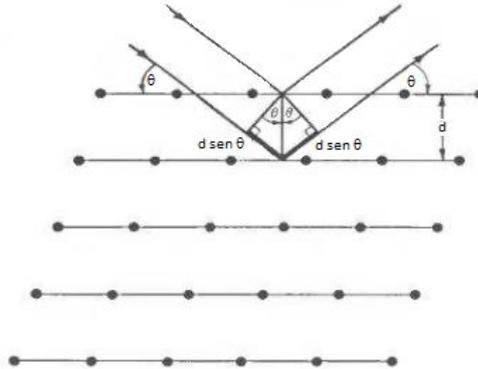
3.2.1.2 Difração de raios-X (XDR)

A difração de raios-X (XDR) é uma técnica utilizada para caracterização microestrutural de materiais cristalinos. O processo de difração ocorre quando raios incidentes sobre a amostra são espalhados de forma elástica, por átomos ou íons da rede cristalina do material. Os raios difratados interferem formando um padrão de interferência. Tal padrão é representado, experimentalmente, na forma de picos intensos de radiação espalhada, conhecidos como “picos de Bragg” (ASHCROFT, 1976). A difração de raios-X obedece a condição de Bragg, onde a diferença de caminho é dada por $2d \sin \theta$, em que θ é o ângulo de

incidência medido a partir do plano de reflexão. Para que a interferência ocorra construtivamente n deve ser um número inteiro de comprimento de onda

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Figura 14 – Reflexão de Bragg de uma família de planos de rede.



Legenda: Representação dos raios incidentes e refletidos para dois planos vizinhos, com diferença de caminho dada por $2d \sin\theta$.

Fonte: Ashcroft (1976)

Através da técnica estrutural XDR, é possível determinar o tamanho médio das partículas que compõem a amostra cristalina. Esta relação pode ser determinada por diferentes modelos, tais como: de Scherrer e Williamson-Hall (WH).

Pelo método de Scherrer permite-se identificar apenas o tamanho médio dos cristalitos e o mesmo não considera a deformação da rede.

$$\langle D \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Da equação (2) tem-se $\langle D \rangle$ = tamanho médio das partículas, β = alargamento da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (em radianos); θ = ângulo de Bragg; k = constante de proporcionalidade, conhecido como fator de forma.

O modelo de Williamson-Hall permite determinar o tamanho médio dos cristalitos, assim como a microdeformação da rede. Tal método, também conhecido como gráfico de Williamson-Hall, permite analisar a deformação da rede através da construção gráfica dada pela equação (3)

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{\langle D \rangle} + 4\epsilon \sin \theta \quad (3)$$

Os parâmetros apresentados na equação (3) são semelhantes aqueles apresentados na equação de Scherrer (equação 2). Ao gerar a curva, a inclinação da reta (coeficiente angular) fornece o valor da microdeformação, enquanto a intersecção da curva com o eixo vertical (coeficiente linear), carrega a informação do tamanho médio de partículas (PALANICHAMY et al, 2016).

O difratômetro de raios-X utilizado para caracterizar a amostra foi da marca Philips PW 1710. Faze-se uso de uma ampola de cobre (radiação $\text{CuK}\alpha 1$) e comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Os parâmetros de trabalho foram: i) Tensão: 40 kV; ii) Intensidade: 30 mA; iii) Ângulo (2θ) de $20^\circ - 80^\circ$; iv) Passo: $0,02^\circ$ e v) Tempo de integração: 2 s. A aquisição de dados foi efetuada com o software PC-APD, versão 3.5 B.

3.2.1.3 Espectroscopia Mössbauer

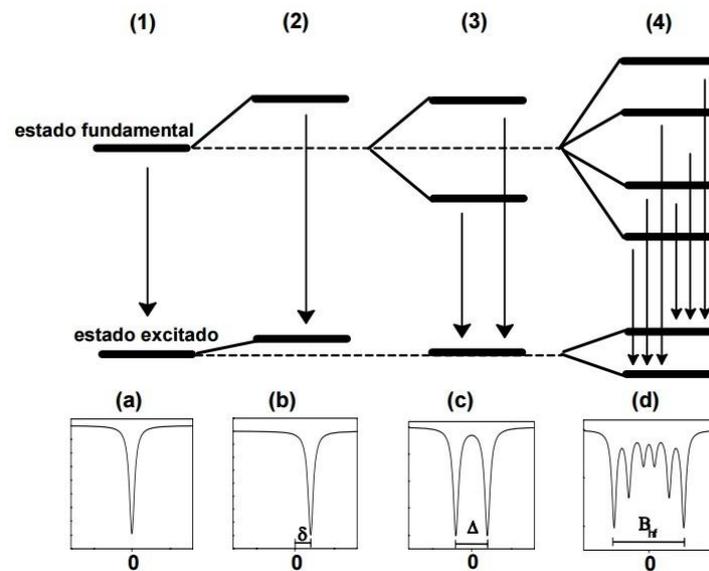
A espectroscopia Mössbauer, também conhecida como espectroscopia ressonante nuclear, é uma técnica baseada no princípio da emissão e absorção ressonante de raios γ sem recuo (FILGUEIRAS, 1998). Tal técnica, por ser fundamentada em fenômenos nucleares, não exige que a mostra seja cristalina. Este tipo de espectroscopia pode ser aplicada em diversas áreas de estudo, tais como: investigação de estados físicos nucleares, propriedades de moléculas orgânicas, caracterização de solo, verificação de efeitos relativísticos, entre outras (PIRES, 2014).

Pela conservação da energia e do momento, quando uma absorção ressonante ocorre, a energia absorvida deve ser igual à energia incidente proporcionada por um raio gama. Contudo, quando o átomo absorve o fóton, o mesmo sofre um recuo com uma energia E_R (FULTZ, 2011; PIRES, 2014). Para compensar o deslocamento causado pelo recuo, um acréscimo de energia Doppler é utilizado para fazer uma sobreposição das energias dos átomos da fonte com os átomos do absorvedor.

Os elétrons que constituem o material em estudo geram campos elétricos ou magnéticos em torno do núcleo, surgindo pequenas alterações no nível energético do átomo. Este tipo de alteração é conhecida como interação hiperfina. As quais podem ser: Elétrica Monopolar; Elétrica Quadrupolar e Magnética. A interação elétrica monopolar está relacionada ao desvio isomérico (δ), referente as interações entre o elétron e o núcleo. A interação elétrica quadrupolar é responsável pelo desdobramento quadrupolar (Δ), ou seja,

interações das cargas nucleares com o gradiente de campo elétrico externo. Para um núcleo de ferro (^{57}Fe), por exemplo, este tipo de interação gera desdobramento da linha ressonante, produzindo duas linhas (figura 15). Já a interação Magnética são as interações do núcleo do átomo absorvedor, com o campo magnético externo. Para um núcleo de ferro (^{57}Fe) existem seis possíveis transições, gerando seis espectros. (PEGORETTI, 2008; GÜTLICH; GARCIA, 2013). O efeito Mössbauer é bastante estudado em núcleos de ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{151}Eu , ^{121}Sb e ^{161}Dy .

Figura 15 – Desdobramento da linha ressonante de um núcleo de ^{57}Fe .



Legenda: A figura 1 (a) representa o núcleo livre; a 2 (b) indica o desvio isomérico (δ); 3 (c) representa o desdobramento quadrupolar (Δ) e 4 (c) campo magnético hiperfino.

Fonte: Pegoretti (2008)

No presente trabalho, o espectro Mössbauer de ^{119}Sn foi obtido usando um espectrômetro de aceleração constante movendo uma fonte de BaSnO_3 mantida à temperatura ambiente. A amostra analisada, PANI/Quitosana/ SnO_2 (PQ05/ SnO_2), também foi mantida à temperatura ambiente. O espectro foi ajustado computacionalmente utilizando o software Normos assumindo linhas lorentzianas simples. O valor do deslocamento isomérico (δ) foi obtido em relação a uma fonte de BaSnO_3 .

3.2.1.4 Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), é uma técnica que permite estudar a superfície do material, analisando a composição química da estrutura. Podendo ser utilizada

para analisar diversos tipos de amostras, como: polímeros, semicondutores, metais, compósitos, entre outros. O material em análise pode apresentar-se em diversificadas formas, tais como filmes, pó, partículas, fibras, entre outros (NASCENTE, 2010).

A espectroscopia XPS desenvolvida por Kai Siegbahn e seus colaboradores consiste em incidir raios-X sobre uma amostra, a qual absorve a energia do fóton incidente. A interação do fóton com átomos da superfície do material, promove a emissão de elétrons por Efeito Fotoelétrico. Contudo, a energia do fóton incidente ($h\nu$) deve ser alta o bastante para conseguir arrancar o elétron da camada mais interna do átomo, passando a ser chamado de fotoelétron (MOULDER et al, 1983).

A energia de ligação dos fotoelétrons é diferente para cada átomo, o que permite identificar os elementos químicos presentes nas amostras em análise (ALVES, 2005). No caso dos polímeros condutores, a técnica XPS fornece informações não apenas dos elementos que constituem o material, mas também permite analisar o estado de oxidação e grau de protonação do polímero.

As medidas foram realizadas em ambiente de ultra-alto vácuo, com pressão de base melhor do que $2,0 \times 10^{-9}$ mbar. Foi utilizada uma fonte de raios-X monocromática, com potência de 350 W a partir de um alvo de Al K α e foi feito uso de um analisador de elétrons hemisférico marca SPECS, modelo PHOIBOS 150 MCD. As medidas foram realizadas em ângulo de emissão normal. Para compensação de acúmulo de carga em amostras isolantes foi utilizado um "flood gun" com corrente de emissão de 0,1 μ A. Os espectros amplos foram coletados com energia de passagem (E_p) de 50 eV e os espectros de alta resolução na região de cada elemento de interesse (C 1s, N 1s, O 1s, S 2p e Sn 3d) com energia de passagem de 20 eV. Os espectros foram ajustados utilizando o programa CasaXPS. Para calibração dos espectros e correção no valor da energia de ligação, utilizou-se como referência o pico do carbono residual com energia de 284,6 eV.

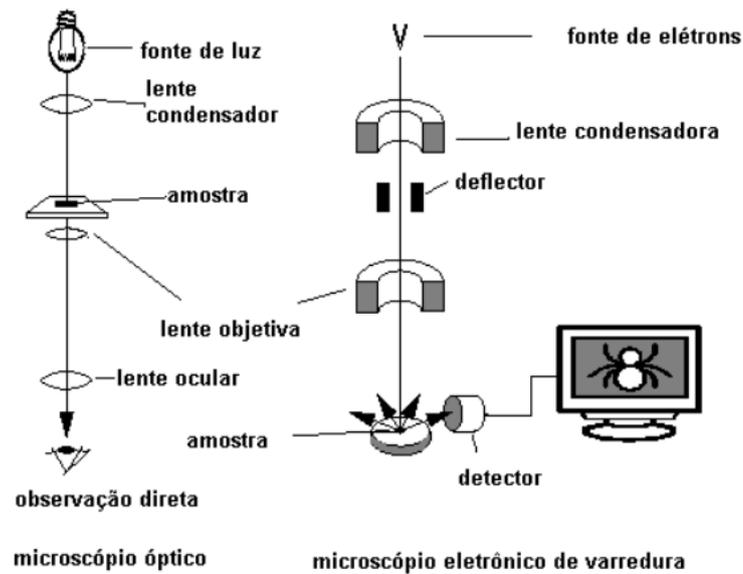
3.2.1.6 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) é um instrumento utilizado para análise microestrutural de materiais sólidos, gerando uma imagem tridimensional da superfície do material. Diferentemente do microscópio óptico, que faz uso de luz (fótons), o SEM utiliza um feixe de elétrons (elétrons primários) focalizados, os quais são incididos sobre a amostra e varrem a superfície a ser analisada. Além disso, é constituído por detectores que permitem

capturar os elétrons espalhados, secundários e raios-X provenientes da interação dos elétrons primários com a amostra. (ALVES; PERINA, 2012).

A figura 16 representa o esquema de um microscópio eletrônico de varredura (SEM) e um microscópio óptico.

Figura 16 - Representação do microscópio óptico e eletrônico de varredura.



Fonte: Dedavid (2007).

O funcionamento do SEM se baseia no uso de uma fonte de elétrons, conhecida como canhão de elétrons. Esta fonte pode ser formada por um filamento de tungstênio, o qual é aquecido e provoca a excitação dos átomos presentes no filamento. Assim, ocorre a emissão termoiônica, ou seja, liberação de elétrons. Para promover energia capaz de gerar um feixe, uma voltagem elevada é aplicada produzindo um fluxo dos elétrons. As lentes colimadoras têm a função de focalizar o feixe de elétrons. As imagens formadas pelo SEM são provenientes, principalmente, dos elétrons secundários. Embora elétrons espalhados também possam gerar imagens, a resolução e a qualidade são bem menores. O feixe produzido é condensado através das lentes condensadoras, passando por um defletor e em seguida por uma lente objetiva, chegando então até a amostra. Ao varrer a amostra os elétrons secundários, espalhados e raios-X são emitidos, os quais são capturados por um coletor, produzindo um sinal luminoso que é convertido em eletrônico. Por fim, as imagens são formadas em um monitor, onde a reprodução é feita ponto a ponto. A qualidade da imagem pode ser controlada de acordo com o brilho, contraste, velocidade de varredura, focalização, entre outros (DEDAVID, 2007; ALVES; PERINA, 2012).

Para obter as micrografias foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss SMT) e sob tensão de 25 kV, onde foram realizadas as análises microestruturais. As amostras em forma de pó fino, foram preparadas em *stubs* de alumínio, contendo uma fita dupla face de carbono, sobre a qual o pó foi despejado e através de um evaporador do tipo Balzers SCD 050, foi realizado o revestimento em ouro.

3.2.2 Análise térmica do material

3.2.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) permite fazer uma análise térmica do material, analisando mudanças físicas e de fase da amostra. Pode ser utilizada para determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m). Além disso, é possível realizar medidas quantitativas de calor específico (C_p), calor de fusão (ΔH_f), calor de cristalização (ΔH_c) e calor de reação (ΔH_r) da amostra (LUCAS, 2001).

Para a análise térmica DSC foi utilizado o detector DSC-60A da marca Shimadzu com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $250\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2.2 Análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA)

Análise termogravimétrica é uma técnica que permite verificar como a temperatura influencia no ganho ou perda de massa de uma substância inserida em uma atmosfera bem definida (nitrogênio ou ar sintético). Dessa forma, é possível identificar a temperatura na qual o material sofre degradação.

A análise térmica diferencial (DTA) está relacionada à medição da diferença de temperatura da amostra e uma amostra de referência utilizada durante o momento do aquecimento ou resfriamento do sistema. A curva registrada corresponde a essa diferença de temperaturas em função do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos a uma taxa constante.

Nas medidas de TGA e DTA foi utilizado o equipamento termomecânico DTG-60AH da marca Shimadzu, para determinar as mudanças de fase e as reações da amostra. Com uma taxa de aquecimento $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, as amostras foram aquecidas de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando um fluxo de nitrogênio (N_2) e ar sintético de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados das caracterizações das amostras sintetizadas. As análises espectroscópicas foram realizadas por FTIR, XPS e Mössbauer. A caracterização estrutural foi realizada por DRX, enquanto a análise térmica foi obtida por DSC, TGA e DTA. Já a morfologia do material foi estudada através da técnica MEV.

4.1 Caracterização estrutural

4.1.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

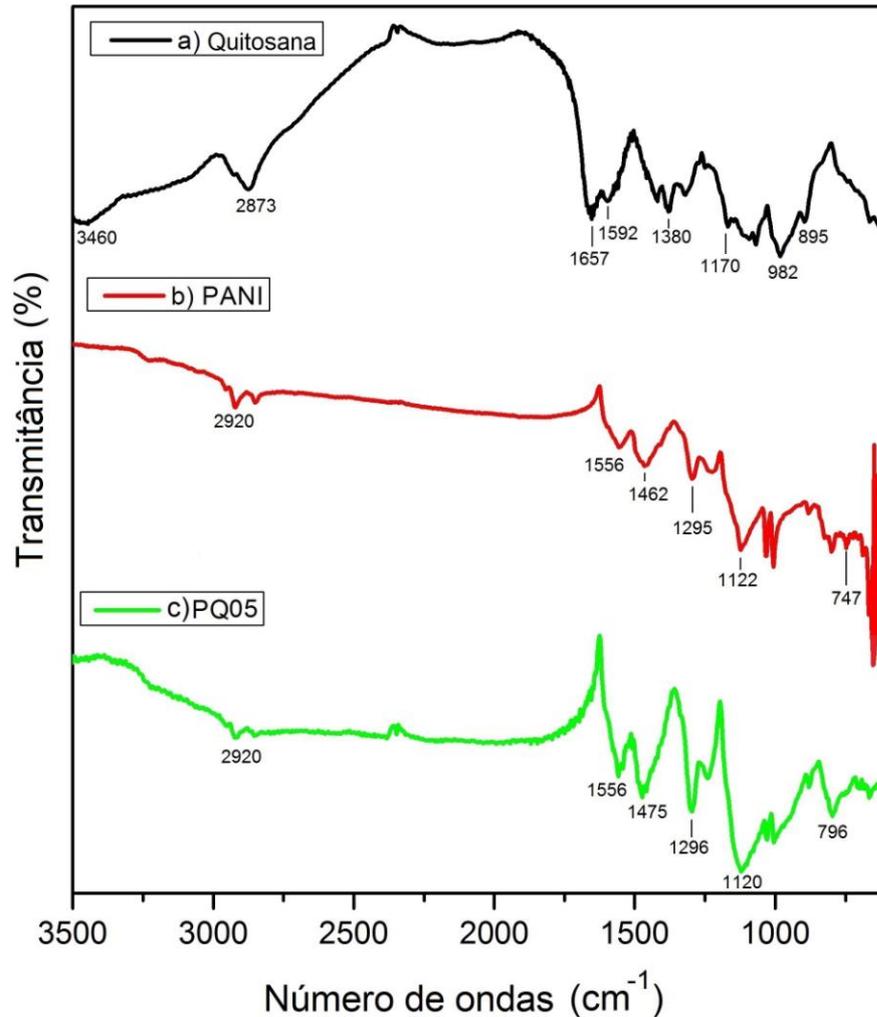
A técnica FTIR foi utilizada para identificar, por meio das bandas características, os agrupamentos químicos típicos que constituem as amostras. Para tal, foram feitas medidas FTIR das amostras de quitosana pura, PANI, PANI/Quitosana (PQ05; PQ1; PQ2), PANI/Quitosana/SnO₂ (PQ05/SnO₂ (1); PQ05/SnO₂ (2); PQ05/SnO₂ (3)) e PANI/SnO₂ (PANI/SnO₂ (1); PANI/SnO₂ (2); PANI/SnO₂ (3)).

Utilizando a técnica de infravermelho, inicialmente foram analisadas as amostras de PANI/Quitosana, sintetizadas com diferentes concentrações de quitosana diluída em ácido acético. Os espectros no infravermelho de todas estas amostras apresentam bandas características da polianilina na forma de base esmeraldina. Contudo, quando se analisa a banda associada ao alto grau de condutividade do material (banda em 1120 cm⁻¹), observa-se que ela é mais intensa e larga no espectro da amostra sintetizada com 0,5% (m/V) de quitosana. Com base nessa análise, a síntese dos nanocompósitos estudados neste trabalho foi feita utilizando-se essa concentração de quitosana.

Vale ressaltar que, a síntese das amostras de PANI/Quitosana, onde a quitosana foi diluída em ácido clorídrico, resultou na obtenção de um pó marrom misturado com pequenos grânulos esverdeados. Quando este material era lavado com água deionizada, o pó solubilizava e portanto, se perdia na etapa da filtração. Uma possível explicação para este resultado é o excesso de ácidos oxidantes utilizados na síntese. No processo de sobreoxidação, o excesso de ácido utilizado na síntese continuaria oxidando as cadeias poliméricas, causando assim a quebra das macromoléculas. Na sequência, ocorreria a formação de uma grande quantidade de moléculas poliméricas menores (oligômeros) e solúveis, que se separariam da massa polimérica insolúvel durante a filtração (SYED; DINESAN, 1991).

Na figura 17 são apresentados espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de: Quitosana, polianilina (PANI) e PANI/Quitosana, a qual foi nomeada como PQ05.

Figura 17 - Espectro FTIR das amostras: a) Quitosana, b) PANI, c) PQ05.



Na figura 17 a) observam-se os picos FTIR característicos da quitosana comercial utilizada. Neste espectro foram identificadas as principais regiões de bandas de absorção. Pode-se destacar uma banda larga entre 3500–3200 cm⁻¹ atribuída à banda de estiramento axial OH e vibrações de estiramentos dos grupos funcionais N–H, que se encontram sobrepostas (SANTOS, 2003; JOSUÉ et al, 2000). A banda entre 2955 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹ referente às vibrações de estiramento do grupo C–H, dos grupos metila existentes na estrutura da quitosana (KHAIRKAR; RAUT, 2014). O pico em 1657 cm⁻¹, corresponde ao estiramento da ligação C=O (deformação axial) de amida (BISPO, 2009). As bandas atribuídas aos grupos funcionais da amida secundária e terciária encontram-se entre 1320–1500 cm⁻¹. Finalmente, a

última região, 1170–895 cm^{-1} , corresponde à estrutura sacarídea da quitosana (SILVERSTEIN, 1994; SANTOS, 2003; BISPO, 2009).

Na figura 17 b) é apresentado o espectro de FTIR da polianilina sintetizada no presente trabalho. Neste espectro identificam-se a presença de absorções características da PANI, em concordância com os reportados na literatura. A seguir, destacam-se as bandas de interesse, típicas da polianilina na forma de sal esmeraldina. Em aproximadamente 2920 cm^{-1} , observa-se a banda correspondente ao grupamento funcional C–H (–CH₂) da cadeia principal da PANI. Bandas na faixa entre 1600 e 1400 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos nos anéis quinóides e benzóides. No caso das amostras analisadas, estas bandas se encontram em 1556 cm^{-1} (dos anéis quinóides) e 1462 cm^{-1} (dos anéis benzóides), caracterizando a polianilina dopada (GOMES; OLIVEIRA, 2009). Por outro lado, a relação entre estas duas bandas pode ser utilizada para avaliar o grau de oxidação da PANI.

A polianilina na forma esmeraldina é constituída por quantidades iguais de unidades benzóides e quinóides. Como resultado desta proporção, os espectros FTIR apresentam bandas de absorção dos anéis quinóides e benzóides com intensidades próximas. Este resultado pode ser evidenciado no espectro apresentado na figura 17 b), confirmando a forma parcialmente oxidada da polianilina.

A banda em 1295 cm^{-1} e o pequeno ombro em 1236 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C–N da amina aromática secundária da PANI e C–N⁺ da estrutura polarônica, respectivamente (HAN et al, 2002; XU et al., 2010; MAGALHÃES et al, 2011). A banda em 1122 cm^{-1} representa a vibração C–H da estrutura N=Q=N e B–N⁺H–B devido à formação de cargas na cadeia polimérica durante a protonação. Essa banda está relacionada ao grau de delocalização de elétrons na cadeia polimérica e, por tanto, à condutividade do material. (WANG et al, 2014). A presença deste pico constitui mais uma evidencia do caráter condutor da amostra de polianilina. Por fim, a banda em 747 cm^{-1} é atribuída à deformação C–H fora do plano dos anéis 1,4 substituídos (PANG et al, 2010; GOMES; OLIVEIRA, 2009).

Comparando os gráficos b) e c) da figura 17, é possível observar que o FTIR do compósito tem muita semelhança ao espectro da PANI. No entanto, algumas modificações são observadas nas bandas obtidas após a adição da quitosana à PANI. Primeiramente, verifica-se que as bandas em 1592 cm^{-1} e 1697 cm^{-1} da quitosana, correspondentes ao estiramento C=O diminuíram consideravelmente, não sendo observadas no espectro do compósito. Este resultado indica que ocorreu uma forte interação entre os grupos amina da PANI e os grupos carboxílicos da quitosana, evidenciando, assim, a formação do compósito (AHN et al, 2002; IWATSUBO; KUSUMOCAHYO; SHINBO, 2002).

Nesses espectros (figura 17 b) e c)), também é possível observar que houve o deslocamento da banda correspondente ao anel quinóide de 1462 cm^{-1} para 1475 cm^{-1} , acompanhado pelo aumento de intensidade da banda dos anéis benzóides. O deslocamento da banda em 1462 cm^{-1} é associado à dopagem das cadeias do PANI, com a formação de pôlarons na cadeia (PING et al, 1997).

Segundo os trabalhos de Yang e colaboradores (1989), a dopagem por protonação de compósitos a base de PANI e quitosana em meio ácido ocorre de três formas distintas. Na primeira, a protonação aconteceria entre grupos NH_2 presentes na quitosana e da cadeia polimérica. Na segunda, as unidades C-N(R)H da quitosana interagem com os grupos polianilínicos. Na terceira, a protonação está associada com a conversão de anéis quinóides em benzóides. Nos dois primeiros casos, nos espectros FTIR espera-se observar bandas devido a presença da NH_2 (amida II) e a vibrações de deformação C-N(R)H , que são essencialmente modos de vibração de ligações N-H . Já no terceiro caso, se observaria uma banda mais intensa associada aos estiramento de anéis benzóides (YANG et al, 1989; KIM et al, 1988). Neste contexto, tanto o deslocamento da banda em 1462 cm^{-1} , assim como o aumento de intensidade da banda dos anéis benzóides observados nos espectros FTIR, indicam que o grau de protonação da polianilina com a presença da quitosana aumentou em comparação às amostras do PANI. Estes resultados se encontram em concordância com os resultados de XPS que serão apresentados adiante (seção 4.1.4).

Na tabela 5, são apresentados todas as bandas encontradas nas amostras analisadas (figura 17) e seus respectivos grupos funcionais.

Tabela 5 - Bandas características das amostras: Quitosana, PANI e PQ05. (Continua)

Grupos Funcionais	Nº de onda (cm^{-1})		
	Quitosana	PANI	PQ05
Estiramento axial OH e vibrações de estiramentos N-H	3460		
C-H ($-\text{CH}_2$)		2920	2920
Estiramento C-H simétrico	2873		
Estiramento da ligação C=O	1657		
C=C e C=N estiramento de anéis quinóide		1556	1556

Tabela 5 – Bandas características das amostras; Quitosana, PANI e PQ05. (Conclusão)

C=C e C=N estiramento de anéis benzênicos	1462	1475
CH ₂	1420	
C–N(terciária)	1380	
C–N (primária)	1320	
Estiramento da ligação C–N da amina secundária	1295	1296
Estiramento C–O–C (estrutura sacarídea – β)	1170	
Vibração C–H	1122	1120
Estiramentos S=O, bandas típicas do DBSA	1039	1030
	1008	1005
C–H relacionadas à estrutura sacarídea	895	880
Anéis aromáticos	747	796

Fonte: Galiani et al (2007); Magalhães et al (2011); Yavuz; Uygun; Bhethanabotla (2009).

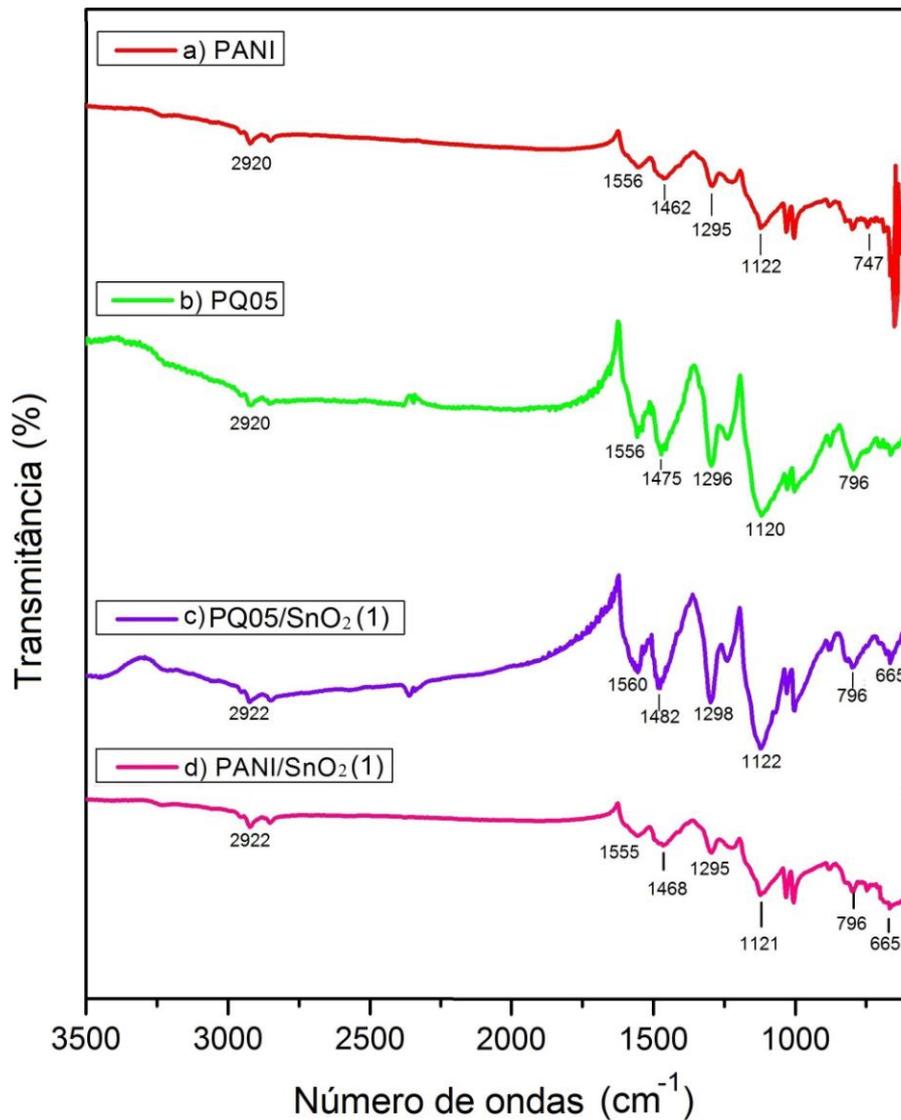
Na figura 18 são apresentados os espectros no infravermelho das amostras: PANI, PQ05, PQ05/SnO₂ (1) e PANI/SnO₂ (1). As bandas típicas das curvas a) e b) podem ser identificados na tabela 5. A partir destes espectros evidencia-se que todas as amostras analisadas apresentaram a região que caracteriza o estado de oxidação sal esmeraldina da polianilina.

Analisando o espectro FTIR da amostra PANI/Quitosana/SnO₂ (figura 18 c)), observa-se um perfil semelhante ao espectro da amostra PANI/Quitosana (figura 18 b)), além do modo vibracional em aproximadamente 665 cm⁻¹, característico do estiramento assimétrico Sn–O–Sn do dióxido de estanho (SnO₂). Este resultado sugere que as nanopartículas de dióxido de estanho adicionadas junto com a quitosana, não interagem quimicamente com a polianilina durante a síntese. Como descrito anteriormente, os resultados de FTIR das amostras de PANI/Quitosana indicam que as nanopartículas formam ligações com os grupos –OH e com os grupos carboxílicos da quitosana. Por outro lado, estudos mostram que a quitosana pode ser protonada em meio ácido, ocorrendo a formação de grupos NH₃⁺. No caso das amostras analisadas nesta pesquisa, é possível que ambos processos aconteçam durante a síntese, uma vez que foi utilizada uma única rota sintética.

Comparando os espectros FTIR das amostras de PANI/Quitosana/SnO₂ e PANI/SnO₂, figura 18 c) e d), é possível notar que as intensidades de todas as bandas no espectro da

amostra de PANI/SnO₂, diminuíram de forma drástica, inclusive o pico correspondente estiramento assimétrico Sn–O–Sn do dióxido de estanho. Este resultado indica que, no nanocompósito (PANI/SnO₂), houve uma interação química das nanopartículas de SnO₂ na matriz polimérica. Devido a esta interação surge a possibilidade dos grupos amina e imina da polianilina estarem ligados aos íon Sn⁴⁺. A ligação química pode ter ocorrido através da protonação da polianilina ou através de uma reação de complexação (KARPURARANJITH; THAMBIDURAI, 2016).

Figura 18 - Espectro FTIR das amostras: a) PANI, b) PQ05, c) PQ05/SnO₂ (1), d) PANI/SnO₂ (1).

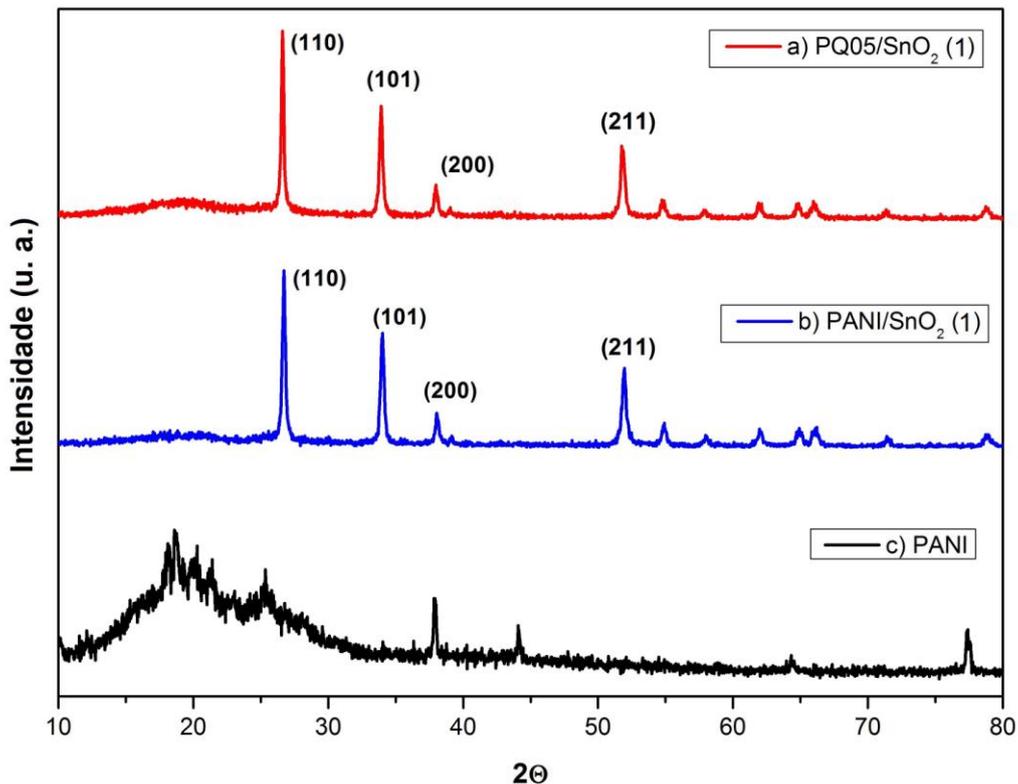


4.1.2 Difração de raios-X (XDR)

A caracterização cristalográfica das amostras foi realizada por difração de raios-X (XDR). Os difratogramas obtidos e sua respectiva identificação de planos cristalográficos (planos refletos) se encontram ilustrados na figura 19. Para o difratograma das amostras PQ05/SnO₂ (1) e PANI/SnO₂ (1), os picos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 041-1445.

Nas figuras 19 a), b) e c) são mostrados os difratogramas das amostras: PQ05/SnO₂ (1), PANI/SnO₂ (1) e do polímero condutor (PANI), respectivamente.

Figura 19 - Difratograma das amostras: a) PQ05/SnO₂ (1), b) PANI/SnO₂ (1) e c) PANI.



No difratograma da polianilina foram identificados dois picos alargados nas posições angulares de 18,6° e 25,3° e picos referentes ao elemento químico alumínio (Al), nas direções (hkl): (111), (002), (022), (113). A presença destes últimos picos é devido ao porta-amostras de alumínio utilizado. Os picos alargados presentes no DRX da PANI indicam que ela é parcialmente cristalina. Segundo a literatura, a polianilina parcialmente cristalina apresenta dois picos posicionados entre 10° e 30° (MOSTAFAEI; ZOLRIASATEIN, 2012). Por tanto, os resultados obtidos se encontram em concordância com os apresentados na literatura.

Nos difratogramas das amostras de PQ05/SnO₂ (1) e PANI/SnO₂ (1) (figura 19 a) e b)), foram observados onze picos característicos de SnO₂ cristalino, nas posições angulares de: 26,59°; 33, 89°; 37,98°; 51,83°; 54,81°; 57,90°; 61,97°; 64,83°; 66,01°; 71,38° e 78,84°. Tais picos foram identificados como sendo os planos cristalográficos (hkl): (110); (101); (200); (211); (220); (002); (310); (112); (301); (202) e (321). Nestes difratogramas não foi possível identificar visivelmente os picos do PANI devido a baixa cristalinidade observada no polímero, a qual é atribuída à sua periodicidade nas direções paralelas e perpendiculares (GAO et al, 2004). Em ambos nanocompósitos foram observados o mesmo padrão de difração. Este resultado era esperado, uma vez que a quitosana é um material amorfo.

No caso dos nanocompósitos, foi determinado o tamanho médio dos cristalitos do SnO₂ inserido na matriz do polímero através da equação de Scherrer (equação 2, seção 3.2.1.2), bem como pelo método gráfico de Williamson-Hall (WH). Utilizando o método de WH também é possível obter informações quantitativas sobre a microdeformação da rede. Porém a microdeformação não foi analisada neste estudo.

Os tamanhos de cristalitos obtidos a partir dos picos mais intensos para cada nanocompósito pelo método de Scherrer, estão apresentados na tabela 6.

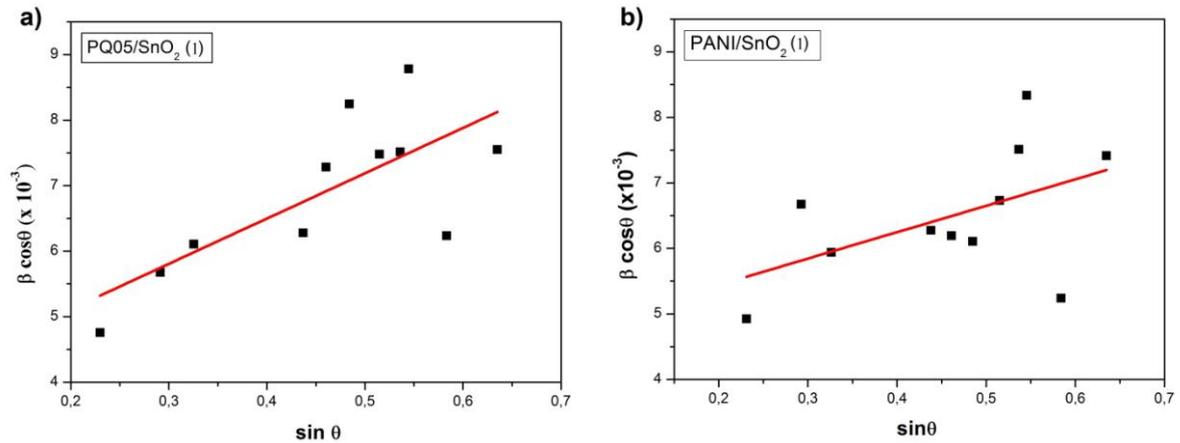
Tabela 6 - Planos cristalográficos e tamanhos dos cristalitos pela equação de Scherrer.

Picos	Planos refletores (hkl)	Amostra a) PQ05/SnO ₂ (1)	Amostra b) PANI/SnO ₂ (1)
		Tamanho dos Cristalitos (D)	Tamanho dos Cristalitos (D)
1°	(110)	29,15 nm	27,87 nm
2°	(101)	24,40 nm	20,77 nm
3°	(200)	22,70 nm	22,90 nm
4°	(211)	21,75 nm	22,10 nm

Legenda: Considerando o fator de forma (k) igual à 0.9 e $\lambda_{Cu} = 0,15406$ nm.

Pelo método gráfico de Williamson-Hall (equação 3, seção 3.2.1.2) foi realizado o ajuste linear (figura 20), através do qual foi determinado o tamanho médio dos cristalitos. O tamanho médio dos cristalitos por ambos os métodos estão apresentados na tabela 7.

Figura 20 - Ajuste gráfico WH das amostras: a) PQ05/SnO₂ e b) PANI/SnO₂.



Legenda: As constantes de rede das amostras analisadas foram $a = b = 4,7382$ e $c = 3,1871$ Å.

Tabela 7 - Tamanho médio dos cristalitos encontrados pelos métodos de Scherrer e HW.

Amostras	Tamanho médio das cristalitos (nm)	
	Scherrer	Williamson-Hall (WH)
PQ05/SnO ₂ (1)	24,5	37,16
PANI/SnO ₂ (1)	23,41	29,92

4.1.3 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer foi utilizada para investigar as formas químicas do estanho presente nos nanocompósitos. O espectro Mössbauer obtido a temperatura ambiente da amostra PANI/Quitosa/SnO₂ é mostrado na figura 21. Este espectro foi ajustado com um duplete utilizando-se os parâmetros hiperfinos mostrados na tabela (8). A partir dos parâmetros obtidos foi possível observar a presença de uma única fase com parâmetros típicos do SnO₂, onde o estanho apresenta um único estado de valência Sn⁴⁺. Este resultado corrobora a presença de SnO₂ medidas por difração de raios-X (XDR).

Ao comparar os valores referentes ao desvio isomérico (δ) de uma amostra de dióxido de estanho puro com o valor encontrado para amostra em análise, verifica-se uma pequena diferença entre eles. Este resultado sugere uma variação no comprimento da ligação Sn–O do dióxido de estanho presente no nanocompósito (GRŽETA et al, 2002). Também podemos verificar, que o valor do desdobramento quadrupolar correspondente ao nanocompósito foi

diferente de zero. Este resultado indica a presença de vacâncias de oxigênio em torno dos íons Sn^{4+} .

Figura 21 - Espectro Mössbauer da amostra PANI/Quitosana/ SnO_2 - ^{119}Sn .

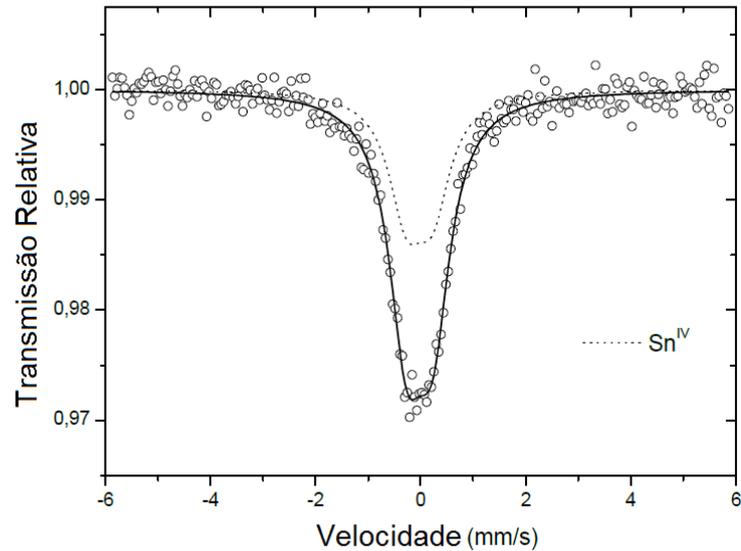


Tabela 8 - Parâmetros encontrados em espectroscopia Mössbauer.

Amostra	doublets	δ (mm/s) ($\pm 0,02$)	Δ (mm/s) ($\pm 0,03$)	Γ (mm/s) ($\pm 0,02$)	Área (%) (± 1)
PANI/Quitosana/ SnO_2	(1)	-0,03	0,50	0,81	100

4.1.4 Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de fotoelétrons excitados por raios-X foi utilizada com intuito de analisar a estrutura atômica da superfície do material. Na figura 22 são apresentadas as curvas de intensidade em função da energia de ligação (espectro XPS) das amostras PANI, PANI/ SnO_2 e PQ05/ SnO_2 , e na figura 23 são apresentados os espectros XPS relacionados a cada elemento químico presente nos materiais em estudo. A partir dos gráficos (figuras 22 e 23), observou-se que todas as amostras analisadas apresentam em sua estrutura: oxigênio (O), carbono (C), nitrogênio (N) e enxofre (S), sendo predominantemente constituídas por nitrogênio e carbono. A presença de enxofre (S) nas amostras é proveniente dos ácidos dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) e persulfato de amônio (APS) utilizados na síntese da polianilina. Nas amostras com dióxido de estanho (SnO_2), observa-se a presença do Sn.

Figura 22 - Espectros XPS das amostras: a) PANI; b) PANI/SnO₂ (1) e c) PQ05/SnO₂ (1).

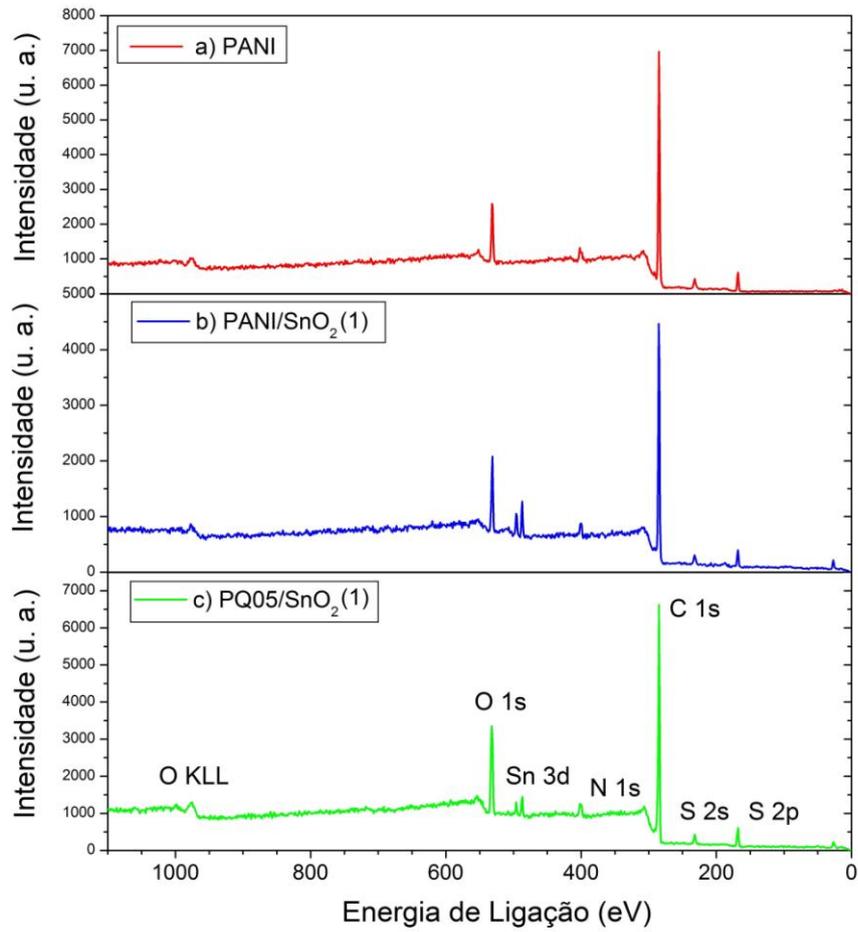


Figura 23 - XPS dos componentes a) Carbono, b) Nitrogênio, c) Oxigênio e d) Estanho.
(Continua)

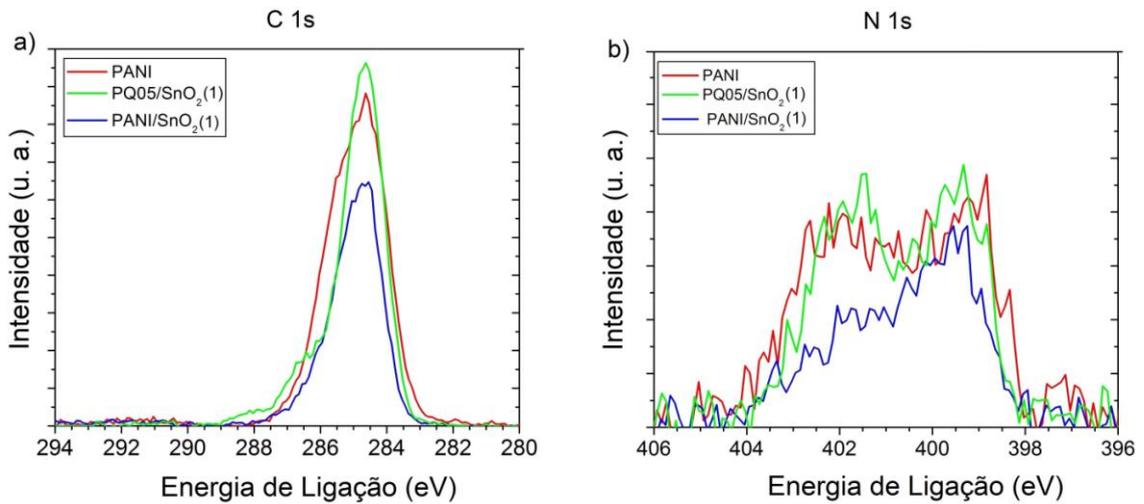
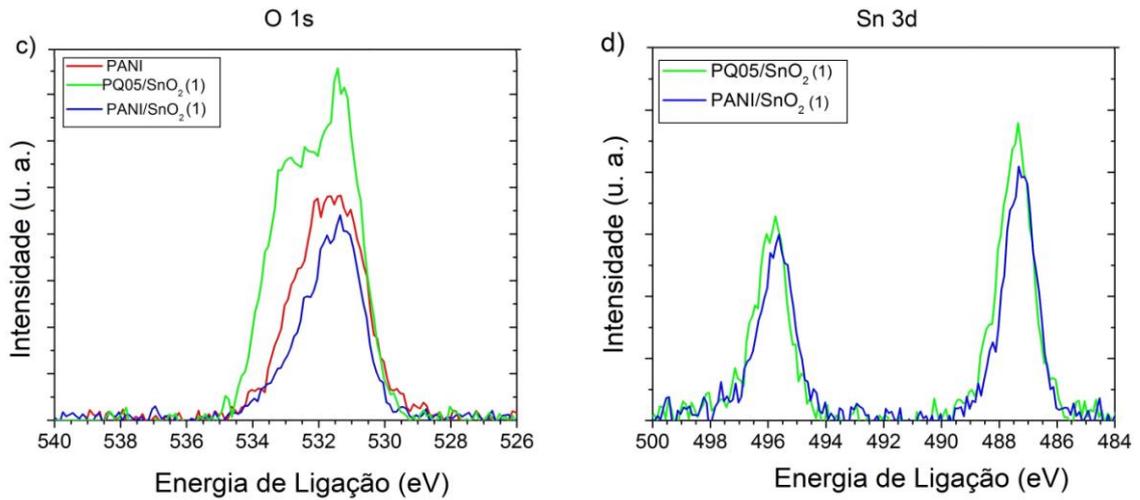


Figura 23 - XPS dos componentes a) Carbono, b) Nitrogênio, c) Oxigênio e d) Estanho.
(Conclusão)



Na figura 24 são apresentados os espectros XPS do carbono (C 1s), elemento de maior concentração nas amostras analisadas. A polianilina e o nanocompósito PANI/SnO₂ (figura 24 a) e b)) foram desconvoluídos em três picos: 284,5 eV referente a ligação C–C; 285,6 eV relacionada a ligação C–N e em 286,2 eV que representa o componente C–O. Já a amostra PQ05/SnO₂ (figura 24 c)) foi ajustada em quatro picos: 284,4 eV (C–C), 285,0 eV (C–N), 286,3 eV (C–O) e em 288,3 eV (O=C–NH).

Figura 24 - XPS ajustadas para o Carbono. (Continua)

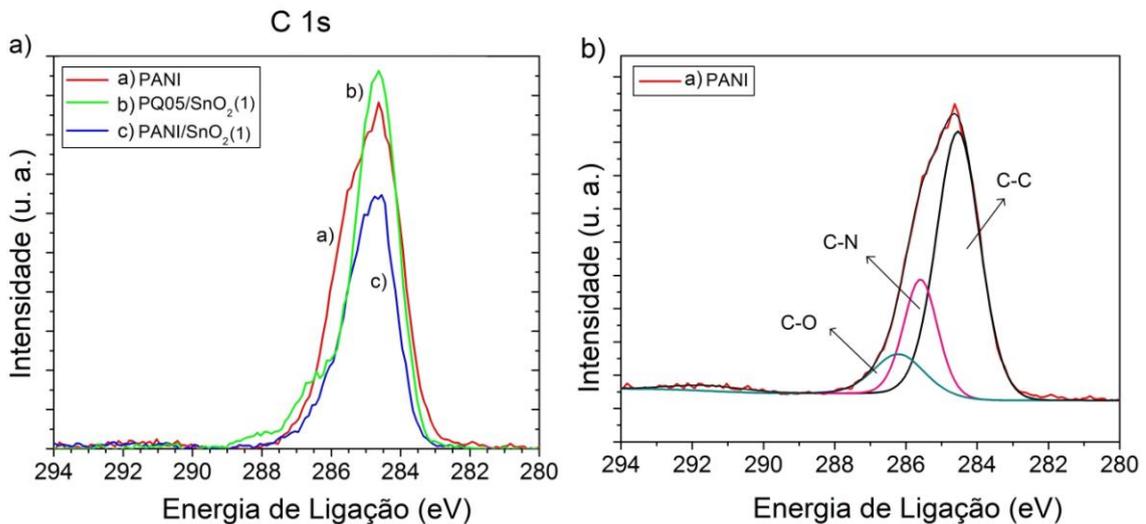
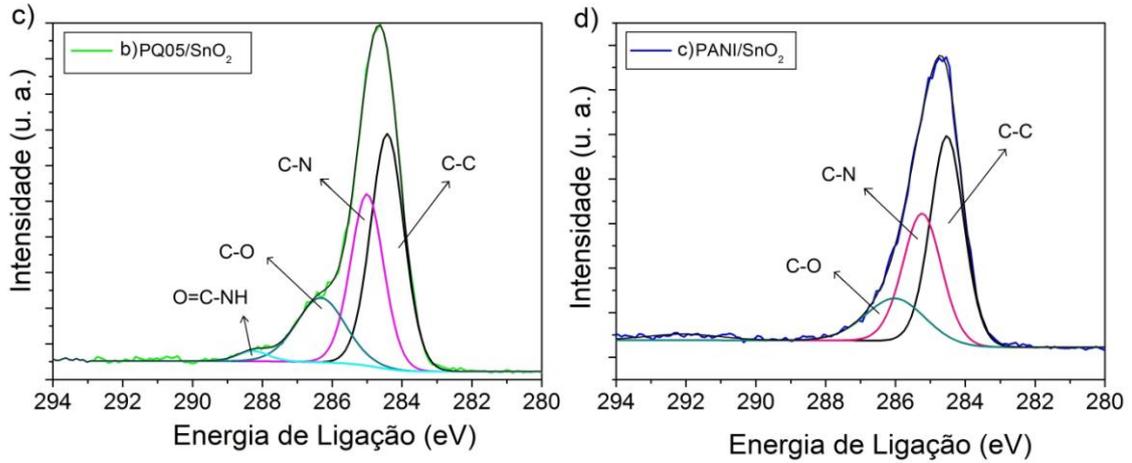


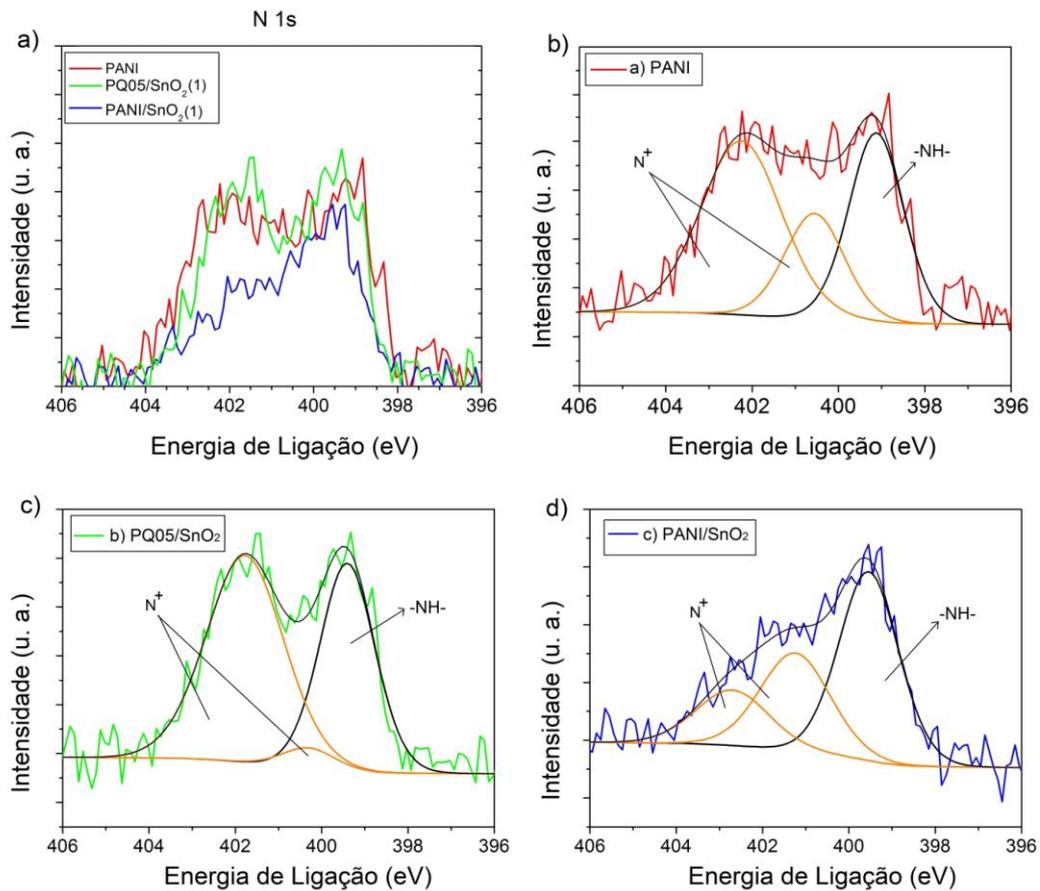
Figura 24 - XPS ajustadas para o Carbono. (Conclusão)



Legenda: Curvas XPS ajustadas para o Carbono: a) todas as amostras analisadas, b) PANI, c) PQ05/SnO₂, d) PANI/SnO₂.

Na figura 25 são apresentados os espectros XPS do nitrogênio (N 1s) bem como a desconvolução das curvas referentes as amostras: PANI, PQ05/SnO₂ e PANI/SnO₂.

Figura 25 - XPS ajustadas para o Nitrogênio.



Legenda: Curvas XPS ajustadas para o Nitrogênio: a) Todas as amostras e picos desconvoluídos das amostras; b) PANI; c) PQ05/SnO₂; d) PANI/SnO₂.

A desconvolução do espectro N 1s (figura 25) da polianilina indica a presença de três picos: i) em 399,1 eV, associado ao nitrogênio amina (-NH-), ii) em 400,5 eV, referente à amina protonada e iii) em 402,2 eV, correspondente à imina protonada. Segundo Hua et al (2011) e Han et al (2002) os picos nas energias de 400,5 eV e 402,2 eV estão relacionados ao pôlaron e bipôlaron, respectivamente. Estas bandas de energia surgem devido à interação entre os íons N⁺ e o ácido dopante (XIONG, 2012). A partir destes resultados é possível afirmar que a síntese utilizada neste trabalho se mostrou adequada para a obtenção da polianilina em estado dopado (sal esmeraldina), corroborando os resultados obtidos por FTIR.

Segundo dados teóricos, através da desconvolução do espectro N 1s da polianilina, um pico em aproximadamente 398,2 eV é observado por XPS, associado aos átomos de nitrogênio imina (=N-) do grupo das iminas quinóide. Porém, nas amostras analisadas (figura 25) tal pico não foi identificado. Este resultado sugere a possibilidade de que os todos átomos de nitrogênio dos grupos imina tenham sido protonados durante o processo de síntese (HAN et al, 2002)

Assim como na polianilina, na desconvolução do espectro N 1s do nanocompósito PQ05/SnO₂, figura 25 b), também observam-se as energias de ligação associadas ao nitrogênio amina (-NH-), à amina protonada e à imina protonada, com picos em 399,4 eV; 400,3 eV e 401,8 eV, respectivamente. Comparando o número de íons N⁺ relacionados à imina presentes nas amostras de PANI e PQ05/SnO₂ (mostrado na tabela 9), observa-se que ele é maior na amostra de PQ05/SnO₂. Este resultado indica que, de fato, a inserção da quitosana na cadeia polimérica do PANI influenciou no grau de protonação do compósito.

Para o nanocompósito PANI/SnO₂, figura 25 c), o ajuste apresentou bandas em 399,5 eV; 401,2 eV e em 402,7. Segundo estes resultados, observa-se que as bandas de energia dos nanocompósitos de PQ05/SnO₂ e PANI/SnO₂ apresentaram deslocamentos de energia quando comparados às bandas da polianilina pura. Este deslocamento é associado ao grau de protonação do material.

Na tabela 9 são apresentadas a composição superficial das amostras, assim como os resultados quantitativos (porcentagem) do nível de protonação da polianilina e dos nanocompósitos poliméricos.

Tabela 9 - Composição superficial das amostras analisadas por XPS.

Amostra	Composição Superficial (%)					N 1s			Nível de Protonação (%)
	C	N	S	O	Sn	-NH-	N+ (amina)	N+ (imina)	
PANI	83,20	4,2	4,7	7,90	-	0,34	0,20	0,46	66,1
PQ05/SnO ₂	77,3	4,3	3,8	14,2	0,4	0,40	0,04	0,56	60,0
PANI/SnO ₂	81,1	4,6	3,3	10,1	0,8	0,51	0,31	0,18	49,1

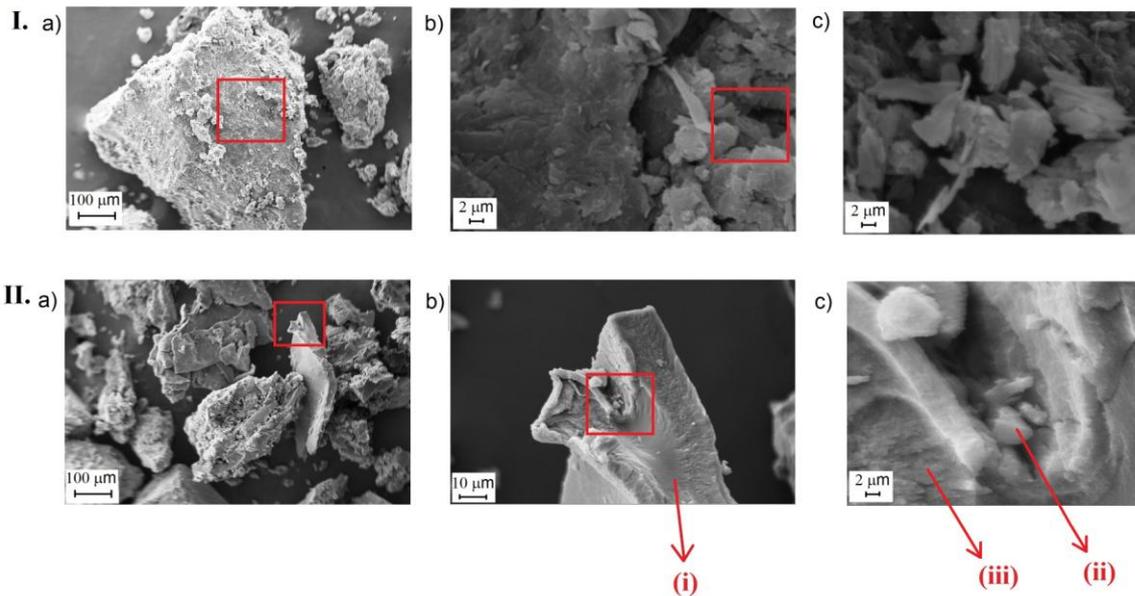
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras PANI, PANI/Quitosana, PANI/Quitosana/SnO₂ e PANI/SnO₂. As micrografias correspondentes a estas medidas são apresentadas na figura 26 e 27.

Nas figuras 26–I. e 26–II. (a, b, c) são mostradas as micrografias referentes às amostras PANI e PANI/Quitosana, respectivamente, utilizando-se aumento entre 156x e 4950x. Na micrografia da polianilina, com magnitude de 4400x, observa-se a formação de aglomerados heterogêneos constituídos de partículas com formatos diferentes.

Segundo Zhang et al (2006) e SILVA et al (2016) a morfologia da polianilina é influenciada pelo agente oxidante utilizado no momento da síntese, levando à formação de aglomerados. Estes podem se apresentar de forma esférica ou semelhante a bastonetes. Os autores ainda ressaltam que há a formação de agregados que se formam antes da polimerização e são constituídos por cátion anilínico e do ânion de persulfato de amônio. A morfologia fibrilar é explicada como sendo o resultado do crescimento secundário da polianilina que inicia sua polimerização na forma de fibras. Uma vez que, segundo os autores Xie, Ma e Guo (1998), a morfologia intrínseca da polianilina sintetizada por oxidação é fibrilar. No presente trabalho, é possível notar que os aglomerados presentes no PANI apresentam aparência granular e fibrilar (figura 26-I c)), sendo majoritária a morfologia granular.

Figura 26 - Morfologia superficial das amostras I. PANI e II. PQ05/SnO₂.

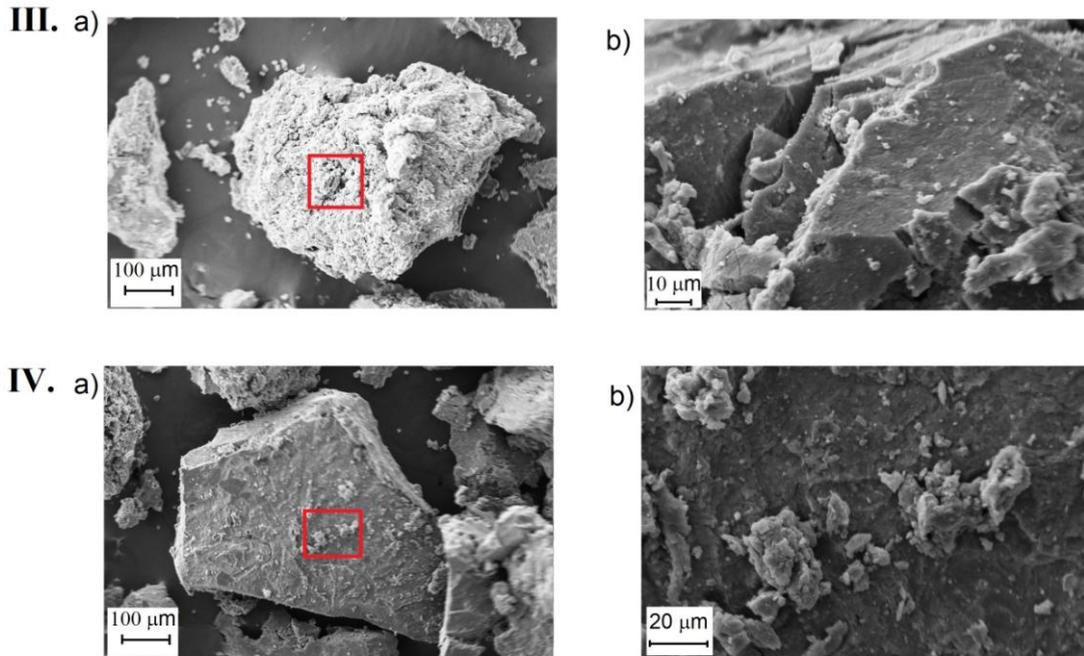


Legenda: I. a), b) e c) PANI com magnitudes de: 156x, 4400x e 4950x; II. a), b) e c) PANI/Quitosana (PQ05): 156x, 1000x e 4950x.

Comparando as micrografias da PANI e do composto PANI/Quitosana, utilizando-se um aumento de 156x, observa-se que elas apresentam semelhança entre si. No entanto, ao analisar as imagens com aumento de 1000x e 4950x observa-se algumas diferenças. Na micrografia do composto PANI/Quitosana podemos destacar três regiões descritas a seguir: na região (i) é possível notar uma matriz mais homogênea quando comparada com a matriz da PANI. Este resultado indica que através do método de síntese utilizado, houve a interação física entre a PANI e a quitosana para formar o composto. Na região (ii) observam-se aglomerados de aparência granular, sendo uma granulação com partículas menores quando comparados aos aglomerados da PANI e na região (iii) pode-se notar a presença de grânulos e bastonetes de vários tamanhos dispersos na matriz. Em suma, pode-se dizer que houve a mistura da polianilina e da quitosana, no entanto o composto formado não é totalmente homogêneo.

Nas figuras 27-III. e 27-IV. (a, b) são apresentadas as micrografias referentes às amostras PANI/Quitosana/SnO₂ e PANI/SnO₂, respectivamente, utilizando-se aumento de 156x e 1000x.

Figura 27 - Morfologia superficial das amostras III. PQ05/SnO₂ e IV. PANI/SnO₂.



Legenda: III. a) e b) PANI/Quitosana/ SnO₂ (PQ05/SnO₂) com magnitudes de: 156x e 1000x; IV. a) e b) PANI/SnO₂ (PANI/ SnO₂) com magnitudes: 156x, 1000x.

Analisando as micrografias correspondentes a estas amostras, figura 27, pode-se observar pequenas partículas e aglomerados de partículas dispersos de forma irregular ao longo da matriz polimérica. Karpuraranjith e Thambidurai (2016) relataram o estudo morfológico da síntese por precipitação química de nanocompósito de PANI/Quitosana/SnO₂ através de medidas de Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução e Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia. Segundo estes autores pequenas partículas presentes no nanocompósito são nanopartículas de SnO₂ que não foram misturadas à matriz da polianilina e do biopolímero, formando assim pequenos aglomerados na superfície da amostra.

4.2 Análise térmica

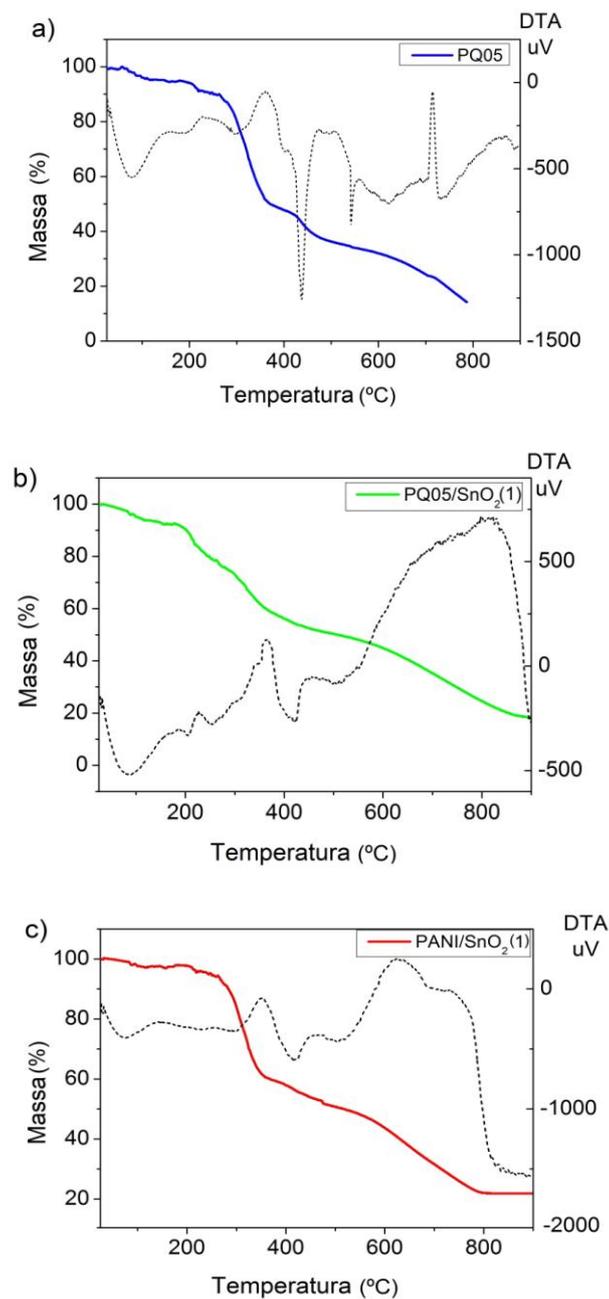
4.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Análise Diferencial (DTA)

A análise termogravimétrica (TGA) permite verificar a degradação térmica do material ao varia a temperatura em que a amostra é submetida, podendo ser realizada em diferentes atmosferas. As amostras analisadas neste trabalho foram submetidas a atmosfera inerte e oxidativa, nitrogênio (N₂) e ar sintético, respectivamente.

- **Medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio (N₂)**

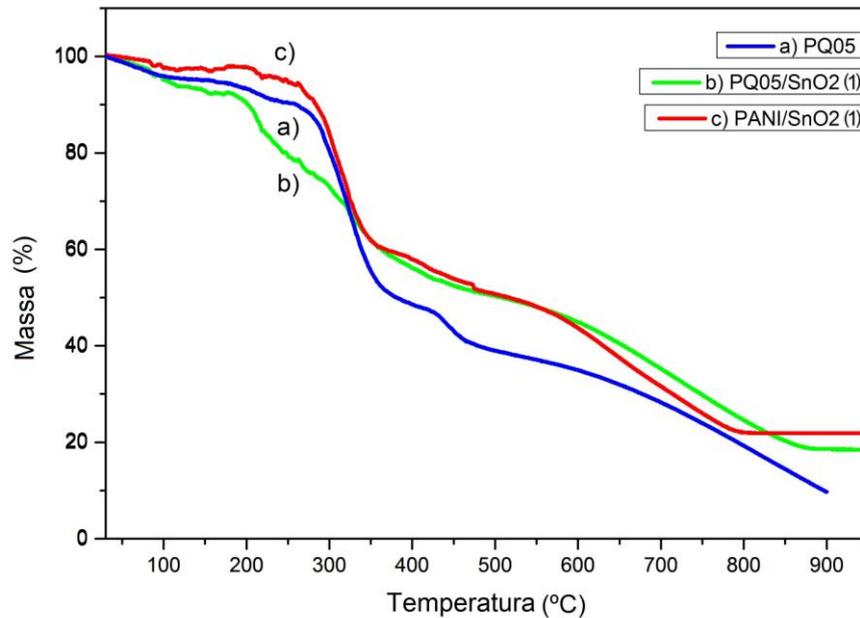
Nas figuras 28 a), b) e c) são apresentadas as curvas termogravimétricas (TGA) e diferencial (DTA) das amostras: PANI/Quitosana (PQ05), PANI/Quitosana/SnO₂ (PQ05/SnO₂ (1)) e PANI/SnO₂ (PANI/SnO₂ (1)). As perdas de massa e as curvas endotérmicas e exotérmicas analisadas estão apresentadas na tabela 10.

Figura 28 - Curvas TGA e DTA das amostras: a) PQ05, b) PQ05/SnO₂ e c) PANI/SnO₂.



Para uma possível comparação de estabilidade térmica do material, a figura 29 apresenta as curvas termogravimétricas das três amostras: PANI/Quitosana (PQ05), PANI/Quitosana/SnO₂ (PQ05-SnO₂ (1)) e PANI/SnO₂ (PANI/SnO₂ (1)) em atmosfera de nitrogênio (N₂).

Figura 29 – Curvas TGA em atmosfera inerte (N₂).



Legenda: TGA das amostras a) PQ05, b) PQ05/SnO₂ (1) e c) PANI/SnO₂ (1) em atmosfera inerte (N₂).

O gráfico a) da figura 29, apresenta a curva termogravimétrica da amostra PANI/Quitosana. Observa-se que a temperatura inicial de degradação ocorreu entre 45 – 103 °C e em seguida entre 180 – 232 °C, tais perdas podem ser atribuídas a água absorvida pela amostra, perdas de materiais voláteis e moléculas de baixo peso molecular e ainda, de acordo com Bhadra e Khastgir (2009), a perda entre 180 – 232 °C e 277 – 364 °C, pode estar relacionada a perda de água que atua como dopante secundário na PANI. A partir de 277 °C a amostra apresentou uma perda significativa de massa, cerca de 37 %, se estabilizando aproximadamente em 364 °C. Esta região também pode estar relacionada a remoção do HCl dopante (BHADRA; KHASTGIR, 2009), a degradação e desacetilação da quitosana em aproximadamente 350 °C (FIORI; GABIRABA, 2014; LAUS et al, 2006) e ainda, segundo Domenech e colaboradores (2003) em aproximadamente 330 °C ocorre a decomposição da cadeia alifática do DBSA. A partir de 400 °C a perda de massa é atribuída a decomposição da polianilina.

O gráfico b) (figura 29) apresenta a curva TGA da amostra PANI/Quitosana/SnO₂, a qual apresentou quatro perdas de massa. Enquanto a curva termogravimétrica da amostra PANI/SnO₂, indicada no gráfico como figura 29 c), apresentou cinco perdas de massa. Em

ambos os gráficos as duas primeiras regiões estão associadas as perdas de umidade, subprodutos da reação, materiais voláteis presentes no material e, como as amostras são preparadas em uma solução aquosa, segundo Bhadra e Khastgir (2009) pode ser associado também a remoção da água que atua como dopante secundário na PANI, como mencionado anteriormente (gráfico a).

A terceira perda de massa da curva b), indica uma redução de aproximadamente 17% da massa do material, se encontra na faixa 295 – 383 °C. E o último intervalo, ainda da curva b), apresentou a maior perda de massa, aproximadamente 26%, ocorrendo a degradação final do material.

A terceira perda de massa da amostra c), entre 280 – 355 °C, apresentou a maior perda de massa do material, cerca de 30%. A última perda de massa significativa da amostra PANI/SnO₂, se encontra entre 560 – 785 °C, onde 25% da massa foi perdida.

Analisando a primeira perda de massa das três amostras, é possível verificar que a amostra PANI/Quitosana/SnO₂ apresentou a maior perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, o que indica que tal amostra absorveu a maior quantidade de água. No intervalo de 100 – 260 °C a amostra PANI/SnO₂ (1) apresentou melhor estabilidade térmica. Segundo Karpuraranjith e Thambidurai (2016) a massa restante pode ser atribuído à carbonização de polímeros e polissacarídeos.

Tabela 10 - Intervalo de temperatura e perda de massa das amostras PQ05 e PQ05/SnO₂

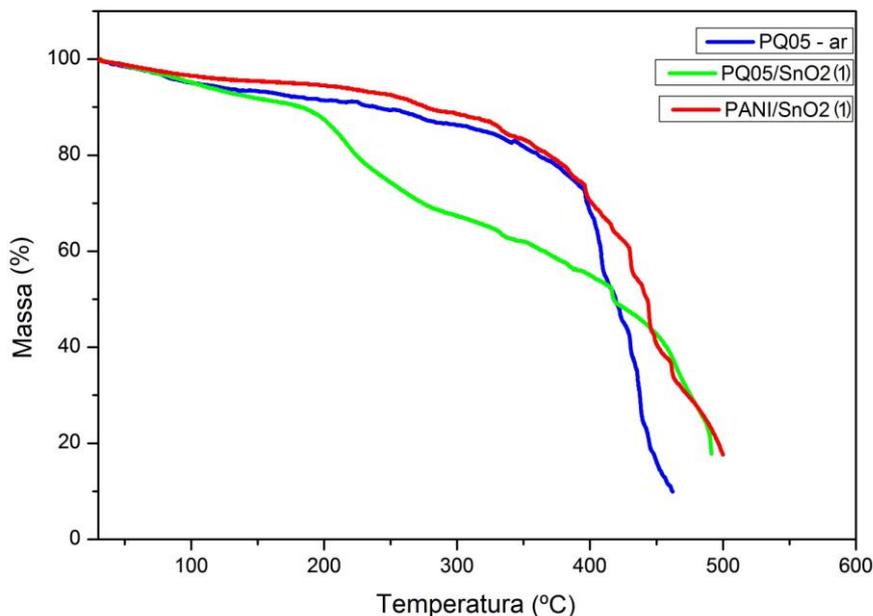
Amostra	TGA (°C)	Perda de Massa* (%)	DTA (°C)
PQ05	45 – 103	3,44	75
	180 – 232	3,93	196
	277 – 364	36,88	305
	424 – 467	6,53	447
PQ05/SnO ₂ (1)	79 – 173	5,67	85
	190 – 230	9,40	205
	295 – 383	16,41	364
	595 – 860	26,08	770
PANI/SnO ₂ (1)	75 – 120	1,79	75
	205 – 225	1,57	224
	280 – 355	30,17	293
	375 – 472	7,02	417
	560 – 785	25,20	517

Legenda: Amostras submetida em uma atmosfera inerte (N₂) e *perda aproximada de massa

- **Medidas realizadas em atmosfera de ar sintético**

Na figura 30 são apresentadas as curvas termogravimétricas das amostras: PANI/Quitosana (PQ05), PANI/Quitosana/SnO₂ (PQ05-SnO₂ (1)) e PANI/SnO₂ (PANI/SnO₂ (1)) em atmosfera oxidativa (ar).

Figura 30 – Curvas TGA em atmosfera oxidativa (ar).



Legenda: : TGA das amostras a) PQ05, b) PQ05/SnO₂ (1) e c) PANI/SnO₂ (1) em atmosfera oxidativa (ar sintético).

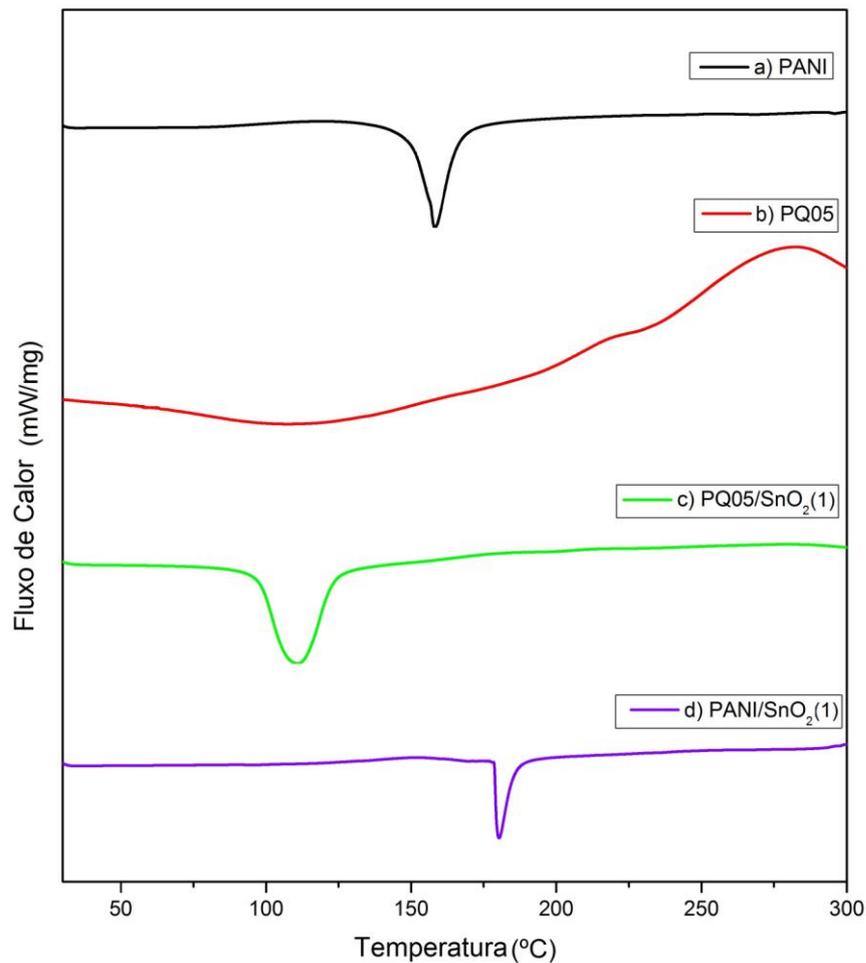
As amostras PQ05, PQ05/SnO₂ (1) e PANI/SnO₂ (1), figura 30, apresentam três perdas de massa. A primeira perda de massa, assim como em atmosfera inerte, refere-se a perda de umidade e materiais voláteis. As perdas significativas de massa se encontram na região entre 392–461 °C (63%) para a amostra PQ05, em 415 – 490 °C (35%) para a amostra PQ05/SnO₂ (1) e em 395–500 °C (57%) para a amostra PANI/SnO₂ (1). Tais perdas estão associadas a degradação da cadeia polimérica da polianilina (a partir de 400 °C) e em 445 °C a decomposição do dióxido de estanho (SnO₂).

Comparando as curvas de TGA das amostras, até 72 °C todas elas apresentaram perdas de massa iguais, isto é, são termicamente semelhantes. A partir de 100 °C até 260 °C, nota-se que a amostra PANI/SnO₂ (1), apresentou melhor estabilidade térmica, assim como analisado em atmosfera inerte (N₂).

4.2.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 31 apresenta as curvas de DSC das amostras PANI, PANI/Quitosana, PANI/Quitosana/SnO₂ e PANI/SnO₂. O DSC das amostras apresentaram uma transição de 1ª ordem, onde, em todos os termogramas, picos endotérmicos foram observados para temperaturas abaixo de 180 °C. A técnica DSC foi utilizada para verificar as transições que ocorreram durante a decomposição do material.

Figura 31 - DSC das amostras a) PANI, b) PQ05, c) PQ05/SnO₂ e d) PANI/SnO₂.



O DSC da PANI, apresentado na figura 31 a), mostra um pico endotérmico em aproximadamente 158 °C. Este pico está relacionado a evaporação de água e materiais voláteis presentes na amostra.

Na figura 31 b), a amostra PANI/Quitosana apresenta um pico largo e endotérmico em aproximadamente 108 °C e um exotérmico em 282 °C. De acordo com Santos (2003) a área do pico está associada ao processo de secagem da amostra no momento da síntese, podendo

resultar em picos largos ou estreitos. O pico endotérmico se refere a evaporação de água contida na amostra e está de acordo com a curva de TGA apresentada na seção (4.2.1). Contudo, foi observado um deslocamento quando comparadas as curvas de DSC com TGA, segundo Cardoso e colaboradores (2007) tal deslocamento se refere ao método de caracterização, uma vez que a técnica de calorimetria diferencial de varredura é realizada em panelinhas herméticas. O pico exotérmico está relacionado a decomposição do material.

O DSC do nanocompósito PANI/Quitosana/SnO₂ (PQ05/SnO₂) e a amostra PANI/SnO₂, apresentaram eventos endotérmicos, o primeiro em torno de 110 °C e o segundo em torno de 180 °C, figura 31 c) e d), respectivamente. Ambos os picos estão associados ao excesso de água contido nas amostras. Não foi possível analisar eventos associados a degradação do dióxido de estanho, pois sua degradação ocorre acima do limite de temperatura das quais foram realizadas as medidas.

5. CONCLUSÕES

Como já mencionado, inicialmente foram feitas e caracterizadas amostras de PANI/Quitosana variando-se a porcentagem de quitosana dissolvida em ácido acético e ácido clorídrico. Nesta etapa, avaliou-se a influência da quitosana na obtenção da polianilina na forma de sal esmeraldina, estado de maior condutividade elétrica.

A síntese das amostras onde a quitosana foi dissolvida em ácido clorídrico resultou na obtenção de um pó marrom misturado com pequenos grânulos esverdeados. Quando este material era lavado com água deionizada, o pó solubilizava e portanto, se perdia na etapa da filtração.

A síntese das amostras onde a quitosana foi dissolvida em ácido acético com diferentes concentrações resultou na obtenção de um pó de cor esverdeada, característica da polianilina na forma sal esmeraldina. Os resultados da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) destas amostras indicaram que todas elas apresentam bandas correspondentes a PANI na forma de sal esmeraldina com diferente grau de dopagem. A amostra que apresentou o maior grau de dopagem foi a amostra sintetizada com quitosana numa porcentagem de 0,5 m/v. Baseados neste resultado, esta concentração de quitosana foi utilizada para sintetizar os nanocompósitos. Vale a pena ressaltar que o método de síntese desenvolvido no presente trabalho resultou em um método prático, de baixo custo e portanto alternativo para a obtenção de nanocompósitos com propriedades condutoras.

Os difratogramas dos nanocompósitos contendo dióxido de estanho apresentaram os picos característicos de SnO_2 cristalino, com tamanho de cristalitos de cerca de 25 nm. Nestes difratogramas não é possível identificar visivelmente os picos do PANI devido à baixa cristalinidade do polímero quando comparado com o dióxido de estanho. A presença de nanopartículas de SnO_2 nos nanocompósitos também foram verificadas através de espectroscopia Mössbauer.

De acordo com os resultados obtidos por XPS e FTIR das amostras de PANI e PANI/Quitosana apresentados nesta pesquisa, é possível afirmar que a polianilina se encontra na forma sal esmeraldina. No entanto, analisando os espectros FTIR dessas amostras, observa-se que a intensidade da banda que caracteriza o grau de elétrons deslocalizados do polímero (banda em 1122 cm^{-1}) é maior nas amostras que contém quitosana. Este resultado conjuntamente com os resultados de XPS, confirmam que na amostra de PANI/Quitosana houve o aumento do grau de protonação do polímero. O mesmo resultado é encontrado no

nanocompósito PQ05/SnO₂. Este último caso sugere que a interação química ocorreu entre as nanopartículas de dióxido de estanho e o biopolímero. Sendo assim, a quitosana teria a função de separar a PANI do dióxido de estanho, evitando qualquer transferência de carga das nanopartículas para o polímero durante a sua polimerização.

A caracterização morfológica do polímero condutor (PANI) apresentou-se como aglomerados com aparência fibrilar e granular, enquanto o compósito PANI/Quitosana, apresentou uma estrutura com regiões homogêneas, resultando em um possível recobrimento da PANI pela quitosana. Contudo, aglomerados de aparência granular ainda foram detectados na morfologia do material. Ao comparar o polímero condutor, o compósito e os nanocompósitos, as amostras contendo dióxido de estanho não foram completamente misturadas à matriz da polianilina, formando assim pequenos aglomerados na superfície da amostra, os quais estão associados as nanopartículas de SnO₂. A inserção de SnO₂ na matriz polimérica resultou em uma diminuição na protonação do material, devido as ligações formadas.

As análises térmicas demonstram que, no intervalo de 100–260 °C, a amostra PANI/SnO₂ apresentou melhor estabilidade térmica, tanto em atmosfera inerte (N₂) quanto em atmosfera oxidativa. Já as amostras contendo quitosana, em temperaturas inferiores a 100 °C, apresentaram perda de massa um pouco maior, indicando que tais amostras absorveram a maior quantidade de água no momento da síntese ou secagem dos materiais. A degradação do material, por TGA, iniciou-se a partir de 400 °C. Por DSC não foi possível analisar eventos associados a degradação do dióxido de estanho, pois sua degradação ocorre acima do limite de temperatura das quais foram realizadas as medidas.

TRABALHOS FUTUROS

A seguir, são sugeridas análises complementares a este trabalho

- Pretende-se realizar medidas elétricas, para verificar quantitativamente o valor da condutividade elétrica das amostras e correlacioná-las com as medidas XPS.
- Pretende-se também verificar a capacitância e o comportamento tensão versus corrente elétrica ($V \times i$) dos nanocompósitos. Para a realização destas medidas, já foram preparados filmes a partir do material obtido pela síntese química. Os filmes foram produzidos pelo método de “casting”, utilizando como solvente clorofórmio ($CHCl_3$).
- Serão feitas medidas Raman.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHN, J. S. et al. Release of triamcinolone acetomide from mucoadhesive polymer composed of chitosan and poly(acrylic acid) in vitro. **Biomaterials**. v. 23, p. 1411–1416, 2002.
- ALAM, M. et al. Optical and electrical conducting properties of Polyaniline/Tin oxide nanocomposite. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 6, p. 341-345, 2013.
- ALVES, E.; PERINA, F. J. **Apostila do Curso Introductório à Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Raios-X**. Lavras, MG: [s.n.] Lavras, 2012, 63 p.
- ALVES, V. A. Caracterização por XPS de filmes passivos formados sobre aços de baixa liga em meio de bicarbonato. **Quim. Nova**. v. 28, n. 2, p. 204-210, 2005.
- ANDRADE, S. M. B.; LADCHUMANANANDASIVAM, R.; NASCIMENTO, R. M. Extração e caracterização de quitina e quitosana e a sua utilização na fabricação de nanofibras. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 6., 2010, Paraíba. **Anais eletrônicos...** Paraíba: ABCM, 2010. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/anais/conem/2010/PDF/CON10-0644.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2016.
- ANSARI, A. A.; SOLANKI, P. R.; MALHOTRA, B. D. Sol-gel derived nanostructured cerium oxide film for glucose sensor. **Applied Physics Letters**. v. 92, 263901, 2008.
- ARORA, R. et al. PANI-SnO₂ Based Composite Materials & Their Application. **International Journal of Scientific Research Engineering & Technology (IJSRET)**, v. 3, p. 1274-1275, 2014.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Solid State Physics**. Sounders College, p. 96-97, 1976.
- AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e Quitosana: aplicações como Biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.2, n. 3, p. 27-34, 2007.
- BATTISTI, M. V.; CAMPANA FILHO, S. P. Preparation and characterization of α -chitin and chitosan from the shells of *Macrobrachium rosenbergii*. **Quim. Nova**. v. 31, n. 8, p. 2014-2019, 2008.
- BHADRA, S.; KHASTGIR, D. Glass–rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation. **Synthetic Metals**. v. 159, p. 1141–1146, 2009.
- BISPO, V. M.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. Caracterização por espectroscopia de infravermelho de filmes de quitosana com diferentes quantidades de agente reticulante. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009. Foz do Iguaçu. **Anais**

eletrônicos... Paraná: IPEN, 2009. Disponível em:

<<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/297>>. Acesso em: 15 out. 2015.

BRABEC, C. J.; SARICIFTCI, N. S.; HUMMELEN, J. C. Plastic Solar Cells. **Adv. Funct. Mater.** v. 11, 2001.

BURON, C. C. et al. Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides. **Synthetic Metals.** v.161, p. 2162–2169, 2011.

CALLISTER J. R., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction.** Estados Unidos: J. Wiley, 8 ed, 2012, 972 p.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros.** São Paulo: Artiber editora Ltda, 2 ed, 2006, 281 p.

CARDOSO, M. J. R.; LIMA, M. F. S.; LENZ, D. M. Polyaniline Synthesized with Functionalized Sulfonic Acids for Blends Manufacture. **Materials Research.** v. 10, n. 4, p. 425-429, 2007.

DAMIAN, C. et al. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alimentos e Nutrição.** v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura:** Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DESHPANDE, N. G. et al. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. **Sensors and Actuators B.** v. 138, p. 76-84, 2009.

DOMENECH, S. C. et al. Characterization, Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Conductive Polyaniline-Functionalized EPDM Elastomers Obtained by Casting. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics.** v. 42, p. 1767–1782, 2004.

DUTTA, P. K.; DUTTA, J.; TRIPATHI, V. S. Chitin and Chitosan: Chemistry, properties and applications. **Jornal of Scientific & Industrial Research.** v. 63, p. 20-31. 2004.

ESTEVEZ, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Polymer based nanocomposites: synthetic strategies for hybrid materials. **Quim. Nova.** v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

FAEZ, R.; REIS, C.; DE FREITAS, P. S.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A.. Polímeros Condutores. **Química Nova na Escola.** n.11, 2000.

FAHMI, A.; PLETSCH, T.; MENDOZA, C; CHEVAL, N. Functional hybrid materials. **Materials Today.** Oxford. v. 12, n. 5, p. 44-50, 2009.

FILGUEIRAS, C. A. L. The new chemistry of Tin. **Quim. Nova.** v. 21, n. 2, 1998.

FIORI, A. P. S. de M.; GABIRABA, V. P. Preparation and Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Chitosan and Clay Minerals. **Polímeros.** v. 24, n. 5, p. 628-635, 2014.

FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂, deposited via sol-gel, on quartz. **Cerâmica**. v. 55, p. 88-93, 2009.

FONTANESI, C. et al. Characterisation of the Surface Conductivity of Glassy Materials by Means of Impedance Spectroscopy Measurements. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 18, p. 1593–1598, 1998.

FULTZ, B. **Mössbauer Spectrometry**. In: KAUFMANN, E. Characterization of Materials. J. Wiley, 2011.

GALIANI, P. et al. Composites of Natural Rubber with Polyaniline. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 17, n. 2, p. 93-97, 2007.

GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview. **Chemistry of Materials**. v. 12, p. 608-622, 2000.

GAO, H. et al. Aqueous/ionic liquid interfacial polymerization for preparing polyaniline nanoparticles. **Polymer**. v. 45, p. 3017–3019, 2004.

GENG, L. et al. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route. **Sensors and Actuators B**. v. 120, p. 568–572, 2007.

GNANAM, S.; RAJENDRAN, V. Luminescence properties of EG-assisted SnO₂ nanoparticles by sol-gel process. **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**. v. 5, n. 3, p. 699-704, 2010.

GOMES, E. C., OLIVEIRA, M. A. S. Alterações na estrutura da polianilina dopada com (PANI-HCl) devido ao processo de desdopagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. **Anais eletrônicos...** Paraná: IAEA, 2009.

Disponível em:

<http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/41/120/41120128.pdf>.

Acesso em: 22 maio 2016.

GRZETA, B. et al. Structural studies of nanocrystalline SnO₂ doped with antimony: XRD and Mössbauer spectroscopy. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. n. 63, p. 765-772, 2002.

GÜTLICH, P.; GARCIA, Y. **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy**. In: YOSHIDA, Y.; LANGUOCHE, G. Mössbauer Spectroscopy: Tutorial Book. Springer Berlin Heidelberg, p. 23-89, 2013.

HAN, M. G. et al. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. **Synthetic Metals**. v. 126, p. 53-60, 2002.

HUA, M. Y. et al. Preparation of a Porous Composite Film for the Fabrication of a Hydrogen Peroxide Sensor. **Sensors**. v. 11, p. 5873-5885, 2011.

- IWATSUBO, T.; KUSUMOCAHYO, S.; SHINBO, T. Water/ethanol pervaporation performance of asymmetric polyelectrolyte complex membrane constructed by the diffusion of poly(acrylic acid) in chitosan membrane. **J. of Applied Polymer Science**. v. 86, p.265–271, 2002.
- JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. de A. Hybrid organic-inorganic materials: preparation and some applications. **Quim. Nova**. v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
- JOSUÉ, A. et al. Controlled Release of Eosin Impregnated in Microspheres of Chitosan/Poly(acrylic acid) Copolymer. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 116-121, 2000.
- KARPURARANJITH, M.; THAMBIDURAI, S. Twist fibrous structure of CS–SnO₂–PANI ternary hybrid composite for electrochemical capacitance performance. **RSC Adv**. v. 6, 2016.
- KHAIRKAR, S. R.; RAUT, A. R. Synthesis of Chitosan-graft-Polyaniline-Based Composites. **American Journal of Materials Science and Engineering**. v. 2, n. 4, p. 62-67, 2014.
- KHUSPE, G. D. et al. Camphor sulfonic acid doped polyaniline-tin oxide hybrid nanocomposites: Synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport properties. **Ceramics Internacional**. v. 40, p. 4267-4276, 2014.
- KIM, Y. H. et al. Photoinduced localized charged excitations in polyaniline. **Synthetic Metals**. v. 26, p. 49-59, 1988.
- KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. Tradução por Adir M. L. 5 ed. Rio de Janeiro: Ed Guanabara Dois, 1978.
- KOROSI, L. et al. Preparation and characterization of SnO₂ nanoparticles of enhanced thermal stability: The effect of phosphoric acid treatment on SnO₂-nH₂O. **Colloids Surf. A**, v. 268, p. 147–154, 2005.
- LAUS, R. et al. Chitosan microspheres crosslinked with tripolyphosphate used for the removal of the acidity, iron (III) and manganese (II) in water contaminated in coal mining. **Quim. Nova**. v. 29, n. 1, p. 34-39, 2006.
- LIU, H. et al. Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. **Superlattices and Microstructures**. v. 48, p. 458–484, 2010.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366 p.
- MACDIARMID, A. G.; Epstein, A. J. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. Faraday Discuss. **Chem. Soc**. v. 88, p. 317–332, 1989.
- MACIEL, A. P. et al. Nanostructured tin dioxide as a NO_x gas sensor. **Cerâmica**. v. 49, p. 163–167, 2003.
- MAGALHÃES, G. S. L.; SOUTHGATE, E. F.; ALHADEFF, E. M.; GUIMARÃES, M. J. O. C. Síntese e Caracterização de Polianilina para Construção de Biossensor Eletroquímico. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 11., 2011, Campos do Jordão. **Anais eletrônicos...** São Paulo: IAEA, 2011. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/074/43074689.pdf>. Acesso em: 23 jun. 2016.

MAIA, D. J.; PAOLI, M.; ALVES, O. L. Conductive polymer synthesis in solid host matrices. **Quím Nova**. v. 23, 2000.

MARJANOVIC, G. C. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**. v. 177, p. 1-47, 2013.

MATTI, A.; JASKARI, J. M.; RANTALA, T. T. Band structure and optical parameters of the SnO₂(110) surface. **Physical Review B**. v. 64, 2001.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, Estruturas e Propriedades. **Quím. Nova**. v. 19, p. 388-399. 1996.

MEDEIROS, E. S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.7, n.2, p. 62–77, 2012.

MELLO, H. A. de; BIASI, R. S. de. **Introdução à Física dos Semicondutores**. São Paulo: Edgard Blucher. 1975, 128 p.

MOSTAFAEI, A.; ZOLRIASATEIN, A. Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods. **Progress in Natural Science: Materials International**. v. 22, p. 273-280, 2012.

MOULDER, J. F. et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. **Physical Electronics**. p. 261, 1983.

NAJE, A. N.; NORRY, A. S.; SUHAIL, A. M. Preparation and Characterization of SnO₂ Nanoparticles. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**. v. 2, p.7068-7072, 2013.

NASCENTE, P. A. P. Caracterização de materiais por espectroscopia de fotoelétrons. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 19., 2010, Campos do Jordão. **Anais eletrônicos...** São Paulo: IAEA, 2010. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/42/056/42056332.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2017.

PADILLA, R. M. A. **Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina**. 2011. 88 p. Dissertação (Mestre em Ciência em Engenharia Elétrica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro, 2011.

PALANICHAMY, S. et al. Structural and optical properties of SnO₂ thin film by nebulizer spray pyrolysis technique. **South Asian Journal of Engineering and technology**. v. 2, n 14. 2016.

PANG, H. et al. Preparation of polyaniline–tin dioxide composites and their application in methanol electro-oxidation. **J. Solid State Electrochem.** v. 14, p. 169-174, 2010.

PATIL, S. S. et al. Multifunctional Polyaniline–Tin Oxide (PANI–SnO₂) Nanocomposite: Synthesis, Electrochemical, and Field Emission Investigations. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 10, 2015.

PEGORETTI, V. C. B. **Síntese e caracterização de ferritas dopadas com estanho.** 2008. 61 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, MG 2008.

PEREIRA JÚNIOR, J. B.; LAPA, A. C. V. A.; AZEVEDO, W. M. Preparação e caracterização de filmes de quitosana-polianilina contendo nanopartículas magnéticas. **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.** 2009.

PING, A. et al. Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions : Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** v. 93. p. 121-129, 1997.

PIRES, M. J. M. Espectroscopia Mössbauer: da Física Nuclear à verificação de efeitos relativísticos. **Gazeta de Física.** v. 37, n. 1, 2014.

PUD, A. et al. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. **Progress in Polymer Science.** n. 28, p. 1701-1753, 2003.

ROCHA FILHO; R. C. Polímeros condutores: Descoberta e Aplicações. **Química Nova na Escola,** v. 12, p. 11-14, 2000.

SALEH, W. R. et al. Fabrication of PANI by Electropolymerization Method on SnO₂ Conductive Glass as Counter Electrode for Dye sensitive Solar Cell. **International Journal of Current Engineering and Technology.** v. 4, n.6, p. 4004-4008, 2014.

SANTOS, J. E. dos; SOARES, J. da P.; DOCKAL, E. R. Characterization of commercial chitosan from different suppliers. **Polímeros: Ciência e Tecnologia.** v. 13, n. 4, p. 242-249, 2003.

SHARMA, A. K. et al. Studies on Nanocomposites of Polyaniline Using Different Substrates. **American Journal of Polymer Science.** v. 5, p. 1-6, 2015.

SILVA, H. S. R. C; SANTOS, K. S. C. R. dos; FERREIRA, E. I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. **Quim. Nova.** v. 29, n. 4, p. 776-785, 2006.

SILVA, R. et al, Electrochromic Properties of Polyaniline-Based Hybrid Organic/Inorganic Materials. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 27, n. 10, p. 1847-1857, 2016.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.; MORRIL, T. C. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos.** Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan. 1994, 387 p.

- SONG, E; CHOI, J. W. Conducting Polyaniline Nanowire and Its Applications in Chemiresistive Sensing. **Nanomaterials**. v. 3, p. 498-523, 2013.
- STUART, Barbara. H. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, J. Wiley, 2004.
- SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review: Polyaniline-a novel polymeric material. **Talanta**. v. 8, p. 815-837, 1991.
- TAI, H. et al. Fabrication and gas sensitivity of polyaniline–titanium dioxide nanocomposite thin film. **Sensors and Actuators B**. v. 125, p. 644–650, 2007.
- TONHI, E.; PLEPIS, A. M. G. Preparation and characterization of collagen-chitosan blends. **Quim. Nova**. v. 25, n. 6, p. 943-948, 2002.
- WALLACE, G. G. et al. **Conductive Electractive Polymers: Inteligent Materials Systems**. 2 ed. CRC Press, 2003, 230 p.
- WANG, L. et al. In situ preparation of SnO₂@polyaniline nanocomposites and their synergetic structure for high-performance supercapacitors. **J. Mater. Chem. A**. v. 2, p. 8334-8341, 2014.
- XIE, H. Q.; MA, Y. M.; GUO, J. S. Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization. **Polymer**. v. 40, p. 261-265, 1998.
- XIONG, P. et al. Cobalt ferrite–polyaniline heteroarchitecture: a magnetically recyclable photocatalyst with highly enhanced performances. **J. Mater. Chem**. v. 22, p. 17485-17493, 2012.
- XU, F. et al. Improving electrochemical performance of polyaniline by introducing carbon aerogel as filler. **Chem. Phys**. v. 12, p. 3270-3275, 2010.
- XU, X. H.; REN, G. L.; CHENG, J., LIU, Q.; LI, D. G.; CHEN, Q. Self-assembly of polyaniline-grafted chitosan/glucose oxidase nanolayered films for electrochemical biosensor applications. **Journal of Materials Science**. v. 41, p. 4974–4977, 2006.
- YANG, S. et al. Chitiline materials: soluble chitosan-polyaniline copolymers and their conductive doped forms. **Synthetic Metals**. v. 32, p. 191-200, 1989.
- YAVUZ, A. G.; UYGUN, A.; BHETHANABOTLA, V. R. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization. **Carbohydrate Polymers**. v.7, p. 5448–453, 2009.
- YU, Q. Z. et al. Polyaniline nanowires on TiO₂ nano/microfiber hierarchical nano/microstructures: Preparation and their photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**. v. 129, p. 666–672, 2011.

ZARGAR, V.; ASGHARI, M.; DASHTI, A. A Review on Chitin and Chitosan Polymers: Structure, Chemistry, Solubility, Derivatives, and Applications. **ChemBioEng Rev.** v. 2, n. 3, p. 204-226, 2015.

ZHANG, X. et al. Fibrillar Growth in Polyaniline. **Adv. Funct. Mater.** v. 16, p. 1145–1152, 2006.

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