

RONALDO CESTARI QUINTANILHA

**A UTILIZAÇÃO DE GOMA ARÁBICA COMO AGENTE ESTABILIZANTE DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ANILINA)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química – Área de concentração: Físico-Química.

**Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti
Co-orientadora: Prof^a.Dr^a. Izabel C. Riegel-Vidotti**

**CURITIBA
2015**

TERMO DE APROVAÇÃO

**A UTILIZAÇÃO DE GOMA ARÁBICA COMO AGENTE ESTABILIZANTE DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ANILINA)**

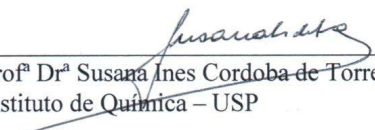
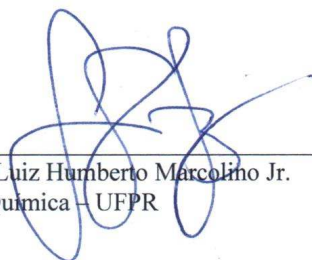

por

RONALDO CESTARI QUINTANILHA

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Orientador: Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR


Prof.ª Dr.ª Susana Ines Cordoba de Torresi
Instituto de Química – USP
Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Dep. de Química – UEL
Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr.
Dep. de Química – UFPR
Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 24 de fevereiro de 2015.

“Só sabemos com exatidão quando sabemos pouco; à medida que vamos adquirindo conhecimentos, instala-se a dúvida”. (Johann Wolfgang Von Goethe)

“O homem que pretende ser sempre coerente no seu pensamento e nas suas decisões morais ou é uma múmia ambulante ou, se não conseguiu sufocar toda a sua vitalidade, um mono maníaco fanático.” (Aldous Huxley)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus Pais: Fausto Furlaneto Quintanilha e Mafalda Cestari Quintanilha, sem os quais nada seria possível.

Aos meus irmãos, Leonardo C. Quintanilha e Rodolfo C. Quintanilha.

Agradeço muito mesmo à minha esposa Elaine Maiumi Takii, (Amore) pela compreensão, apoio e pela filha linda que temos a Laurinha.

Ao Prof. Dr. Marcio Vidotti, pela orientação, compreensão e confiança em mim depositadas.

À Prof^a. Dr^a. Izabel C. Riegel-Vidotti, pela coorientação e ajuda em todos os quesitos no desenvolvimento desta tese.

À Prof^a. Dr^a. Liliana Micaroni, pela amizade, incentivo e confiança desde a graduação, na iniciação científica, no mestrado e também pela colaboração na correção dos relatórios anuais e por ser avaliadora no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin, por aceitar ser banca examinadora de qualificação desta tese de doutorado.

Ao prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior por ser banca examinadora de qualificação, meus agradecimentos pelos conselhos dados e pela forma com que analisou o trabalho.

Aos professores Dr. Ronilson Barbosa, Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr e Dr^a Susana I. Córdoba de Torresi por comporem a banca examinadora de defesa desta tese.

Ao Paulo (hialotecnico) pelo esmero e eficiência no trato e desenvolvimento das vidrarias, meus agradecimentos.

À Prof. Dr^a. Elisa Orth pelas análises cinéticas.

Ao prof. Dr. Ronny pelas análises de EPR.

À Grazielli da Rocha e Tiago Pedroso pela obtenção dos dados de Raman.

Ao Ângelo pelas análises de DSC e TGA de todas as amostras, e pela disposição em me ensinar a usar o programa de análise, obrigado.

Ao Renan (doutorando) pela descontração e amizade, e um pouco de ajuda na interpretação de alguns dados de infravermelho.

Às meninas do Laboratório: Raquel, Lais, Fran e Helô. Ao Rafael também apesar de não conversarmos muito.

Agradeço ao centro de microscopia eletrônica da UFPR pelas análises de Raman, (Deonir) microscopias eletrônica de varredura (Rosângela), de transmissão e AFM (Gustavo).

Aos alunos de iniciação científica, os mais próximos: Ana, Amanda, José e Guilherme, e este ultimo sempre esquecendo do método de síntese (anota aí).

Agradeço à Patrícia Cornelsen (agora mestre) por convivermos algum tempo no laboratório o que nos rendeu trabalhos em congressos e um artigo de colaboração.

Ao Leandro (mestrando), he he vou come uma bolacha.....,ao Igor Doutorando na Holanda e pela ajuda na parte cinética.

Ao professor Luiz Fernando Marchesi pelo tempo empregado aqui no acompanhamento de experimentos e pelas explicações sobre impedância.

À Aline, por emprestar os tubos de diálise, e pelas análises de GPC da goma arábica com pireno.

Ao Ivono, técnico de laboratório, pelas conversas esporádicas e também pela amizade desde a graduação.

ÍNDICE ANALITICO

AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS.....	v
ABREVIACÕES	v
SÍMBOLOS.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Polímeros condutores – Polianilina.....	1
1.2 Condutividade em polímeros intrinsecamente condutores.....	5
1.3 Dispersões coloidais de polímeros condutores	11
1.4 Goma arábica (GA).....	18
2. OBJETIVOS.....	24
2.1 Objetivo Geral	24
2.2 Objetivos específicos	24
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1 Reagentes.....	25
3.2 Sínteses, equipamentos e caracterizações.....	25
3.4 Modificação de eletrodos por Layer by Layer (LBL), Eletroforese (EPD) e <i>casting</i>	28
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Síntese e caracterizações.....	33
4.2 Modificação de eletrodos	71
4.2.1 Casting	71
4.2.2 Deposição eletroforética (EPD).....	79
4.2.3 <i>Layer By Layer</i> (LBL)	84
4.3 Comportamento eletrocromico de eletrodos obtidos por LBL e EPD.....	98
5. CONSIDERAÇÕES GERAIS	105
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	107
7. CURRÍCULO	108
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

ABREVIações

PANI- Poli(anilina)

GA- Goma arábica

GA-PANI- compósito goma arábica/polianilina

Eg- Energia do *gap*

LED- Diodo emissor de luz

BV- banda de valencia

BC – banda de condução

PVA – poli(álcool vinílico)

ITO – óxido de estanho dopado com Índio

AG – arabnogalactana

AGP – proteína – arabnogalactana

GP- glicoproteína

FTIR – infravermelho com transformada de Fourier

BL – Base leucoesmeraldina

BE – Base esmeraldina

SE – Sal esmeraldina

PE – Pernigranilina

PSDA- Persulfato de amônio

CME- centro de microscopia eletrônica

TGA- Termogravimetria

LBL- *Layer By Layer (camada sobre camada)*

TEM- microscopia eletrônica de transmissão

Abs- Absorbância

Uv-Vis – Ultravioleta e visível

Rs – Resistência da solução

Rtc – Resistencia a troca de carga
Cdl – resistência da dupla camada elétrica
EA- Energia de ativação
SSA – Estireno sulfonato
RMN – Ressonância magnética nuclear
PSS Na – Poliestireno sulfonato de sódio
Vs – Versus
EPR – Ressonância paramagnética eletrônica
DTG – derivada da curva de termogravimetria
ITO – Óxido de estanho dopado com Índio
PVP – Polivinil pirrolidina
EPD – Deposição eletroforética
ET – Eletrodo de trabalho
ER – Eletrodo de referência
CE – Contra eletrodo

SÍMBOLOS

π - Orbital atômico

$\pi \rightarrow \pi^*$ - Transição eletrônica

eV – eletron volt

K_1 e K_2 - Constantes de velocidade

ξ – Coeficiente de extinção

μC – Carga em micro Coulomb

μL – Volume em micro litro

KDa – Quilo Dalton

nm – Nanometro

Ω – Resistencia em ohms

Hz – Hertz

GHz – Giga-hertz

$\Delta\%T$ – Variação da porcentagem de transmitância

η – Eficiência eletrocromica

t_r – Tempo de resposta

E (V)– Potencial em volts

Q_o – Carga de oxidação

Δ_{abs} – Variação de absorbância

j – Densidade de corrente

λ – Comprimento de onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estados de oxidação da poli(anilina) (adaptado referência ²¹).....	3
Figura 2. Representação da voltametria cíclica de um eletrodo modificado por PANI.	4
Figura 3. Diagrama simplificado de energia demonstrando o band gap.	6
Figura 4. Estrutura de bandas para o poliacetileno contendo sólitons carregados A) negativamente B) neutro e C) positivamente. (adaptado referência ³⁴).....	8
Figura 5. Ilustração da estrutura de bandas para uma cadeia polimérica: (a) formação de um polaron positivo, (b) dois polarons (c) um bipolaron.	9
Figura 6. Modelo de formação de partícula coloidal: (A) oligômeros de anilina adsorvidos à cadeia de estabilizador e (B) eles estimulam o crescimento de uma cadeia de PANI produzindo um núcleo; (C) são produzidos outros oligômeros e novas cadeias de PANI perto do núcleo, aumentando o tamanho da partícula coloidal. Adaptado referência. ⁶⁵	15
Figura 7. Arvore de Acácia Senegal que dá origem à goma Arábica (esquerda) e goma arábica exsudada dos galhos (direita). Adaptado referência	19
Figura 8. Estrutura molecular proposta para a goma arábica e os principais grupos terminais e formadores da cadeia principal (adaptado de Tiwari, A. ⁹³ e Goodrum, L.J e colaboradores ⁹⁴).	21
Figura 9. Valores gastos na importação e quantidades de goma de acácia importada ao longo dos últimos anos. Fonte: Aliceweb, portal do Ministério do Desenvolvimento Brasileiro.	23
Figura 10. (A) esquema de deposição etapas 1 e 3 representam adsorção de polications e poliânions respectivamente e 2 e 4 etapas de lavagem. (B) desenho esquemático simplificado representando as duas primeiras etapas de adsorção. (C) estrutura química do poliânion (poliestireno sulfonato de sódio – PSS) e do polication GA-PANI. Adaptado de Decher. ¹⁰²	29
Figura 11. Esquema de deposição eletroforética. Foi usado uma placa de aço e eletrodo de ITO de 2 cm x 0,7 cm, a separação dos eletrodos foi de 4 mm.	30
Figura 12. Fluxograma resumindo as etapas entre a síntese e as caracterizações de GA-PANI e dos eletrodos modificados.	32
Figura 13. (A) Espectros de absorção do compósito GA-PANI sintetizado a partir de uma proporção 0,5:1. (B) Perfil da absorbância em função do volume de solução de PSDA 0,4 mol L ⁻¹ adicionado, acompanhado em 385 nm com diferentes proporções de GOMA:anilina.	34
Figura 14. Espectros de absorção das soluções sobrenadantes após a centrifugação de amostras antes e após a diálise. GA:anilina nas proporções: 2:1(-□-), 1:1 (-●-) e 0,5:1 (-Δ-), inserido no gráfico os padrões de absorção de soluções aquosas ácidas de GA 9 mg mL ⁻¹ e de anilina 0,15 mol L ⁻¹	37
Figura 15. Aparato experimental utilizado para as sínteses, Imagem à esquerda e à direita, mudanças de coloração observadas, respectivamente para as amostras 2:1 (15 min), 1:1 (23 min) e 0,5:1 (30 min).....	39
Figura 16. Proposta para o estágio inicial da polimerização oxidativa da anilina. Adaptado de Stejskal e colaboradores. ¹⁹	41

Figura 17. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas de amostras sintetizadas com diferentes proporções de GA:anilina. 0,5:1, 1:1 e 2:1. Diferentes regiões foram analisadas de forma a assegurar a homogeneidade e reprodutibilidade	43
Figura 18. Perfil cinético para a reação acompanhada em 440nm. As linhas sólidas correspondem ao ajuste usando a Equação 4. Proporções GA/anilina no início da síntese: 2:1 (-□-), 1:1 (-●-) e 0.5:1 (-Δ-), e Inserido no gráfico está a curva da segunda derivada usada para calcular o tempo de nucleação t_{nuc}	47
Figura 19. Relação entre os picos I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno ($\lambda_{exc}= 343 \text{ nm}$) e a concentração de GA. As setas indicam as proporções em massa Goma:anilina utilizados para as sínteses dos compósitos.....	51
Figura 20. Mecanismo de crescimento e agregação das partículas na presença de diferentes concentrações de goma arábica. Adaptado referência	53
Figura 21. Espectros UV-Vis dos compósitos (concentração $0,15 \text{ mg mL}^{-1}$) dispersas em diferentes valores de pH. Proporções de síntese GA:anilina (-□-) 2:1, (-●-) 1:1 e (-Δ-) 0,5:1. Fotografias das dispersões em diferentes concentrações e valores de pH.....	55
Figura 22. Espectros de EPR obtidos em temperatura ambiente das amostras na foram sal esmeraldina 0,5:1, 1:1 e 2:1.	57
Figura 23. Espectros infravermelho de compósitos GA-PANI no estado sal esmeraldina(SE) sintetizados em diferentes proporções de GA/anilina. PANI e GA são mostrados como padrão de comparação.	60
Figura 24. Representação esquemática do processo de dopagem de PANI base esmeraldina. Ao protonar os nitrogênios imina (segmentos quinoídes) ocorrem modificações estruturais e distorção local tipo bipolarônica. Com rearranjo interno da cadeia polimérica formam-se segmentos semiquinona (polarons). Adaptado referência	63
Figura 25. Espectros Raman de compósitos GA-PANI no estado sal esmeraldina (SE)sintetizados em diferentes proporções de GA/anilina. PANI é mostrada como padrão de comparação. Laser usado em $632,8 \text{ nm}$	64
Figura 26. Estrutura fenazina.....	66
Figura 27. Termogramas para PANI e goma arábica pura e para o compósito AG-PANI nas três proporções de síntese obtidos com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} de 25°C a 900°C com fluxo de N_2 . A) perda de massa em função da temperatura. B) 1° derivada (DTG).	68
Figura 28. Etapas envolvidas no processo de casting. (a) Adição de um volume conhecido da dispersão, (b) espalhamento sobre a superfície do ITO, (c) evaporação do solvente (água) e (d) formação do filme.....	72
Figura 29. Testes de aderência e estabilidade verificado por UV-Vis em 410 nm para os filmes sintetizados com diferentes proporções de GOMA:anilina: (-□-) 2:1, (-●-) 1:1 e (-Δ-) 0,5:1.	73
Figura 30. Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados por casting sobre ITO utilizando amostras redispersas em (A) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrólito usado foi H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}	75
Figura 31. Imagem de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras GA-PANI depositadas sobre eletrodos de ITO por casting: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV , $30000\times$ de aumento.	77

Figura 32. Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de Varredura de filmes obtidos por casting sobre ITO a partir da amostra 0,5:1. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	78
Figura 33. Imagens de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras depositadas sobre ITO por EPD durante 3 horas: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV, 30000x de aumento.	80
Figura 34. A) Voltametrias cíclicas (1º ciclo) de eletrodos obtidos por eletroforese nos tempos de 1, 2 e 3 horas. B) Voltametrias cíclicas consecutivas do filme com 3 horas de deposição utilizando $3,75 \text{ V cm}^{-1}$. Eletrodo obtido a partir de dispersão do compósito 0,5:1 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentração final de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	81
Figura 35. Voltamogramas cíclicas em diferentes velocidades de varredura obtidas do eletrodo modificado por EPD durante 3 hora com amostra GA-PANI 0,5:1 dispersa em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,26 \text{ mg mL}^{-1}$. Inserido na Figura 100 ciclos a 50 mVs^{-1}	83
Figura 36. Eletrodos modificados por Layer by Layer. Aumento linear da absorção em 410 nm em função do numero de bicamadas para três amostras testadas. Inserido no gráfico os espectros do eletrodo com a amostra GA-PANI 0,5:1.	85
Figura 37. Imagens de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras depositadas sobre ITO por LBL: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV, 30000x de aumento.	88
Figura 38. A) Voltametrias cíclicas do eletrodo obtido por LbL com 5, 10 e 15 bicamadas. B) Voltametrias cíclicas consecutivas do filme com 15 bicamadas de deposição. As voltametrias foram feitas com o eletrodo obtido a partir de dispersão do compósito 0,5:1 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentração final de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$	89
Figura 39. Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura de eletrodos com 15 bicamadas obtidos por LBL a partir do compósito GA-PANI 0,5-1 disperso em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido no gráfico é mostrado 100 ciclos a 50 mV s^{-1} .	91
Figura 40. (A) Voltametrias cíclicas a 10 mV s^{-1} para eletrodos de ITO/GA-PANI/PSS em função do numero de bicamadas. Espectroscopia de impedância eletroquímica em função do número de bicamadas. (B) região de baixa frequência e (C) região de alta frequência. H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Inserido nesta figura o circuito equivalente para a região de baixa frequência. Todas as impedâncias foram feitas no potencial de poio	93
Figura 41. (A) Elemento de fase constante que representa a capacitância de baixa frequência em função do número de bicamadas depositadas. (B) valores de (n) em função do numero de bicamadas.	94
Figura 42. (A) Voltametrias cíclicas dos eletrodos ITO/GA-PANI/PSS com 15 bicamadas, os pontos (●) representam os potenciais de medida de cada impedância. (B) região de baixa frequência, (C) e (D) região de alta frequência. Os potenciais estão indicados na Figura (B).	95
Figura 43. (A) Valores de resistência a transferência de carga, (B) Capacitância da dupla camada elétrica e capacitância de baixa frequência em função do potencial aplicado para o eletrodo com 15 bicamadas. Os pontos se referem ao potencial usado na aquisição das impedâncias.	97
Figura 44. Espectros obtidos para os eletrodos modificado por LBL (15 bicamadas) e EPD (3 horas de deposição). Os eletrodos foram polarizados nos potenciais indicados por 30 segundos usando H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Os espectros foram gravados após a estabilização da corrente.	100

Figura 45. Experimentos de eletrocromismo para eletrodos de EPD e LBL. A) Voltametrias cíclicas a 10mV s^{-1} . B) %T em 750nm como função do potencial aplicado. C) derivadas da absorbância em relação aos potenciais aplicados em 750 nm. O tempo de deposição e o número de bicamadas para cada eletrodo estão indicados na figura.....	101
Figura 46. Durabilidade de filme obtido por LBL 20 bic. Dados plotados a partir de experimentos de cronoamperometria é mostrado a variação de transmitância em função do tempo.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura química dos principais polímeros condutores.....	2
Tabela 2. Massas de GA e anilina no início da síntese e massas.....	36
Table 3. Parâmetros cinéticos obtidos dos dados da Figura 18 ajustados pela equação 4 em 440nm.....	48
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos espectros de EPR.....	58
Tabela 5. Parâmetros eletrocromicos para filmes obtidos por EPD e LBL.....	103

RESUMO

Um dos focos principais de interesse da química é o estudo das propriedades dos materiais formados por misturas de várias substâncias. Este interesse se deve muitas vezes ao fato de que unindo dois ou mais compostos é possível conseguir um material com propriedades diferentes ou melhores que os materiais individualmente separados. Os compósitos desempenham exatamente essa possibilidade. Diante disso o desenvolvimento de compósitos poliméricos é largamente investigado. O sinergismo entre os polímeros condutores e os naturais podem gerar diferentes aplicações, desde o desenvolvimento de nervos e músculos artificiais, sensores e biossensores, tintas para a prevenção à corrosão, além de dispositivos de liberação controlada. O polímero condutor mais estudado é a polianilina. Este polímero é insolúvel em meio aquoso e infusível devido à rigidez de sua cadeia, isto é um problema quando o objetivo é a aplicação em larga escala. No entanto, diversas pesquisas vêm sendo realizadas no sentido de superar essa dificuldade, sendo uma das alternativas a obtenção de dispersões coloidais. Diversos polímeros podem ser usados para a estabilização, no entanto a vantagem de se usar um polímero natural reside no fato de que se pode obter um material que mantenha a alta atividade eletroquímica do polímero condutor e ao mesmo tempo apresente boa processabilidade, biodegradabilidade, alta solubilidade em água e, especialmente baixa toxicidade. Diante disso esta tese tem como objetivo a obtenção de um material compósito utilizando a polianilina estabilizada com goma arábica (GA). A (GA) é um hidrocoloide com capacidade emulsificante, possui sítios hidrofílicos (polissacarídeo) e hidrofóbicos (parte proteica), os sítios hidrofóbicos servem como ancoragem para a formação da polianilina e posterior estabilização evitando a precipitação da polianilina. A síntese destes compósitos foi realizada por método químico. O material resultante foi dialisado precipitado por centrifuga e seco. Os resultados das sínteses e estudos cinéticos com diferentes proporções de GA/anilina demonstram que a síntese é autocatalizada formando um material nanocompósito solúvel em água com morfologias diferentes demonstradas por microscopia de transmissão. Análises por UV-Vis mostram as principais bandas características da polianilina, e a presença de elétrons desemparelhados (polarons) também foi confirmada por EPR. Análises realizadas por Infravermelho sugeriram a presença nos compósitos tanto de GA quanto de polianilina interagindo por meio de ligações de hidrogênio. Espectros Raman evidenciaram principalmente polianilina condutora. Todos os compósitos obtidos apresentaram eletroatividade com destaque para a amostra com maior quantidade de anilina na síntese. Utilizando os materiais redispersos em meio aquoso, foram modificados eletrodos de ITO por *casting*, *layer by layer* e eletroforese, sendo que as últimas duas técnicas produziram os melhores resultados eletroquímicos e eletrocromáticos. Verificamos que mudando a proporção GA/anilina no início da síntese podem-se obter diferentes morfologias com compósitos solúveis e eletroativos.

Palavras chave: Nanocompósitos, poli(anilina), goma arábica.

ABSTRACT

A major focus of interest of chemistry is the study of materials properties formed by mixtures of various substances. This concern is often due to the fact that by joining two or more compounds can achieve a material with different properties or better than the materials individually separated. Composites make exactly this possibility. Therefore the development of polymer composites is widely investigated. Synergism between conductive polymers and natural polymers can generate different applications, since the development of artificial nerves and muscles, sensors and biosensors, paints for corrosion prevention, and controlled release devices. The most studied conductive polymer is polyaniline. This polymer is insoluble and infusible in aqueous medium due to the rigidity of the chain, this is a problem when the objective is the large-scale application. However, several studies have been performed to overcome this difficulty, an alternative is to obtain colloidal dispersions. Many polymers can be used for stabilization, but the advantage of using a natural polymer lies in the fact that one can obtain a material that maintains high electrochemical activity of the conductive polymer and at the same time presenting good processability, biodegradability, high water solubility and especially low toxicity. Therefore, this thesis aims to obtain a composite using poly(aniline) stabilized with gum arabic (GA). The (GA) is a hydrocolloid with emulsifying capacity, has hydrophilic sites (polysaccharide) and hydrophobic sites (protein part), hydrophobic sites serve as anchoring for the formation of polyaniline and subsequent stabilization, preventing the poly(aniline) precipitation. The synthesis of these composites was conducted by chemical methods. The resulting material was dialyzed, precipitated by centrifugation and dried. The results of the synthesis and kinetics studies show that the synthesis is self-catalyzed with different proportions of GA/aniline forming a nanocomposite water-soluble material with different morphologies noted by transmission microscopy. UV-Vis analyzes show the main characteristic bands of polyaniline and the presence of unpaired electrons (polarons) was also confirmed by EPR. FTIR suggest the presence in the composites, both the GA as polyaniline interacting by hydrogen bonds. Raman spectra showed mainly conductive polyaniline. All composites obtained exhibited electroactivity highlighting the obtained sample with the highest amount of aniline in the synthesis. Using the redispersed materials in an aqueous medium, ITO electrodes were modified by casting, layer by layer and electrophoresis, the last two techniques produced the best electrochemical and electrochromic results. We found that changing the GA/aniline ratio in the beginning of the synthesis can be obtained different morphologies and soluble electroactive composites.

Keywords: nanocomposites, poly(aniline), gum arabic.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de compósitos condutores contendo biopolímeros tem crescido de forma exponencial ao longo dos últimos anos.^{1,2} Os polímeros naturais e os polímeros condutores eletrônicos apresentam a possibilidade de gerar um material que possua alta atividade eletroquímica e ao mesmo tempo boa processabilidade, baixo custo, biodegradabilidade, alta solubilidade em água e, especialmente baixa toxicidade.^{3,4,5}

O desenvolvimento destes compósitos pode ser visto com bastante entusiasmo por parte da comunidade científica, uma vez que a associação destas duas diferentes classes de polímeros passa a ser uma ideia plausível no sentido de superar as principais desvantagens dos polímeros condutores, como por exemplo, a baixa solubilidade em solventes comuns (especialmente água), baixa resistência mecânica e infusibilidade. Visto de forma otimista, o sinergismo entre os polímeros naturais e os condutores podem gerar diferentes possibilidades de aplicação, desde o desenvolvimento de nervos e músculos artificiais, sensores e biossensores eletroquímicos “*in vivo*”, tintas inteligentes para a prevenção à corrosão, além de dispositivos de liberação controlada de fármacos.^{4,5,6} Dentre os principais polímeros naturais candidatos a formar compósitos com os polímeros condutores podemos citar a quitosana, a goma arábica, a celulose e a agarose. Estes polissacarídeos são extensamente descritos em literatura especialmente nas áreas farmacêutica,⁷ cosmética⁸ e de materiais.⁹

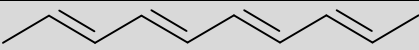
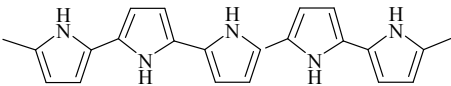
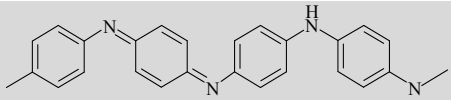
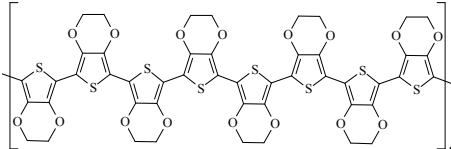
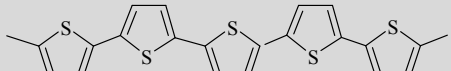
1.1 Polímeros condutores – Polianilina

A pesquisa científica envolvendo os polímeros condutores vem crescendo continuamente uma vez que nestes materiais são combinadas propriedades mecânicas e de processamento de polímeros com propriedades elétricas, ópticas e magnéticas semelhantes ao dos metais e semicondutores. São mostradas na *Tabela 1* as estruturas químicas dos polímeros condutores mais estudados.

Desde a descoberta de que o poli(acetileno) na forma isolante poderia ter sua condutividade aumentada consideravelmente, quando expostos a agentes oxidantes ou redutores, (no caso da exposição ao iodo, a condutividade pode aumentar em até sete ordem de grandeza).¹⁰ Essa nova classe de materiais vem sendo visualizada como substitutos para condutores metálicos e semicondutores, apresentando um vasto campo de aplicações em áreas como baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromicos,¹¹ plásticos condutores,¹² proteção a corrosão,^{13,14} dispositivos liberadores de fármacos,¹⁵ diodos emissores de luz (LEDs), sensores e biossensores.¹⁶ Para tais aplicações as propriedades morfológicas e de microestrutura são determinantes e estas dependem do método de síntese, contra íon, defeitos estruturais ou presença de ligações cruzadas.¹⁷

A poli(anilina) (PANI) é um dos polímeros condutores mais extensamente estudados e relatados na literatura devido a sua facilidade de síntese e os reagentes serem baratos, podendo ser obtida por síntese química ou eletroquímica.

Tabela 1. Estrutura química dos principais polímeros condutores.

Nome	Abreviação	Estrutura linear
poli(acetileno)	PAC	
poli(pirrol)	PPi	
poli(anilina)	PANI	
poli(3,4-etilenodioxitiofeno)	PEDOT	
poli(tiofeno)	PT	

A síntese química é efetuada empregando um oxidante, como por exemplo, o persulfato de amônio, que promove a iniciação da polimerização do monômero

anilina. A síntese é feita em meio ácido, em pH entre 0 e 1, em meios menos ácidos, há a formação de oligômeros, dímeros, trimeros e semidina não condutores devido a ausência de sistema π conjugado.¹⁸

Durante a oxidação exotérmica da anilina, prótons são produzidos e consequentemente aumentam a acidez do meio reacional. O material resultante é insolúvel, verde e paramagnético. Essas características permitem o acompanhamento da polimerização monitorando a acidez do meio, temperatura, concentração de pares desemparelhados ou absorção óptica.¹⁹

A PANI pode ser protonada e desprotonada, como ilustrado na *Figura 1*, gerando seus diferentes estados de oxidação: *base leucoesmeraldina* (**BL**: amarela, forma totalmente reduzida), *sal esmeraldina* (**SE**: verde, forma parcialmente oxidada protonada), *base esmeraldina* (**BE**: azul, forma parcialmente oxidada desprotonada) e *pernigranilina* (**PE**- violeta, forma totalmente oxidada).²⁰

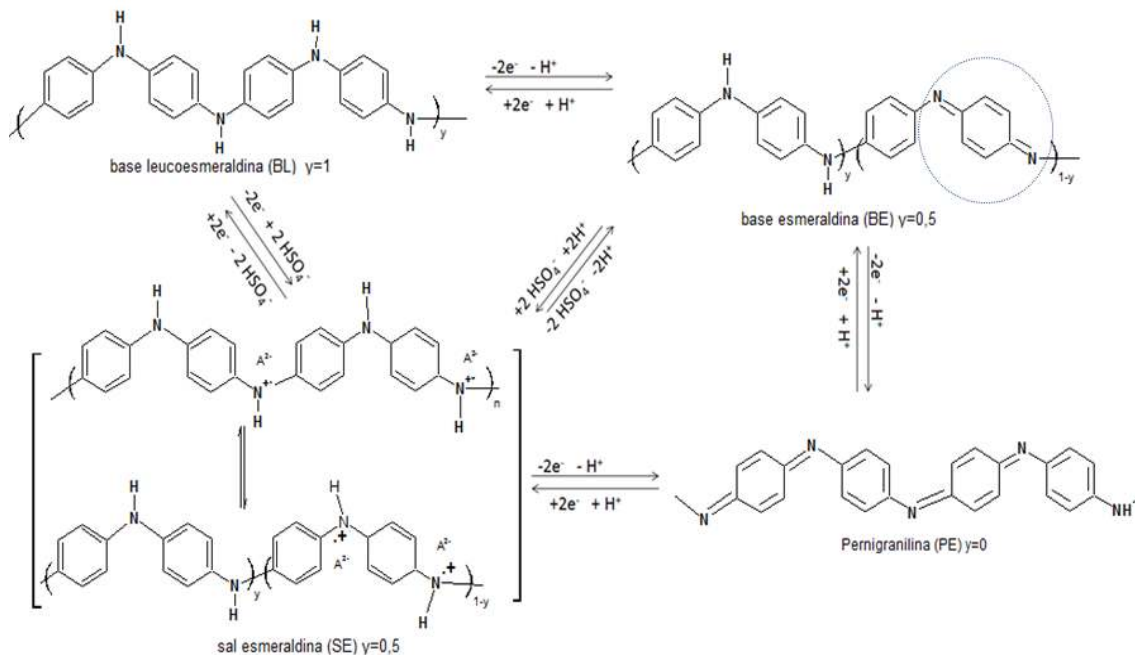


Figura 1. Estados de oxidação da poli(anilina) (adaptado referência²⁰).

Sítios imina (*Figura 1* - parte circulada) da forma intermediária da PANI (base esmeraldina) são facilmente protonadas proporcionando a transição de isolante para condutor. Isto induz o aparecimento de cargas positivas deslocalizadas enquanto o número de elétrons π permanece constante. Esta característica sugere o aparecimento de propriedades condutoras, ópticas e paramagnéticas, especialmente na PANI sal esmeraldina ($y=0,5$), sendo que sua condutividade irá depender fortemente do grau de protonação, da conformação e de fatores estruturais, influenciados pelas condições de polimerização. No estado sólido a protonação da PANI é limitada por difusão do dopante para os grupos imina, este processo, portanto, depende também do tamanho do ânion dopante e da morfologia da matriz polimérica. Deve-se observar que os processos de dopagem são eletroquimicamente reversíveis, a oxidação ou inserção de cátions (geralmente hidrogênio), proporciona a geração de cátions radicais na estrutura do polímero e conseqüentemente um rearranjo de elétrons e obtenção da forma condutora sal esmeraldina.

Os processos de oxidação e redução da polianilina descritos na *Figura 1* podem ser observados por voltametria cíclica. A *Figura 2* mostra os picos característicos da transição leucoesmeraldina \rightarrow esmeraldina \rightarrow pernigranilina da PANI, e um pico intermediário em torno de 0,5 V que muitos autores^{21,22} atribuem às ligações cruzadas formadas por rearranjo intercadeia.

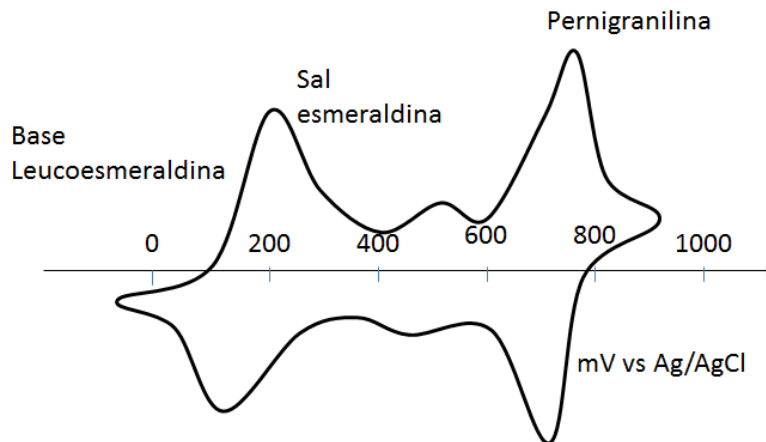


Figura 2. Representação da voltametria cíclica de um eletrodo modificado por PANI.²³

É importante salientar que a presença destas ligações cruzadas não são favoráveis à PANI, provocando alterações na conformação dos orbitais π e consequentemente levando a uma diminuição de sua condutividade.²⁴

1.2 Condutividade em polímeros intrinsecamente condutores

A condutividade dos polímeros condutores de forma geral foi primeiramente explicada pelo modelo de bandas, semelhante aos semicondutores, em que as interações entre as células unitárias formam bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos ocupados de menor energia formam a banda de valência (BV) e os níveis eletrônicos vazios de maior energia, a banda de condução (BC). Estes são separados por uma faixa proibida de energia chamada de *band gap* ou energia do *gap* (E_g).

Em analogia aos semicondutores, o aumento de condutividade é conseguido por meio do processo de dopagem. É importante salientar que a dopagem de polímeros orgânicos não é a mesma de semicondutores inorgânicos. Em polímeros condutores o dopante pode ser átomos ou moléculas e não substitui átomos da cadeia polimérica. Na dopagem, ocorre a formação de cargas que são contrabalançadas por íons do dopante. No caso da condutividade se dar pela movimentação dos elétrons na banda de condução o polímero é dopado do tipo-*n*. De maneira inversa, se os portadores majoritários de cargas forem as vacâncias (buracos), estas serão contra balanceadas pela entrada de ânions e a condução se dará pela movimentação das vacâncias na banda de valência, sendo neste caso o polímero denominado de dopado do tipo-*p*.²⁵ Em semicondutores a quantidade de dopante é pequena para produzir a mobilidade necessária para o aumento de condutividade, enquanto que em polímeros condutores a quantidade de dopante teoricamente deve ser muito maior de forma a proverem os contra íons necessários para o balanço de cargas.

Na teoria de bandas, a energia do *band gap* determina as propriedades elétricas e óticas do material.^{26,27} Classicamente os materiais são classificados com relação à condutividade em função do seu *gap* como mostrado na *Figura 3*. Metais, semicondutores e isolantes apresentam, respectivamente em elétron Volt, *gap* iguais a zero, entre 0,1e 3,0 e maiores que 3,0.

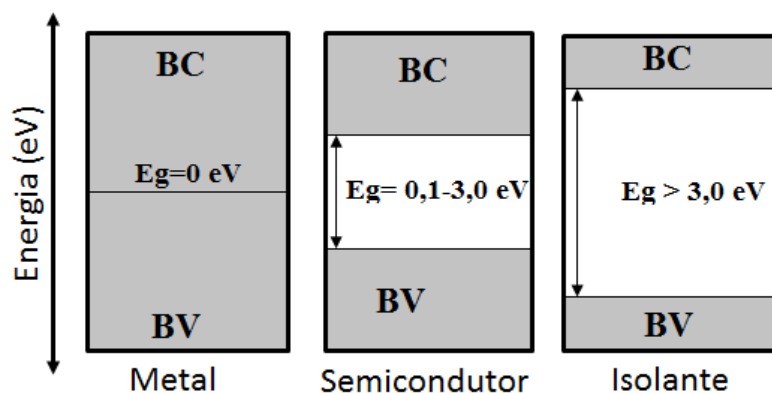


Figura 3. Diagrama simplificado de energia demonstrando o band gap.

Os parâmetros E_g e também a eletroafinidade (EA) são importantes para entendermos os processos de dopagem e podem ser estimados, respectivamente, por meio de medidas óticas e de voltametria cíclica. Um modelo utilizado para determinar a energia do *gap* foi proposto por D.L. Wood e J. Tauc,²⁸ com ele permite-se obter os parâmetros acima em função da energia de absorção em um espectro UV-Vis. O *band gap* é obtido pela intersecção entre uma extrapolação linear iniciada entre o *onset* no espectro de absorção até o eixo das abscissas.²⁹ A energia do *gap* está relacionada com a absorbância pela equação 1:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que h é a constante de Planck, α a absorbância, ν a frequência e E_{gap} a energia do *gap*. Micaroni e colaboradores³⁰ utilizaram este método para determinar o *band gap* de diferentes polímeros condutores tais como polipirrol (2,4 eV), poli (3-

metiltiofeno) (1,9 eV) e poli(3-hexiltiofeno) (2,0 eV). Reda e Al-ghannam³¹ encontraram para polianilina energia do *gap* de 2,7 eV e para nanocompósitos de PANI/Ag foi notado um aumento de condutividade devido a diminuição do *gap* deste material para 2,25 eV. Para a PANI pura, o *band gap* é bastante consistente em diversos artigos publicados na literatura sendo encontrado um valor de referencia de 2,8 eV.³²

Como mencionado anteriormente o modelo de bandas foi usado como uma primeira abordagem para explicar a condutividade em polímeros condutores, no entanto este modelo deixou de ser consistente quando foi descoberto que o poliacetileno, polipirrol e poli(*p*-fenileno) apresentam condutividade associada não com elétrons desemparelhados mas com transportadores de carga sem *spin*.³³

Essas características fazem com que os polímeros condutores não apresentem o mesmo mecanismo de condução dos semicondutores como teorizado pelo modelo de banda clássico. Dessa forma suas propriedades eletrônicas não podem ser explicadas. Teorias alternativas baseadas em conceitos como *sólitons*, pólarons e bipólarons foram sugeridas para explicar os fenômenos de transporte em polímeros orgânicos condutores. O conceito de *sóliton* pode ser exemplificado utilizando o poliacetileno e a definição de defeitos estruturais.

O poli (acetileno) apresenta um estado fundamental degenerado, a partir de defeitos deslocalizados na cadeia denominado *sóliton* neutro (*Figura 4 (b)* - nível semipreenchido), na cadeia pode haver perda de um elétron, o que leva a formação de um único estado deslocalizado, *Figura 4(c)*, no meio do *gap* denominado *sóliton* positivo totalmente vazio. Su e colaboradores³⁴ ao proporem um modelo para a condutividade do poliacetileno demonstraram que por oxidação ou redução, pode-se produzir *sólitons* iônicos sem *spin* e verificaram que a condução de elétrons envolve somente bandas totalmente preenchidas no estado fundamental.

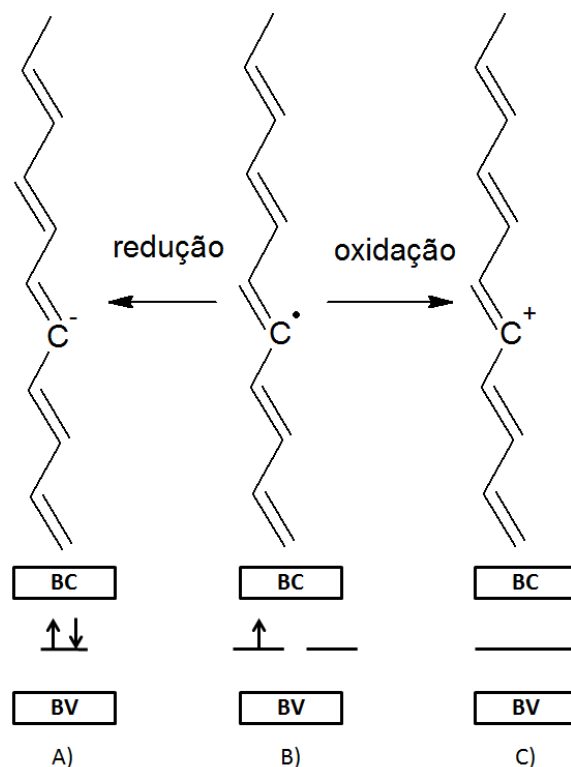


Figura 4. Estrutura de bandas para o poliacetileno contendo sólitons carregados A) negativamente B) neutro e C) positivamente. (adaptado referência ³³)

Para polímeros que apresentem estados fundamentais não degenerados, ou seja, as formas de ressonância não possuem a mesma energia como o polipirrol, polianilina e o politiofeno verificou-se que a condução não podia ser explicada pela formação de *sólitons* e sim pela formação de níveis de energia entre as bandas de condução e de valência. Neste modelo os chamados polaron e bipolarons estão livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica o que resulta na condutividade eletrônica. Quando se dá a remoção de um elétron da cadeia polimérica (oxidação), forma-se um cátion radical (polaron, *Figura 5 (a)*), explicado como uma redistribuição dos elétrons π e isto polariza a cadeia localmente. Um polaron consiste em um íon radical com carga unitária e $\text{spin}=1/2$, associado a uma distorção do retículo e a presença de estados localizados no *band gap*, com energia maior que a banda de valência (BV) e menor que a banda de condução (BC). ³⁵

No processo de formação do polaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia. Quando um segundo elétron é removido da cadeia,

pode ocorrer a formação de mais um estado polaron (*Figura 5(b)*), entretanto, se o elétron for removido do estado polarônico já existente, ocorre a formação de um bipolaron (*Figura 5(c)*) caracterizado por duas bandas vazias e favorecida energeticamente em relação à formação de dois polarons devido à repulsão coulômbica de duas cargas confinadas num mesmo sítio. Portanto, assim como nos semicondutores os polímeros condutores devem ser dopados para apresentarem maior condutividade. Além disso, a condução eletrônica só ocorre ao longo da cadeia polimérica, e não entre cadeias. Desta forma, é necessário que o polímero tenha uma cadeia linear não ramificada. No processo de produção do sólido polimérico, as macromoléculas tem que estar completamente orientadas e não emaranhadas umas às outras.³⁶

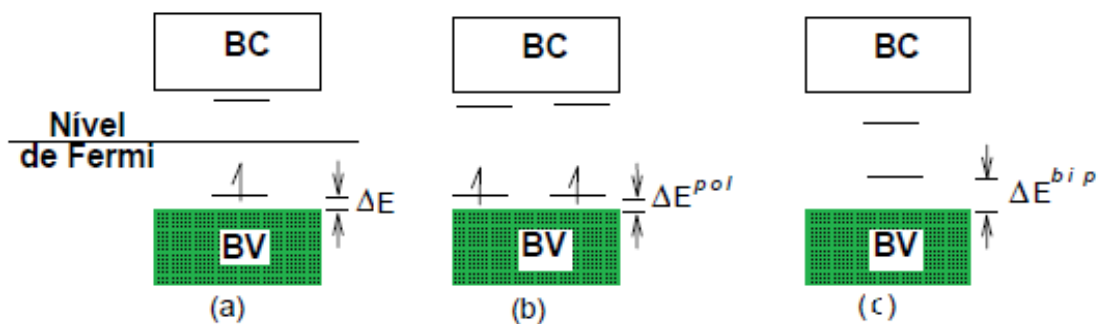


Figura 5. Ilustração da estrutura de bandas para uma cadeia polimérica: (a) formação de um polaron positivo, (b) dois polarons (c) um bipolaron.

Os conceitos de *soliton*, polarons e bipolarons desenvolvidos para explicar a condutividade exibida em polímeros ressaltam principalmente a característica única desses materiais relacionada à possibilidade de modulação da condutividade dependendo do estado de oxidação do polímero. Essas características observadas inicialmente¹⁰ em meados dos anos 70 abriram um vasto campo de pesquisa para esses materiais o qual vem crescendo de forma intensa. Especificamente com relação à polianilina podem-se constatar na literatura grandes possibilidades de aplicação, envolvendo: proteção à corrosão,³⁷ sensores,³⁸ biosensores,³⁹ liberação

controlada de fármacos,⁴⁰ blindagem eletromagnética,⁴¹ entre outros. Apesar da abrangência em aplicações, polímeros intrinsecamente condutores, são obtidos na forma de agregados, ou seja, precipitam em uma síntese comum devido à característica rígida da cadeia polimérica conjugada.⁴²

Diferentes metodologias vêm sendo relatadas na literatura objetivando a superação dos problemas a muito observados em polímeros condutores como insolubilidade, infusibilidade e alta toxicidade. Entre as técnicas podemos citar a polimerização com derivados substituídos, um exemplo é a síntese para obtenção de poli(o-metoxianilina) cuja diferença estrutural em relação a polianilina é a presença de um grupo metoxi (-OCH₃) na posição orto do anel aromático. Este substituinte confere maior solubilidade devido à maior polaridade e indução de torção na estrutura do polímero.⁴³

Destaca-se também a técnica de copolimerização em que dois ou mais monômeros estão presentes no início da polimerização. Coskun e colaboradores⁴⁴ sintetizaram copolímeros utilizando anilina e diferentes monômeros acrílicos com o intuito de melhorar a processabilidade da polianilina. Neste estudo a microscopia eletrônica de varredura indicou que, dependendo da combinação de monômero acrílico (metacrilato de metila, ácido metacrílico ou acrilato de butila), a aderência sobre o substrato de ITO era melhor do que o homopolímero e estirenosulfonato e polianilina (PANI-SSA). Melhor aderência e homogeneidade refletiram em maior condutividade. Nos dois casos citados acima (copolimerização e síntese com derivados substituídos), a processabilidade é melhorada, no entanto a condutividade diminui.⁴⁵ Deste modo uma abordagem atraente e muito relatada na literatura que objetiva minimizar as restrições à utilização dos polímeros condutores é a preparação de sistemas coloidais. Essa estratégia de síntese será comentada a seguir.

1.3 Dispersões coloidais de polímeros condutores

A alternativa de obtenção de coloides decorre da necessidade de se conseguir polímeros dispersos em água. Independentemente da aplicação prática objetivada para o compósito polimérico, para uma aplicação em larga escala é de extrema importância a obtenção do material disperso em meio aquoso.

Dispersões são definidas classicamente como possuindo duas fases, uma delas contínua contendo partículas menores que 500 nm. Em geral, as partículas coloidais são agregados de numerosos átomos, ou moléculas. Uma das classificações dadas a um coloide depende do estado físico das fases presentes, nesse sentido podemos obter um “sol” que é uma dispersão de um sólido num líquido ou de um sólido num sólido, um aerossol que é uma dispersão de um líquido num gás e uma emulsão que é uma dispersão de um líquido em um líquido.

Coloides liofóbicos são termodinamicamente instáveis em relação à fase contínua, uma vez que a estabilidade é regida pelo equilíbrio de diversas interações, como forças de van der Waals, atração e repulsões elétricas e estéricas. A melhor abordagem para a obtenção de dispersões estáveis é o uso de estabilizadores ou agentes dispersantes que possuam grupos com afinidade em relação à superfície das partículas a fim de aumentar a barreira de energia para a agregação.⁴⁶

A polimerização por dispersão de polímeros intrinsecamente condutores envolve o uso de um solvente (normalmente aquoso) em que tanto o monômero quanto o polímero estabilizante são solúveis, no entanto sem a presença do estabilizante logo no início da síntese, o polímero condutor precipita. Como um meio contínuo, as propriedades do solvente também mudam no decorrer da conversão de monômero a polímero e estas mudanças estão relacionadas à solvatação de forma que o polímero estabilizante incorporado ou adsorvido na estrutura do polímero em formação impede a precipitação. No início da síntese o solvente selecionado deve ser um bom solvente para ambos os polímeros (polímero condutor e polímero estabilizante), no entanto no decorrer da síntese, o polímero condutor está sendo

formado e o solvente aquoso se torna um mau solvente para este polímero e um bom solvente para o polímero estabilizante, assim um balanço de forças atuam para a estabilização.⁴⁷

É proposto na literatura⁴⁸ que uma das principais forças que mantem estáveis polímeros obtidos por dispersão (blendas ou compósitos), no que diz respeito a suas interações intercadeias são as ligações de hidrogênio. Em geral, a ligação de hidrogênio é uma força atrativa de interação entre o hidrogênio deficiente em elétrons e uma região altamente densa em elétrons. Uma ligação de hidrogênio do tipo X-H...Y em que X e Y são eletronegativos, Y possui um ou mais elétrons desemparelhados e é o próton acceptor, enquanto X é chamado de próton doador. X e Y são normalmente átomos de carbono, enxofre ou nitrogênio. Algumas características da ligação de hidrogênio podem ser reconhecidas como uma pequena densidade eletrônica é transferida do próton acceptor (Y) para o próton doador (X), isso faz com que a banda de absorção no infravermelho atribuída ao estiramento X-H seja deslocada para menores frequências (*red shift*), outra característica é a mudança de ambiente químico do átomo de hidrogênio e outros núcleos envolvidos,⁴⁸ dessa forma as espectroscopias de infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) são adequadas para revelar tais interações em compósitos ou blendas poliméricas, assim como determinar qualitativamente a presença, por exemplo, de unidades imina/amina ou quinoide/benzenóide em polianilina.⁴⁹

Coloides estáveis podem ser conseguidos com polianilina, uma vez que sua estabilidade ambiental é relativamente melhor do que a encontrada em outros polímeros condutores. Isso se deve principalmente a rigidez em sua cadeia polimérica, e a capacidade de interação intercadeia.⁵⁰ Stockton e Rubner⁵¹ mostraram por espectroscopia de infravermelho que a polianilina pode interagir com polímeros solúveis em água como poli(vinilpirrolidona), poli(óxido de etileno), poli(álcool-vínilico) e poli(acrilamida), pois cada um destes polímeros contem grupos hidroxila ou amina capazes de fazer ligações de hidrogênio. Abdel-Halim, e

colaboradores,⁵² também demonstraram a importância da ligação de hidrogênio para a estabilização de nanopartículas de prata com um copolímero de goma guar e poli(acrilamida). Os autores descrevem a formação de dispersões formadas por uma rede polimérica com grande número de domínios polares, esses domínios promovem ligações de hidrogênio, e toda a rede proporciona proteção às nanopartículas de prata por longos períodos evitando a aglomeração. Dorey e colaboradores⁵³ relataram a obtenção de nanocoloides de polianilina estabilizados por PSSNa - poli(estireno sulfonato de sódio). Um dos fatores importantes mencionados neste trabalho foi a forte interação intermolecular entre os polímeros e a variação do tamanho de partícula, (observadas por microscopia de transmissão entre 2 e 130 nm) em função da variação de concentração de anilina e de PSSNa.

Diversos relatos em literatura mostram que as forças que mantêm estáveis polímeros associados como, por exemplo, dispersões de polímeros condutores dependem fortemente da combinação dos polímeros próton-doadores e próton-aceptores. Portanto, a estrutura polimérica é extremamente importante quando se trata de estabilidade. Outro fator a ser mencionado é a formação de ligações cruzadas nos polímeros condutores que, além de influenciar decisivamente a morfologia e conseqüentemente a estabilização,⁵⁴ diminui a condutividade,²⁶ e não deve ser desconsiderada em sínteses químicas.

Exemplos de materiais obtidos por polimerização por dispersão e com boas propriedades de condutividade foram descritos por Dispenza e colaboradores.⁵⁵ Os autores relataram que a preparação de PANI por essa metodologia de síntese pode produzir materiais com um mínimo de acoplamento na posição *orto* do anel aromático, além de baixas reticulação e densidade de defeitos estruturais.

O conceito de minimizar o acoplamento na posição *orto* do anel aromático está intimamente relacionado com a dificuldade de deslocalização do polaron ao longo das cadeias poliméricas não alinhadas devido ao aparecimento de defeitos na conjugação pela presença de estruturas tipo fenazina. Estas estruturas são produzidas, mesmo que em pequena proporção, durante a síntese da PANI e são

atribuídas especificamente ao acoplamento na posição em *orto*.⁵⁶ A influência das estruturas fenazina na formação de polarons e conseqüentemente na condutividade de polianilina foi estudada por Dmitrieva e colaboradores,⁵⁷ os autores provaram a presença desta estrutura por meio de dados obtidos por espectro de massa, além de demonstrarem que polarons e bipolarons não são estabilizados nestas estruturas e sim no polímero linear. Diferentes autores^{55,56} mostram aumentos de condutividade da PANI atribuído à mínima localização de distúrbios induzida pelos portadores de carga. A influencia das estruturas fenazina será discutida com mais detalhes no decorrer do texto.

Quando a condutividade não é o objetivo principal, a obtenção de compósitos de polianilina com alto grau de ligações cruzadas promove a formação de materiais com alta área superficial. Ayad e Zaghlool⁵⁸ compararam polianilina e polianilina com altos níveis de ligação cruzada. Mostraram que esta ultima apresentava área superficial 18 vezes maior que a polianilina convencionalmente obtida. Estes materiais se mostraram eficientes em adsorção de poluentes ambientais.

A estabilização de polímeros condutores é normalmente encontrada na literatura usando-se polímeros sintéticos e poucos relatos mencionam polímeros naturais. Estabilizantes como o álcool polivinílico,⁴² poli(N-vinilpirrolidona),^{59,19} resina acrílica,⁶⁰ metil-celulose,⁶¹ sílica coloidal,⁶² entre outros são relatados.⁶³ Dentre esses, encontram-se publicações que sugerem como ocorre a formação de partículas coloidais especificamente com poli(anilina).

Jaroslav e colaboradores,⁶⁴ obtiveram nanoestruturas altamente condutoras de aproximadamente 200 nm a partir de dispersões de poli(anilina) e poli(vinilpirrolidona) (PVP), o esquema de polimerização é ilustrado na *Figura 6*. Segundo os autores, a formação de filmes e/ou coloides tem uma origem comum baseado em resultados experimentais.

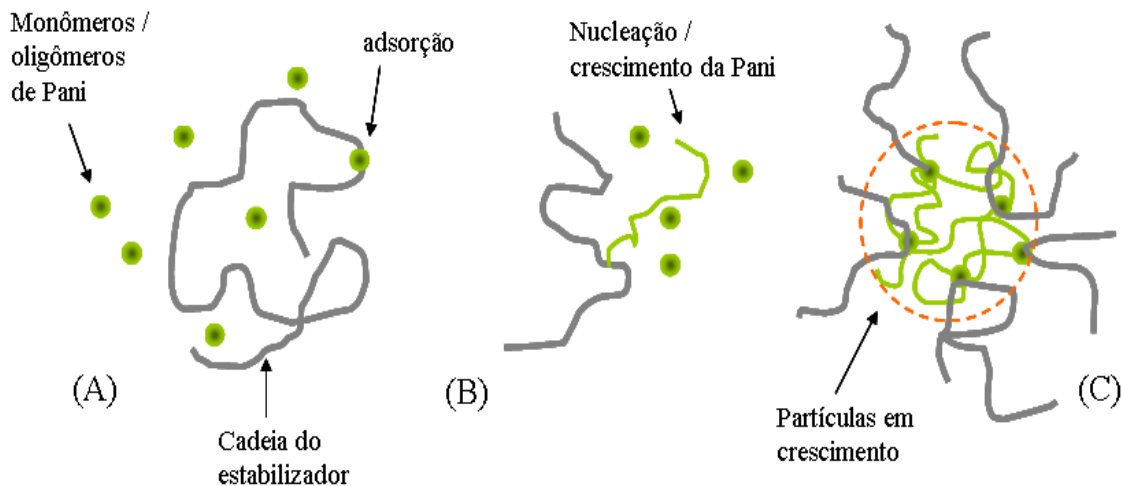


Figura 6. Modelo de formação de partícula coloidal: (A) oligômeros de anilina adsorvidos à cadeia de estabilizador e (B) eles estimulam o crescimento de uma cadeia de PANI produzindo um núcleo; (C) são produzidos outros oligômeros e novas cadeias de PANI perto do núcleo, aumentando o tamanho da partícula coloidal. Adaptado referência.⁶⁴

A oxidação da anilina em meio ácido produz primeiramente oligômeros de anilina devido à adição de um oxidante ou iniciador. Estes (oligômeros) são mais hidrofóbicos do que os cátions anilina e tendem a separar-se do meio aquoso, por exemplo, adsorvendo-se em superfícies com as quais estão em contato. Eventualmente esta superfície pode ser uma macromolécula de polímero estabilizante. Neste caso os oligômeros adsorvidos tem uma reatividade maior devido à alteração da distribuição eletrônica. Cada oligômero de anilina adsorvido à cadeia do estabilizante produz um núcleo de crescimento que pelo mecanismo de reação em cadeia estimula a formação de novos oligômeros e a polimerização ocorre de forma auto acelerada. Ocasionalmente, outras cadeias de estabilizador atraem partículas em crescimento, produzindo uma alternância de partículas e polímeros que impedem a agregação.

Evidências, por isotermas de adsorção,⁶⁵ demonstram que muitos polímeros sintéticos interagem melhor com polipirrol e fracamente com a polianilina diminuindo a estabilidade das dispersões, entre os polímeros pode-se citar o poli(álcool vinílico-co-acetato), poli(vinilpirrolidona), metil celulose entre outros. Nestes casos, se o

estabilizante for fracamente adsorvido ao polímero condutor será facilmente retirado da superfície da partícula a ser estabilizado podendo haver agregação, dessa forma o uso de polímeros com grupos contendo sítios polares, como por exemplo –COOH, aumenta a estabilidade das dispersões.⁶⁶ Uma classe de polímeros, que apresentam tais características provenientes da presença de grande número de grupos funcionais polares são os polímeros naturais.

Como comentado anteriormente, a obtenção de coloides estáveis utilizando polímeros naturais como estabilizantes são pouco relatados, no entanto, podem ser uma alternativa viável. Um polímero de destaque é a quitosana. Cheng e colaboradores⁶⁷ descreveram a síntese em solução aquosa de nanocompósitos de poli(anilina) estabilizados pela quitosana. Os autores reportaram, utilizando várias técnicas e principalmente interpretações de dados espectroscópicos na região do infravermelho, que as principais interações responsáveis pela estabilidade em solução aquosa da PANI são as ligações de hidrogênio entre PANI e quitosana. Segundo os autores, essas interações ocorrem devido à presença de grupos imina da polianilina e grupos hidroxila da quitosana. Nesses compósitos a condutividade é dependente da quantidade de PANI.

Thanpitcha e colaboradores⁶⁸ relataram a obtenção de blendas de polianilina e quitosana. Neste caso o glutaraldeído foi usado como um agente para ligação cruzada. Os autores obtiveram filmes por *casting*, os quais se mostraram regulares, flexíveis e com boas propriedades mecânicas. O aumento em condutividade no material foi relacionado diretamente com a variação da quantidade de PANI, no entanto com o tratamento em HCl, as propriedades mecânicas foram perdidas, provavelmente devido a hidrólise das cadeias de quitosana.

A grande dificuldade neste último trabalho foi o uso de polianilina e quitosana separadamente, ou seja, após a síntese, a polianilina foi parcialmente dissolvida em N-metilpirrolidona e a quitosana usada como agente dispersante juntamente com glutaraldeído. Esta metodologia está fortemente sujeita a interferências como a hidrólise o que diminuí a estabilidade. Uma abordagem mais

adequada inclui o uso de agentes dispersantes adicionados logo no início da polimerização química. Marcasuzaa e colaboradores,⁶⁹ obtiveram copolímeros, por oxidação química com PSDA, de anilina e quitosana. O objetivo principal deste estudo foi melhorar a processabilidade da PANI sem perda de condutividade. O composto obtido apresentou tanto características da PANI (condutividade de 10^{-2} S cm^{-1}) quanto boa formação de filmes relacionado a presença de quitosana. No composto a polianilina foi homogeneamente incorporada. Estudos posteriores, para aplicações biomédicas, foram propostos pelos autores.

Apesar de compósitos ou blendas poliméricas, na forma de dispersão, serem normalmente obtidas por polimerização química em que o persulfato de amônio em meio aquoso é o oxidante comumente utilizado, também são encontrados compósitos de polímeros condutores e polímeros naturais utilizando-se síntese eletroquímica. Tiwari e Shukla,⁷⁰ obtiveram matrizes de quitosana-poli(anilina) por meio da oxidação da anilina diretamente na superfície do eletrodo. Neste trabalho, também foi imobilizada a enzima *Amidohidrolase*, para a construção de biossensores, objetivando a detecção de creatinina. Assim como no trabalho descrito por Cheng, os autores descrevem que as interações entre a PANI e o polissacarídeo foram basicamente por meio de ligações de hidrogênio.

Além da síntese direta de compósitos, também são relatados a obtenção de eletrodos modificados com derivados da polianilina, como no trabalho descrito por Eiras e colaboradores,⁴³ que descreveram a síntese em meio orgânico de poli(o-metoxianilina) (POMA, um derivado da PANI) e a utilização de gomas naturais extraídas de espécies de árvores do angico (*Anadenanthera macrocarpa Benth*), caraia (*Sterculia urens*) e do chichá (*Strerculia striata*). O polímero condutor e os polímeros naturais foram usados respectivamente como policação e poliânion para formação de camadas automontadas, via deposição eletrostática. Neste trabalho os autores observaram aumento linear de absorbância em função do número de camadas depositadas e uniformidade química por espectroscopia Raman, interpretado como interação entre os polímeros e o substrato.

Recentemente polímeros naturais vêm sendo utilizados também como agentes estabilizantes para nanopartículas metálicas, como a estabilização de nanopartículas de prata com: goma xantana,⁷¹ quitosana e goma guar,⁷² goma kondagogu (*Cochlospermum gossypium*)⁷³ nanopartículas de ouro com: goma guar,⁷⁴ goma xantana e nanopartículas de cobre com goma arábica.⁷⁵ Estudos como estes evidenciam a grande versatilidade destes polissacarídeos.

A preocupação central ao se usar polímeros naturais está relacionada a uma síntese ambientalmente correta. Nesse sentido diversas publicações nos últimos anos vêm mencionando o termo *green chemistry*.⁷⁶ Este conceito tem relação com a utilização de um conjunto de princípios que reduzem ou eliminam o uso ou geração de substâncias perigosas na concepção, fabricação e aplicação de produtos químicos em uma tentativa de reduzir o impacto ambiental por meio do desenvolvimento de uma base tecnológica inerentemente não-tóxica.⁷⁷ A estabilização de polímeros condutores utilizando polímeros naturais, portanto tem um objetivo ecologicamente correto.

Considerando os conceitos mencionados acima. A goma arábica sendo biocompatível e biodegradável pode ser considerada um agente estabilizante muito eficiente devido a sua cadeia altamente ramificada, além de possuir grupos hidrofílicos.⁷⁸ Isto possibilita alta interação com a água, (características serão discutidas mais amplamente no item 1.4 abaixo) habilitando a goma arábica como um excelente composto para estabilização de polímeros condutores em meio aquoso.

1.4 Goma arábica (GA)

Diante da possibilidade de obtenção de novos materiais, uma atenção especial deve ser dada a uma das principais classes dos polímeros naturais, chamadas gomas. Estas são hidrocolóides exsudadas de plantas como resposta de um mecanismo de defesa, vários autores sugerem que a planta produz a goma

quando está em uma condição não saudável causado por lesões físicas ou ataque microbiano, como visto na *Figura 7*.⁷⁹⁻⁸²



Figura 7. *Arvore de Acácia Senegal que dá origem à goma Arábica (esquerda) e goma arábica exsudada dos galhos (direita). Adaptado referência*⁸³

Entre as gomas uma posição de destaque é goma Arábica (ou goma de acácia), sendo esta uma das mais antigas e importantes gomas utilizadas industrialmente, atuando como emulsificante e estabilizante.^{84,85,86} Os países africanos são os maiores produtores e exportadores da goma arábica, obtida principalmente das espécies *A. Senegal* e *A. Seyal*. Porém, há uma grande variedade de espécies do gênero acácia, ocorrendo cerca de 1200 espécies espalhadas ao redor do mundo, sendo a maioria delas ainda não exploradas comercialmente.⁸⁷

Esta goma pode ser encontrada na forma neutra ou levemente ácida, é descrita quimicamente como uma combinação de sais de cálcio, magnésio, potássio, oligômeros e polissacarídeos ramificados que contém arabinose, galactose, ramnose e ácidos urônicos e uma pequena fração glico-protéica, esta fração de proteínas é responsável pela habilidade que a goma arábica possui em agir, por exemplo, como emulsificante para óleos essenciais e aromas. Neste caso os grupos ricos em proteínas hidrofóbicos são adsorvidos e ancoram as moléculas preferencialmente na superfície das gotas de óleo, enquanto que os blocos de

carboidratos inibem a floculação e a coalescência por fenômeno de repulsão eletrostática e estérica.⁸³ A goma arábica é um material altamente heterogêneo e de estrutura complexa. Vários estudos com a goma de *A. Senegal* foram realizados usando diferentes técnicas das quais a cromatografia de interação hidrofóbica resultou em três frações com diferentes teores proteicos e massas moleculares distintas: arabinogalactana (AG), complexo proteína-arabinogalactana (AGP) e glicoproteínas (GP). A *Figura 8* mostra a estrutura molecular proposta em literatura.^{85,88-92}

A composição química, bem como a estrutura, varia de acordo com a espécie de origem, idade da árvore, tempo de exsudação, tempo de armazenamento e condições climáticas, diferenciando-as em algumas de suas propriedades e consequentemente em suas respectivas aplicações. Apesar de a goma arábica ser conhecida e estudada há muito tempo, sua grande variedade, complexidade estrutural e diversidade de aplicações abrem espaço para possibilidades de pesquisas ainda não totalmente exploradas.

Estudos recentes em diversas áreas têm demonstrado outras aplicações interessantes para a goma arábica. A incorporação de polímeros condutores como a polianilina em matrizes de polímeros naturais flexíveis, por exemplo, pode resultar em boa solubilidade mantendo as propriedades condutoras. Tiwari,⁹³ relata a boa compatibilidade entre goma arábica e a PANI na formação de um híbrido para possíveis aplicações em sensores. A goma arábica foi usada como um estabilizante para a polianilina evitando sua precipitação. O autor caracterizou o composto resultante por espectroscopias no infravermelho e ultravioleta visível, o que revelou a obtenção com sucesso do híbrido. Os resultados ainda mostraram um composto solúvel em água com condutividade variável, dependendo do nível de dopagem da PANI, entre $1,52 \times 10^{-5}$ a $8,10 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$. O híbrido se mostrou sensível a mudanças de pH o que possibilita aplicações em sensores. No entanto até o momento não foram relatados estudos mencionando o comportamento eletroquímico, morfológico ou a cinética de formação destes materiais.

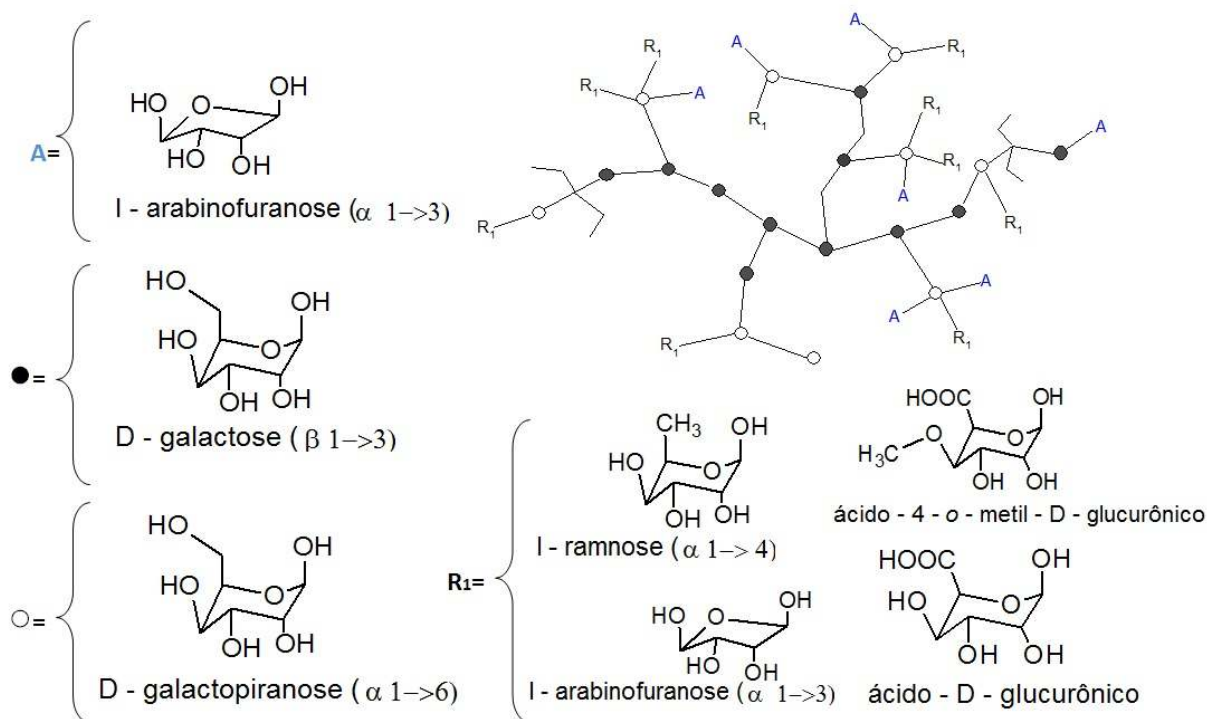


Figura 8. Estrutura molecular proposta para a goma arábica e os principais grupos terminais e formadores da cadeia principal (adaptado de Tiwari, A.⁹³ e Goodrum, L.J e colaboradores⁹⁴).

O uso de goma arábica também foi relatado por Zhang e colaboradores,⁹⁵ para a utilização como dispersante para nanopartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. O composto obtido foi empregado em bactérias para adsorção e biodesulfurização. Seguindo o mesmo intuito de obter novas aplicações para a goma arábica que não seja somente para a indústria alimentícia, Umoren e colaboradores,⁹⁶ mostram a utilização de GA para fins eletroquímicos, neste trabalho os autores investigaram a ação da goma arábica como inibidor de corrosão para o alumínio em meio alcalino. A verificação da eficiência contra corrosão foi feita usando a técnica de evolução de hidrogênio, em que fitas de alumínio com e sem inibidor (GA considerada como inibidor) são colocadas em solução de NaOH de diferentes concentrações monitorando a evolução do H_2 em ambiente fechado. Banerjee e Chen,⁹⁷ desenvolveram um adsorvente para íons metálicos baseado em uma superfície com nanopartículas de Fe_2O_4 modificada com goma arábica e comprovaram o aumento na capacidade de adsorção dos íons contaminantes na presença da goma. Andrews e

colaboradores,⁹⁸ analisaram as interações formadas no complexo goma arábica-quitosana, caracterizaram suas propriedades reológicas e sua microestrutura, observando alterações em diferentes pHs. Estudos como estes demonstram a viabilidade e aplicação, não somente da goma arábica, mas também outras gomas em outros setores industriais e tecnológicos que não somente em aplicações clássicas da indústria alimentícia.

Dispersões de poli(anilina) empregando goma de acácia foram obtidas por Amarnath e colaboradores,⁹⁹ via dispersão coloidal. O estudo envolveu a preparação de blendas de álcool polivinílico - PVA com a PANI estabilizada com a goma arábica. O compósito foi preparado inicialmente dissolvendo a goma em água, a esta solução foi lentamente adicionado uma solução de ácido sulfúrico e anilina, seguido pela adição de persulfato de sódio. Segundo os autores, o tamanho médio das partículas coloidais na ausência e presença da goma foi encontrado como sendo respectivamente 450 e 200 nm, estas informações foram obtidas a partir da técnica de DLS (espalhamento de luz dinâmica), sem de fato comprovar a morfologia do material por microscopias ou as características espectroscópicas do material tão pouco se este apresentava qualquer atividade eletroquímica.

No Brasil, a acácia-negra (*A. Mearsii*) é plantada para fins comerciais. Há o aproveitamento da madeira, para a produção de carvão vegetal e a casca é destinada à extração de tanino. Esta última atividade bastante relevante, visto que duas das maiores empresas mundiais de extração de tanino encontram-se no Brasil. Para atender às demandas da indústria de tanino, as árvores levam de 5 a 7 anos para serem cortadas, no entanto, a goma não é explorada comercialmente no Brasil, sendo esta completamente ignorada e descartada, sem nenhum aproveitamento comercial. É importante salientar que para sustentar a demanda industrial de goma de acácia, o Brasil importa este material de outros países, alcançando valores extremamente altos e crescentes, como pode ser observado na *Figura 9*, que mostra o aumento dos valores gastos na importação da goma de acácia nos últimos anos, assim como a quantidade importada.

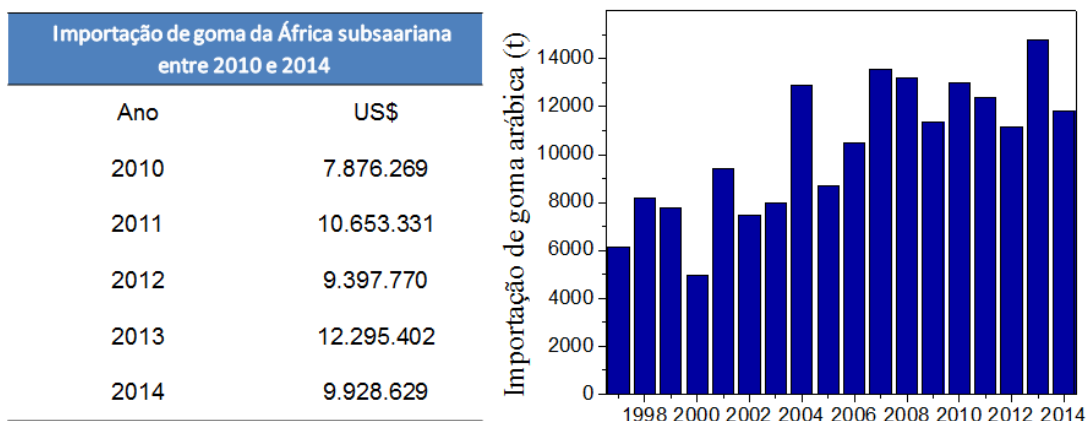


Figura 9. Valores gastos na importação e quantidades de goma de acácia importada ao longo dos últimos anos. Fonte: Aliceweb, portal do Ministério do Desenvolvimento Brasileiro.

Diante das inúmeras possibilidades relatadas, a combinação da PANI com goma arábica pode promover a formação de um material compósito com propriedades diferenciadas, especialmente a obtenção de um material polimérico condutor altamente solúvel em água e de baixa toxicidade, proporcionando enorme potencialidade em diferentes aplicações. Este estudo, defendido nesta tese pode promover um melhor entendimento sobre os mecanismos que geram as dispersões coloidais formadas por um polímero condutor e um estabilizante polimérico natural. Além disso, apesar de usados aqui goma arábica comercial (*Acácia seyal* e *Acácia senegal*) é importante mencionar que a goma arábica brasileira é totalmente descartada. Desta forma, a obtenção de materiais compósitos aplicáveis comercialmente pode agregar valor a um produto 100% nacional.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de materiais eletroativos dispersos em meio aquoso, formados a partir de polianilina e goma arábica para aplicação em sensores e em eletrocromismo.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos a serem alcançados neste trabalho de doutoramento estão relacionados com:

- a) A otimização no uso das proporções de anilina e goma arábica na síntese química;
- b) Estudar o comportamento eletroquímico, espectroscópico e morfológico dos materiais formados;
- c) Modificar eletrodos a partir de diferentes metodologias;
- d) Estudar as propriedades espectroeletroquímicas dos eletrodos modificados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Foram usados neste trabalho, anilina comercial (Aldrich) bidestilada sob pressão reduzida, ácido sulfúrico 98% de grau analítico (Merck), Goma Arábica GA (Sigma-Aldrich), persulfato de amônio (Aldrich), HCl (Synth), NaOH (Synth), KCl (Synth), poli(estireno sulfonato) de sódio PSS⁻ (Aldrich). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q), ITO (Delta Technologies, $R < 15 \Omega \text{ cm}^{-2}$) e placas de aço para a deposição eletroforética.

3.2 Sínteses, equipamentos e caracterizações.

Compósitos formados por poli(anilina) e goma arábica (GA-PANI) foram quimicamente sintetizados a partir de anilina, utilizando a técnica de polimerização por dispersão. O polímero natural goma arábica foi usado como estabilizante polimérico, inicialmente seguindo a rota proposta por Amarnath e colaboradores.⁹⁹ A síntese padrão consistiu dissolver em um béquer contendo 36 mL de água deionizada, diferentes quantidades de goma arábica, a saber: 0,5, 1,0 e 2,0 gramas, as soluções foram mantida sob agitação até a completa dissolução da goma. Foram lentamente adicionados a estas soluções, com agitação constante, 36 mL de uma solução contendo ácido sulfúrico (8 mL a $1,7 \text{ mol L}^{-1}$ concentração inicial) e 1,0 mL de anilina ($0,15 \text{ mol L}^{-1}$). Para o início da polimerização e conseqüente formação do polímero condutor, foram adicionadas alíquotas do oxidante persulfato de amônio ($200 \mu\text{L}$, $0,4 \text{ mol L}^{-1}$) com intervalos de 15 em 15 minutos. As soluções foram mantidas sob agitação e em temperatura constante de $35 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, Utilizando-se de um banho termostatizado da Microquímica MQAMA-301.

Durante a síntese, alíquotas de $20 \mu\text{L}$ foram retiradas do meio reacional, diluídos em 3,0 mL de água e registrados os espectros UV-vis utilizando espectrofotômetro Agilent 8453. A síntese foi interrompida após as amostras

atingirem absorvância constante no espectro, nesse sentido é sugerido na literatura que a coloração verde está relacionada com o estado de oxidação do polímero.¹⁰⁰ O mesmo procedimento foi realizado na ausência da goma para a obtenção de uma amostra controle de poli(anilina).

Os compósitos foram nomeados de acordo com a proporção de goma arábica presente no início das sínteses, GA-PANI 0,5:1, GA-PANI 1:1 e GA-PANI 2:1. Após as sínteses, cada dispersão obtida passou por processo de purificação. Antes da purificação por diálise uma pequena alíquota de cada amostra foi retirada e precipitada por centrifuga por 30 min a 14500 rpm. Os sobrenadantes foram analisados por UV-Vis diluindo 200 µL em 3 mL. As amostras foram colocadas em tubos de diálise (Sigma, 12 kDa) e deixadas em água corrente por 48 horas ou até a obtenção de coloração azul, com tempo não superior a 120 horas. Este processo tem como finalidade retirar da solução coloidal o excesso de íons, e quaisquer compostos com baixa massa molar. A diálise também promove a mudança do estado de oxidação da PANI de sal esmeraldina para base esmeraldina, mais estável.

As soluções finais então foram centrifugadas por 30 min a 14500 rpm, restando apenas um precipitado azul e o sobrenadante. Este último, foi analisado por UV-vis, para isso 200 µL de cada amostra foram diluídas em 3,0 mL de água. As redispersões dos sólidos também foram analisadas em diferentes pHs, para tanto as amostras foram preparadas dispersando os sólidos em meio H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e o pH desejado foi ajustado com NaOH 0,1 mol L⁻¹. Em ambas as análises os espectros foram registrados utilizando o espectrofotômetro Agilent 8453.

Após a centrifugação o precipitado foi seco em dessecador sob pressão reduzida à temperatura ambiente e submetido a análises espectroscópicas por Infravermelho utilizando pastilhas de KBr, os espectros foram registrados em um espectrômetro Bomem/MB112 entre 400 e 4000 cm⁻¹. Os sólidos também foram analisados por espectroscopia Raman por meio do Espectrofotômetro Renishaw acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1µm e controlado pelo

software Renishaw Wire. O laser utilizado foi Ar $\lambda_0 = 632,8$ nm (laser vermelho) e os espectros obtidos entre 180 e 4000 cm^{-1} . O comportamento dos compósitos sólidos frente à mudanças de temperatura foram obtidos por análises termogravimétricas (TG) que foram feitas entre 25 e 900°C em ambiente de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no equipamento Netzsch modelo 200 F3Maia do DQUI/UFPR.

Os materiais precipitados foram redispersos em solução de ácido sulfúrico 0,1 mol L^{-1} perfazendo as concentrações de 2 mg mL^{-1} e 0,26 mg mL^{-1} e foram usados tanto para a modificação de eletrodos quanto para a obtenção de imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, MET. Para a análise com esta técnica, as amostras foram preparadas utilizando a dispersão de 0,26 mg mL^{-1} gotejando a amostra sobre um suporte de cobre (*grid*) recobertos com formvar® (fina camada do polímero poli(vinil formal) para melhorar a aderência e estabilidade da amostra no *grid*). As amostras então foram posteriormente congeladas e o solvente evaporado à baixa pressão. Os *grids* foram mantidos em dessecador até as análises. As imagens foram obtidas de pelo menos duas amostras de cada síntese, analisando ao menos cinco diferentes regiões do grid para assegurar a homogeneidade e reprodutibilidade da síntese, o equipamento utilizado foi o JEOL 1200EXII, operando a 120 kV do CME-UFPR.

Estudos por espectroscopia de fluorescência foram feitos utilizando o equipamento Hitachi F4500. A GA foi primeiro dissolvida em água e determinados volumes de solução etanólica de pireno adicionada para uma concentração final de pireno de 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As amostras foram excitadas utilizando o comprimento de onda de 323 nm, e os espectros foram obtidos na faixa de 360 a 500 nm, em temperatura ambiente.

Os materiais sólidos também foram analisados por espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) para verificar e comparar (entre as amostras) as populações de cátions radicais promovendo a obtenção de dados relacionados à condutividade dos compósitos. O equipamento utilizado para

aquisição dos espectros de RPE foi o Bruker Elexsys E500, que opera em banda -X (9,8 GHz), em temperatura ambiente. Os experimentos realizados foram de saturação progressiva utilizando-se uma cavidade ressonante de alto fator de qualidade (ER4122SHQE). A intensidade da radiação de microondas utilizada na excitação das transições é variada e a intensidade da absorção é registrada para estudos da dinâmica de spins.

Experimentos cinéticos foram realizados para verificar o comportamento de nucleação, crescimento e terminação da polianilina no compósito formado. Estes experimentos foram realizados mantendo as mesmas proporções de goma arábica e anilina que foram usadas na síntese, (2:1, 1:1 e 0,5:1). No entanto, 200 μL de cada amostra, a partir das soluções inicial de síntese, foram diluídas para 3 mL em uma cubeta de quartzo, e posteriormente as absorbâncias em 280, 320, 440, 650 e 750nm foram acompanhadas em função do tempo e os espectros registrados utilizando o espectrofotômetro Agilent 8453.

Neste trabalho também foram utilizadas as técnicas de Layer by layer (LBL), eletroforese (EPD) e casting possibilitando a obtenção de eletrodos modificados. Os materiais foram suportados em ITO ($25 \Omega \text{ cm}^{-2}$) de área $0,35 \text{ cm}^{-2}$. A metodologia para cada uma das deposições é descrita logo abaixo.

3.4 Modificação de eletrodos por Layer by Layer (LBL), Eletroforese (EPD) e casting

A formação de filmes finos utilizando LBL se mostra interessante, pois arquiteturas supramoleculares podem ser criadas com possibilidade de diferentes funcionalidades. O processo de montagem de filmes com base em forças eletrostáticas possibilita a adsorção consecutiva e alternada de polieletrólitos.¹⁰¹

Para a obtenção das bicamadas foi utilizado o eletrodo de ITO que foi anteriormente lavado em água e etanol, seco com N_2 e mergulhado por 5 minutos na redispersão GA-PANI $0,26 \text{ mg mL}^{-1}$. Em seguida cuidadosamente mergulhado em água e posteriormente seco com leve jato de N_2 . Após a secagem foi mergulhado

em PSS⁻ 0,26 mg mL⁻¹ por 5 minutos, levemente mergulhado em água e seco, com esse procedimento foi formada uma bicamada, como ilustrado na *Figura 10*. A sequência destas etapas produziram os eletrodos em multi-camadas.

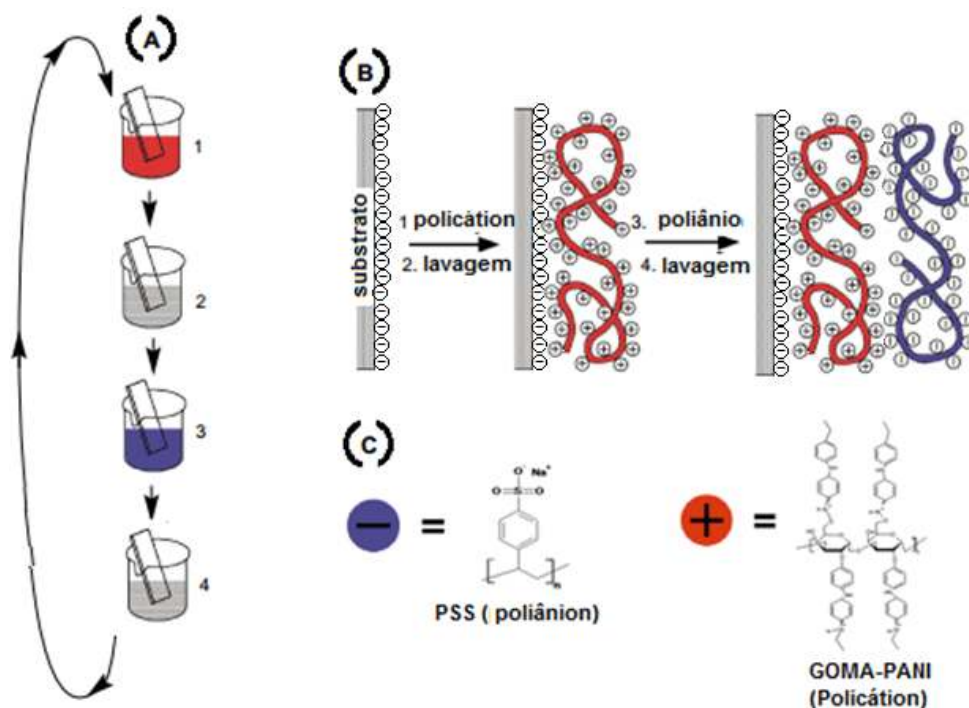


Figura 10. (A) esquema de deposição etapas 1 e 3 representam adsorção de polications e poliânions respectivamente e 2 e 4 etapas de lavagem. (B) desenho esquemático simplificado representando as duas primeiras etapas de adsorção. (C) estrutura química do poliânion (poliestireno sulfonato de sódio – PSS⁻) e do polication GA-PANI. Adaptado de Decher.¹⁰¹

Além do LBL, eletrodos também foram modificados pela técnica de deposição eletroforética (EPD), representada esquematicamente na *Figura 11*, esta técnica faz uso de dois eletrodos imersos em uma suspensão estável em que as partículas estão dispersas e carregadas. Um campo elétrico externo faz com que essas partículas se movam e se depositem no eletrodo de carga oposta.¹⁰² Parâmetros como tempo de deposição, distância entre eletrodos, estabilidade da dispersão e potencial aplicado podem ser facilmente controlados a fim de modificar a morfologia e a espessura do filme formado, com isso eletrodos com uma maior quantidade de material podem ser obtidos sem a necessidade de um polímero

isolante entre camadas eletroativas, como no caso do processo de LBL. ¹⁰³ Para realizar a EPD foi utilizada uma fonte Minipa MPS-303D, o polo negativo foi conectado ao ITO e o polo positivo a uma placa de aço, paralelamente dispostos a uma distância de 4 mm, foi aplicado o potencial de 1,5 V durante diferentes tempos.

O eletrodo também foi modificado pela técnica de *casting*, sendo esta de mais simples execução, consistindo simplesmente no espalhamento físico de uma alíquota da solução GA-PANI sobre o eletrodo seguido da evaporação do solvente.

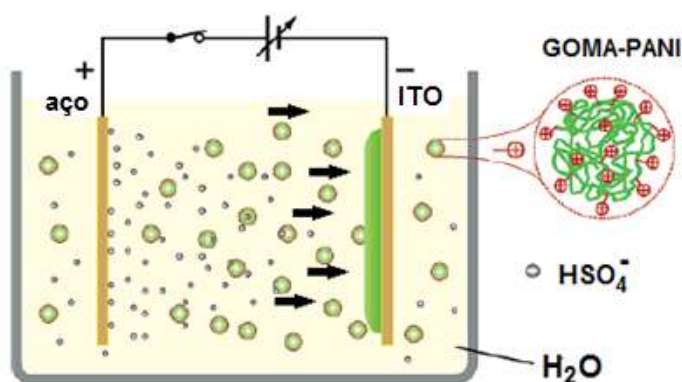


Figura 11. Esquema de deposição eletroforética. Foi usado uma placa de aço e eletrodo de ITO de 2 cm x 0,7 cm, a separação dos eletrodos foi de 4 mm.

Após todas as deposições, utilizando os três métodos mencionadas acima, os eletrodos foram estudados por técnicas eletroquímicas a partir de um potenciostato Autolab PGSTAT 30 empregando uma célula de três eletrodos utilizando uma placa de platina (3,5 cm²) e Ag/AgCl/Cl⁻_(sat) como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Nesta célula é aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho (ET) e o eletrodo de referência (ER), fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do contra eletrodo (CE) diminua. Assim a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência e dessa foram mantendo o potencial constante durante as medidas.

Análises de superfície dos eletrodos foram feitas por microscopia eletrônica de varredura, respectivamente utilizando um microscópio TESCAN VEGA3 LMU com resolução máxima de 3 nm do centro de microscopias da UFPR.

Somente os eletrodos obtidos por LBL e EPD apresentaram mudança de coloração e por isso foram verificados quanto às propriedades electrocrômicas. As análises se basearam na obtenção de espectros dos eletrodos modificados na região do visível em condições potencioestáticas. Este experimento consistiu em se acoplar a célula eletroquímica, posicionando o eletrodo perpendicularmente à radiação. Os espectros na região do visível foram obtidos após 30 segundos da aplicação do potencial.

Os eletrodos modificados por LBL, a partir da amostra GA-PANI 0,5:1 0,26 mg mL⁻¹ foi também analisado por espectroscopia de impedância eletroquímica utilizando o potencioestato IVIUMSTAT.XRe entre as frequências de 10KHz a 0,01Hz. Antes de cada medida, dois ciclos voltamétricos entre -0,2 a 0,4 V foram feitos para garantir a estabilização da corrente. As impedâncias foram obtidas em célula de três eletrodos sempre aplicando o potencial do primeiro pico de oxidação de 0,18 V, observado nas voltametrias cíclicas, outros potenciais também foram usados, entre 0,0 V e o potencial de pico. Esta técnica pode fornecer tanto parâmetros relacionados ao material como, por exemplo: condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, quanto dados relacionados ao comportamento da interface entre o material e o eletrodo, tais como capacitância, coeficiente de difusão e acúmulo de cargas. São mostradas resumidamente na *Figura 12*, as etapas experimentais realizadas.

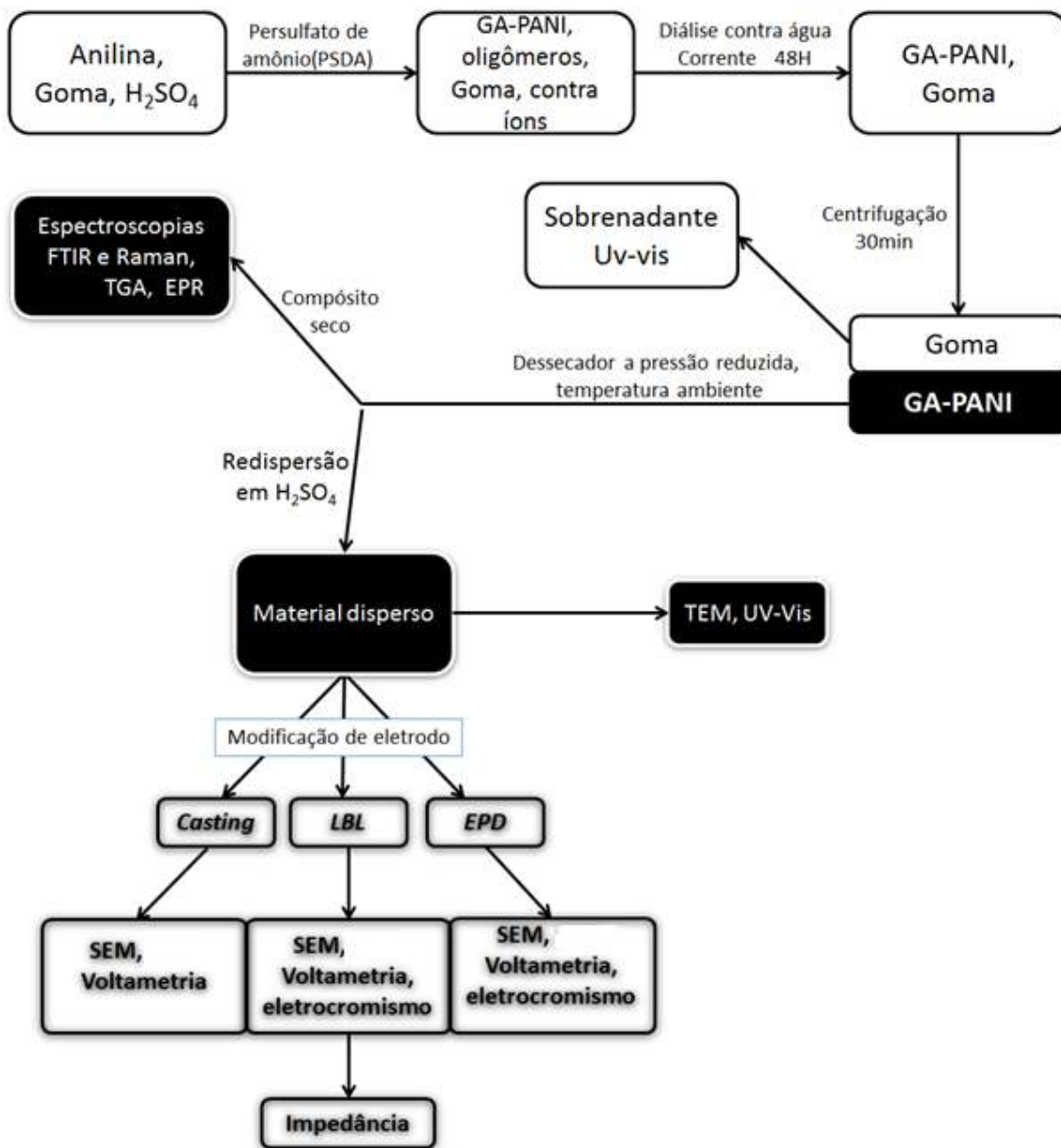


Figura 12. Fluxograma resumindo as etapas entre a síntese e as caracterizações de GA-PANI e dos eletrodos modificados.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese e caracterizações

A formação do material compósito GA-PANI foi acompanhada por meio da espectroscopia no Uv-Vis, os resultados são apresentados na *Figura 13A*, para esta síntese foi utilizada a temperatura de 35°C, e uma proporção (massa / massa) de 0,5/1 de GOMA/anilina.

É observado na *Figura 13A* um aumento gradual em intensidade em todo o espectro de absorção em função do aumento na quantidade de PANI formada, comprovada visualmente pela modificação da coloração da amostra, de incolor para verde. Pode-se identificar o aumento na intensidade de três bandas principais, centradas em 280, 385 e 778 nm.

Especialmente a banda em 280 nm também é observada sem a adição de qualquer agente oxidante (espectro com menor absorbância na *Figura 13A*), podendo ser atribuída às transições eletrônicas das proteínas presentes na goma arábica, ^{93,104} acredita-se que em solução a concentração de GA é constante, portanto pode ocorrer a sobreposição de bandas relacionadas com as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico da cadeia polimérica em formação e da geração constante de oligômeros de baixa massa molar, os quais por sua vez também absorvem nesta região do espectro. ¹⁰⁵

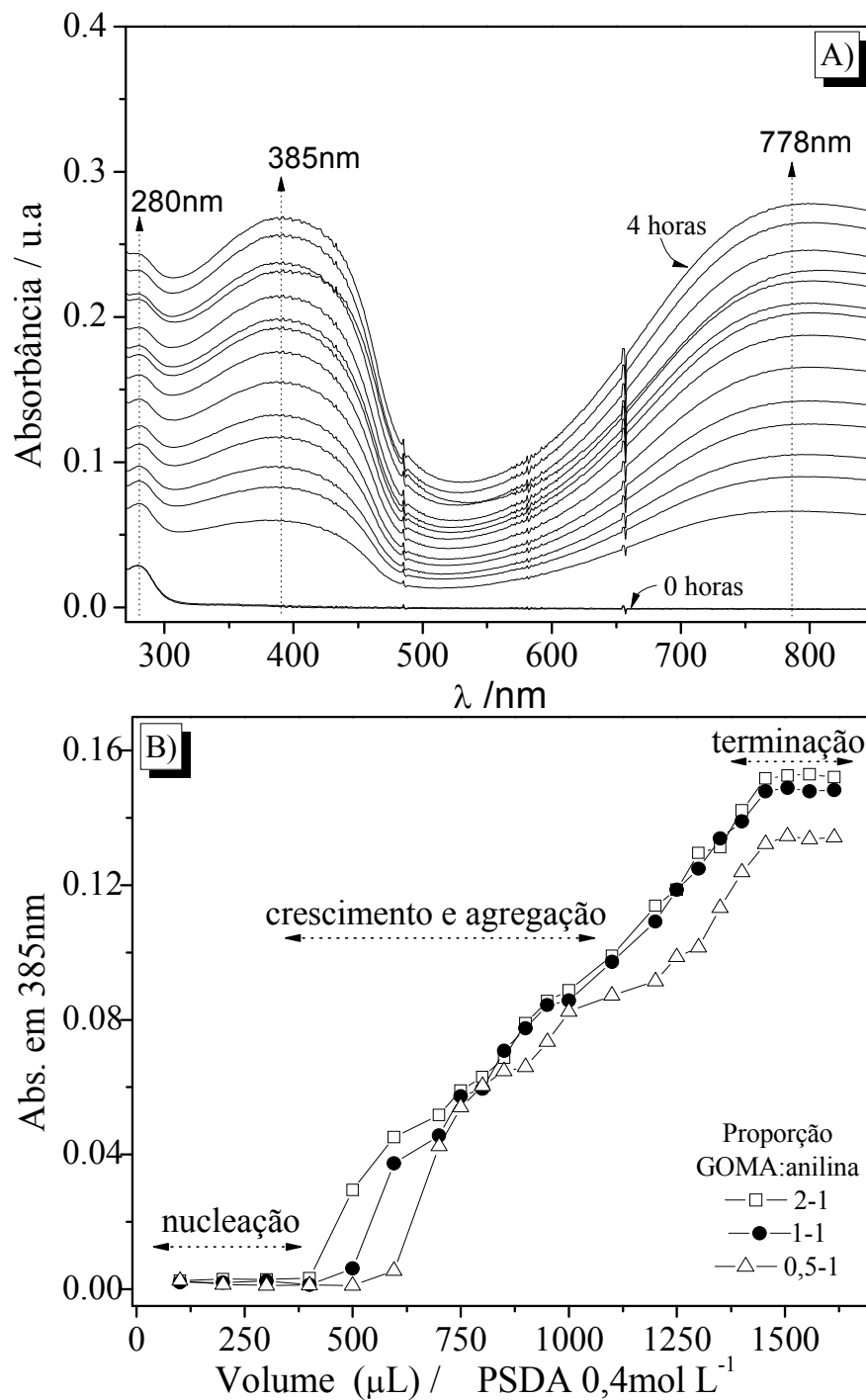


Figura 13. (A) Espectros de absorção do composto GA-PANI sintetizado a partir de uma proporção 0,5:1. (B) Perfil da absorbância em função do volume de solução de PSDA 0,4 mol L⁻¹ adicionado, acompanhado em 385 nm com diferentes proporções de GOMA:anilina.

Nota-se que durante a síntese, esta banda aumenta em intensidade, indicando a formação destes oligômeros. A banda em 385 nm é característica da transição π para polaron de anel aromático do polímero condutor em formação,^{99,106} e a banda em 778 nm corresponde à transição eletrônica de anéis quinóides característicos da PANI sal esmeraldina.¹⁸ Estas atribuições então sugerem que o estado de oxidação da PANI no compósito é semioxidada e a formação de PANI parcialmente condutora presente no compósito em formação.⁹⁹

Uma melhor visualização dos resultados das sínteses e da formação da polianilina está demonstrado na *Figura 13B*, em que a absorção em 385 nm é monitorada para as três proporções testadas em função das adições de persulfato de amônio.

Podemos descrever três regiões bem distintas e definidas, uma inicial que praticamente não se altera, sendo correspondente a um mecanismo de nucleação e formação de oligômeros. Nota-se que há uma quantidade mínima de oxidante necessária para iniciar a formação da PANI propriamente dita, que aumenta linearmente até um valor em que fica constante, sendo este considerado o fim da polimerização. Neste ponto não há mais monômeros a serem oxidados, e/ou os monômeros/oligômeros formados não são mais adicionados na cadeia de PANI em formação, portanto este ponto indica o máximo de PANI formada.

Este perfil se assemelha com a cinética de formação de nanopartículas, que engloba os processos de nucleação e crescimento.¹⁰⁷ A partir dos resultados da *Figura 13B*, podemos concluir que as proporções de GA aqui testadas não interferem na polimerização da PANI, sendo que para as três sínteses, foi possível chegar às mesmas quantidades de polímero formados, visto que para todas as situações, o valor da absorção chegam praticamente ao mesmo valor constante.

Durante a síntese a banda em 280nm sugere a formação de oligômeros, como mencionado anteriormente, e um fato que pode corroborar com esta proposta é o baixo rendimento para todas as sínteses. Os oligômeros permanecem em solução até o processo de diálise, neste momento são eliminados e isto provoca

baixo rendimento como pode ser verificado na *Tabela 2*. Podemos propor que durante a síntese há um aumento da formação de oligômeros que não formam núcleos capazes de promover a polimerização. Esses oligômeros permanecem em solução sendo posteriormente eliminados na etapa de diálise, e isso contribui decisivamente para o baixo rendimento observado. O rendimento também pode ter sido influenciado pela etapa de centrifugação, comentado logo abaixo.

Tabela 2 – Massas de GA e anilina no início da síntese e massas dos materiais após a diálise nas três proporções testadas

Massa (g)	0,5;1	1;1	2;1
Goma	0,5040	1,0037	2,0150
Anilina	1,025	1,024	1,030
Após diálise	0,099	0,115	0,128
Rendimento	6,5%	5,6%	4,2%

* O volume dialisado de 73 mL

Após as sínteses, as amostras passaram pelo processo de purificação (diálise e posterior centrifugação) para a obtenção do sólido. Antes e após a diálise, o sobrenadante obtido de cada amostra foi analisado por UV-Vis, os resultados são mostrados na *Figura 14*, na mesma Figura também estão inseridos os espectros obtidos da anilina e da GA em solução ácida. Como comentado anteriormente, tanto a GA quanto a anilina possuem alta absorção em 280 nm.

Nos sobrenadantes analisados antes da diálise há, claramente, um excesso de GA que não foi incorporado ao compósito juntamente com oligômeros da PANI em solução, isso é evidenciado pela maior absorbância para a proporção 2:1, mas também são encontrados os padrões de absorção em 410 e 720 nm, indicando que parte da PANI está dissolvida no sobrenadante, fato que é bastante plausível, uma vez que esta síntese foi efetuada na maior proporção de GA. Desta forma, a banda em 280 nm está relacionada tanto com a GA livre, quanto com o material GA-PANI dissolvido.

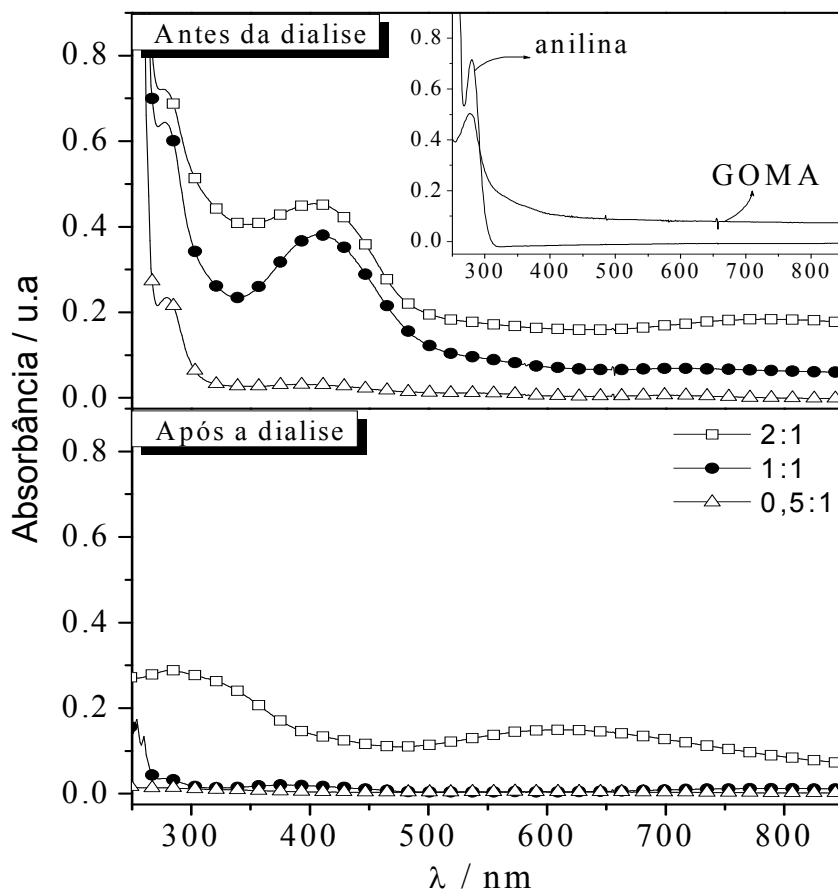


Figura 14. Espectros de absorção das soluções sobrenadantes após a centrifugação de amostras antes e após a diálise. GA:anilina nas proporções: 2:1(-□-), 1:1 (-●-) e 0,5:1 (-Δ-), inserido no gráfico os padrões de absorção de soluções aquosas ácidas de GA 9 mg mL^{-1} e de anilina $0,15 \text{ mol L}^{-1}$.

Quanto aos sobrenadantes das amostras 1:1 e 0,5:1, há respectiva diminuição na banda em 280 nm (coerente com as proporções de síntese) e não são encontrados sinais da GA-PANI na proporção 0,5:1, indicando que a grande maioria do material foi precipitado durante o processo de centrifugação.

Após a diálise é visível a diminuição significativa da absorbância para as três proporções testadas. No entanto a amostra 2:1 ainda exibe duas banda, em 280 e 620 nm. Esta ultima surge após o processo de diálise e pode ser atribuída à mudança do estado de oxidação da polianilina no composto dissolvido. Os compósitos 1:1 e 0,5:1 mostram baixa absorbância em 280nm e os padrões da PANI em 410 e 720nm não são significativos. A análise da *Figura 14* nos faz concluir que

a etapa de dialise somente eliminou oligômeros de anilina que absorviam em 280 nm. A goma arábica não é eliminada, pois sua massa molar é superior a massa molar de corte (de 12kDA) dos tubos de diálise usados, no entanto com o processo de centrifugação uma parte da goma arábica dissolvida pode não ter sido precipitada, permanecendo no sobrenadante.

O estudo do efeito da goma arábica na síntese da PANI foi conduzido testando diferentes proporções (m/m GOMA/anilina). É importante salientar que proporções menores que 0,5:1 foram verificadas, porém ocorreu a formação de precipitado indicando que abaixo desta relação 0,5:1 não ocorre a estabilização efetiva da PANI pela GA.

Diferentes sínteses foram repetidas em maiores proporções (1:1 e 2:1) e os respectivos espectros no UV-Vis foram extremamente semelhantes ao descrito nas *Figuras 13 e 14*, apresentando somente as três bandas de absorção sem deslocamentos significativos. As sínteses foram repetidas ao menos por três vezes, para as três proporções, e apresentaram um comportamento bastante reprodutível. Durante a síntese, ilustrada pelo aparato experimental da *Figura 15*, notou-se mudança gradual de coloração em função da quantidade de PSDA adicionado, de incolor para azul e posteriormente para verde em todas as amostras, indicando protonação do grupo imina da base esmeraldina. O surgimento da cor azul nos estágios iniciais da polimerização de polianilina já foi relatado em literatura,¹⁸ e os nossos resultados também demonstram essa característica, obedecendo relativamente uma ordem para essa mudança de coloração para as três proporções testadas, respectivamente a amostra 2:1 (15 minutos), 1:1 (23 minutos) e finalmente 0,5:1 (30 minutos). Diferentes síntese foram feitas e os tempos mencionados acima foram relativamente próximos, indicando reprodutibilidade na obtenção das amostras.

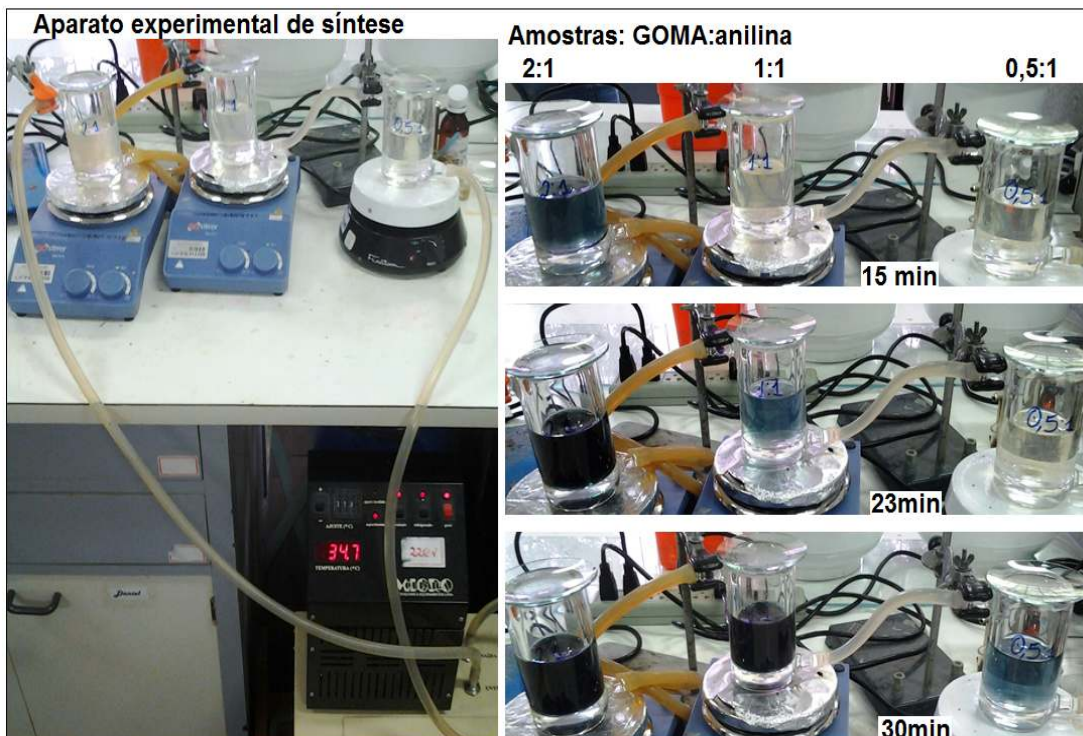


Figura 15 - Aparato experimental utilizado para as sínteses, Imagem à esquerda e à direita, mudanças de coloração observadas, respectivamente para as amostras 2:1 (15 min), 1:1 (23 min) e 0,5:1 (30 min).

Acredita-se que se a síntese for conduzida em um meio suficientemente ácido ($\text{pH}=1,0$), de forma a gerar cátions anilina com maior facilidade, a coloração azul aparece nos estágios iniciais e se deve a um intermediário N-fenil-p-benzoquinonadiimina. Após a formação deste intermediário a polimerização se processa produzindo a forma condutora da PANI que é o sal esmeraldina. Portanto o surgimento da coloração azul no início da polimerização indica um subsequente estágio de propagação com cátions anilina sendo adicionados na posição *para* do anel benzênico que é mais favorável energeticamente devido a maior deslocalização polarônica das cargas ao longo da cadeia polimérica.¹⁸

Como mencionado anteriormente observa-se uma ordem crescente referente ao período de formação dos oligômeros, $2:1 < 1:1 < 0,5:1$. Relatos na literatura¹⁰⁸ comprovam que a adição de um estabilizante de grande área superficial, por exemplo, sílica gel, fibras, partículas inorgânicas,¹⁰⁹ polímeros como poli (álcool

vinílico) ¹¹⁰ ou como em nosso caso, a adição de goma arábica reduz o período de nucleação. Essa característica é observada nas *Figuras 15* (mudança de coloração primeiramente para a amostra 2:1) e *Figura 13B* (mudança de absorção primeiramente para a amostra 2:1) em que maiores proporções de GA acelera a etapa de nucleação.

A explicação reside no fato de que a adição de uma macromolécula como a goma arábica funciona como uma superfície na qual os núcleos iniciadores se adsorvem preferencialmente dando início rapidamente a polimerização. Esta característica é associada aos efeitos de catálise heterogênea baseado no fato de que a distribuição eletrônica é alterada pela adsorção e sua reatividade aumenta consideravelmente. No caso da oxidação da anilina, os intermediários apresentam elétrons desemparelhados que ao formarem núcleos hidrofóbicos podem adsorver em uma grande variedade de interfaces. As moléculas ancoradas na superfície iniciam facilmente a polimerização. ^{108,111}

A literatura mostra que o estágio inicial de polimerização da PANI depende das condições experimentais. ¹⁸ Na presença de um oxidante como PSDA, as moléculas neutras de anilina se convertem a *o*-semidina e *p*-semidina, o acoplamento na posição *para* é sugerido na literatura como caminho preferencial para a polimerização, no entanto a química orgânica também prevê o acoplamento na posição *orto* do anel benzênico. ¹¹² A dependência do pH nos estágios iniciais de polimerização da PANI é mostrado na *Figura 16* com relação aos primeiros produtos de oxidação.

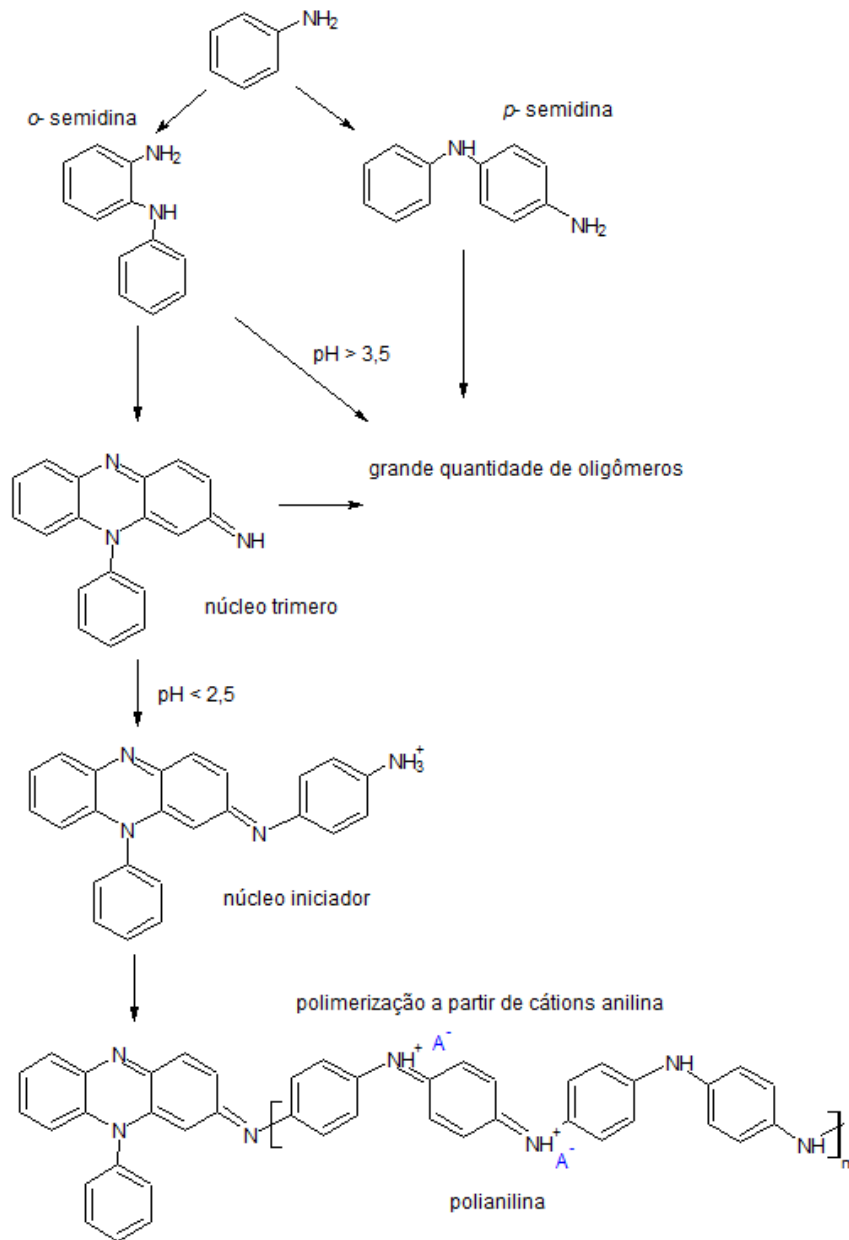


Figura 16. Proposta para o estágio inicial da polimerização oxidativa da anilina. Adaptado de Stejskal e colaboradores.¹⁸

Entre os oligômeros formados nos estágios iniciais, o núcleo trimero fenazina (tetrâmero) exibe estrutura molecular relativamente plana e grande possibilidade de produzir estruturas estabilizadas por interações π - π . Esses tetrâmeros ou núcleos fenazina são hidrofóbicos e sua solubilidade em água é baixa, no entanto são capazes de se adsorverem em uma grande quantidade de superfícies,

preferencialmente hidrofóbicas. A conversão destes tetrâmeros em núcleos iniciadores, seja em solução ou adsorvidos, ocorre em pH menor que 2,5. O pH baixo é necessário tanto para a protonação da anilina neutra quanto do intermediário pernigranilina e conseqüentemente possibilitar a polimerização.¹⁸ Dispensa e colaboradores,⁵⁵ estudando a síntese de PANI na presença de quitosana, mostram que a presença de sítios hidrofóbicos estáveis de glucanas presentes na macromolécula de quitosana favorecem a adsorção de oligômeros de anilina promovendo a polimerização uniforme da PANI. Os autores mencionam que o estabilizante polimérico tem um papel central na adsorção de tetrâmeros de anilina, os quais promovem a subsequente polimerização.

Todas as dispersões foram caracterizadas por microscopias eletrônicas de transmissão, as imagens mais representativas de cada análise e em diferentes ampliações são mostradas na *Figura 17*. Observa-se claramente que a proporção do polissacarídeo empregado na síntese afeta drasticamente a morfologia do material formado. Em maiores proporções de goma arábica (2:1), não são encontradas estruturas de morfologia ou tamanho definidos, se assemelhando mais a grandes aglomerados. Não é possível distinguir uma diferença representativa de contraste nas imagens, o que seria indicativo da presença dos dois polímeros (Goma e PANI), separados, mesmo empregando uma maior ampliação, não foi possível distinguir estruturas menores. Desta forma, na síntese empregando a proporção 2:1, ocorre uma mistura bastante íntima entre os polímeros.

Com a diminuição da proporção de Goma na síntese, as amostras 1:1 e 0,5:1 mostram morfologias totalmente distintas. Na amostra 1:1 são encontradas estruturas aglomeradas formadas por unidades menores que se assemelham a bastões. Se observadas em maiores detalhes, pode ser verificado que esses bastões possuem aproximadamente 100 nm de comprimento e apresenta o mesmo contraste, a união entre eles pode ter origem no processo de evaporação do solvente, criando estruturas agregadas, porém ressalta-se que bastões individuais não foram observados na amostra.

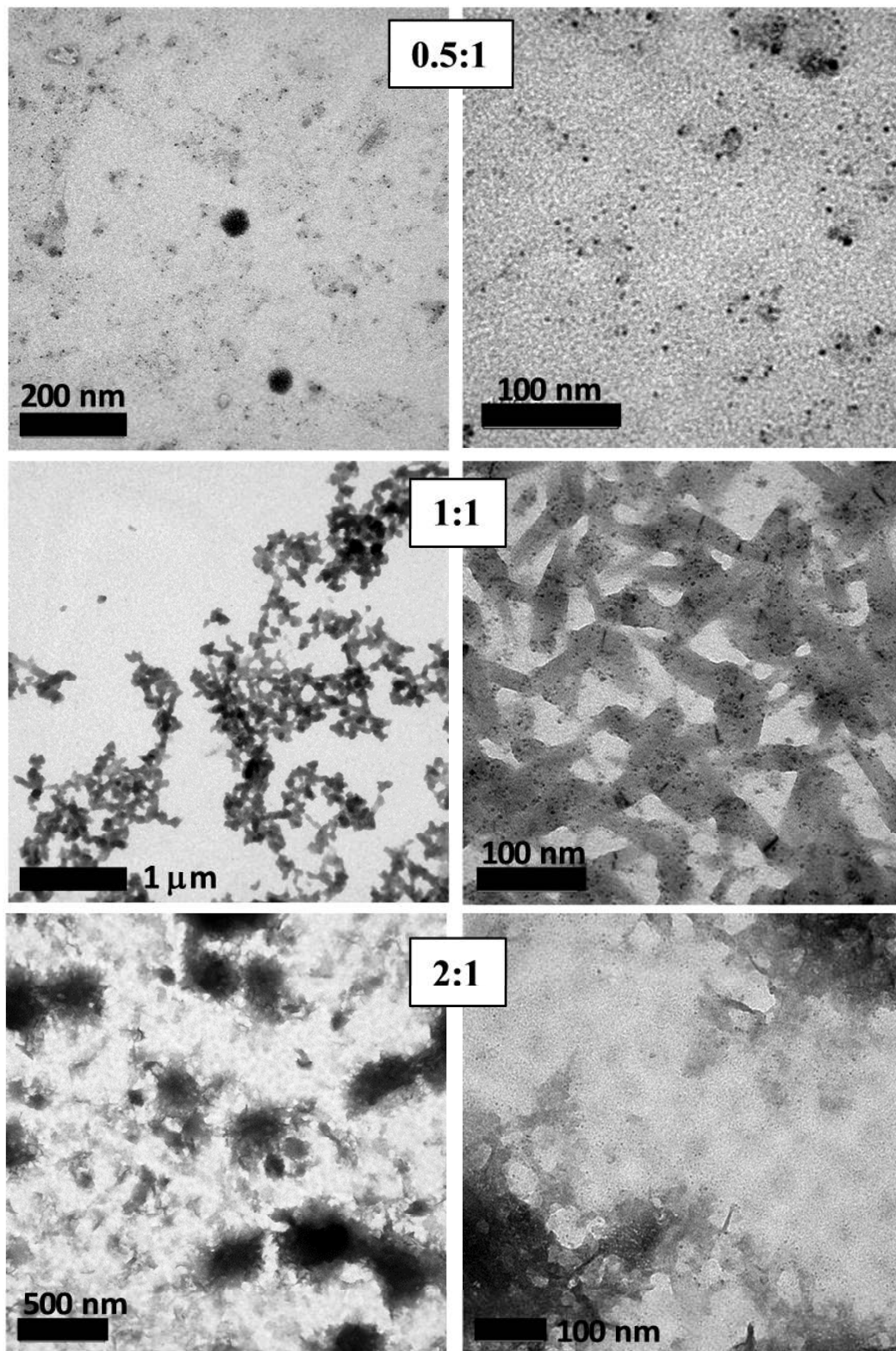


Figura 17. Imagens representativas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas de amostras sintetizadas com diferentes proporções de GA:anilina. 0,5:1, 1:1 e 2:1. Diferentes regiões foram analisadas de forma a assegurar a homogeneidade e reprodutibilidade

No interior dos bastões são encontradas partículas menores de formato quase esférico, que devido à diferença de contraste podemos supor sendo formadas de GA-PANI. Essas partículas não foram encontradas em outras regiões do *grid*, apenas no interior dos bastões, que em princípio, devem ser formados basicamente de Goma, atuando como matriz hospedeira para as nanopartículas do compósito GA-PANI.

Finalmente a amostra 0,5:1 mostra em sua maioria a presença de nanopartículas de formato aproximadamente esférico, menores que 50 nm bem distribuídas pelo *grid*. Contrariamente às amostras com maiores quantidades de GA, esta não apresentou estruturas de diferentes contrastes, o que nos leva a conclusão que para esta proporção temos apenas os materiais formados pelo compósito GA-PANI. Uma vez que não há quantidades maiores de Goma, não temos a formação de grandes aglomerados que possam servir de hospedeiros para nanopartículas, como encontrado na amostra 1:1, ou a total dispersão de um polímero em outro, formando grandes aglomerados, como observado na amostra 0,5:1.

Desta forma, esses resultados mostram a possibilidade de controle morfológico do compósito formado a partir da proporção Goma/anilina empregada na síntese. Pode-se supor que existem interações entre goma-goma e goma-PANI que promovem as diferenças morfológicas observadas. As morfologias obtidas para polianilinas relatadas em literatura são dependentes das condições iniciais de síntese.^{18,113} Assim, experimentos cinéticos foram feitos para tentar elucidar os estágios iniciais de polimerização.

Vale destacar que estes experimentos foram feitos em uma cubeta, em ambiente 12 vezes mais diluído e sem a constante agitação das soluções como realizados nas sínteses convencionais vistas nas imagens da *Figura 15*. Dessa forma, a cinética de crescimento e agregação estudada aqui serve como um modelo e não podemos comparar os resultados com a síntese convencional na qual a absorção observada no espectro, sem nenhuma diluição, foi muito maior que 1,0 e o oxidante foi adicionado lentamente. Para um adequado tratamento dos dados

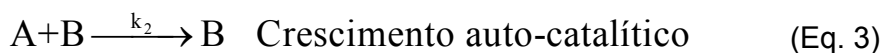
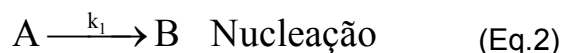
cinéticos, os experimentos foram realizados de forma a manter as soluções estáticas, todo o oxidante foi adicionado em uma única etapa e foi preciso diluir pelo menos 12 vezes os reagentes iniciais. Cabe ressaltar que mesmo em menor concentração, as proporções 2:1, 1:1 e 0,5:1 (GA-anilina) foram mantidas.

Embora as condições experimentais sejam diferentes das empregadas nas sínteses, os experimentos cinéticos podem ajudar a compreender o mecanismo de crescimento e formação dos materiais.

Os perfis cinéticos obtidos em 440 nm para a formação dos compósitos de GA-PANI apresentados na *Figura 18* evidenciam um comportamento em ambiente diluído. A curva sigmoideal é característica de uma grande variedade de reações, tais como processos de polimerização, formação de nanocluster, formação de proteínas e formação de fibras.^{114,115} Este tipo de perfil indica um mecanismo com uma etapa autocatalítica envolvendo uma estrutura inicialmente formada (um núcleo) que reage com os monômeros, levando a um aumento do tamanho das partículas, podendo chegar à aglomeração e posterior precipitação. Muitas equações diferentes poderiam descrever o comportamento sigmoideal, no entanto os estudos cinéticos desenvolvidos nesta tese foram baseados em constantes de velocidade de reação obtidos a partir de ajustes dos dados experimentais.

O modelo de Avrami e suas equações, utilizado normalmente para descrever a formação de nanopartículas metálicas,¹¹⁶ foram estudados aqui, no entanto apresentaram resultados inconsistentes de forma que as curvas não se ajustaram muito bem os dados experimentais. Da mesma forma, a teoria de Osawa's também apresentou parâmetros inconsistentes, uma vez que trata com sistemas que crescem em uma dimensão.¹¹⁷ Outros modelos similares reportados na literatura¹¹⁴ também não ajustaram adequadamente os dados apresentados.

O modelo que melhor correlacionou os resultados experimentais foi o modelo de duas etapas que envolvem nucleação lenta, representado pela equação 2, seguido de um rápido crescimento autocatalítico, equação 3.



Este modelo foi muito estudado na literatura e apresenta comprovada aplicabilidade em sistemas poliméricos.¹¹⁸ No entanto, para os nossos estudos usamos algumas generalizações necessárias, como por exemplo: a absorvância relacionada à formação de polímeros e oligômeros considera modelos que não levam à equações integráveis que poderiam ser usadas para ajustar os dados. Portanto, o modelo apresentado por meio das equações 2 e 3 pode ser satisfatoriamente adotado se considerarmos somente a formação da PANI. Apesar de correremos o risco de etapas intermediárias poderem ser ocultadas, o modelo proposto simplificado pode descrever de forma confiável os eventos gerais que ocorrem.¹¹⁸

As interpretações dos resultados cinéticos neste estudo contaram, portanto com uma limitação, ou seja, as constantes de velocidade derivadas deste modelo e a magnitude do parâmetro cinético não puderam ser diretamente comparadas com outros estudos, uma vez que são constantes de velocidade média, e contam com a correlação de proporcionalidade da concentração com as medidas cinéticas. O principal fator a ser considerado aqui é a dependência das constantes k_1 e k_2 com a concentração de goma arábica adicionada na síntese. Portanto, a equação 4, deduzida do modelo proposto foi usada para ajustar os dados experimentais.

$$[B]_t = [B_\infty] - \frac{\frac{k_1}{k_2} + [B_\infty]}{1 + \frac{k_1}{k_2 [B_\infty]} e^{(k_1 + k_2 [B_\infty] t)}} \quad (\text{Eq. 4})$$

A *Figura 18* apresenta os dados experimentais representados pelos pontos e o ajuste feito pela equação 4 é representado pelas linhas sólidas. Na equação 4, $[B]_t$ corresponde à concentração do polímero medido em cada tempo, $[B]_\infty$ representa a concentração final do polímero, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade para as etapas de nucleação e crescimento, respectivamente e (t) é o tempo. O ajuste com esta equação pode ser considerado bem sucedido, pois foi obtido $R^2 > 0,996$ para todas as curvas.

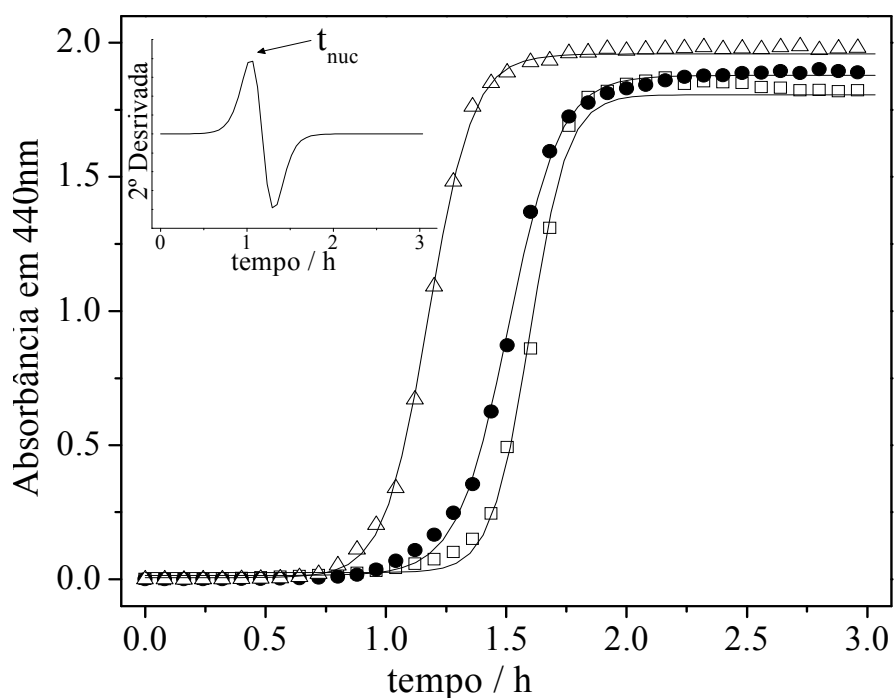


Figura 18. Perfil cinético para a reação acompanhada em 440nm. As linhas sólidas correspondem ao ajuste usando a Equação 4. Proporções GA/anilina no início da síntese: 2:1 (-□-), 1:1 (-●-) e 0.5:1 (-△-), e Inserido no gráfico está a curva da segunda derivada usada para calcular o tempo de nucleação t_{nuc} .

São apresentados na *Tabela 3* os parâmetros cinéticos obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais. Os resultados mostram que a proporção de GA afeta drasticamente a etapa de nucleação, visto pelos valores de k_1 menores em função do aumento da concentração de GA. Por outro lado, k_2 não é significativamente alterado, este fato é esperado para reações em que a nucleação é

a etapa lenta e determinante na reação, enquanto o crescimento é rápido. Outro parâmetro cinético importante na *Tabela 3* é o tempo de nucleação (t_{NUC}), que pode ser obtido pelo máximo da segunda derivada, como pode ser observado na *Figura 18*.^{114,119} Este parâmetro também confirma que quanto maior a proporção de GA, menor é a velocidade da etapa de nucleação, assim, apresentando tempos de nucleação mais longos. Estes resultados podem ser correlacionados com as outras observações apresentadas em relação ao efeito do estabilizador sobre a morfologia do compósito.

Table 3. Parâmetros cinéticos obtidos dos dados da *Figura 18* ajustados pela equação 4 em 440nm.^{a,b}

Proporções	k_1 / h^{-1}	$k_2 / 10^5 \text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$t_{\text{NUC}} / \text{h}$
0.5:1	$(3.65 \pm 0.36) \times 10^{-5}$	1.71 ± 0.05	1.05
1:1	$(8.36 \pm 0.12) \times 10^{-6}$	1.56 ± 0.08	1.35
2:1	$(2.05 \pm 0.80) \times 10^{-7}$	1.87 ± 0.15	1.48

^a – Conforme previsto pela lei Lambert-Beer, a concentração das espécies na Equação 4 foi correlacionada com a absorbância, medida por Uv-vis, considerando o coeficiente de absorvidade (coeficiente de extinção, ϵ). Devido a dificuldade de se obter a concentração molar das unidades cromógenas na PANI, ϵ é dado por grama ($31\,500 \text{ cm}^2/\text{g}$),¹²⁰ assim a constante k_2 é dada em $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$. O comportamento geral de k_2 com proporção variável não é afetado.

^b – resultados semelhantes foram obtidos em 390nm.

A etapa de nucleação em ambiente diluído é atrasada em proporções altas de GA, em contraste com o que acontece na síntese propriamente dita. São relatados na literatura diferentes estudos cinéticos que relacionam a etapa de nucleação com a morfologia do material produzido, dessa forma podemos associar o processo de nucleação com a morfologia do material obtido. Lomakin e colaboradores¹²¹ por exemplo, associam a formação de fibrilas curtas de proteínas com a rápida taxa de nucleação, em contraste com a produção de fibrilas mais curtas em ambiente de nucleação lenta. A polimerização de actina também mostra que núcleos pequenos são obtidos quando a etapa de nucleação é rápida.¹²² Outro exemplo é que a

cristalização de cadeias poliméricas mostra uma relação inversa entre a massa molecular do polímero e a velocidade de nucleação.¹²³

Portanto, uma quantidade maior de estabilizador altera a etapa de nucleação (mais lento), enquanto permite a formação de núcleos maiores, isso pode ser interpretado como oligômeros que irão aumentar a massa molar final do polímero. Por outro lado quando a proporção de anilina é menor há um aumento crescente de quantidades de estabilizador, que pode dificultar a etapa lenta de nucleação como relatado por Frieden,¹²⁴ o autor mostra que maiores concentrações de monômero levam a formação de núcleo com pequeno tamanho em polimerização com proteínas. De uma forma geral os parâmetros cinéticos avaliados por um mecanismo de duas etapas indicam uma dependência da morfologia dos compósitos com a quantidade de estabilizador polimérico utilizado. Cabe ressaltar que os experimentos cinéticos foram realizados em um ambiente 12,5 vezes mais diluído (anilina a $0,012 \text{ mol L}^{-1}$) que a síntese propriamente dita, no entanto foram mantidas as mesmas proporções em massa de goma arábica e anilina.

A síntese foi realizada com anilina a $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, a concentração do monômero e do estabilizador foi relativamente maior. Nesse sentido a concentração de anilina também afeta a etapa de nucleação. Essa característica pode ser observada pela inversão do tempo de nucleação nos experimentos cinéticos. Em ambientes de baixa concentração de reagentes a taxa de nucleação diminui devido à menor disponibilidade do monômero em converter-se em núcleos e conseqüentemente ocorrer a propagação/crescimento do polímero,¹²⁵ esta característica é sinergicamente melhorada pela adição lenta de oxidante em que os núcleos responsáveis pela propagação da cadeia polimérica são formados também lentamente. Não somente a proporção, mas também o ambiente de síntese que os reagentes se encontram, diluído ou concentrado, altera a morfologia do compósito formado,^{125, 126} corroborando decisivamente com relação aos resultados obtidos por microscopia de transmissão discutida anteriormente nesta tese.

Como mencionado anteriormente, as condições iniciais de polimerização determinam a morfologia e a cinética de formação e agregação do compósito. A PANI é altamente insolúvel em meio aquoso, por isso, a formação de uma dispersão estável é conseguida devido à presença eficiente de moléculas estabilizantes. Nesse sentido a goma arábica apresenta uma característica muito relevante que é a disponibilidade de sítios hidrofóbicos, os quais em meio aquoso tem uma grande importância na etapa inicial de formação da PANI (nucleação), já mencionado anteriormente nos estudos cinéticos.

Moléculas de GA são tensoativas, elas reduzem a tensão interfacial entre duas fases com diferentes polaridades, graças ao seu carácter anfifílico. Por exemplo, adicionando GA em um sistema óleo/água, moléculas de GA adsorvem na interface, dirigidas pela afinidade da fração proteica da GA com a fase hidrofóbica, expondo os segmentos de carboidratos hidrofílicos (grupos desprotegidos –OH e –CO₂) para a fase aquosa.¹²⁷ A fim de verificar o comportamento de agregação da GA em meio aquoso e da existência de sítios hidrofóbicos que poderiam hospedar oligômeros de anilina no início da polimerização, experimentos fluorescência foram realizados. O espectro de emissão de fluorescência do pireno, em diferentes ambientes é bem estabelecido. Em água, a relação entre o primeiro e o terceiro pico de emissão (I_1/I_3) se aproxima de 1,8.¹²⁸ A *Figura 19* mostra os valores de I_1/I_3 em função da concentração de GA dissolvida em água.

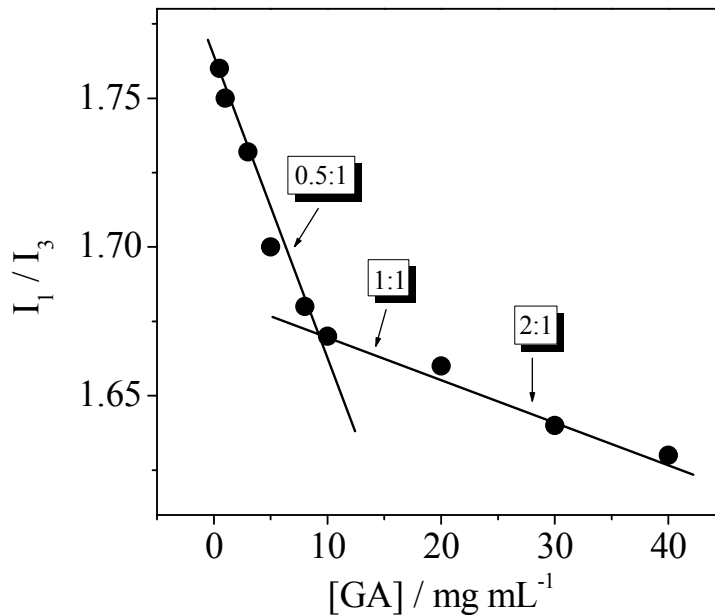


Figura 19. Relação entre os picos I_1/I_3 do espectro de emissão do pireno ($\lambda_{exc} = 343 \text{ nm}$) e a concentração de GA. As setas indicam as proporções em massa Goma:anilina utilizados para as sínteses dos compósitos.

Pode-se notar que o aumento da concentração da GA provoca uma diminuição da relação dos picos I_1/I_3 , isto indica a existência de sítios hidrofóbicos, devido a alterações na conformação das cadeias da GA. Possivelmente, os sítios mais hidrofóbicos resultam de aminoácidos na moléculas de Goma. As proporções de GA/anilina de 0,5:1, 1:1 e 2:1 correspondem respectivamente as concentrações de GA de 7, 14 e 28 mg mL⁻¹.

Considerando as observações anteriores, em baixas concentrações de Goma, moléculas de GA são bem dispersas em água com todos os segmentos altamente hidratados. Nestas condições, o estágio inicial de polimerização da PANI é rápido, indicando a existência de núcleos com baixa estabilidade. Isto acarreta estruturas quase esféricas que contribuem para a formação de morfologias com menor relação superfície/volume, provavelmente devido à baixa cobertura superficial. À medida que a concentração de GA aumenta, a existência de sítios hidrofóbicos aumenta devido aos arranjos macromoleculares de GA, promovendo modelos convenientes para a

formação e estabilização das moléculas PANI. Estruturas na forma de bastonetes e agregados maiores com maior relação superfície/volume são favorecidas.

Do ponto de vista dos mecanismos de estabilização, efeitos estéricos são os principais responsáveis pela estabilização de coloides.¹²⁹ Quando a concentração ideal é alcançada, pode-se observar um efeito de estabilização ótimo. Em concentrações mais baixas, a superfície não é completamente recoberta, levando à precipitação das partículas coloidais por outro lado, em concentrações excessivamente altas, pode ocorrer o colapso das cadeias macromoleculares, conduzindo a atração partícula-partícula devido à contração do estabilizante.¹³⁰ Neste caso, a precipitação é favorecida. Em nossos estudos, acreditamos que na relação GA/anilina 2:1, há um excesso de GA, contribuindo para a agregação das partículas de PANI. Estas interpretações estão em conformidade com os resultados espectroscópicos, visto pela diminuição das interações GA-PANI em função do aumento da proporção de GA. A *Figura 20* mostra um mecanismo proposto para a formação dos compósitos GA-PANI.

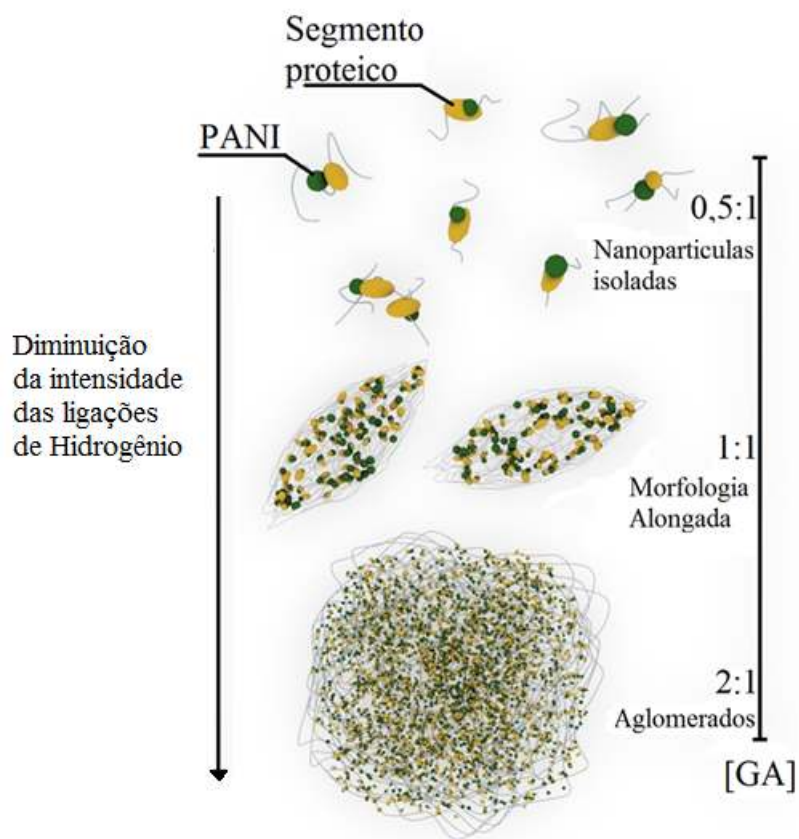


Figura 20. Mecanismo de crescimento e agregação das partículas na presença de diferentes concentrações de goma arábica. Adaptado referência ¹³¹

Em menores concentrações de GA, os polissacarídeos são completamente dispersos em água e a fração proteica da GA (com alguma característica hidrofóbica) atua como sítios iniciais de adsorção de anilina e crescimento da PANI. Devido ao baixo grau de cobertura, partículas esféricas se mostram como a morfologia mais estável. À medida que a concentração de GA aumenta, devido aos efeitos hidrofóbicos dos segmentos proteicos da GA, os oligômeros PANI iniciam o crescimento dentro desse ambiente. É importante notar que em ambas as situações, o tamanho dos agregados estão na faixa de nanômetros, assim a interação entre GA e PANI é suficientemente forte para estabelecer ligações de hidrogênio, isto está de acordo com os resultados espectroscópicos que serão discutidos posteriormente. Quando a concentração de GA aumenta, sítios com maior hidrofobicidade são

gerados de forma que o compósito resultante pode alcançar tamanhos da ordem de micrómetros sem nenhuma forma específica.

Um dos objetivos desta tese é a modificação de eletrodos. Para isso os sólidos GA-PANI obtidos após a centrifugação foram redispersos em meio aquoso e o comportamento em diferentes pH's foram verificados por espectroscopia no Uv-Vis. A *Figura 21* mostra os espectros e imagens das redispersões de concentrações de 0,15 e 0,3 mg mL⁻¹. Em meio ácido, pH=3, são encontradas as bandas em 330 e 800 nm, além de um ombro 440 nm, estas características evidenciam a forma condutora esmeraldina, de coloração verde.¹³⁵

A banda em 330 e 440nm são atribuídas respectivamente às transições π - π^* e polarônica. A banda em 800 nm aparece em pH ácido, e portanto após a protonação, e pode ser atribuída a um significativo aumento de spins desemparelhados e consequente aumento de condutividade.¹³²

Em maiores valores de pH, (pH=5 e pH=9), é observado pequeno aumento na absorbância em 330 nm com o consequente desaparecimento da banda em 440 nm e um deslocamento da banda de 800 nm para menores comprimentos de onda, próximo a 650 nm (assinalado a unidades quinoídes) indicando a desprotonação da cadeia polimérica. Isso gera a forma base esmeraldina de coloração azul,¹⁸ o que resulta consequentemente, na baixa conjugação do sistema π quinoide diimina, ou seja neste estado de oxidação a PANI se comporta como isolante. A dependência da absorbância, em um determinado comprimento de onda, em função do pH indica a adição ou remoção de prótons dos nitrogênios imina da PANI.¹³³ Claramente, os compósitos mostraram grande solubilidade em todas as proporções testadas. Em pH ácido a PANI está em seu estado condutor sal esmeraldina verde, enquanto que em pH básico ocorre a desprotonação para a respectiva base com intensa coloração azul¹³⁴ de acordo com os respectivos espectros Uv-Vis.

O comportamento frente à mudança no pH foi bastante reprodutível e todas as amostras foram extremamente solúveis quando redispersas em meio aquoso, indicando a formação do compósito GA-PANI.

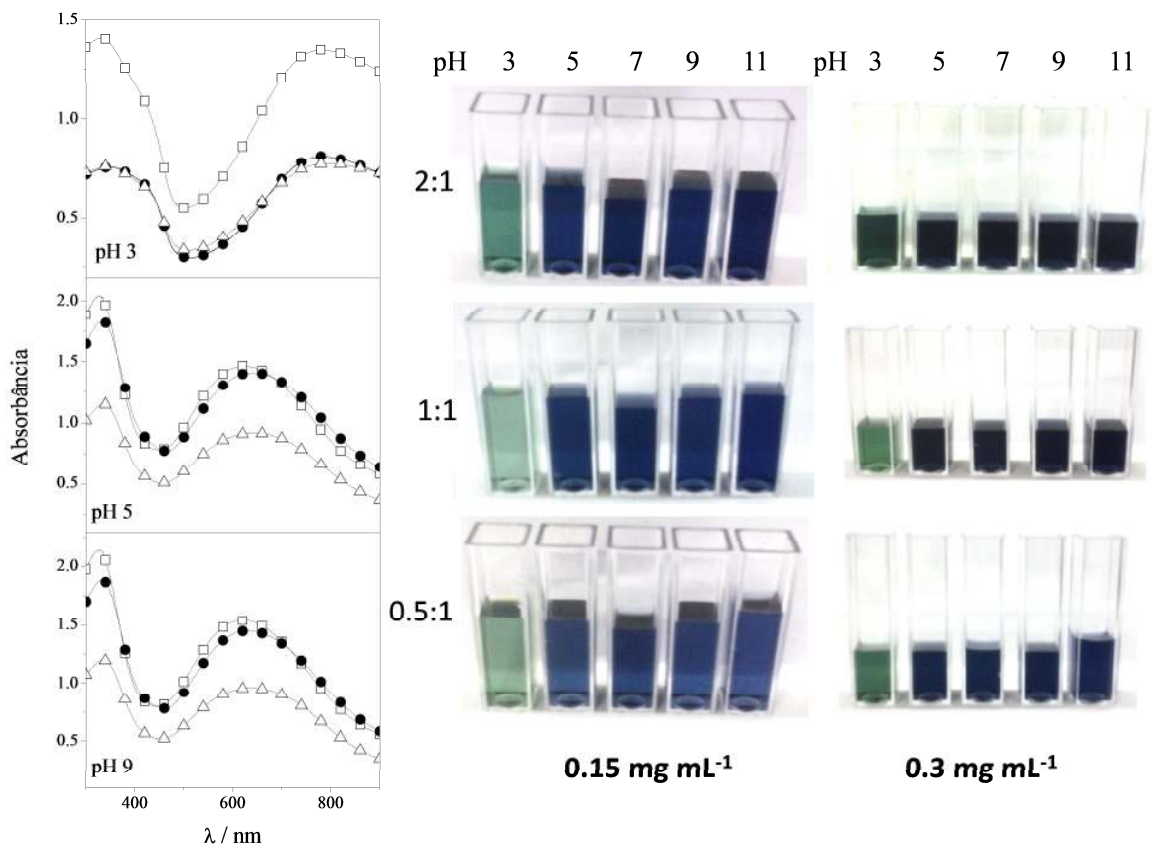


Figura 21. Espectros UV-Vis dos compósitos (concentração $0,15 \text{ mg mL}^{-1}$) dispersas em diferentes valores de pH. Proporções de síntese GA:anilina (-□-) 2:1, (-●-) 1:1 e (-Δ-) 0,5:1. Fotografias das dispersões em diferentes concentrações e valores de pH.

A estabilidade das amostras em solução foi verificada por Uv-Vis acompanhando os espectros das dispersões durante duas semanas. Foi notado que as amostras gradativamente sofreram diminuição da intensidade de absorção em todo o espectro, indicando a possível degradação do material.¹³⁵ A relação das intensidades das bandas de absorção com a estabilidade química e coloidal da PANI foi reportado por Blinova e colaboradores,⁵⁹ segundo os autores, a presença de oxigênio dissolvido em meio aquoso é um dos responsáveis pela degradação do material. Desta forma, os materiais GA-PANI sintetizados foram armazenados na forma sólida em dessecador e somente dispersos no momento das análises.

O surgimento de bandas nos espectros de Uv-Vis atribuídas às transições polarônicas evidencia o caráter condutor dos compósitos GA-PANI obtidos. Para verificar a presença de polaron possuindo spin $S=1/2$, e portanto a presença de portadores de carga, experimentos de EPR foram realizados.

EPR ou *Electron Paramagnetic Resonance* é o nome dado ao processo de absorção ressonante de microondas por átomos, íons ou moléculas paramagnéticas em presença de um campo magnético estático. O EPR se torna um método poderoso na medida em que apresenta sensibilidade suficiente para a caracterização de materiais com no mínimo um elétron desemparelhado. Esta técnica tem sido usada com sucesso, para caracterização de íons de metais de transição, *clusters* paramagnéticos, principalmente de prata e de metais alcalinos ¹³⁶ além de largamente aplicado no estudo das propriedades magnéticas de polímeros condutores. ¹³⁷ Nestes polímeros, os polaron são responsáveis pela transferência de carga, e os estudos destes sistemas, normalmente são realizados utilizando equipamentos que trabalham na faixa de 9-10 GHz (banda X). ¹³⁸ Com base no modelo de polaron-bipolaron, o aparecimento de uma linha simples no espectro é atribuída à presença de polarons na estrutura do polímero. ⁵⁷ No entanto, em determinadas condições de dopagem, a presença de bipolarons não é detectada, pois não apresentam elétrons desemparelhados.

O monitoramento dos portadores de carga por EPR está relacionada com a condutividade ao longo da cadeia polimérica, ¹³⁹ podem-se obter parâmetros relacionados com a vizinhança das espécies paramagnéticas, mobilidade das espécies portadoras de carga, etc.

A *Figura 22* exibe os espectros para as três amostras testadas e a *Tabela 4* apresenta os principais parâmetros obtidos a partir dos gráficos. Observa-se que a largura das linhas do sinal de EPR, entre o pico positivo e negativo (ΔH_{pp}), fica mais estreita à medida que a quantidade de goma arábica diminui no compósito (largura ΔH_{pp} : 0,5:1 < 1:1 < 2:1), este parâmetro está diretamente relacionado com o

movimento de spins e as interações destes com o seu ambiente, ou seja, as interações entre os centros paramagnéticos.¹⁴⁰

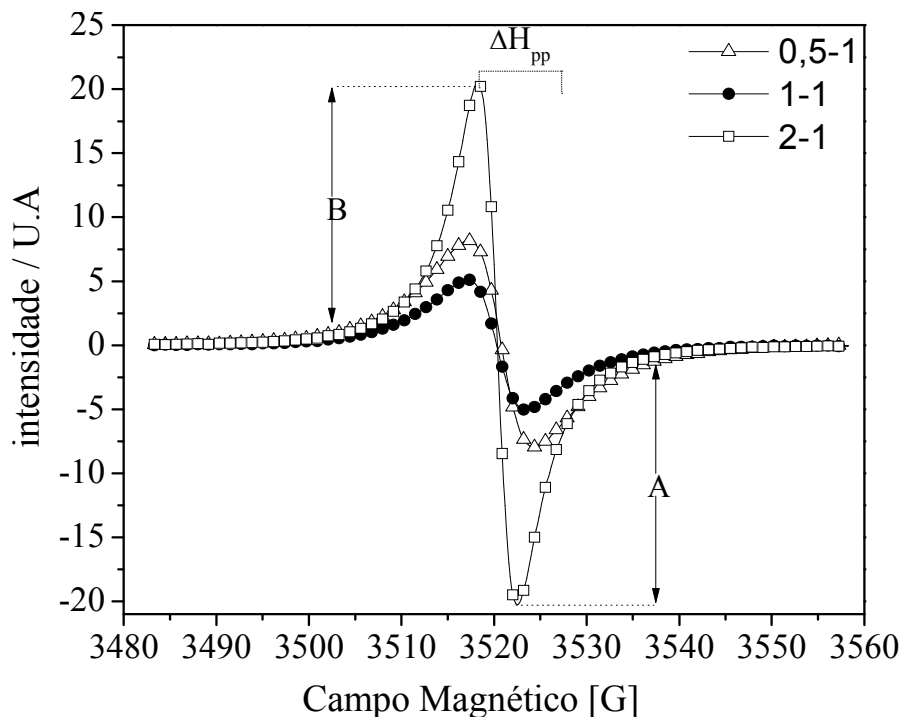


Figura 22. Espectros de EPR obtidos em temperatura ambiente das amostras na foramsal esmeraldina 0,5:1, 1:1 e 2:1.

Takahashi e colaboradores¹³³ mostraram que a diminuição do pH aumentava a intensidade do pico no espectro de EPR e este está relacionado a concentração relativa de cátions radicais. Os resultados da *Figura 22* mostram que o compósito 2:1 apresenta a maior intensidade. Como todos os resultados foram obtidos no mesmo pH, isto nos faz sugerir que maiores quantidades de goma arábica no compósito pode promover dopagem secundária. Da Silva e colaboradores¹⁵⁶ relatam a dopagem secundária de polianilina quando dopada com *m*-cresol, a dopagem proporcionou aumento da intensidade no espectro de EPR desta amostra devido ao aumento de radicais livres. Em altos níveis de dopagem, spins deslocalizados (polarons) que aparecem no espectro de EPR por possuir elétrons desemparelhados, não são observados quando passam a bipolarons, e consequentemente a intensidade no espectro diminui.

O estreitamento do pico e a menor intensidade indica que na amostra 0,5:1 há maior mobilidade dos polarons, ou bipolarons sugerindo que a amostra é mais compacta, ordenada ¹³⁹ e com maior comprimento de conjugação na cadeia polimérica de PANI ¹⁴¹ em comparação com as outras amostras testadas, isto se ajusta com as imagens de microscopia de transmissão (*Figura 17*) e UV-Vis (*Figura 21*), nas quais a amostra 0,5:1 apresenta, respectivamente partículas menores e alto nível de dopagem em pH 3. O fator de assimetria das linhas de ressonância (relação A/B entre as intensidades do pico positivo e negativo do espectro), porem apresentam um comportamento inverso (A/B: 0,5:1 > 1:1 > 2:1). Espécies paramagnéticas estáticas não apresentam assimetria da linha de ressonância (A/B=1). Em contrapartida, espécies paramagnéticas móveis apresentarão linhas de absorção assimétricas (A/B > 1).

Os resultados indicam que todas as amostras apresentaram leve assimetria, característico da presença de espécies móveis (polarons) na estrutura dos materiais. A intensidade do pico da amostra 2:1 foi relativamente a maior entre as amostras testadas, como pode ser visto na *Figura 22*, a intensidade está relacionada com a concentração de polarons na estrutura dos compósitos. O resultado obtido para o compósito 2:1, provavelmente é devido também à formação de grande quantidade de cadeias poliméricas mais curtas e aglomeradas.

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir dos espectros de EPR.

Amostras	<i>g</i>	A/B	ΔH_{pp}
0,5:1	2,0037	1,037	4,264
1:1	2,0037	1,031	6,438
2:1	2,0036	1,022	7,135

Outro parâmetro importante é o fator-*g*, é o equivalente ao deslocamento químico e fornece uma assinatura para as ressonâncias das espécies paramagnéticas. O fator *g* é uma constante universal e característica do elétron livre, quando o elétron está interagindo com outros elétrons seu valor de referência muda.

Ambos os parâmetros, A/B e g , estão relacionados à condutividade elétrica das amostras. Na literatura ¹⁴² encontra-se que o valor de g para elétrons livres é 2,0023, enquanto que elétrons próximos das ligações Carbono-Hidrogênio e Nitrogênio-Hidrogênio são respectivamente, 2,0031 e 2,0054. ¹⁴⁰ Os resultados encontrados para os compósitos estão na faixa de 2,0036-2,0037, como observado na *Tabela 4*. Estes valores estão de acordo com radicais orgânicos centrados em carbono.

Resultados semelhantes aos descritos aqui, foram relatados por Liu e colaboradores, ¹⁴⁰ os autores encontraram um fator- g entre 2,0033 e 2,0034 para blendas de polianilina e polimetilmetacrilato com diferentes proporções de PANI. Neste trabalho os autores ainda mencionam que o valor do fator- g entre 2,0035-2,0037 corresponde aproximadamente à média aritmética dos fatores g de unidades repetitivas de seis átomos de carbono e um átomo de nitrogênio. Isto indica que os *spins* estão deslocalizados sobre unidades repetitivas de ao menos um anel aromático contendo uma unidade de nitrogênio.

Os resultados mostrados na *Tabela 4* são consistentes com amostras contendo elétrons deslocalizados. Esta interpretação também foi descrita por Kahol e Pinto, ¹⁴³ que encontraram um fator- g de 2,0033 para blendas de PANI-polietileno, e atribuíram esse valor a elétrons deslocalizados ao longo da estrutura da PANI. Verificamos também que o fator- g das amostras de GA-PANI são praticamente constantes, refletindo similaridade entre as amostras quanto à estrutura molecular formada pela PANI na presença da goma arábica. As amostras apresentam como já mencionado, baixa assimetria entre as linhas de EPR, resultado de reduzida interação tanto intercadeia quanto de sobreposição de orbitais π entre PANI-PANI. Fato semelhante também foi relatado por Langer e colaboradores, ¹⁴² em amostras de PANI na presença de Li^+ .

A partir dos sólidos obtidos após a etapa de centrifugação, foram realizados os experimentos de espectroscopia vibracional. A polianilina existe em uma variedade de estados de oxidação e a espectroscopia no infravermelho possibilita a identificação de estiramentos entre átomos característicos destes estados do

oxidação.¹⁴⁴ A Figura 23 apresenta os espectros FTIR dos compósitos de GA-PANI no estado (SE).

A Goma Arábica apresenta estrutura polissacarídica complexa, porém, algumas regiões características podem ser identificadas no espectro. A cadeia principal é composta por D-galactose e grupos terminais formados por L-arabinose e L-ramnose que apresentam grupos OH livres, os quais provocam o aparecimento de uma banda bastante larga centrada em 3400 cm^{-1} . Os ácidos glucurônicos, devido à presença de ácidos carboxílicos, apresentam bandas de vibrações específicas que aparecem em 1400 e 1027 cm^{-1} devido ao estiramento simétrico $\text{C}=\text{O}$ e da flexão –OH, respectivamente.¹⁴⁵

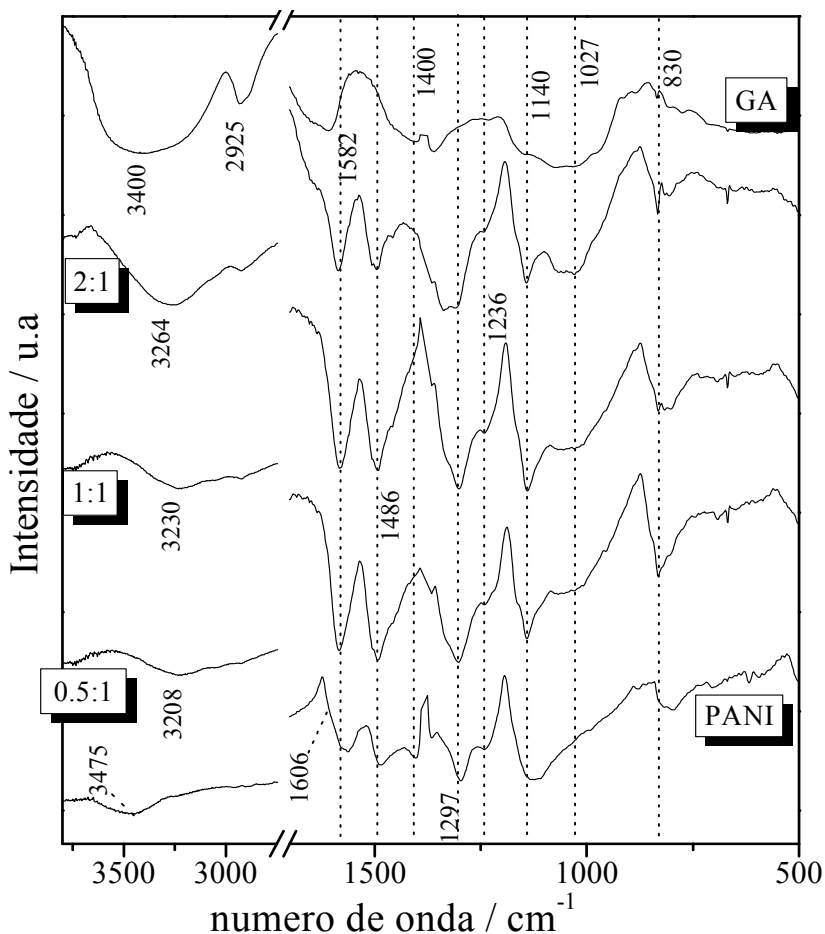


Figura 23 - Espectros infravermelho de compósitos GA-PANI no estado sal esmeraldina(SE) sintetizados em diferentes proporções de GA/anilina. PANI e GA são mostrados como padrão de comparação.

Também se pode notar uma banda ligeiramente alargada em 1606 cm^{-1} relacionada com o estiramento assimétrico C=O, característico de polissacarídeos.⁹³ A banda em 2925 cm^{-1} está associada ao estiramento fora de fase para espécies R-CH₂-R. A composição de uma banda larga entre 900 e 1140 cm^{-1} é denominada como a “impressão digital” da GA, e especificamente um ombro em 1140 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C-O de arabinogalactanas,⁹⁸ este se apresenta mais estreito e mais intenso nos compósitos devido à sobreposição da banda de anel quinóide da PANI que ocorre na mesma posição. Essa última banda e um ombro em 1606 cm^{-1} estão presentes nos compósitos indicando claramente a incorporação da goma arábica no compósito formado.¹⁴⁶

O espectro da PANI mostra uma banda de baixa intensidade centrada em 3475 cm^{-1} que é característica de estiramentos N-H.¹⁴⁷ Nos compósitos, essa banda referente tanto ao estiramento N-H quanto O-H é deslocada progressivamente para menores frequências conforme se diminui a proporção de GA de 3264 , 3230 e 3208 cm^{-1} para as proporções, 2:1, 1:1 e 0,5:1 respectivamente. Este deslocamento indica que os grupamentos -OH presentes nos grupos arabinose e ácido glucurônico da GA estão interagindo fortemente com o grupo amina da PANI, muito provavelmente por ligações de hidrogênio. Estes resultados são consistentes com outros descritos em literatura, especialmente os trabalhos de Eiras,⁴³ Cheng⁶⁷ e Tiwari,⁷⁰ que afirmam que a alta estabilidade de compósitos formados por PANI e outros polímeros contendo grupos hidroxílicos é devido a essas interações.

Assim como observado por Andrews e colaboradores,⁹⁸ ao estudar a interação de quitosana e goma arábica, também foi observado nas caracterizações do compósito GA-PANI que as bandas da GA em 1606 e 1400 cm^{-1} (estiramento C=O) diminuem drasticamente sua intensidade, não aparecendo nos compósitos. O desaparecimento ou diminuição drástica de intensidade dessas duas bandas é outro forte indicativo de que ocorre forte interação eletrostática entre os grupos amina (-NH₃⁺) da PANI e grupos carboxílicos (-COO⁻) da GA.⁹⁸

Quanto maior o deslocamento para menores frequências no espectro infravermelho, mais fortes são as ligações de hidrogênio, ¹⁴⁷ indicando que as interações mais intensas estão presentes no compósito formado a partir da síntese de proporção 0,5:1, ou seja, com menor quantidade de goma arábica. Este fato pode ser justificado por impedimentos estéricos ou mesmo indutivos, que devido à pequena quantidade de polissacarídeos, provavelmente ocorre uma competição entre as interações GOMA-GOMA e GOMA-PANI, porém não é possível obter maiores conclusões a partir desses dados.

As bandas em 1606 cm^{-1} (que aparece como um ombro) e 1140 cm^{-1} no espectro da PANI pode ser atribuída a presença de benzenoquinona, ou seja a incorporação de átomos de oxigênio na estrutura da PANI. A banda em 1140 também é associada a flexão C-H. Isto sugere a possibilidade de sulfonação do anel benzênico e/ou a presença de contra íons sulfato, o que contribui também para a absorção em 1140cm^{-1} . ¹⁴⁸ Esta banda é intensa quando o grupo fenila está ligado a átomos com pares de elétrons livres. ¹⁴⁹ Sugere-se que esta banda pode ser atribuída ao estiramento $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ (Q=quinoide) característico de nitrogênio duplamente ligado ao anel quinoide de PANI base esmeraldina. ⁹³

As bandas em 1582 e 1486 cm^{-1} que aparecem tanto no espectro da PANI pura quanto nos compósitos estão fortemente associadas à presença do estiramento $\text{C}=\text{C}$ anel quinóide e benzenóide respectivamente. A forma (SE) é comprovada pela intensidade destas duas bandas ser relativamente semelhante, isto indica a forma parcialmente oxidada da PANI (consultar *Figura 1*). Outra evidencia da presença da PANI condutora nos compósitos é a presença das bandas em 1297 e um ombro em 1236 cm^{-1} , associadas respectivamente aos estiramentos C-N de amina aromática secundária e a $\text{C}-\text{N}^+$ de estrutura polarônica. ^{150,151} A banda em 1236 cm^{-1} está relacionado com o processo de dopagem.

Verifica-se a presença de uma banda de baixa intensidade em 1400 cm^{-1} somente no espectro da PANI cuja atribuição está relacionada ao estiramento C-N de anéis quinóides. Espera-se baixa intensidade desta banda quando o estado de

oxidação da PANI é o sal esmeraldina. As bandas em 830 e 795 cm^{-1} são atribuídas à flexão de C-H fora do plano enquanto que a bandas em 505 cm^{-1} é assinalada como deformações do anel benzênico.⁴⁹

Desta forma a análise por FTIR mostra que GA e PANI estão interagindo fortemente por meio de ligações de Hidrogênio. Análises adicionais foram feitas por espectroscopia Raman. Esta é uma das técnicas mais usadas para o estudo estrutural de polímeros condutores. Ela é empregada largamente para investigar a estrutura eletrônica e química das formas da poli(anilina): pernigranilina, esmeraldina e leucoesmeraldina.^{152,153} A principal vantagem reside na facilidade de preparação da amostra além da possibilidade de intensificar o sinal de determinada forma da PANI pelo uso adequado da radiação excitante. A utilização da radiação de excitação tanto no vermelha ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) quanto no verde ($\lambda_0 = 532 \text{ nm}$) intensifica os sinais correspondentes à unidades quinoides e semiquinóides da PANI,¹⁵⁴ A *Figura 24* mostra as principais estruturas da PANI mencionadas.

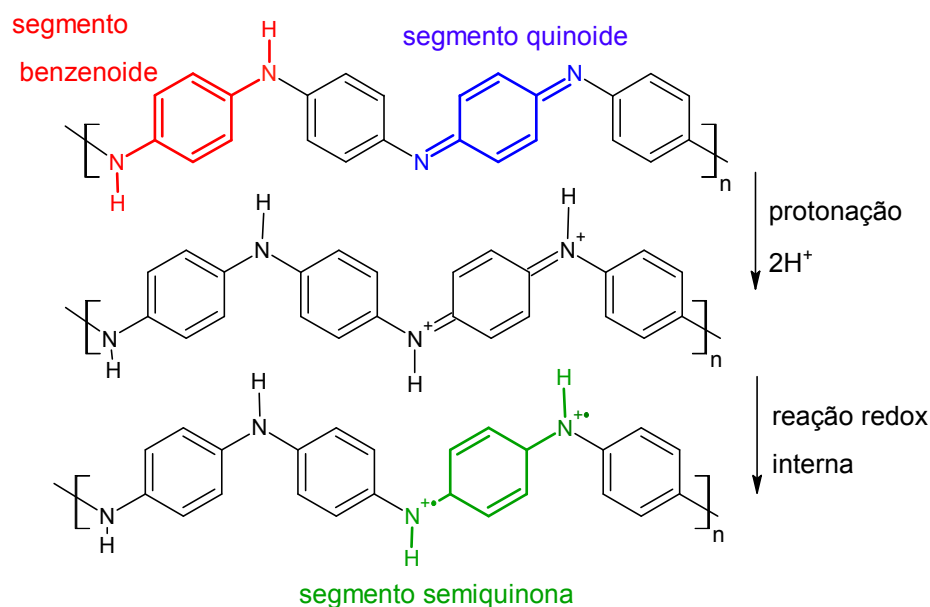


Figura 24. Representação esquemática do processo de dopagem de PANI base esmeraldina. Ao protonar os nitrogênios imina (segmentos quinoide) ocorrem modificações estruturais e distorção local tipo bipolarônica. Com rearranjo interno da cadeia polimérica formam-se segmentos semiquinona (polarons). Adaptado referência¹⁵⁵

O efeito mencionado acima é conhecido como Raman ressonante e é observado quando a radiação incidente coincide com a frequência de uma transição eletrônica da amostra.¹⁵⁶ Para as amostras analisadas foram obtidos espectros em diferentes regiões com o auxílio do microscópio óptico, para assegurar a homogeneidade. Diferentes amostras foram analisadas, sendo obtidos resultados reprodutíveis. Mostramos na *Figura 25* os espectros mais representativos da PANI e dos compósitos GA-PANI nas três diferentes proporções de estudo. Os espectros foram obtidos utilizando a radiação excitante de 632,8 nm.

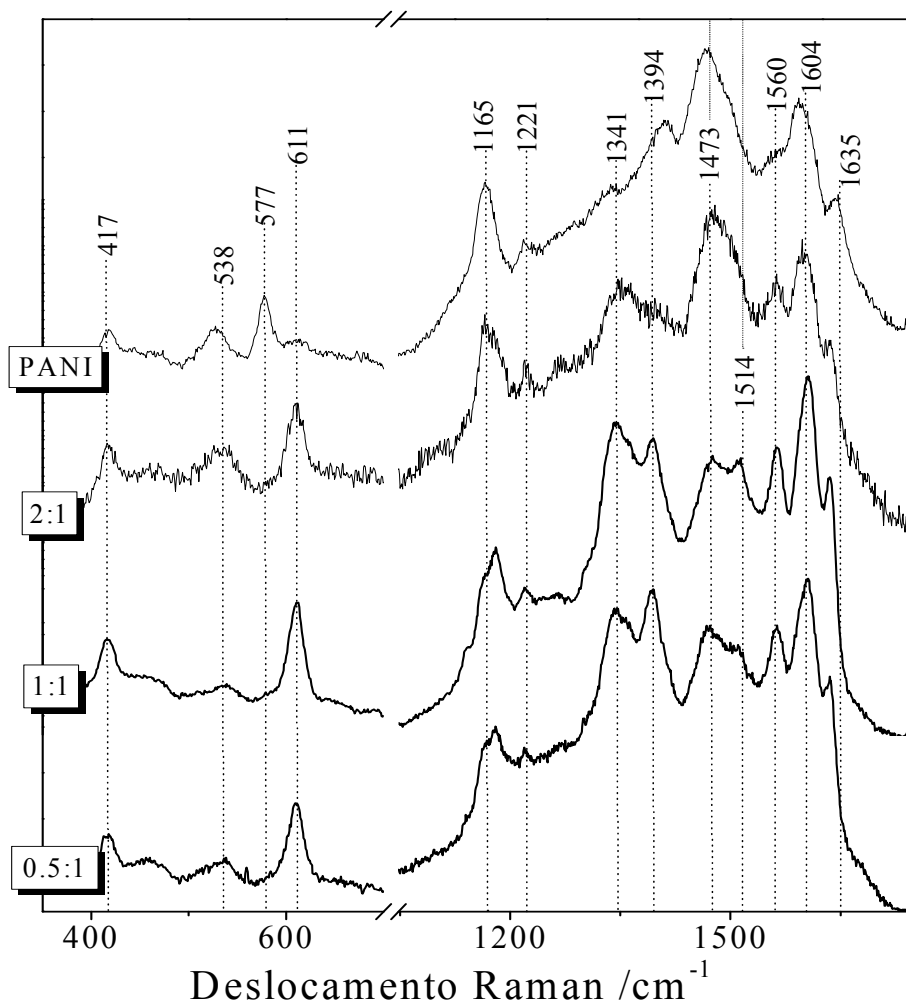


Figura 25 – Espectros Raman de compósitos GA-PANI no estado sal esmeraldina (SE) sintetizados em diferentes proporções de GA/anilina. PANI é mostrada como padrão de comparação. Laser usado em 632,8nm.

Devido ao efeito de ressonância apresentado pela PANI, não foi possível identificar quaisquer sinais correspondentes da GA. O espectro Raman da goma arábica mostrou um grande sinal de fluorescência com nenhuma banda detectável, por isso não é mostrada aqui. Para efeitos de comparação, foi sintetizada PANI pura sem GA nas mesmas condições dos compósitos, a fim de estudar o efeito do polissacarídeo na estrutura PANI.

Nos espectros são facilmente identificadas as bandas em 1635 e 1221 cm^{-1} que são atribuídos ao estiramento C-C e C-N de anel benzênico. É evidenciada a presença de anéis quinoides pelas bandas em 1560 e em 1473 cm^{-1} , a primeira é intensa nos compósitos e a segunda aparece intensa tanto na PANI quanto nos compósitos, estas bandas são atribuídas respectivamente aos estiramentos C-C intermediário entre anel quinoide e semiquinóide e C=N, quinoide, esses resultados são consistentes com Da Silva e colaboradores ¹⁶¹ ao estudarem PANI dopada com ácido orgânico. O espectro da PANI exibe uma banda intensa em 1165 cm^{-1} , relacionada à flexão C-H de seguimentos cátions radicais semiquinona também presente nos compósitos. ¹⁵⁷ Essas atribuições nos possibilitam atribuir à presença da forma esmeraldina composta por segmentos benzenóides e quinóides.

Jain e Annapoorni, ¹⁵⁸ relatam a presença de seguimentos quinoides e benzenóides em nanofibras de PANI, concordantes com nossos resultados. Outra evidência interessante de protonação está no estudo da banda em 1514 cm^{-1} que é atribuída aos modos de vibração N-H de grupos amina protonados. ¹⁵⁸

É importante ressaltar que é muito difícil de encontrar na literatura um estudo adequado que descreve o modo de vibração de flexão N-H. A banda em 1514 cm^{-1} aparece como um ombro na PANI não modificada e no compósito 2:1, sendo mais pronunciada nos compósitos 0,5:1 e 1:1. Isto indica que as interações GA de fato atuam na região de N-H, que sofre os efeitos mais intensos das interações de hidrogênio nos compósitos, como foi descrito nos resultados de FTIR.

A protonação está diretamente relacionada com a presença de seguimentos semiquinona de sal esmeraldina, com bandas características em 1341 e 1394 cm^{-1}

correspondendo respectivamente ao estiramento C-N⁺ e a flexão de N-H deste grupo, estas bandas caracterizam a transição polarônica.

A banda em 1394 cm⁻¹ apresenta alta intensidade para as amostras 0,5: 1 e 1:1 e um ombro para o compósito 2:1. Como foi observado nos espectros FTIR, as intensidades das ligações de Hidrogênio também diminuem nessa ordem, não houve evidências de ligação cruzada nos compósitos indicando que esta região pode ser específica para vibração do compósito. Por isso a melhor atribuição para esta banda consiste em um modo de vibração N-H, sofrendo a influência das ligações de Hidrogênio a partir de grupos -OH da GA, muito provavelmente, tal como proposto por Cochet e colaboradores,¹⁵⁹ e apoiado pelos nossos resultados de FTIR.

As bandas em 577 e 611 cm⁻¹ apresentam diferenças significativas quando comparamos o espectro da PANI com os compósitos GA-PANI. Estas bandas são assinaladas, respectivamente, como evidência de formação de ligação cruzada^{160,161} e deformação ou torção do anel benzênico.¹⁵⁸

A banda em 577 cm⁻¹ é intensa e aparece somente no espectro da PANI enquanto que a banda em 611 cm⁻¹ é menos intensa na PANI. Nos compósitos a intensidade relativa 577/611 cm⁻¹ diminui. Desta forma, é proposto que na PANI ocorre a formação de ligação cruzada tipo fenazina (*Figura 26*).

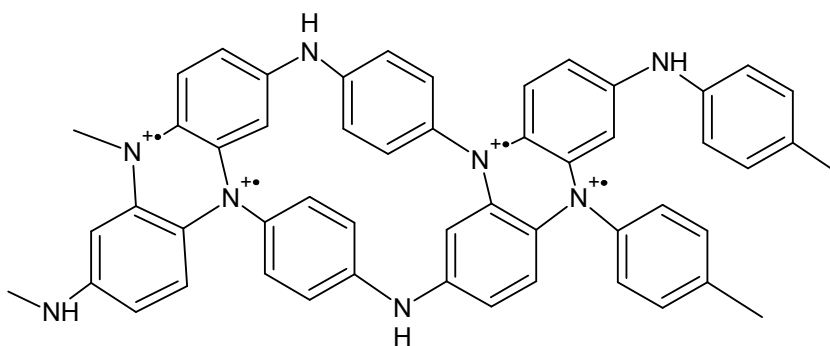


Figura 26. Estrutura fenazina.

A formação de ligações cruzadas não é observada nos compósitos, indicando que a estrutura GA-PANI impede que as cadeias de PANI estejam muito próximas, evitando assim as ligações intercadeia. A presença de goma arábica nos compósitos confere maior mobilidade rotacional aos anéis benzênicos, criando assim uma deformação conformacional a fim de se ajustarem às ligações de hidrogênio. Esta é uma característica marcante nos compósitos, pois as ligações cruzadas provocam a perda na conjugação π e conseqüente diminuição da eletroatividade da PANI. Finalmente as bandas em 538 e 417 cm^{-1} são associadas a modos de deformação C-H do anel benzênico.¹⁵⁸

Os experimentos Raman mostraram que a PANI é apresentada em sua forma condutora e modos de vibração evidenciaram forte interação GA-PANI por meio de ligação de hidrogênio, além do que a presença da GA evita a formação de ligações cruzadas. Estes resultados são corroborados pelas análises de FTIR. Ligações cruzadas em polímeros, especialmente a polianilina podem ser evidenciadas por estudos termogravimétricos.¹⁶³ Dessa forma, foi utilizado para a caracterização dos compósitos a Termogravimetria e a Termogravimetria Derivada (TG, DTG). Estas técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada, perfil térmico de degradação entre outros. Para aplicações tecnológicas, portanto, é crucial o conhecimento de informações a respeito dos efeitos térmicos produzidos sobre as morfologias dos materiais.¹⁶²

Normalmente são relatados na literatura que compostos contendo polianilina apresentam três etapas principais de perda de massa associadas respectivamente à perda de água, à eliminação de íons dopantes da estrutura polimérica e, finalmente à degradação,¹⁶³ sendo que a perda do dopante é a principal responsável pela queda na condutividade em altas temperaturas.¹⁶⁴

Quanto à goma, são relatados apenas dois eventos, perda de água e degradação.⁸⁴ Os compósitos, nas três proporções de síntese, foram submetidos a análise termogravimétrica para verificar sua estabilidade. As *Figuras 27A e 27B*

revelam respectivamente, as curvas de perda de massa em função da temperatura e a derivada da curva de TG.

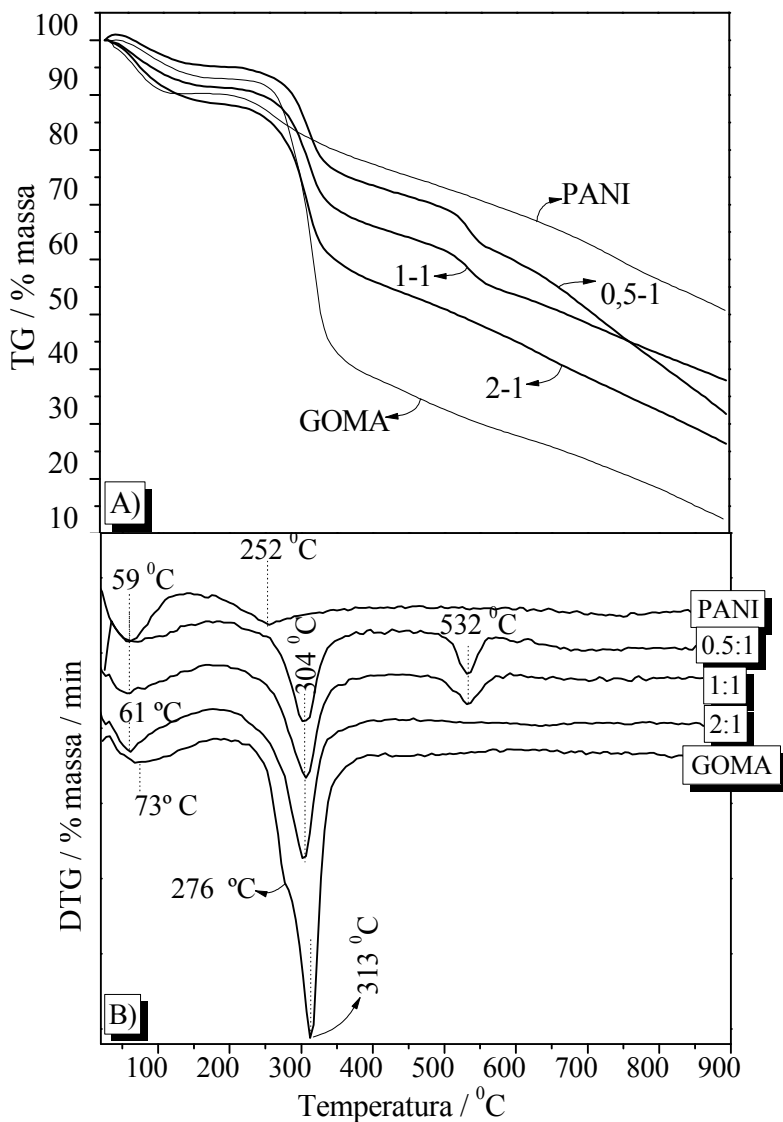


Figura 27. Termogramas para PANI e goma arábica pura e para o compósito AG-PANI nas três proporções de síntese obtidos com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} de 25°C a 900°C com fluxo de N_2 . A) perda de massa em função da temperatura. B) 1ª derivada (DTG).

Todos os compósitos inclusive os materiais puros (goma arábica e PANI) apresentaram a primeira etapa de perda de massa iniciada em temperaturas relativamente próximas ($59 - 73^\circ\text{C}$), e podem ser verificados pelos gráficos de DTG, *Figura 27B*. A PANI e os compósitos 0,5:1 e 1:1 apresentam respectivamente perdas

de 11%, 5% e 8%, todos iniciados em 59 °C. O compósito 2:1 e a goma arábica, respectivamente apresentaram perdas de 7% (iniciado em 61 °C) e 6% (iniciado em 73 °C).

Este primeiro evento de perda de massa registrado no gráfico de TG e DTG está fortemente associado à liberação de água adsorvida ao longo da cadeia polimérica. O DTG ainda mostra um pico em 73 °C para a goma arábica, que é o mais largo entre as amostras, isso significa que a perda de massa associada a esse evento se estende por uma longa faixa de temperatura, devido a forte interação entre as moléculas de água e a estrutura da goma arábica.

Nota-se também, no DTG, que a perda de água inicia em temperaturas mais baixas, conforme se diminui a quantidade de goma arábica nos compósitos, tendendo a se igualar com a PANI pura. Apesar de ser claro que a PANI é a mais estável termicamente entre os materiais, os dados sugerem que a água adsorvida é mais facilmente retirada da estrutura da PANI quando comparado com os compósitos ou a goma. Isto é um indicativo de que moléculas de água são mais fortemente adsorvidas na estrutura da goma arábica devido ao seu caráter hidrofílico. Matveeva e colaboradores,¹⁶⁵ ao conduzirem estudos por termogravimetria constataram também que moléculas de água são fracamente adsorvidas em PANI pura.

A constatação anterior nos induz a sugerir que as interações que mantêm moléculas de água mais fortemente associadas à goma, (também presentes nos compósitos) sejam provavelmente ligações de hidrogênio. Estas interpretações são suportadas também pelos nossos resultados de infravermelho e estudos publicados por Eiras e colaboradores,⁴³ Tiwari e Singh¹⁰⁴ e Marcasuzaa e colaboradores¹⁶⁶ ao afirmarem que as ligações de hidrogênio são formadas devido à presença dos grupos imina da PANI e hidroxilas da goma arábica.

Os resultados mostram que até 250 °C nenhuma perda de massa significativa ocorre. Para a goma arábica, a segunda etapa de perda de massa está relacionada diretamente com a degradação, este processo inicia-se em 313 °C, *Figura 27B*. A

decomposição estende-se até 900 °C com 12% de resíduo nesta temperatura. Nota-se ainda, no gráfico de DTG, um ombro em 276 °C.

A PANI pura apresentou uma segunda perda de massa visualizada no gráfico de TG, iniciada em 252 °C (DTG), concordante com a literatura.¹⁶⁷ Posteriormente a PANI exibe degradação, também observado por Ghan¹⁶⁴ e Traore.¹⁶⁸ A degradação se estende até 900 °C. Nesta temperatura a quantidade de resíduos encontrada foi de 50,5%, um valor bastante elevado que sugere a formação de ligações cruzadas na PANI pura.

Todos os compósitos mostram a partir de 250 °C, comportamento intermediário entre a goma arábica e a PANI. A segunda etapa de perda de massa tem início em 304 °C. Este evento está associado ao processo de evaporação de ácidos dopantes e início da degradação,^{169,163} que se estende até 900 °C. Os compósitos 0,5:1 e 1:1 ainda mostram no TG/DTG uma terceira perda de massa em 532 °C associado a degradação em multi etapas. Como já discutido por FTIR, este fato pode ser suportado pela maior interação das ligações de hidrogênio nestas amostras, o que vem a dificultar a degradação.

Segundo os dados de TG/DTG a maior estabilidade térmica da PANI é verificada devido a menor taxa de perda de massa. A goma arábica é a amostra que mais rapidamente se degrada. Em contrapartida os compósitos apresentam comportamento intermediário entre a Goma e a PANI. Os dados de TG também revelam a possibilidade da formação de ligações cruzadas para a PANI e em menor grau para os compósitos, isso é verificado pela grande porcentagem de resíduos presentes em 900° C para esses materiais. Estas interpretações são consistentes com relatos na literatura por Da Silva e colaboradores,¹⁶¹ Alves e colaboradores,¹⁶² e chen,¹⁶³ no que se refere à formação de ligações cruzadas em compostos contendo PANI.

Os resultados das análises térmicas nos possibilita inferir que o uso de Goma arábica como estabilizante para evitar a precipitação macroscópica de PANI melhorou a estabilidade térmica da GOMA e contribuiu para diminuir a formação de

ligações cruzadas na PANI. Esta interpretação também é consistente com os resultados de FTIR e Raman anteriormente discutidos.

4.2 Modificação de eletrodos

A modificação dos eletrodos foi efetuada a partir das dispersões dos compósitos sólidos em meio ácido aquoso (como mostrado na *Figura 21*). As modificações foram efetuadas sobre a superfície de eletrodos transparentes de ITO utilizando três diferentes metodologias: *casting*, eletroforese e *layer by layer*. As modificações de cada eletrodo foram relacionadas à atividade eletroquímica por meio de voltametria cíclica, microscopias de varredura e finalmente os eletrodos modificados por LBL foram verificados por espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.1 Casting

A primeira forma de imobilização testada foi o *casting*, devido à sua facilidade de preparação e por ser uma técnica que mais se assemelha a uma aplicação em larga escala do material formado, especialmente na formação de tintas inteligentes para a prevenção à corrosão. De forma simplificada, a técnica consiste na adição de uma alíquota da dispersão coloidal sobre o eletrodo seguido pelo espalhamento sobre a superfície. O solvente é então evaporado, formando assim o eletrodo modificado. Essas etapas estão ilustradas na *Figura 28*.

Embora simples, essa técnica possui severas limitações, como por exemplo, a falta de homogeneidade na superfície do eletrodo apresentando regiões de maior deposição de material, fatalmente, essa característica levará a um comportamento eletroquimicamente irreversível, uma vez que a troca iônica pelo material eletroativo sólido é bastante prejudicada em regiões mais espessas.

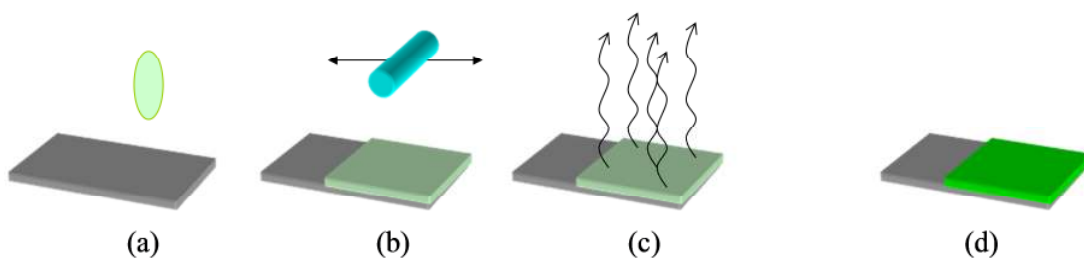


Figura 28. Etapas envolvidas no processo de casting. (a) Adição de um volume conhecido da dispersão, (b) espalhamento sobre a superfície do ITO, (c) evaporação do solvente (água) e (d) formação do filme.

Antes dos testes eletroquímicos propriamente ditos, um detalhe importante a ser mencionado é a respeito das interações entre as partículas formadas no filme formado (*Figura 28 (d)*). Embora a síntese de materiais envolvendo soluções aquosas seja interessante em diversos aspectos, uma vez formado o filme, este deve se aderir fortemente à superfície e não ser lixiviado quando na presença de água. Neste caso as interações entre compósito-compósito e compósito-interface do eletrodo devem levar a um filme insolúvel. Para averiguar esse comportamento, três eletrodos foram modificados pelo espalhamento de um volume de 50 μL das dispersões (a partir das amostras 2:1, 1:1 e 0,5:1), após a evaporação do solvente efetuado em dessecador a baixa pressão, foram coletados espectros na região do visível dos eletrodos após determinados tempos de imersão em solução aquosa de HCl 0,01 mol L⁻¹.

Durante intervalos de tempo, os eletrodos eram retirados da solução, secos com jato de N₂ e novamente os espectros eram coletados. A *Figura 29* revela os resultados obtidos para os três eletrodos modificados relacionando o tempo do experimento em função da absorção relativa em 410 nm entre o primeiro e os demais espectros. Também são mostradas as imagens dos eletrodos após o experimento.

É possível verificar que o eletrodo modificado pela amostra GA-PANI 2:1 se dispersa muito em água. Isto é visto pela queda contínua no valor da absorção relativa. O mesmo comportamento é observado para a amostra 1:1, porém esta

apresenta queda na absorbância com menor intensidade. Em ambas as imagens são possíveis de visualizar que o material na superfície do eletrodo se encontra em maior quantidade nas bordas devido à falta de homogeneidade na deposição, já comentado anteriormente. Porém o comportamento para a amostra 0,5:1 é alterado, neste eletrodo é observado que a absorção relativa que permanece praticamente constante com o tempo, indicando que o material não foi lixiviado da superfície.

O ligeiro aumento na absorção, após 20 minutos pode ser explicado pelo efeito de inchamento do filme (ou *swelling*) devido à incorporação de água e íons pelo material, também é importante mencionar que embora tenhamos tentado posicionar os eletrodos na mesma posição no espectrofotômetro, certamente o feixe não foi incidido exatamente nas mesmas regiões do eletrodo. A tendência de queda da absorbância e posterior estabilidade encontrada na *Figura 29* é bastante evidente, não prejudicando as análises aqui descritas.

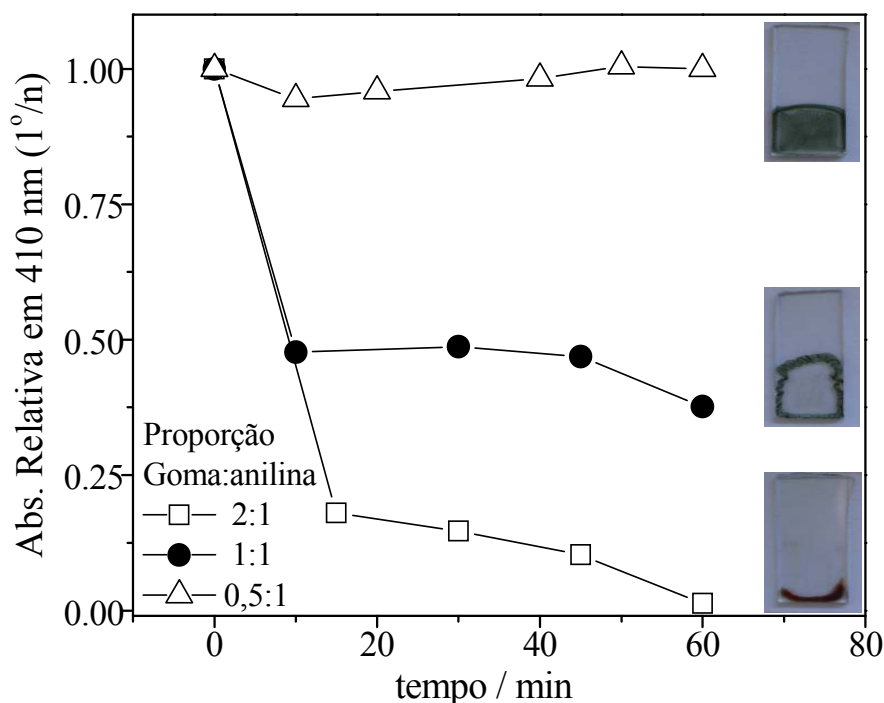


Figura 29. Testes de aderência e estabilidade verificado por UV-Vis em 410 nm para os filmes sintetizados com diferentes proporções de GOMA:anilina: (-□-) 2:1, (-●-) 1:1 e (-Δ-) 0,5:1.

Estes resultados demonstram que os compósitos GA-PANI com maiores proporções de goma são mais solúveis em água e facilmente retirados da superfície do eletrodo. Por isso os filmes formados pela técnica de *casting* com essa amostra não apresentam características adequadas para futuras aplicações. Ao contrário, o eletrodo modificado utilizando o material sintetizado com a menor proporção de GOMA (0,5:1), mostrou baixa solubilidade em água, indicando que o compósito e a superfície do eletrodo efetivamente apresentam excelente interação na formação do filmes, sendo assim, esta amostra possui uma boa potencialidade no desenvolvimento de tintas inteligentes a base de água para prevenção à corrosão.

Outros eletrodos foram modificados para os experimentos eletroquímicos empregando a mesma técnica acima descrita. As amostras sólidas de GA-PANI foram redispersas em meio ácido (H_2SO_4 0,1 mol L^{-1}) e básico (NaOH 0,1 mol L^{-1}), esta última para averiguar a reversibilidade na protonação da PANI além da estabilidade do compósito em meios alcalinos. O perfil voltamétrico foi obtido em solução H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , e os resultados são mostrados na *Figura 30*. É observado que os eletrodos modificados a partir da redispersão em meio ácido (*Figura 30A*) e em meio básico (*Figura 30B*) apresentam comportamentos similares, indicando que as amostras não são degradadas em meio alcalino e são reversivelmente protonadas quando novamente inseridas em meio ácido.

A resposta eletroquímica foi superior para os eletrodos modificados com a amostra 0,5:1, este resultado pode ter sido provocado pela maior quantidade de material eletroativo adsorvido na superfície do eletrodo, uma vez que ocorre o fenômeno de lixiviação nas amostras 1:1 e 2:1 devido à alta solubilidade destes compostos, como observado na *Figura 29*.

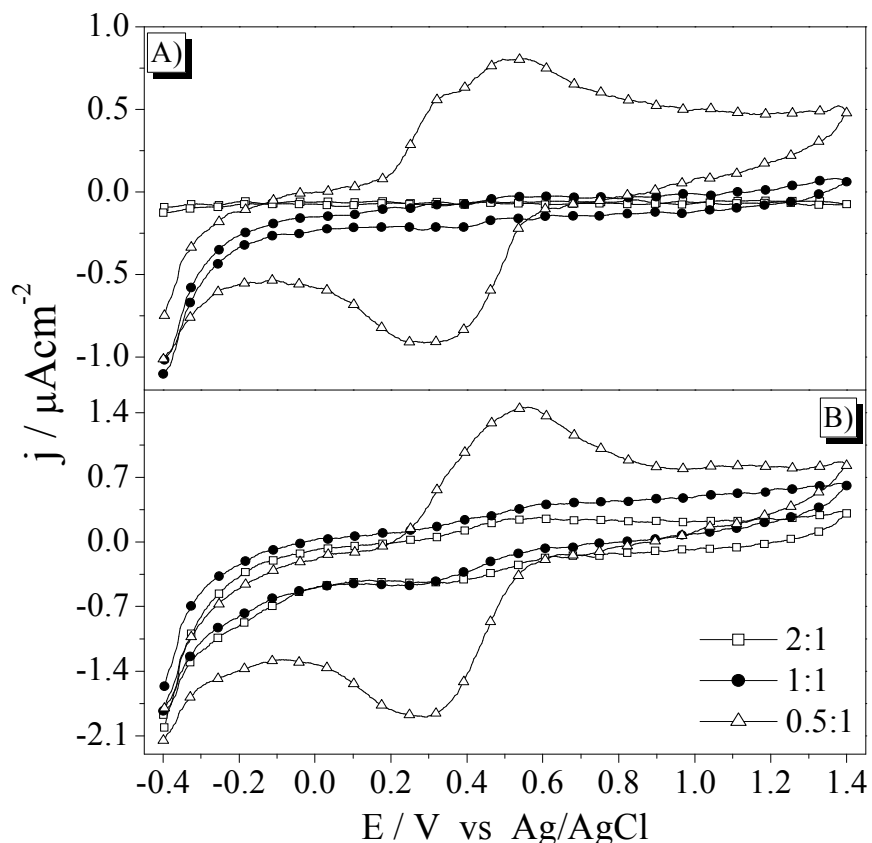


Figura 30. Voltametrias cíclicas de eletrodos modificados por casting sobre ITO utilizando amostras redispersas em (A) H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (B) NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrólito usado foi H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

O perfil voltamétrico apresentado pelo eletrodo modificado utilizando a amostra 0,5:1 mostrou-se bastante reversível com dois picos de oxidação, um deles, mais intenso centrado em 0,5 V e um ombro em aproximadamente 0,3 V (este processo não é observado na *Figura 30B*, na redução, esses dois processos estão provavelmente unidos na onda catódica centrada em 0,3 V. Perfil semelhante à voltametria da *Figura 30* foram relatados por Buttry e colaboradores,¹⁷⁰ com polianilina sulfonada em eletrólito carbonato de propileno e Varela e colaboradores,¹⁷¹ com polianilina autodopada com ácido propanosulfônico e voltametria obtida em HCl. Estes resultados são bastante diferentes do perfil voltamétrico clássico da PANI (mostrado na *Figura 2*), com dois processos redox bem definidos. Muitos parâmetros experimentais definem o formato da voltametria,

sendo o principal deles a difusão de íons pelo material quando este é oxidado ou reduzido para o contrabalanceamento de cargas no interior do filme.²⁰ Normalmente os processos observados na *Figura 2* são encontrados para filmes finos de PANI, onde a troca iônica é facilitada, portanto, a alteração do formato da voltametria da PANI em nossos eletrodos obtidos por *casting* pode ser explicada tanto pela alta irregularidade na superfície da maioria dos eletrodos quanto pelo tipo de interação inter e intra cadeia após a evaporação do solvente. Influências da espessura também devem ser consideradas.

Estes fatos podem produzir diferentes densidades estruturais nos filmes associadas à morfologia.¹⁷² Nesse sentido a *Figura 31* mostra claramente, por microscopia eletrônica de varredura, as diferenças existentes entre os três compósitos. Em maiores proporções de goma (*Figura 31A*), observa-se estrutura aglomerada com forma de folhas devido à evaporação do solvente e consequente interação entre os polímeros. Em proporções menores de goma (compósito *Figura 31B* 1:1), nota-se o aparecimento de estruturas alongadas. Em proporções ainda menores de goma, (compósito 0,5:1 visto pela *Figura 31C*), evidencia-se estrutura granular compacta. Estes resultados estão em concordância com as microscopias de Transmissão (*Figura 17*) e o mecanismo proposto por nós para o crescimento e agregação dos compósitos (*Figura 20*).

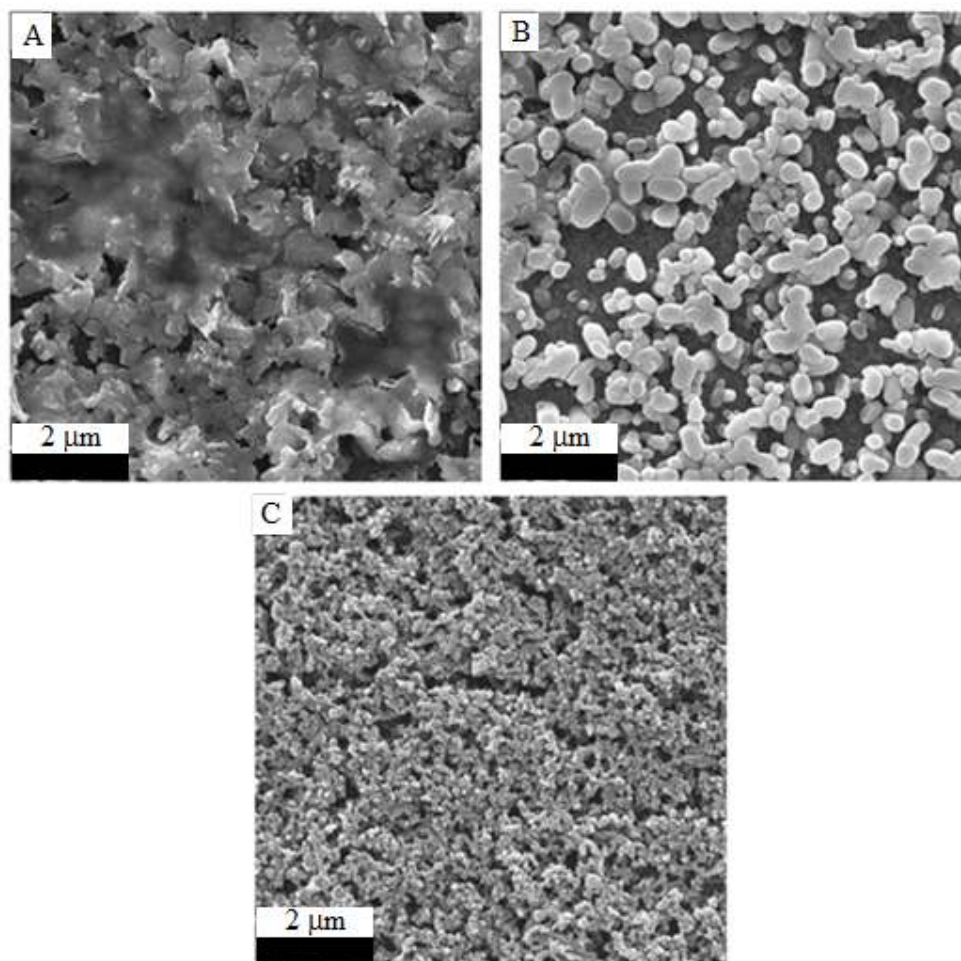


Figura 31. Imagem de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras GA-PANI depositadas sobre eletrodos de ITO por casting: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV, 30000x de aumento.

Propriedades eletroquímicas ou processo de oxirredução rápidos provem da acessibilidade iônica no material eletroativo, em eletrodos densos e espessos isso é significativamente prejudicado.⁶⁸ No entanto notamos por meio da imagem de microscopia eletrônica de varredura para o composto 0,5:1 que esta é a mais compacta entre as amostras e mesmo assim a que apresentou melhor resposta eletroquímica. Percebemos que a amostra 0,5:1 é bastante rugosa e de granulometria de tamanho manométrico regular. Isto está de acordo com relatos de Thanpitcha e colaboradores,⁶⁸ que obtiveram blendas de PANI/quitosana cada vez mais rugosas à medida que aumentaram a quantidade de PANI, e estas se mostraram cada vez mais eletroativas. Portanto, apesar de mais compactas e

provavelmente bastante espessas a acessibilidade iônica ainda é garantida pela grande rugosidade em amostras com proporção 0,5:1. Tomando o eletrodo com a proporção 0,5:1 como o melhor, o seu comportamento frente à variação da velocidade de varredura foi verificado.

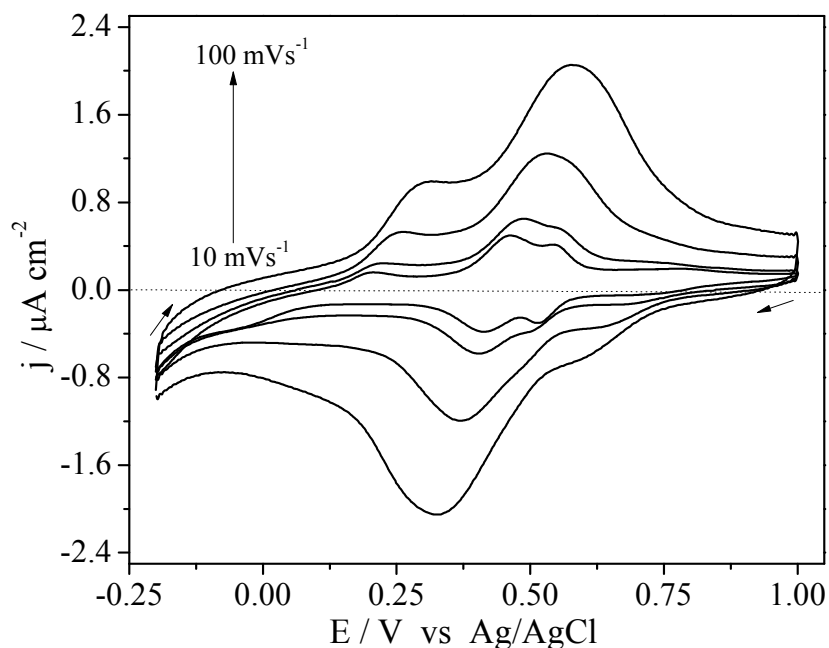


Figura 32. Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de Varredura de filmes obtidos por casting sobre ITO a partir da amostra 0,5:1. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Diferentemente da voltametria da *Figura 30*, neste experimento a faixa de potencial foi reduzida para -0,2 V a 1,0 V. A *Figura 32* mostra os resultados, com pequenas mudanças no perfil voltamétrico. Em baixas velocidades de varredura são observados três picos anódicos em 0,20 V, 0,46 V e 0,54 V e dois catódicos em 0,40 e 0,51V, conforme se aumenta a velocidade de varredura, os picos em 0,46 V e 0,54 V tendem a se unir e deslocar-se para maiores potenciais.

Observa-se também um aumento da separação entre os picos de oxidação e redução que podem ter origem de fatores cinéticos ou queda ôhmica não compensada.¹⁷³ Claramente não podemos atribuir o formato da voltametria somente à morfologia, mas também devemos levar em conta o intervalo de potencial aplicado e a quantidade de PANI na amostra. Anteriormente a faixa de potencial era bastante

ampla (-0,4 V a 1,4 V), quando a reduzimos, notamos que a voltametria começa a apresentar a tendência de exibir os dois picos característicos da PANI, no entanto mantendo ainda um pico central com maior intensidade. Este pico central já foi comentado anteriormente e se refere à formação de substâncias solúveis bem como ligações cruzadas em altos potenciais. Apesar destes fatores limitantes, a corrente de pico aumenta em função da velocidade de varredura, o que indica controle do processo eletroquímico por difusão iônica. O estudo com eletrodos obtidos por *casting*, revelou que a amostra 0,5:1 apresenta melhor aderência ao substrato e boa resposta eletroquímica, no entanto baixa homogeneidade. Para melhorar esse parâmetro duas outras técnicas de deposição foram usadas, a eletroforese e o *layer by layer*. Os resultados são apresentados a seguir.

4.2.2 Deposição eletroforética (EPD)

A deposição por eletroforese EPD foi possível devido à presença de carga elétrica nos compósitos GA-PANI quando estes são dopados à sal esmeraldina. A EPD é alcançada pela movimentação de partículas carregadas dispersas em um solvente adequado. Entre duas placas (eletrodos) é aplicado um campo elétrico,¹⁷⁴ resultando em acúmulo das partículas sobre a superfície de um dos eletrodos, formando um depósito homogêneo.¹⁷⁵ Após a deposição, em alguns processos, como por exemplo, em cerâmicas, é necessário um tratamento térmico a fim de eliminar o excesso de rugosidade.¹⁷⁶ Em geral, a técnica pode ser aplicada utilizando qualquer sólido na forma de pó fino (< 30 μm) ou a partir de uma suspensão coloidal.^{177,178}

A deposição por EPD foi efetuada adotando os mesmos parâmetros realizados na preparação das soluções coloidais para a metodologia de *casting*. Os eletrodos foram modificados aplicando um campo elétrico de 3,75 V cm^{-1} durante 1, 2 e 3 horas, após esse período os eletrodos foram suavemente imersos em água deionizada e secos com suave jato de N_2 . Os eletrodos foram analisados por

microscopia eletrônica de varredura. Os resultados apresentados na *Figura 33* somente são referentes à amostras com 3 horas, pois todas as outras amostras, independente dos tempos de deposição, apresentaram morfologia compacta granular muito semelhantes com superfícies rugosas em formato de grãos de tamanho nanométrico.

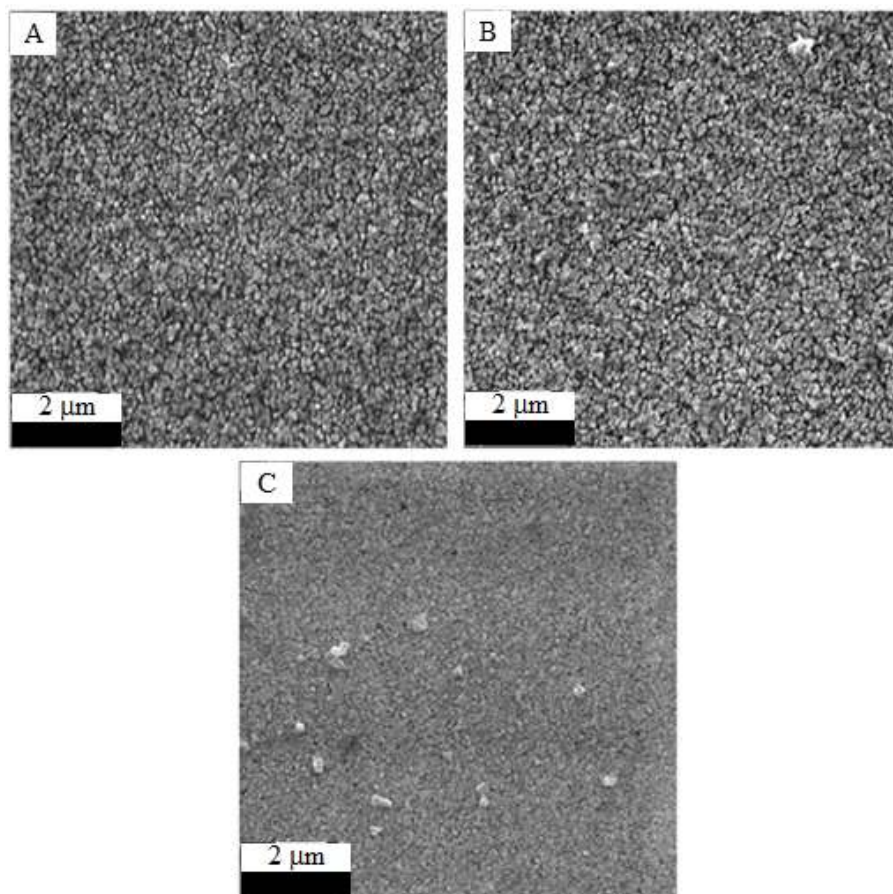


Figura 33. *Imagens de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras depositadas sobre ITO por EPD durante 3 horas: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV, 30000x de aumento.*

A principal diferença observada entre as amostras diz respeito à quantidade de material depositado na superfície do eletrodo, esta característica é claramente vista na voltametria cíclica da *Figura 34A*. Neste caso utilizando somente eletrodos obtidos com a amostra 0,5:1, O perfil voltamétrico mostra dois pares redox (E_{P1} e

E_{P2}) bem definidos centrados em 0,2 V - 0,03 V e 0,7 V - 0,63 V, respectivamente associados as transições leucoesmeraldina – esmeraldina – pernigranilina. Durante a varredura anódica, há a transição do estado de leucoesmeraldina para esmeraldina, E_{P1} , com a retirada de prótons da estrutura do polímero, e esmeraldina para pernigranilina, E_{P2} , acompanhada pela retenção de ânions SO_4^{2-} ou HSO_4^- . Durante a varredura catódica foram observados dois processos de redução, pernigranilina para esmeraldina, E_{P2} , acompanhado pela expulsão do ânion e esmeraldina para leucoemeraldina, E_{P1} , que é acompanhada pela captação de prótons.¹⁸⁹

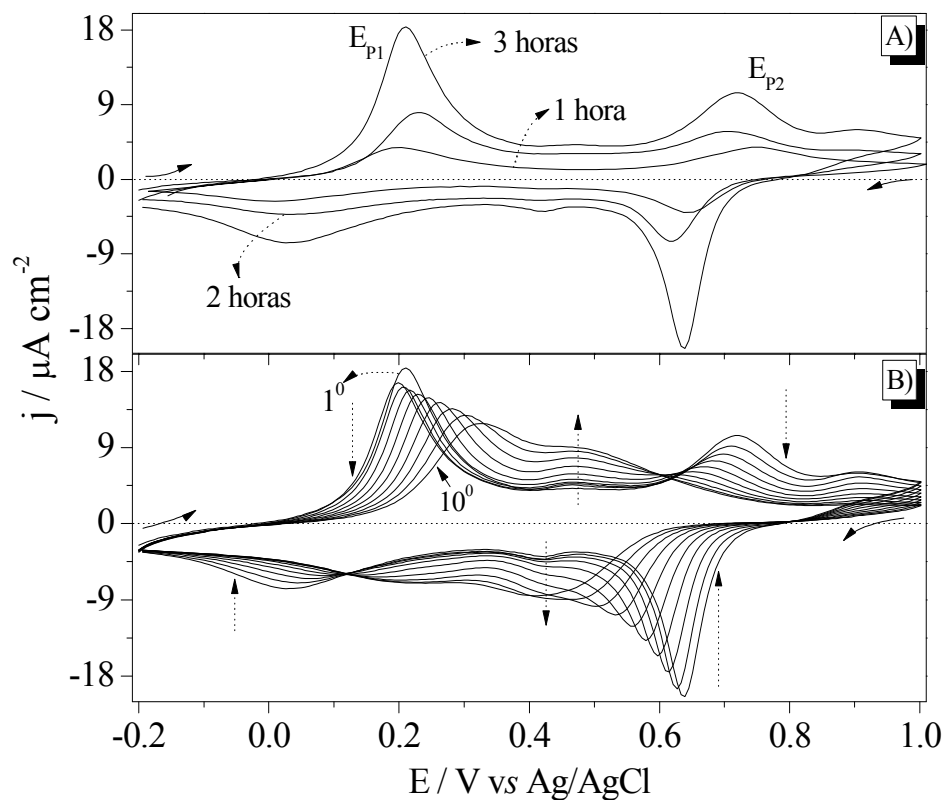


Figura 34. A) Voltametrias cíclicas (1º ciclo) de eletrodos obtidos por eletroforese nos tempos de 1, 2 e 3 horas. B) Voltametrias cíclicas consecutivas do filme com 3 horas de deposição utilizando $3,75 \text{ V cm}^{-1}$. Eletrodo obtido a partir de dispersão do composto 0,5:1 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentração final de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Observa-se ainda na *Figura 34A*, um aumento da densidade de corrente de pico em função do tempo de deposição, isto sugere que o filme fica cada vez mais

espesso. A deposição por EPD proporcionou a obtenção de filmes finos apresentando o comportamento eletroquímico típico da PANI.

É importante mencionar também que foi observado para todas as amostras o aparecimento de um pico em 0,48 V, quando os eletrodos foram ciclados diversas vezes, *Figura 34B*, este pico está associado à formação das ligações cruzadas e a processos de degradação da PANI quando submetida à ciclagem com altos valores de potencial, especialmente após a formação da forma pernigranilina, o que proporciona um aumento na irreversibilidade dos processos redox da PANI.¹⁷⁹ Foram realizadas ciclagens com altos valores de potencial propositadamente para verificar os processos de oxidação da PANI, inclusive os de degradação, e assim como reportado em literatura, notamos que a ciclagem contínua utilizando a faixa de potencial entre -0,2 a 1,0 V leva a uma diminuição constante dos picos referentes às transições de estados de oxidação da PANI com o conseqüente aumento do pico voltamétrico referente às ligações cruzadas, como pode ser observado na *Figura 34B* nota-se ainda do primeiro processo de oxidação para potenciais mais positivos favorecendo o aumento do pico em 0,48 V. Estas degradações ou ligações cruzadas podem ser evitadas restringindo-se a faixa de potencial para valores menores do que o potencial de degradação.

Para confirmar essa possibilidade, foi montado um eletrodo de EPD com 3 horas de deposição e ciclado posteriormente apenas no intervalo do primeiro processo redox da PANI (-0,2 V a 0,4 V). Os resultados estão inseridos na *Figura 35*. Foram realizados também, para este eletrodo, 100 ciclos voltamétricos contínuos. Descartando o primeiro ciclo, pois o filme está em processo de condicionamento, pode ser observado nos ciclos subseqüentes que não há sinais de degradação ou diminuição nas intensidades de corrente, isso demonstra que o eletrodo modificado possui alta durabilidade se submetido a esta faixa de potencial.

Esta característica é de grande importância para o desenvolvimento de sensores,¹⁸⁰ biossensores¹⁸¹ ou dispositivos eletrocromáticos.¹⁸² É importante mencionar que não sendo tomados os devidos cuidados de se restringir o potencial

abaixo do potencial de degradação, compostos contendo PANI, ciclados em altos potenciais, podem gerar o par quinona/hidroquinona.¹⁷³ Estas espécies podem reagir com a cadeia polimérica da PANI devido a hidrólise de grupos imina,⁵⁷ o que pode provocar diminuição de condutividade e precipitação.¹⁸³ Um estudo que exemplifica esse cuidado mencionado anteriormente foi conduzido por Sheng e colaboradores,¹⁸² ao restringirem a faixa de potencial para evitar degradação em filmes multicamadas de grafeno e polianilina crescidos por *layer by layer*, a espessura, condutividade e transmitância dos filmes puderam ser controladas garantindo propriedades adequadas para aplicações em eletrocromismo.

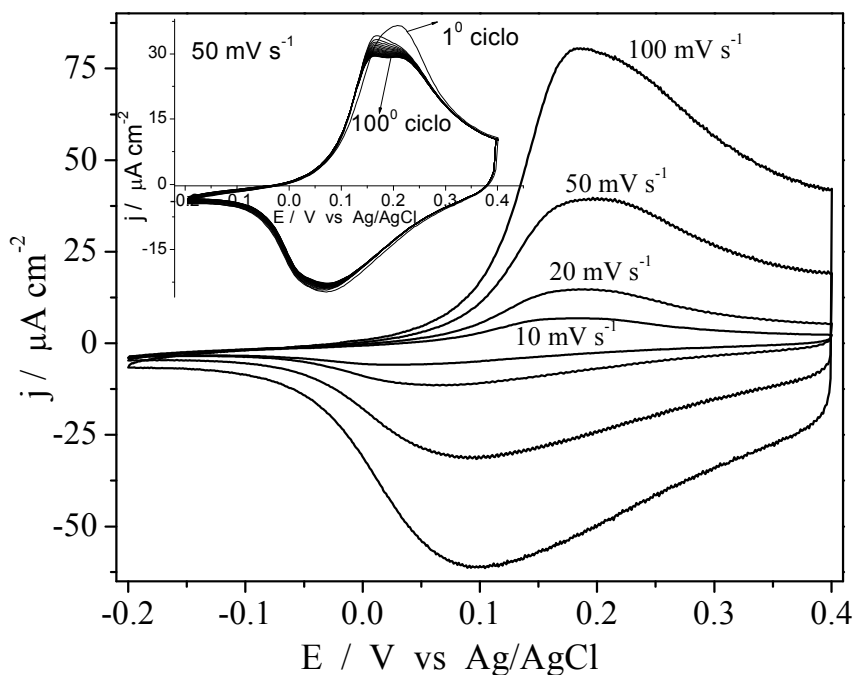


Figura 35. Voltamogramas cíclicas em diferentes velocidades de varredura obtidas do eletrodo modificado por EPD durante 3 hora com amostra GA-PANI 0,5:1 dispersa em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,26 \text{ mg mL}^{-1}$. Inserido na Figura 100 ciclos a 50 mVs^{-1} .

Dhand e colaboradores,¹⁸⁴ relatam o uso de depósitos de polianilina nano-estruturada sobre ITO, obtidos por eletroforese. Os eletrodos foram usados como sensores para glicose em uma faixa de potencial estreita (-0,1 V a 0,6 V) para evitar a degradação do polímero condutor e a possível interferência nas medidas.

A *Figura 35* mostra ainda que aumentando a velocidade de varredura, a corrente de pico aumenta progressivamente sem nenhuma mudança significativa na separação dos picos de oxidação e redução centrados respectivamente em 185 mV e 96 mV. As correntes de pico são proporcionais à raiz quadrada da velocidade de varredura, de acordo com a equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \pi^{3/2} D^{1/2} \nu^{1/2} AC \quad (\text{Eq. 5})$$

Em que I_p é a corrente de pico, D é o coeficiente de difusão, A é a área do eletrodo, ν é a velocidade de varredura e C é a concentração de reagentes. Se I_p é proporcional a $\nu^{1/2}$, então se sugere que os processos eletroquímicos são controlados por difusão.^{185,186} Apesar desta equação ser usada em sistemas reversíveis inicialmente em polarográfica, sua aplicação em nossos sistemas demonstraram reversibilidade dos contra íons SO_4^{-2} ou HSO_4^{-1} em função da ciclagem como demonstrada pela voltametria da *Figura 35*.

4.2.3 Layer By Layer (LBL)

Além da deposição por *casting* e eletroforese, seria de grande interesse o estudo de outra forma de imobilização dos compósitos GA-PANI formados. Uma vez que o *casting* proporcionou um comportamento eletroquímico anômalo da PANI e produziu filmes com baixa homogeneidade, e apesar dos eletrodos obtidos por eletroforese apresentarem bons resultados, outra alternativa de deposição se mostra interessante para a formação de filmes finos. Utilizando a técnica de *LBL* pode-se obter filmes automontados com base em forças eletrostáticas, o que possibilita a adsorção consecutiva e alternada de polieletrólitos em um substrato.¹⁸⁷

A auto-organização de espécies carregadas, como por exemplo, proteínas, polímeros condutores, corantes ópticos e nanopartículas por *LBL* pode ser uma alternativa às técnicas de deposição por vapor, spin-coating e Langmuir-blodgett, e

eletroforese, pois se pode controlar a espessura média com maior facilidade e a baixo custo. O interesse tecnológico no método de LBL é crescente devido à possibilidade de diferentes aplicações, entre elas em biossensores e microeletrônica.^{188,189}

A formação dos filmes em multicamadas foi efetuada utilizando-se PSS⁻ como polieletrólito negativo, enquanto os compósitos GA-PANI formaram a camada positivamente carregada, para tanto, as redispersões foram feitas em meio ácido. Neste meio os sítios imina da PANI são protonados, adquirindo carga positiva. A modificação do eletrodo se deu pela alternância do ITO entre a dispersão GA-PANI e a solução de PSS⁻, e a formação destes filmes foi acompanhada pela espectroscopia no visível. Inserido na *Figura 36*, são mostrados os espectros apenas da amostra 0,5:1, gravados com diferentes números de bicamadas. As outras amostras apresentaram comportamento similar.

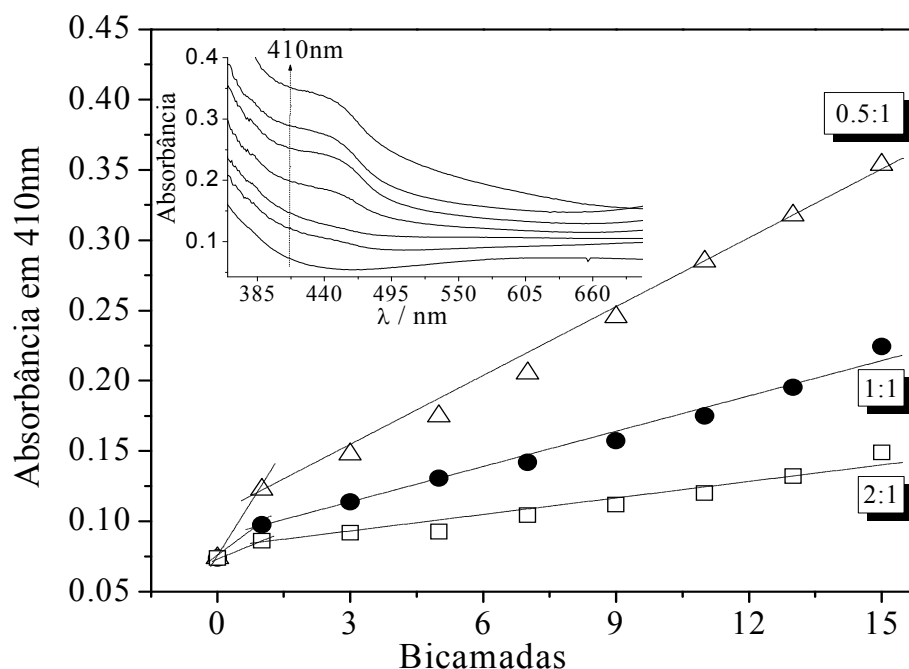


Figura 36. Eletrodos modificados por Layer by Layer. Aumento linear da absorção em 410 nm em função do número de bicamadas para três amostras testadas. Inserido no gráfico os espectros do eletrodo com a amostra GA-PANI 0,5:1.

É possível confirmar o crescimento das camadas uma vez que ocorre um aumento progressivo da absorbância em 410 nm, além da coloração verde adquirida pelo eletrodo. A *Figura 36* ainda apresenta os valores de absorbância, acompanhadas em 410 nm, em função do número de bicamadas para as três amostras testadas. Os resultados indicam que há duas regiões bem distintas de crescimento, uma correspondente à primeira camada de GA-PANI e as subsequentes, que apresentam um comportamento razoavelmente linear, porém com uma menor inclinação se comparada à primeira região.

Este comportamento está provavelmente relacionado com a alteração das cargas superficiais, uma vez que após a primeira camada de GA-PANI depositada na superfície do ITO, as deposições seguintes estão condicionadas ao valor da carga negativa proporcionada pelo PSS⁻, que certamente possui menor intensidade se comparada com a superfície do ITO. No entanto, o crescimento quase linear das bicamadas indica que há boa reprodutibilidade relacionada às quantidades de PSS⁻ e GA-PANI depositadas.

Comparando-se as três amostras há uma diferença significativa na inclinação das curvas entre os compósitos testados. O compósito formado a partir da menor proporção de GA apresentou maior quantidade de material depositado se comparado com os compósitos 1:1 e 2:1, nesta ordem. A deposição por LBL se dá essencialmente pela carga elétrica apresentada pelos materiais adsorventes, neste caso, os compósitos foram todos redispersos em solução de H₂SO₄, provavelmente assegurando a protonação dos grupos básicos. Também deve ser levado em consideração, a morfologia dos materiais, nos quais a relação carga/volume deve ser atentamente considerada. Como observado pelas imagens de TEM (*Figura 17*), o compósito GA-PANI 0,5:1 é formado de partículas na ordem de poucos nanômetros, desta forma, uma grande parte da carga positiva deve estar diretamente na superfície da partícula, o que lhe proporciona uma alta carga elétrica superficial, que aliado ao seu tamanho reduzido apresenta alta mobilidade

eletroforética, fato que deve ocorrer com menos intensidade nos compósitos 1:1 e 2:1, podendo desta forma justificar os resultados acima descritos.

Normalmente são relatados na literatura estruturas granulares ou globulares de depósitos contendo PANI obtidas com diferentes metodologias, tais como os descritos por Travain e colaboradores,¹⁹⁰ Zhang e colaboradores,¹⁹¹ Giz e colaboradores,¹⁹² e Venâncio e colaboradores.¹⁹³ A morfologia globular é consistente com a presença de agregados no polímero que se formam como resultado da interação intercadeia, e em menor possibilidade por interação intracadeia ou auto associação por meio de ligações de hidrogênio.¹⁹⁴

É interessante notar que na literatura¹⁹⁵ relata-se que em solventes menos polares, as cadeias de polianilina tendem a se enovelar, ao passo que na presença de solventes altamente polares, a PANI tem a tendência de apresentar conformação estendida. No entanto entendemos nesta tese que pela presença de goma como estabilizante a PANI apresenta a tendência de se enovelar, uma vez que é hidrofóbica e pouco solúvel em água devido à rigidez de sua cadeia. Nesse sentido as morfologias observadas estão fortemente associadas às interações intercadeia.

As estruturas mostradas na *Figura 37*, por MEV, diferem de morfologias globulares normalmente relatadas, notamos que todas as amostras apresentam estruturas muito semelhantes, com forma de escamas mais ou menos compactas, dependendo da proporção GA/anilina. Notadamente o método de deposição provavelmente é o principal fator responsável pela formação dessa morfologia. A deposição em multicamadas (LBL), de alguma forma, proporciona a seletividade de partículas suficientemente carregadas, e estas por sua vez apresentam conformação semelhante, o que justifica a morfologia observada. Como mencionado anteriormente em solvente polar, a estrutura da PANI deve assumir uma conformação enovelada para manter-se estável em meio aquoso juntamente com a goma arábica como estabilizante. Isto pode ter sido o fator decisivo para estabelecer interações intercadeia em solução e posteriormente facilitar a deposição na forma de escamas como visto em todas as imagens.

A morfologia, de forma geral depende de diversos fatores entre eles: concentração do monômero ¹⁹⁶ pH, oxidante e método de deposição utilizado. ¹⁸ todos os eletrodos obtido por LBL apresentaram excelente reprodutibilidade. Especificamente o eletrodo com amostra 0,5:1 apresentou pouca diferença em relação aos demais e não alteram as discussões até agora mencionadas.

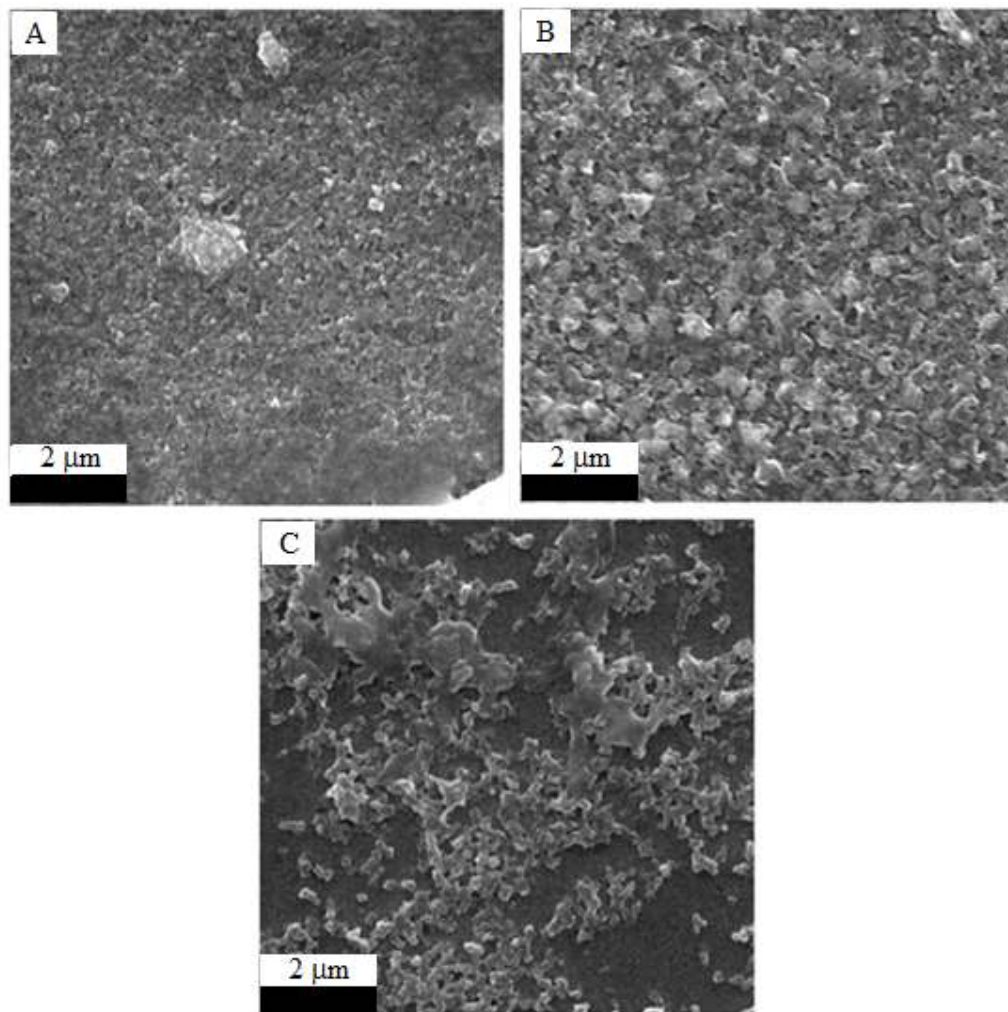


Figura 37. Imagens de microscopias eletrônicas de varredura (MEV) obtidas de amostras depositadas sobre ITO por LBL: (A) 2:1 (B) 1:1 e (C) 0,5:1. 15KV, 30000x de aumento.

Nota-se que o eletrodo é composto de partículas dispersas de tamanhos não homogêneos com diferentes rugosidades e pequenos aglomerados devido a

interações intercadeia anteriormente mencionadas. A *Figura 37* ainda resalta a excelente reprodutibilidade das amostras.

Todos os eletrodos foram submetidos à voltametria cíclica para averiguar seu perfil eletroquímico e apresentaram comportamento semelhante. São mostrados os resultados mais representativos na *Figura 38A* e *38B*. A *Figura 38A* mostra apenas as voltametrias da amostra 0,5:1 para eletrodos modificados por 5, 10 e 15 bicamadas.

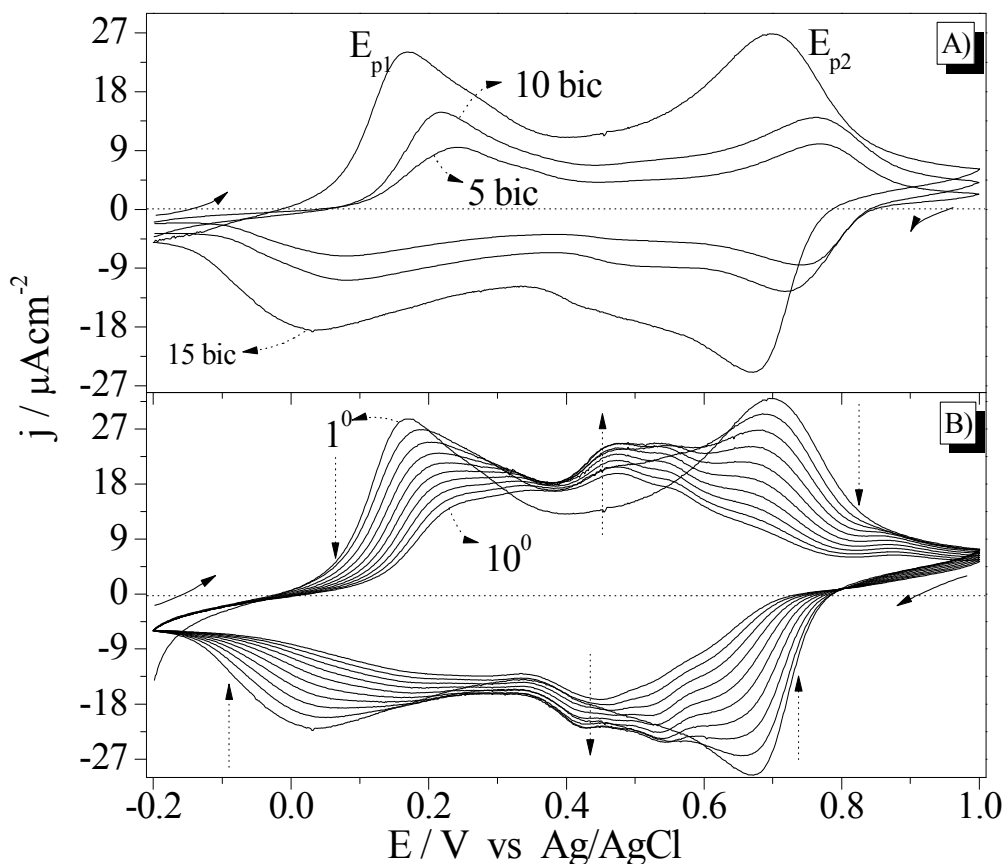


Figura 38. A) Voltametrias cíclicas do eletrodo obtido por LbL com 5, 10 e 15 bicamadas. B) Voltametrias cíclicas consecutivas do filme com 15 bicamadas de deposição. As voltametrias foram feitas com o eletrodo obtido a partir de dispersão do composto 0,5:1 em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, concentração final de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. Eletrólito usado: H_2SO_4 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Pelos resultados apresentados vemos uma mudança drástica no comportamento voltamétrico do composto GA-PANI se comparado com o mostrado

nas *Figuras 30 e 32* referentes a amostras obtidas por casting. Para os eletrodos LBL, o comportamento clássico da PANI é evidenciado, apresentando dois processos redox vistos por meio dos picos E_{P1} e E_{P2} da *Figura 38A*. Estes picos são referentes às transições reversíveis entre as formas leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Resultados semelhantes foram encontrados para eletrodos obtidos por EPD. Com o aumento do número de bicamadas, ocorre o incremento na corrente amperométrica, uma vez que uma maior quantidade de material se encontra na superfície do eletrodo.

Os experimentos empregando a técnica de LBL se mostraram bastante promissores e mais eficientes se comparados com os eletrodos modificados pela técnica de *casting*. No entanto, como pode ser visto na *Figura 38B*, quando os eletrodos são ciclados consecutivamente (apenas 10 ciclos), observa-se diminuição drástica da resposta de corrente referente às transições clássicas da PANI e ao mesmo tempo tendência de formação de um pico central em 0,45 V. Este comportamento é o mesmo observado para eletrodos obtido por EPD e como discutido anteriormente deve-se à produção de ligações cruzada acima de 0,9 V e formação de produtos de degradação.

Para verificar possíveis processos de degradação em uma janela de potencial mais estreita (assim como feito para EPD), eletrodos com 15 bicamadas foram ciclados apenas no intervalo do primeiro processo redox da PANI (-0,2 V a 0,4 V). Os resultados estão inseridos na *Figura 39*. Foram realizados 100 ciclos voltamétricos contínuos, e descartando o primeiro ciclo, pois o filme está em processo de condicionamento, pode ser observado nos ciclos subsequentes que não há sinais de degradação ou diminuição nas intensidades de corrente, demonstrando boa durabilidade para este eletrodo. Nota-se ainda dependência da corrente de pico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. Assim como nos eletrodos obtidos por EPD, os processos interfaciais são controlados por difusão.

A *Figura 39* ainda mostra que a resposta de corrente é 10 ordens de grandeza maior que nos eletrodos por EPD ciclados com a mesma velocidade de

varredura. Apesar de alguns comportamentos serem semelhantes com o EPD, e nos eletros obtidos por LBL existirem camadas isolantes, isso parece não contribuir significativamente para diminuir a eletroatividade dos filmes obtidos por essa ultima técnica. Provavelmente a deposição sucessiva provoque interações fortes entre as camadas, promovendo boa interconexão cujo reflexo é observado na resposta de corrente.

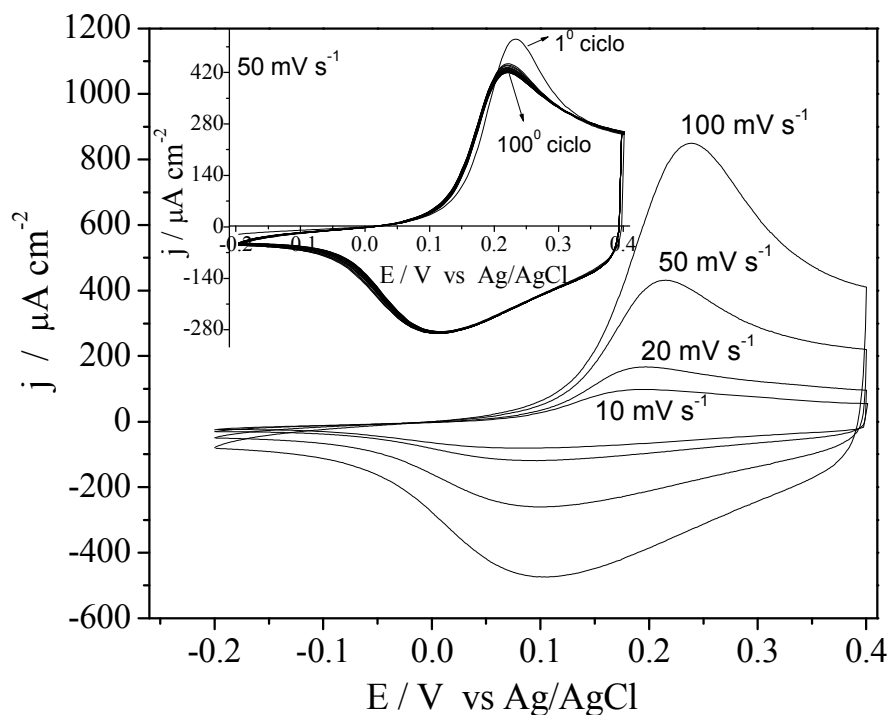


Figura 39. Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura de eletrodos com 15 bicamadas obtidos por LBL a partir do compósito GA-PANI 0,5-1 disperso em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Inserido no gráfico é mostrado 100 ciclos a 50 mV s^{-1} .

Os eletrodos obtidos com a técnica de LBL se mostraram reproduzíveis, estáveis e apresentaram maior resposta de corrente nas voltametrias cíclicas comparado com outras técnicas, além disso, sua deposição é relativamente simples.

Os eletrodos obtidos por LBL apresentam a peculiaridade de serem formados por camadas não condutoras (PSS^-) interpostas entre camadas do compósito GA-PANI (condutor). Dessa forma, uma maneira de verificar as propriedades de

superfície, tais como resistência da solução (R_s), capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e resistência de transferência de carga (R_{tc}), é utilizar a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Especialmente os dois últimos parâmetros (C_{dl}) e (R_{ct}) variam em função da transferência de elétrons na interface eletrodo/solução, e podem fornecer informações a respeito da condutividade dos filmes.¹⁹⁷

A *Figura 40A* mostra as voltametrias cíclicas em 10 mVs^{-1} da 1ª à 15ª bicamada, evidenciando o aumento consecutivo da densidade de corrente em função do número de bicamadas depositadas, isto sugere a deposição de maior quantidade de material no eletrodo. As impedâncias foram realizadas em função do número de bicamadas de GA-PANI/PSS no potencial de pico.

Pode-se observar na região de baixa frequência, representado pelo diagrama de Niquist da *Figura 40B*, um comportamento capacitivo para todas as bicamadas, pois as linhas se aproximam de 90° . Este fato é típico de polímeros condutores e reflete a capacitância de baixa frequência, que está relacionada diretamente com a quantidade de carga armazenada no filme.

Na *Figura 40C* (região de alta frequência) pode-se notar o aparecimento de um semicírculo (com 15 Bicamadas), que está relacionado com os processos faradâicos, ou seja, resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla-camada elétrica. O processo faradaico só fica nítido a partir da 15ª bicamada devido à espessura do filme, ou seja, para as bicamadas anteriores, a espessura é menor, e o processo é facilitado. Em outras palavras, o processo ocorre em frequências maiores do que as medidas, por isso ele não aparece.

À medida que o número de bicamadas aumenta, aumenta-se também a espessura do filme, dificultando o processo faradaico, por isso ocorre um aumento da resistência de transferência de carga e o processo acaba ocorrendo em menores frequências. Como o processo faradaico só está nítido para o eletrodo de 15 bicamadas, o ajuste foi feito somente para a região de baixa frequência utilizando o circuito equivalente inserido na *Figura 40C*.

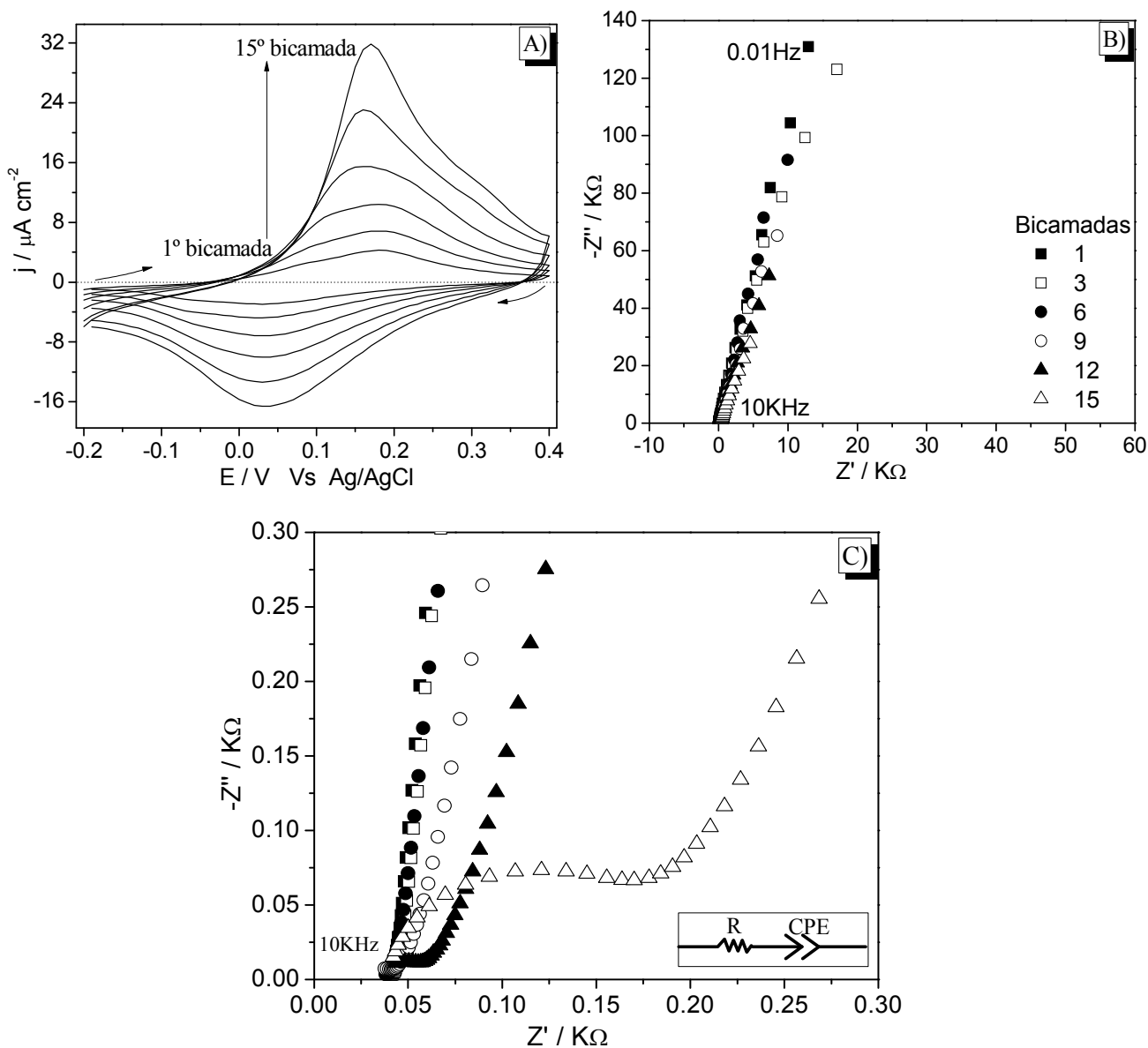


Figura 40. (A) Voltametrias cíclicas a 10 mV s^{-1} para eletrodos de ITO/GA-PANI/PSS em função do número de bicamadas. Espectroscopia de impedância eletroquímica em função do número de bicamadas. (B) região de baixa frequência e (C) região de alta frequência. H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} como eletrólito. Inserido nesta figura o circuito equivalente para a região de baixa frequência. Todas as impedâncias foram feitas no potencial de poio

A capacitância de baixa frequência foi substituída por um elemento de fase constante (CPE) porque o comportamento não é ideal (se fosse um capacitor perfeito, a reta deveria apresentar inclinação de 90°). Comportamento não ideal

também foi observado por Darowicki e Kawula ¹⁹⁸ ao estudarem por espectroscopia de impedância, o primeiro processo redox da PANI, os autores propuseram, assim como foi feito aqui neste trabalho, um circuito equivalente simplificado. O ajuste para os nossos dados está mostrado na *Figura 41A*. À medida que o número de bicamadas aumenta o valor da capacitância de baixa frequência também aumenta este fato já era esperado, uma vez que aumentando o número de bicamadas, aumenta também a quantidade de polímero, e conseqüentemente a quantidade de carga armazenada, justificando o aumento da capacitância.

A *Figura 41B* mostra os valores de (n) em função do numero de bicamadas. (n), portanto, representa o quanto o elemento de fase constante se aproxima de um capacitor ideal, ou seja, quanto mais próximo de 1, mais características de capacitor ele tem.

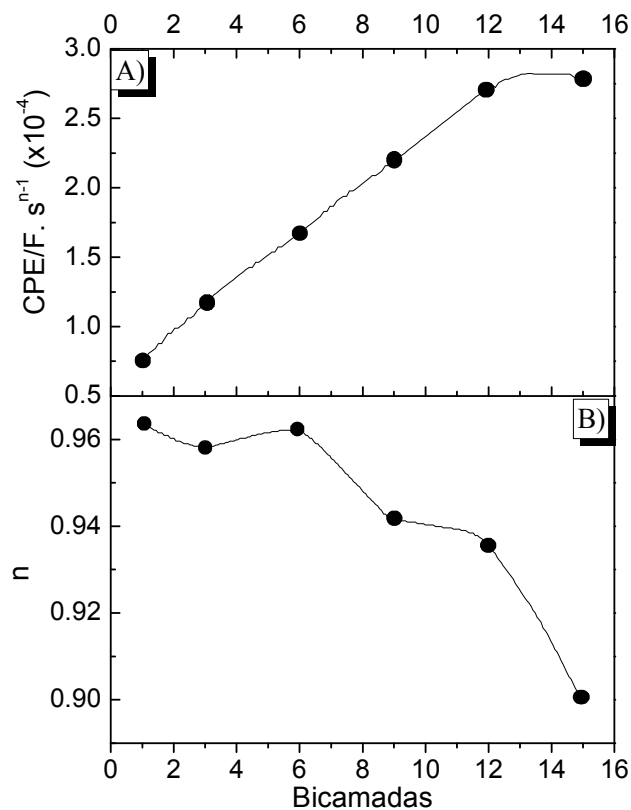


Figura 41. (A) Elemento de fase constante que representa a capacitância de baixa frequência em função do número de bicamadas depositadas. (B) valores de (n) em função do numero de bicamadas.

À medida que o número de bicamadas aumenta o valor de (n) diminui, variando de 0,965 (uma bicamada) para 0,9 (15 bicamadas). Isso ocorre porque quanto menor o número de bicamadas, menor o número de imperfeições no filme (rugosidade), indicando que o filme ainda continua com uma característica capacitiva muito forte. Estes resultados são consistente com as imagens de MEV. Muitos autores utilizam o comportamento CPE empregado os valores de (n) para estimar a rugosidade superficial do eletrodo.^{199,200} O passo seguinte em nossos estudos foi fazer uma impedância em distintos potenciais do eletrodo com 15 bicamadas. Os potenciais de medida estão mostrados na voltametria da *Figura 42A*.

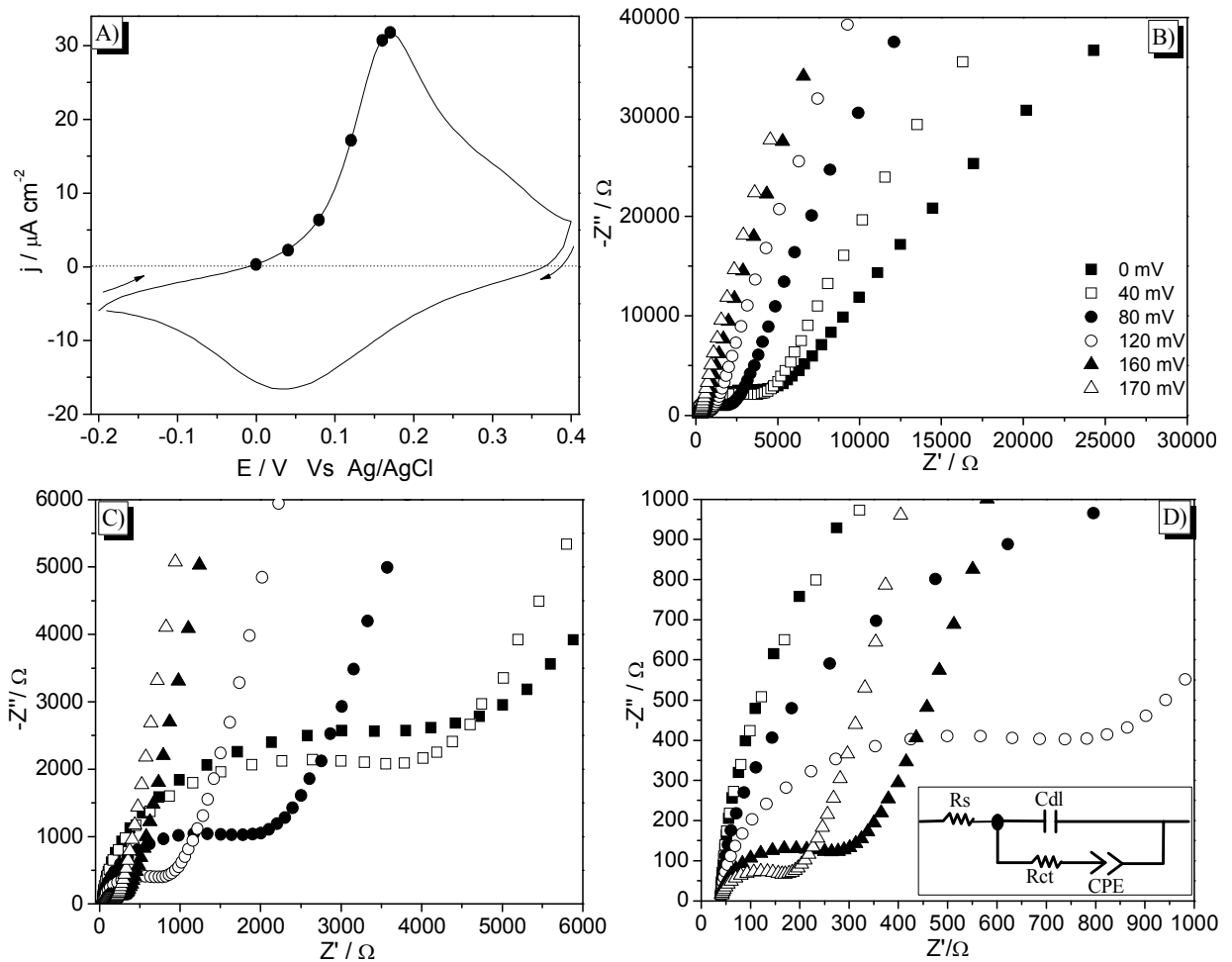


Figura 42. (A) Voltametrias cíclicas dos eletrodos ITO/GA-PANI/PSS com 15 bicamadas, os pontos (●) representam os potenciais de medida de cada impedância. (B) região de baixa frequência, (C) e (D) região de alta frequência. Os potenciais estão indicados na Figura (B).

As Figuras 42B-42D mostram os espectros de impedância eletroquímica para o eletrodo com 15 bicamadas em distintos potenciais. Os espectros de impedância de polímeros condutores são bem característicos, ou seja, uma região capacitiva em baixas frequências (Figura 42B), que está relacionada com a quantidade de carga armazenada no polímero, e um semicírculo na região de média/alta frequência (Figuras 42C e 42D), que estão relacionados com processos faradaicos, ou seja, a capacitância da dupla-camada elétrica e a resistência de transferência de carga. Ambos os processos são dependentes do potencial. Observamos, em altas frequências, que o diâmetro do semicírculo diminui conforme o potencial aumenta até o potencial de pico. Diferentemente do que foi observado por Simões e colaboradores,²⁰¹ ao estudarem a degradação em filmes de PANI/PSS, neste estudo os autores associaram a degradação (visto por voltametria cíclica) ao aumento do diâmetro do semicírculo. Nesse sentido nossos resultados para eletrodos obtidos LBL são consistentes à medida que nenhum processo de degradação (Figura 39) foi observado.

Para uma análise quantitativa, os espectros da Figura 42B-42D foram ajustados com um circuito equivalente. Nesse circuito, inserido na Figura 42D, R_s é a resistência da solução, C_{dl} é a capacitância da dupla-camada elétrica, R_{ct} é a resistência a transferência de carga, CPE é o elemento de fase constante representando a capacitância de baixa frequência (C_f). Os resultados dos ajustes estão mostrados na Figura 43.

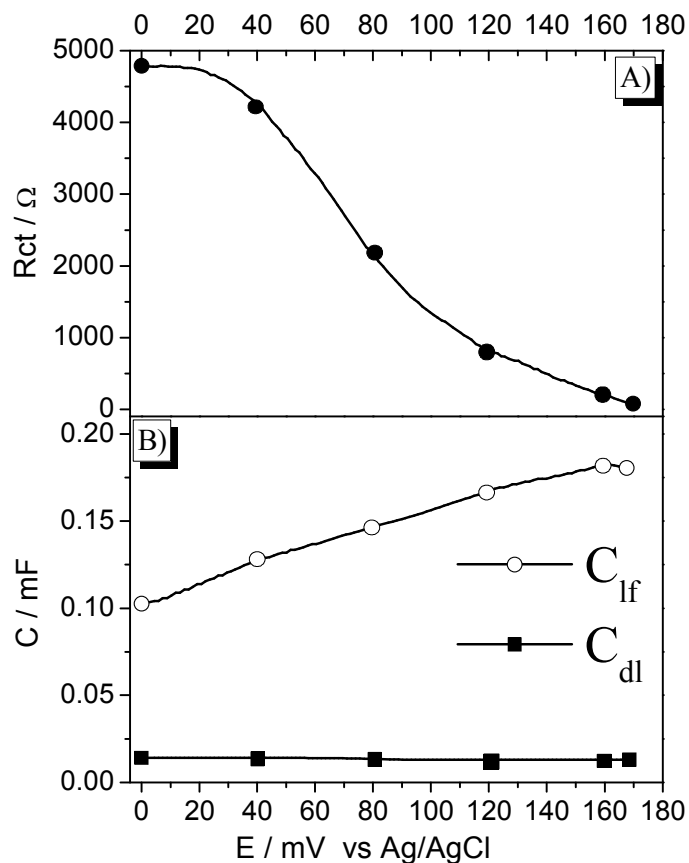


Figura 43. (A) Valores de resistência a transferência de carga, (B) Capacitância da dupla camada elétrica e capacitância de baixa frequência em função do potencial aplicado para o eletrodo com 15 bicamadas. Os pontos se referem ao potencial usado na aquisição das impedâncias.

A resistência à transferência de carga diminui com o aumento do potencial, *Figura 43A*, isto é encontrado como um processo típico nos polímeros condutores, mostrando a transição isolante/metal. Nossos resultados são consistentes com Khan e colaboradores,²⁰² que encontram resultados semelhantes para a resistência a transferência de carga em filmes de goma arábica/PANI eletroquimicamente sintetizados, os autores atribuíram a isto uma adequada ligação entre PANI e AG, suportando, portanto a transferência de carga no interface do eletrodo.

A *Figura 43B* evidencia que a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) não variou com o aumento do potencial (permaneceu na ordem de $6,5 \times 10^{-6}$ F). Isso mostra que, não ocorreu um aumento significativo de volume do filme polimérico após a protonação (a área do eletrodo com a solução não mudou muito) quando

este passa do estado reduzido para o oxidado, ou seja, com 15 bicamadas de AG-PANI/PSS, a variação de volume com o potencial é pequena.

Contudo, a capacitância de baixa frequência aumenta com o aumento do potencial, isso porque, o filme passa do seu estado reduzido para o oxidado, e com isso, contra íons devem ser intercalados na matriz polimérica para balancear a carga gerada na oxidação (pólaron). Como resultado há aumento de carga na matriz polimérica. É por isso que o aumento do potencial provoca nitidamente uma diferença na inclinação da reta em baixas frequências (*Figura 42B*), aproximando-se cada vez mais de 90° à medida que o potencial aumenta.

4.3 Comportamento eletrocromico de eletrodos obtidos por LBL e EPD

Os eletrodos obtidos por LBL e EPD se mostraram relativamente melhores do que aos obtidos por *casting*, tanto em homogeneidade, durabilidade e perfil voltamétrico, os resultados comprovaram a obtenção de filmes finos utilizando as duas primeiras técnicas, com ambos os eletrodos foram possíveis obter filmes que mudavam sua coloração em função do potencial aplicado, ao passo que o mesmo não foi observado por *casting*.

Os compósitos com os quais foram obtidos os eletrodos tanto por LBL quanto por EPD se enquadram nos chamados materiais cromógenos, pois demonstraram mudança controlável de suas características espectrais mediante uma perturbação elétrica.^{203,204} Neste caso também são denominados poli-eletrocromicos, pois mais de dois estados redox (e de colorações) foram observados.

Abaixo, na equação 6 é ilustrada uma possível reação eletrocromica genérica catódica dos filmes onde o material eletrocromico é denominado como “E”. Nesta reação, íons presentes no eletrólito (M^+) são inseridos na matriz do composto para que ocorra a compensação de cargas.^{205,206}



Os filmes de polianilina são poli-eletrocromicos, apresentando mudanças de transparente-amarelo-verde-azul. A transição amarelo-verde é persistente e duradoura por vários ciclos.²⁰⁷ Essas características dependem não somente do seu estado de oxidação, mas também do seu estado de protonação e do pH do eletrólito usado.²⁰⁴

Essas propriedades possibilitaram o estudo para possíveis aplicações em dispositivos eletrocromicos. Cabe ressaltar que os estudos mostrados aqui não foram amplos, no entanto mostram o grande potencial dos compósitos em eletrocromismo. Para tais estudos foram utilizados os eletrodos modificados por EPD, obtidos durante 3 ou 2 horas de deposição e por LBL obtidos com 15 ou 20 bicamadas, ambos a partir do compósito 0,5:1.

Os resultados dos experimentos de eletrocromismo mostrados na *Figura 44* se referem a esses dois eletrodos. Nesse experimento os eletrodos foram polarizados por 30 segundos e o espectro Uv-Vis foi gravado. Em cada espectro está indicado o correspondente potencial. Sob condições ácidas os filmes exibiram eletrocromismo com mudanças suaves na coloração de incolor para verde e azul claro dependendo da aplicação de potencial entre -0,2 V a 1,0 V vs Ag/AgCl. Observam-se duas regiões de absorção, entre 300-600 nm e acima de 600 nm. A absorção em 850 nm muda para comprimentos de onda menores e a banda em 440 nm fica menos intensa quando ocorre a mudança do potencial de -0,2 V para 1,0 V. Isto indica a dependência das transições eletrônicas em função da mudança do potencial, ou seja, ocorre a mudança de estado oxidação da PANI presente no compósito.

O contraste máximo foi observado em 750 nm, quando o potencial é mudado de -0,2V para 1,0V. Este comprimento de onda está associado à transição de incolor para o verde.

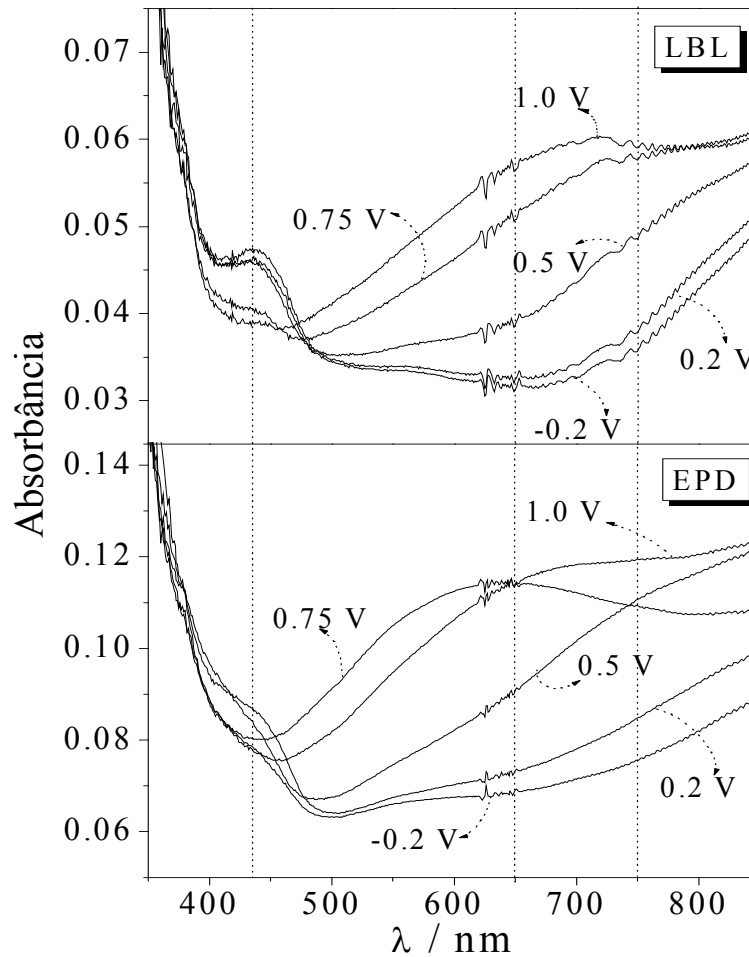


Figura 44. Espectros obtidos para os eletrodos modificados por LBL (15 bicamadas) e EPD (3 horas de deposição). Os eletrodos foram polarizados nos potenciais indicados por 30 segundos usando H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito. Os espectros foram gravados após a estabilização da corrente.

As alterações observadas no espectro eletrônico em função do potencial são coerentes com as variações de cores apresentadas pela PANI. Relatos em literatura²⁰⁴ mostram ainda que valores de potencial aplicados em PANI acima de 1,0V promovem mudanças irreversíveis na coloração devido a degradação intracadeia, dessa forma os experimentos potenciodinâmicos que foram realizados em seguida tiveram os dados obtidos em uma faixa de potencial mais estreita, entre -0,2 a 0,4V. Nesta faixa de potencial somente o primeiro processo redox da PANI é observado. Estes experimentos contaram com o monitoramento da absorbância ao mesmo

tempo da aquisição da voltametria cíclica. Os resultados são mostrados na *Figura 45*. Vale ressaltar que os compostos GA-PANI se mostraram promissores no que diz respeito ao eletrocromismo, no entanto, os experimentos mostrados aqui têm como objetivo evidenciar a possibilidade de estudos mais aprofundados para uma possível aplicação e não possibilitam obter conclusões mais amplas.

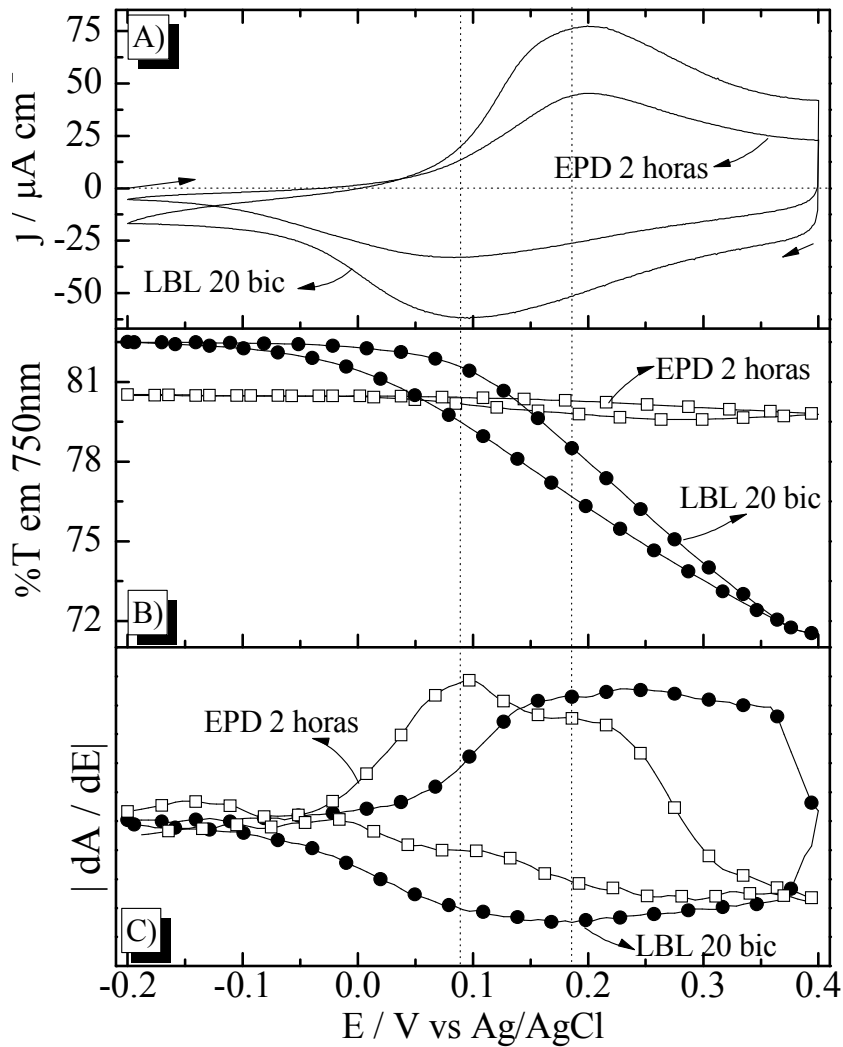


Figura 45. Experimentos de eletrocromismo para eletrodos de EPD e LBL. A) Voltametrias cíclicas a $10mV s^{-1}$. B) %T em 750nm como função do potencial aplicado. C) derivadas da absorbância em relação aos potenciais aplicados em 750 nm. O tempo de deposição e o número de bicamadas para cada eletrodo estão indicados na figura.

A *Figura 45A* mostra as voltametrias cíclicas dos eletrodos de LBL e EPD em uma faixa de potencial na qual somente o primeiro processo redox da PANI é observado, entre -0,2 e 0,4 V nenhuma degradação do material depositado sobre os eletrodos foi observado e discutido anteriormente para os dois eletrodos. A *Figura 45B* mostra os dados de %T em função do potencial aplicado na voltametria cíclica.

Nas varreduras anódica e catódica não há variação apreciável de %T para o eletrodo e EPD de 2 horas, contudo o eletrodo de LBL de 20 bicamadas mostra aproximadamente 12% de variação de Transmitância entre o estado colorido e descolorido com uma leve histerese. Quando há a sobreposição das curvas da varredura catódica e anódica os processos são perfeitamente reversíveis, indicando uma troca iônica bastante rápida durante os processos redox, sugerindo um material com alta rugosidade. Estes parâmetros podem ser melhor observados se mostrados como a derivada dA/dE , mostrados na *Figura 45C*.

A reversibilidade e o tempo para mudança de coloração são características que, entre outros fatores dependem da intercalação de íons na estrutura do polímero, dessa forma a *Figura 45A* mostra a voltametria cíclica e a *Figura 45C*, a derivada da absorbância em relação ao potencial. Nota-se coincidência entre os picos mostrados na voltametria cíclica com os máximos de absorção em 750 nm para o eletrodo de LBL 20 bicamadas, isto não ocorre para o eletrodo de EPD 2 horas. Neste caso o processo de difusão pelo eletrodo ocorre de forma lenta, o processo de absorção dinâmica, ocorre com desvios entre os processos de oxidação e redução, além dos picos redox apresentarem uma grande diferença com os máximos de absorção. A banda em 750 nm está relacionada à polarons localizados

Assim, a derivada dA/dE mostra que para o eletrodo de LBL com 20 bicamadas, o pico anódico de corrente corresponde a uma resposta espectral. A largura do pico de corrente (visto na *Figura 45A*) influencia a variação de transmitância. O pico de corrente para o eletrodo de EPD 2 horas não corresponde a resposta espectral sendo vistos dois picos no gráfico de dA/dE . Neste caso os processos não são sincronizados, necessitando de tempo e energia adicional para

reorganização das macromoléculas juntamente com os contra íons necessários para compensação de cargas. Estes resultados estão de acordo com Nekrasov e colaboradores,²⁰⁸ ao analisarem a derivada dA/dE, mostraram que a banda em 750 nm pode estar diretamente associada a formação de polarons localizados. Neste comprimento de onda foi verificada a natureza complexa do primeiro pico voltamétrico da PANI. Os autores mostraram que o primeiro pico voltamétrico causa mudanças espectrais também em 440nm. Ivanov e colaboradores²⁰⁹ também associaram a banda em 750 nm a polarons localizados e análises de curvas de dA/dE mostraram picos mais largos que os picos catódicos e anódicos da voltametria cíclica. Este fato foi associado à estrutura redox heterogênea da PANI.

Apesar de mostrarem resposta de corrente, os filmes obtidos por EPD não mostraram mudanças eletrocromicas apreciáveis diferentemente do que se observou para eletrodos de LBL. Os parâmetros eletrocromicos para estes dois eletrodos podem ser mais bem visualizados observando os dados da *Tabela 5*. Pode-se ver que os filmes de EPD não apresentaram nem contraste nem eficiência de oxidação (η) apreciável. No entanto O filme de LBL com 20 bicamadas se mostrou promissor, pois apresentou contraste de 11,8 % de transmitância, tempo de resposta de 0,3 segundos e eficiência eletrocromica de $105 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$. Esta eficiência está de acordo com filmes finos de PANI relatados por Erro e colaboradores²¹⁰ $132 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ para nanofibras de polianilina.

Tabela 5. Parâmetros eletrocromicos para filmes obtidos por EPD e LBL.

		$\Delta \%T$ (em 750nm)	Δ_{Abs} (em 750nm)	Q_{ox} $\mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$	η / $\text{cm}^2 \text{ C}^{-1}$	t_r / s
Filmes EPD	1 hora	1,46	0,0076	130	58,68	1,1
	2 horas	0,93	0,0050	473	10,65	0,3
Filmes LBL	10 bic	2,9	0,016	219	72,91	0,5
	20 bic	11,8	0,067	637	105,20	0,3

$\Delta\%T$ – Contraste; diferença entre maior e menor transmitância (ou absorbância) entre -0,2 V e 0,4 V.

Q_{ox} – Carga de oxidação, obtida pela integração de corrente contra tempo em uma cronoamperometria.

η – Eficiência de oxidação, obtida pela razão da variação de transmitância pela carga de oxidação ($\Delta\%T/Q_{ox}$).

t_r – Tempo de resposta, calculado em 2/3 da variação de transmitância.

Finalmente o eletrodo de LBL com 20 bicamadas mostrou excelente durabilidade, A *Figura 46* mostra variação de apenas 0,2% de transmitância durante duas horas.

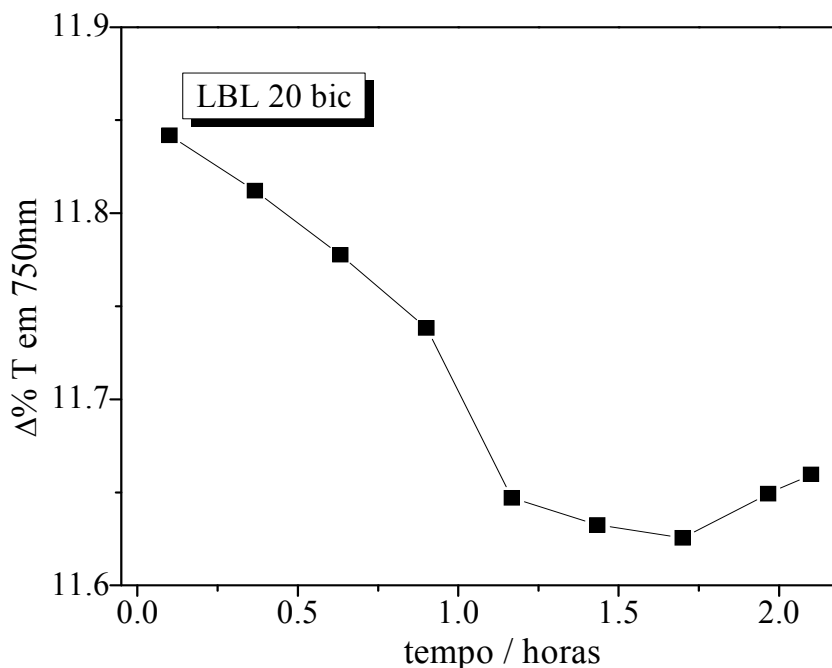


Figura 46. Durabilidade de filme obtido por LBL 20 bic. Dados plotados a partir de experimentos de cronoamperometria é mostrado a variação de transmitância em função do tempo.

Esta tese descreveu a síntese, caracterização e a possibilidade de aplicação do composto GA-PANI. Este composto foi caracterizado por diversas técnicas apresentando-se promissor para aplicações como sensores eletroquímicos, pois foi observado boa durabilidade para o primeiro processo redox. Possível capacidade para a aplicação em proteção à corrosão. Os compostos também se mostraram com propriedades electrocromicas quando depositados sobre ITO.

5. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um dos grandes problemas de polímeros condutores é a insolubilidade em água e infusibilidade, estas características são devido à rigidez da cadeia polimérica e impedem a aplicação em larga escala. Esta tese objetivou principalmente desenvolver um compósito contendo polianilina solúvel em água. Para isso a goma arábica foi empregada com sucesso como um estabilizante polimérico. Os materiais foram sintetizados por método químico e os compósitos obtidos foram totalmente caracterizados por técnicas espectroscópicas, microscópicas e eletroquímicas. Os resultados, de forma única, detalharam como diferentes proporções de goma arábica afetam as propriedades dos compostos sintetizados.

As espectroscopias de FTIR e Raman mostraram que a integridade do compósito é mantida por fortes ligações de hidrogênio entre grupos amina da PANI e os grupos hidroxila da GA. As interações dependem da quantidade de GA no início da síntese, quanto menor a quantidade de GA, mais forte foram essas interações. A presença de goma arábica parece inibir a formação de ligações cruzadas evitando a formação de grupos fenazina que levariam a um comportamento não condutor, este fato também foi notado por TG. As microscopias revelaram que a quantidade de GA também afeta significativamente a morfologia dos compósitos, que variaram de partículas esféricas de tamanho nanométrico, estruturas alongadas até grandes agregados.

Estudos cinéticos e por fluorescência, demonstraram a ligação entre morfologia e a concentração de GA em solução. Os resultados indicaram que a goma arábica apresenta sítios hidrofóbicos com a propriedade de ancorar núcleos iniciadores para a posterior polimerização da PANI. Todas as amostras apresentaram comportamento sigmoide com formação de núcleos, crescimento autoacelerado e terminação. Dessa forma um possível mecanismo de crescimento das partículas foi proposto.

Foi possível a imobilização dos compósitos sobre eletrodos condutores transparentes (ITO) por três metodologias distintas, casting, LBL e EPD, sendo que essas duas últimas mostraram boas potencialidades para aplicações eletroquímicas. Os processos redox nestes eletrodos são controlados por difusão e suas microscopias mostraram que as técnicas de LBL e EPD são relativamente seletivas no sentido de produzir eletrodos muito semelhantes independentemente das proporções de GA-PANI. Todos os materiais apresentaram boa eletroatividade, no entanto, apenas os eletrodos obtidos por LBL revelaram mudanças de coloração apreciável, a exploração desta possibilidade de aplicação necessita ser mais bem estudada para os compósitos GA-PANI. Os resultados demonstraram boas potencialidades principalmente para eletrodos modificados por LBL.

De forma geral, os compósitos GA-PANI podem potencialmente serem usados em diferentes aplicações, bioeletroquímica, matriz para biomoléculas no desenvolvimento de biossensores ou em sistemas de liberação controlada. Outra aplicação interessante dos compósitos é a proteção à corrosão. O uso de solventes aquosos é ambientalmente correto e os filmes formados na proporção 0,5:1 apresentaram elevada capacidade de adsorção.

O uso de GA como agente estabilizador pode ser visto como um polímero conveniente. É um material seguro quanto à toxicidade já que é usado extensamente na indústria alimentícia e sua disponibilidade na natureza é abundante, além de não requerer nenhum método complexo para sua purificação.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Os eletrodos de LBL e EPD apresentam comportamento eletrocromico, no entanto estudos mais amplos precisam ser feitos. Relatos na literatura mostram que compostos de PANI obtidos em meio de H_2SO_4 se degradam mais rapidamente que em HCl, ¹⁸⁹ portanto testes em outros meios contendo ácidos menos oxidantes podem melhorar mais a durabilidade dos nossos compósitos.

Os resultados eletroquímicos relacionados à estabilidade em uma faixa de potencial habilita a aplicação dos compósitos em sensores e pode ser uma linha de pesquisa bastante produtiva.

Outros projetos, derivados desta tese de doutorado estão em andamento ou já foram concluídos. Os compósitos obtidos e caracterizados aqui estão sendo aplicados juntamente com celulose bacteriana para serem usados como material biocompatível (projeto conduzido pela Pós Doc. Paula Ticher).

Em outro projeto sendo realizado pela pós. Doc. Fernanda Simas, os compósitos GA/PANI estão sendo usados para averiguar o crescimento celular. Recentemente a Doutoranda Sheila Jacumasso vem realizando estudos para aplicação dos compósitos em prevenção a corrosão. Estudos utilizando a goma arábica modificada já foram realizados (projeto de mestrado já defendido) por Patrícia Cornelsen. Atualmente o aluno Guilherme de iniciação científica trabalha com a síntese por ultrassom dos compósitos GA/PANI, comparando os resultados com a síntese química.

7. CURRÍCULO

Nome: Ronaldo Cestari Quintanilha
Natural: Curitiba, PR
Estado civil: Casado

Apresentação

Graduado em química pela Universidade Federal do Paraná (2003-2008), possui Mestrado defendido na área de Eletroquímica e eletrocromismo. Doutorando na mesma instituição sob a orientação do Prof. Dr Marcio Vidotti desenvolvendo trabalhos na área de materiais, coloides e polímeros condutores. Tenho interesse nas áreas de Eletroquímica, Eletroanalítica, Nanomateriais, modificação de eletrodos, dispositivos eletrocromicos, polímeros condutores, células a combustível, polímeros naturais e blendas, além do interesse do emprego das técnicas de RMN, TEM, SEM, DSC e TGA.

Endereço Profissional

Universidade Federal do Paraná.
Avenida Coronel Francisco Heráclito dos Santos - até 1139/1140
Departamento de Química, Jardim das Américas
81530000 - Curitiba, PR – Brasil

Artigos completos publicados em periódicos

QUINTANILHA, RONALDO C. ; ROCHA, IGOR ; VICHESI, RAQUEL B. ; LUCHT, EMILI ; NAIDEK, KARINE ; WINNISCHOFER, HERBERT ; VIDOTTI, MARCIO . ELECTROCHROMISM: BASIS AND APPLICATION OF NANOMATERIALS IN DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE ELECTRODES. Química Nova (Impresso), v. 37, p. 677/04, 2014.

QUINTANILHA, RONALDO C. ; ORTH, E. S. ; GREIN-IANKOVSKI, A. ; RIEGEL, I. C. ; VIDOTTI, MARCIO . The Use of Gum Arabic as Green Stabilizer of Poly(aniline) Nanocomposites: A Comprehensive Study of Spectroscopic, Morphological and Electrochemical Properties. Journal of Colloid and Interface Science (Print), v. 434, p. 18-27, 2014.

QUINTANILHA, R. C. ; MELO, R. M. Q. ; ROSARIO, A. V. ; Micaroni, L . A Solid Electrochromic Device Based on Poly(methoxyaniline) and Tungsten Oxide Electrochemically Synthetized. Revista Virtual de Química, v. 6, p. 1446-1465, 2014.

Artigos aceitos para publicação

CORNELSEN, P.A.; QUINTANILHA, R.C.; SIMAS-TOSIN, F.F.; RIEGEL-VIDOTTI, I.C.; VIDOTTI, M.E. Native and structurally modified gum arabic: exploring the effect of the gum's microstructure in obtaining electroactive nanoparticles Carbohydrate Polymers.

QUINTANILHA, R.C.; Winnischofer, H.; Marchesi, L.F.; jacumasso, S.; VIDOTTI, M.E
The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline)
nanocomposite electrodes modified by layer-by-layer deposition.

Livros publicados/organizados ou edições

VICHESSI, RAQUEL B.; QUINTANILHA, R. C.; ROCHA, IGOR ; VIDOTTI, MARCIO
. Química Supramolecular e Nanotecnologia. 1º. ed. , 2014.

Resumos e apresentações em congressos

CORNELSEN, P.A.; QUINTANILHA, R.C.; VIDOTTI, I.C.R.; VIDOTTI, M.E.;
Aplicação de polissacarídeos de goma de acácia no desenvolvimento de blendas
eletroativas. XIX Encontro de Química da Região Sul, Tubarão, 7 a 9 de novembro
de 2012.

MACIEL, A.; QUINTANILHA, R.C.; VIDOTTI, M.E; Síntese e caracterização de
nanoestruturas poliméricas formadas a partir de biopolímeros e polímeros
condutores, 20º EVINCI- 01 a 05 de outubro de 2012.

CORNELSEN, P.A.; QUINTANILHA, R.C.; SIMAS-TOSIN, F.F.; RIEGEL-VIDOTTI,
I.C.; VIDOTTI, M.E. Efeito da modificação estrutural de polissacarídeos de goma
arábica nas propriedades de compósitos eletroativos. Pôster apresentado no 12º
Congresso brasileiro de polímeros de 22 a 26 de setembro de 2013 em Santa
Catarina.

QUINTANILHA, R.C.; CORNELSEN, P.A.; RIEGEL-VIDOTTI, I.C.; VIDOTTI, M.E.
Síntese e caracterização de compósitos formados a partir de polímeros naturais e
polímeros condutores eletrônicos. Apresentado oralmente no 12º Congresso
brasileiro de polímeros de 22 a 26 de setembro de 2013 em Santa Catarina.

MILCZWSKI, G.A.R.; QUINTANILHA, R.C.; RIEGEL-VIDOTTI, I.C.; VIDOTTI, M.E.
Síntese e caracterização de compósitos condutores formados por goma arábica-
polianilina. Apresentado no 21º EVINCI – Evento de iniciação científica da UFPR de
7 a 11 de outubro de 2013.

Disciplinas cursadas

Disciplina	Ano / semestre	Créditos	Conceitos
Tópicos especiais em química II- Fotoeletroquímica em materiais semicondutores- CQ736	2011/ 1º	4	A
Tópicos especiais em química I – metodologia do ensino de Química no 3º grau- CQ735	2011 / 1º	2	A
Prática de docência em Química- CQ781	2011/ 1º	1	A
Eletroquímica avançada – CQ820	2011/1º	4	A
Métodos espectroquímicos de análises	2011/1º	4	B
Tópicos especiais em Química IV – Ressonância magnética nuclear 1D experimental – CQ783	2011/1º	1	A
Tópicos especiais em Química II - Tópicos em Coloides e Química de Superfícies - CQ736	2011 / 1º	4	A
Seminários II CQ725	2011/ 1º	2	A
Espectroscopia ótica molecular –CQ818	2011/ 1º	4	B
Seminários C- CQ794	2011 / 2º	1	A
Tópicos Especiais em Química II - Métodos Físico-Químicos de Caracterização de Macromoléculas e Interfaces -CQ736	2011 / 2º	4	A
Seminários D – CQ795	2012 / 2º	1	A
Tópicos especiais em Química II – nanoquímica e nanomateriais – CQ-736	2012 / 2º	4	B
Prática de docência em química – CQ-781	2012 / 2º	1	A
TOTAL-----		37	

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ SHANG, J.; SHAO, Z.; CHEN, X. Chitosan-based electroactive hydrogel. *Polymer*, **2008**, 49, 5520–5525.

² PRADHAN, S.S.; SARKAR, A. Enhancement of electrical conductivity in the Gum Arabica complex. *Materials Science and Engineering C*, **2009**, 29, 1790–1793.

³ LÄHDESMÄKI, I.; LEWENSTAM, A.; IVASKA, A. A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor. *Talanta*, **1996**, 43, 125-134.

⁴ CINTRA, E.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I. Resonant Raman spectroscopy as a tool for determining the formation of a ladder structure in electropolymerized poly(5-amino-1-naphthol). *J. Electroanal. Chem*, **2002**, 518, 33-40.

⁵ BIDAN, G. Electroconducting conjugated polymers: new sensitive matrices to build up chemical or electrochemical sensors. A review. *Sensors and Actuators B*, **1992**, 6, 45-56.

⁶ TIWARI, A. V. SEN, S. R. DHAKATE, A. P. MISHRA, V. SINGH.; Synthesis, characterization, and hoping transport properties of HCl doped conducting biopolymer-co-polyaniline zwitterion hybrids. *Polym. Adv. Technol*, **2008**, 19, 909–914.

⁷ YANG, L.; ZHANG, L.M. Chemical structural and chain conformational characterization of some bioactive polysaccharides isolated from natural sources. *Carbohydrate Polymers*, **2009**, 76, 349-361.

⁸ WANG, W.; *et al.* Microencapsulation using natural polysaccharides for drug delivery and cell implantation. *J. Mater. Chem*, **2006**, 16, 3252-3267.

⁹ GERENTE, C.; *et al.* Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides: Sorption mechanism approach. *React. Func. Pol*, **2000**, 46, 135-144.

¹⁰ SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A.G.; *et al.* Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc: Chem. Commum*, **1977**, 578.

-
- ¹¹ BESSIERE, A.; DUHAMEL, C.; BADOT, J.C. ; *et al.* Study and optimization of a flexible electrochromic device based on polyaniline. *Electrochim. Acta*, **2004**, 49, 2051-2055.
- ¹² MATTOSO, L.H.C. polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Quím. Nova*, 19, **1996**, 388.
- ¹³ SILVA, J.; CÓRDOBA DE TORRESI, S.I.; TORRESI, R.M.; Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions. *Corrosion Science*, **2005**, 47, 811-822.
- ¹⁴ ZARRAS, P.; ANDERSON, N.; WEBBER, C.; *et al.* Progress in using conductive polymers as corrosion-inhibiting coatings. *Radiat. Phys. Chem.*, **2003**, 68, 387-394.
- ¹⁵ SVIRSKIS, D.; TRAVAS-SEJDIC, J.; RODGERS, A.; GARG, S. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *Journal of Controlled Release*, **2010**, 146, 6–15.
- ¹⁶ FINKENSTADT, V. L. Natural polysaccharides as electroactive polymers. *Appl Microbiol Biotechnol*, **2005**, 67, 735-745.
- ¹⁷ ZARBIN, A.J.G.; DE PAOLI, M.A.; ALVESA, O.L. New Polyaniline/Porous Glass Composite. *Synthetic Metals*, **1997**, 84, 107-108.
- ¹⁸ STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVA, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1420–1481.
- ¹⁹ SULIMENKO, T.; STEJSKAL, J.; KRIVKA, I.; PROKE, J. Conductivity of colloidal polyaniline dispersions. *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 219-226.
- ²⁰ WANG, X.; BERNARD, M.C.; DESLOUIS, C. Kinetic reactions in thin polyaniline films revisited through Raman–impedance dynamic coupling. *Electrochimica Acta*, 56, **2011**, 3485–3493.
- ²¹ MAZEIKIENE, R.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical stability of polyaniline. *European Polymer Journal*, **2002**, 38, 1947–1952.

-
- ²² TAWDE, S.; MUKESH D.; YAKHMI, J.V. Redox behavior of polyaniline as influenced by aromatic sulphonate anions: cyclic voltammetry and molecular modeling. *Synthetic metals*, **2002**, 125, 401-413.
- ²³ QUINTANILHA, R.C. Montagem de um dispositivo electrocromico constituído por poli(o-metoxianilina) e óxido de tungstênio, dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, **2010**.
- ²⁴ ZHANG, A.Q.; CUI, C.Q.; JIM Y. LEE Electrochemical degradation of polyaniline in HClO₄ and H₂SO₄. *Synthetic Metals*, **1995**, 72, 217-223.
- ²⁵ BRÉDAS, J. L.; Bipolarons in Doped Conjugated Polymers: A Critical Comparison Between Theoretical Results and Experimental Data. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **1985**, 118, 49-56.
- ²⁶ PUD, A.; OGURTSOV, N.; KORZHENKO, A.; SHAPOVAL, G.; Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1701–1753.
- ²⁷ NEVES, S.; SANTOS, R. F.; GAZOTTI, W. A.; FONSECA, C. P. Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers. *Thin solid films*, **2004**, 460, 300-305.
- ²⁸ WOOD, D.L.; TAUC. J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, **1972**, 5, 3144-3155.
- ²⁹ SÁNCHEZ-VERGARA, M.E.; ALONSO-HUITRON, J.C.; RODRIGUEZ-GÓMEZ, A.; REIDER-BURSTIN, J. N. Determination of the Optical GAP in Thin Films of Amorphous Dilithium Phthalocyanine Using the Tauc and Cody Models. *Molecules*, 17, **2012**, 10000-10013.
- ³⁰ MICARONI, L.; NART, E.F.C.; HÜMMELGEN, E.I.A.; Considerations about the electrochemical estimation of the ionization potential of conducting polymers. *J. Solid. State Electrochem*, **2002**, 7, 55–59.
- ³¹ REDA, S.M.;AL-GHANNAM, S. M. Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 2, **2012**, 75-81.

-
- ³² YU. SHUPING.; XI. MINGJUN.; H. KEFEI.; W. ZHONGMING.; Y. WENSHENG.; Z. HONG. Preparation and photoelectrocatalytic properties of polyaniline/layered manganese oxide self-assembled film. *Thin Solid Films*, **2010**, 519, 357-361.
- ³³ BRÉDAS, J.L.; STREET, G.B.; Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers *Acc. Chem. Res.*, **1985**,18, 309-315.
- ³⁴ SU, W. P. SCHRIEFFER, J. R. HEEGER A. J. Solitons in Polyacetylene. *Physical Review Letters*, **1979**, 42, 1698-1701.
- ³⁵ BAERISWYL, D.; MAKI, K. Fate of solitons, polarons and bipolarons in conjugated polymers: the role of interchain coupling. *Synthetic Metals*, **1989**, 28, 507-512.
- ³⁶ ZOPPI, R. A.; PAOLI, M. A. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. *Química Nova*, **1993**, 16, 560-569.
- ³⁷ SCHAUER, T.; JOOS, A.; DULOG, L.; EISENBACH, C.D. Protection of iron against corrosion with polyaniline primers. *Progress in Organic Coatings*, **1998**, 33,20–27.
- ³⁸ SOTOMAYOR, P.T.; RAIMUNDO JR, I.M.; ZARBIN, A.J.G.; ROHWEDDER, J.J.R.; NETO, G.O.; ALVES, O.L. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite. *Sensors and Actuators B*, **2001**, 74, 157-162.
- ³⁹ GERARD, M.; CHAUBEY, A.; MALHOTRA B.D. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, **2002**, 17, 345–359.
- ⁴⁰ IVANOVA, V .T.; KATRUKHA, G. S.; TIMOFEEVA, A V.; ILYNA, M. V.; KUROCHKINA, Y.E.; BARATOVA, L.A, SAPURINA, I. Y.; IVANOV, V.F. The sorption of influenza viruses and antibiotics on carbon nanotubes and polyaniline nanocomposites. *Journal of Physics: Conference Series*, **2011**, 291, doi:10.1088/1742-6596/291/1/012004.
- ⁴¹ TANTAWY,H.R.; ASTON, D. E.; SMITH, J.R.; YOUNG, J. L. Comparison of Electromagnetic Shielding with Polyaniline Nanopowders Produced in Solvent-Limited Conditions. *Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, 5, 4648–4658.

-
- ⁴² BHADRA, J.; SARKAR, D. Size variation of polyaniline nanoparticles dispersed in polyvinyl alcohol matrix”, *Bull. Mater. Sci.* **2010**, 33, 519–523.
- ⁴³ EIRAS, C.; *et al.* Nanocompósitos eletroativos de poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais. *Quim. Nova*, **2007**, 30, 1158-1162.
- ⁴⁴ COSKUN, E.; RAMÍREZ, S.M. M.; FLORES, W. A.; ESCOBAR, C.A.H.; CONTRERAS, E.A.Z. Improving polyaniline processability by grafting acrylic copolymer. *Synthetic Metals*, **2012**, 162, 344– 351.
- ⁴⁵ PALANIAPPAN, S.; JOHN, A.; Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway. *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 732–758.
- ⁴⁶ SEN, T. K.; KHILAR, K. C.; Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2006**, 119, 71-96.
- ⁴⁷ KAWAGUCHI, S.; ITO, K. Dispersion Polymerization. *Adv Polym Sci.*, **2005**, 175, 299–328.
- ⁴⁸ HE, Y.; ZHU, B.; INOUE, Y. Hydrogen bonds in polymer blends. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 1021–1051.
- ⁴⁹ KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 277-324.
- ⁵⁰ ALDISSI, M. A. ARMES, S. P. Colloidal dispersions of conducting polymers. *Progress in Organic Coatings*, **1991**, 19, 21-58.
- ⁵¹ STOCKTON, W.B.; RUBNER, M.F. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions. *Macromolecules*, **1997**, 30, 2717-2725.
- ⁵² ABDEL-HALIMA, E.S.; EL-RAFIE, M.H.; AL-DEYAB, S.S. Polyacrylamide/guar gum graft copolymer for preparation of silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*. **2011**, 85, 692–697.

-
- ⁵³ DOREY, S.; VASILEV, C.; VIDAL, L.; LABBE, C.; GOSPODINOVA, N. Ultrafine nano colloid of polyaniline. *Polymer*, **2005**, 46, 1309–1315.
- ⁵⁴ DO NASCIMENTO, G.M.; SILVA, C.H.B.; IZUMI, C.M.S.; TEMPERINI, M.L.A. The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint. *Spectrochimica Acta Part A*. **2008**, 71 869–875.
- ⁵⁵ DISPENZA, C.; SABATINO, M.A.; CHMIELEWSKA, D.; LOPRESTI, C.; BATTAGLIA, G. Inherently fluorescent polyaniline nanoparticles in a dynamic landscape. *Reactive & Functional Polymers*, **2012**. 72, 185–197.
- ⁵⁶ LASLAU, C.; ZUJOVICA, Z.; TRAVAS-SEJDIC, J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1403–1419.
- ⁵⁷ DMITRIEVA, E.; HARIMA, Y.; DUNSCH, L. Influence of Phenazine Structure on Polaron Formation in Polyaniline: In Situ Electron Spin Resonance-Ultraviolet/Visible-Near-Infrared Spectroelectrochemical Study. *J. Phys. Chem. B.*, **2009**, 113, 16131–16141.
- ⁵⁸ AYAD, M.; ZAGHLOL, S. Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 204–206, 79–86.
- ⁵⁹ BLINOVA, N.V.; SAPURINA, I.; KLIMOVIC, J.; STEJSKALA, J. The chemical and colloidal stability of polyaniline dispersions. *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 88, 428-434.
- ⁶⁰ PLESU, N.; LIESCU, S.; ILIA, G.; POPA, A.; MUNTEAN, C. Rheology of Polyaniline Dispersions in Acrylic Resin, *Turk.J. Chem.*, **2006**, 30, 155-163.
- ⁶¹ CHATTOPADHYAY, D.; MANDA, B.M. Methyl Cellulose Stabilized Polyaniline Dispersions. *Langmuir*, **1996**, 12, 1585-1588.
- ⁶² STEJSKAL, J.; KRATOCHVIL, P. Polyaniline Dispersions. 6. Stabilization by Colloidal Silica Particles. *Macromolecules*, **1996**, 29, 6814-6819.

-
- ⁶³ STEJSKAL, J ; KRATOCHVIL, P. Polyaniline Dispersions. 5. Poly(vinyl alcohol) and Poly(*N*-vinylpyrrolidone) as Steric Stabilizers, *Langmuir*, **1996**, 12, 3389-3392.
- ⁶⁴ JAROSLAV, S.; IRINA S. Polyaniline: thin films and colloidal dispersions. *Pure Appl. Chem.*, **2005**, 77, 815-826.
- ⁶⁵ ARMES, S.P.; MILLER, J.F.; VINCENT, B. Aqueous Dispersions of Electrically Conducting monodisperse polypyrrole Particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1987**, 118, 410-416.
- ⁶⁶ KOO, C.M.; JEON, B.H.; CHUNG, I.J. The Effect of Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid) Stabilizer on the Stability of Polyaniline - Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid) Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 227, 316–321.
- ⁶⁷ CHENG, D; XIA, H; CHAN, H. S.O. Synthesis and Characterization of Surface-Functionalized Conducting Polyaniline-Chitosan nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2005**, 5, 474-481.
- ⁶⁸ THANPITCHA, T.; SIRIVAT, A.; JAMIESON, A.M.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film. *Carbohydrate Polymers*, **2006**, 64, 560–568.
- ⁶⁹ MARCASUZAA, P.; REYNAUD, S.; EHRENFELD, F.; KHOUKH, A.; DESBRIERES, J. Chitosan-graft-Polyaniline-Based Hydrogels: Elaboration and Properties. *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 1684–1691.
- ⁷⁰ TIWARI, A.; SHUKLA, S.K. Chitosan-*g*-polyaniline: a creatine amidinohydrolase immobilization matrix for creatine biosensor. *express Polymer Letters*, **2009**, 3, 553–559.
- ⁷¹ XU, W.; JIN, W.; LIN, L.; ZHANG, C.; LI, Z.; LI, Y.; SONG, R.; LI, B. Green synthesis of xanthan conformation-based silver nanoparticles: Antibacterial and catalytic application. *Carbohydrate Polymers*, **2014**, 101, 961-967.
- ⁷² BAGAL-KESTWAL, D.P.; KESTWAL, R.M.; HSIEH, W.; CHIANG, B. Chitosan-guar gum-silver nanoparticles hybrid matrix with immobilized enzymes for fabrication of beta-glucan and glucose sensing photometric flow injection system Original Research Article. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2014**, 88, 571-578.

-
- ⁷³ KORA, A.J.; SASHIDHAR, R.B.; ARUNACHALAM, J. Gum kondagogu (*Cochlospermum gossypium*): A template for the green synthesis and stabilization of silver nanoparticles with antibacterial application Original Research Article *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 82, 670-679.
- ⁷⁴ PANDEY, S.; GOSWAMI, G.K.; NANDA, K.K. Green synthesis of polysaccharide/gold nanoparticle nanocomposite: An efficient ammonia sensor. *Carbohydrate Polymers*, **2013**, 94, 229-234.
- ⁷⁵ DONG, C.; CAI, H.; ZHANG, X.; CAO, C. Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **2014**, 57, 12-20.
- ⁷⁶ CLARK, J.; SHELDON, R.; RASTON, C.; POLIAKOFF, M.; LEITNER, W. 15 years of Green Chemistry. *Green Chem.*, **2014**, 16, 18-23.
- ⁷⁷ LENARDÃO, E.J.; FREITAG, R.A.; DABDOUB, M.J.; BATISTA, A.C.F.; SILVEIRA, C.C. "Green Chemistry" – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Quim. Nova.*, **2003**, 26, 123-129.
- ⁷⁸ SWARNALATHA, V.; ESTHER, R.A.; DHAMODHARAN, R. Immobilization of α -amylase on gum acacia stabilized magnetite nanoparticles, an easily recoverable and reusable support. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **2013**, 96, 6– 13.
- ⁷⁹ GRÖßL, M.; HARRISON, S.; KAMLA, I.; KENNDLER, E. Characterisation of natural polysaccharides (plant gums) used as binding media for artistic and historic works by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, **2005**, 1077, 80-89.
- ⁸⁰ DA CUNHA, P.L.R.; DE PAULA, R.C.M.; FEITOSA, J.P.A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. *Química Nova*, **2009**, 32, 649-660.
- ⁸¹ SIMAS-TOSIN, F.F.; *et al.* Comparison of structure of gum exudate polysaccharides from the trunk and fruit of the peach tree (*Prunus persica*) *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 71, 218-228.

-
- ⁸² TISCHER, C.A. Oligossacarídeos redutores naturais das gomas comerciais arábica, guatti e tragacanto : análise estrutural comparativa, Tese (Doutorado em Ciências-Bioquímica). **2002**, UFPR, Curitiba.
- ⁸³ ZÓIA, D. Dossiê Gomas, *Food ingredients brasil*, 2011, nº 17. Disponível em www.revista-fi.com, acessado em 27/10/2014.
- ⁸⁴ COZIC, C.; *et al.* Analysis of arabic gum: Study of degradation and water desorption processes. *Food Hydrocolloids*, **2009**, 23, 1930-1934.
- ⁸⁵ GILS, P.S.; RAY, D.; SAHOO, P.K. Designing of silver nanoparticles in gum arabic based semi-IPN hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2010**, 46, 237-244.
- ⁸⁶ LEONG, Y.K.; SEAH, U.; CHU, S.Y.; ONG, B.C. Effects of Gum Arabic macromolecules on surface forces in oxide dispersions. *Colloids and Surfaces A*, **2001**, 182, 263-268.
- ⁸⁷ ISLAM, A.M.; *et al.* A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum Arabic. *Food Hydrocol*, **1997**, 11, 493-505.
- ⁸⁸ VERBEKEN, D.; DIERCKX, S.; DEWETTINCK, K. Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2003**, 63, 10-21.
- ⁸⁹ OSMAN, M.E.; WILLIAMS, P.A.; MENZIES, A.R.; PHILLIPS, G.O. Characterization of Commercial Samples of Gum Arabic. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **1993**, 41, 71-77.
- ⁹⁰ YADAV, M.P.; IGARTUBURU, M.; YAN, Y.; NOTHNAGEL, E.A. Chemical investigation of the structural basis of the emulsifying activity of gum Arabic. *Food Hydrocolloids*, **2007**, 21, 297-308.
- ⁹¹ FAUCONNIER, M.L.; *et al.* Characterization of Two *Acacia* Gums and Their Fractions Using a Langmuir Film Balance. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2000**, 48, 2709-2712.

-
- ⁹² FINCHER, G.B.; STONE, B.A.; CLARKE, A.E. Arabinogalactan-proteins: structure, biosynthesis, and function. *annual review of plant physiology*, **1983**, 34, 47-70.
- ⁹³ TIWARI, A. Synthesis and characterization of pH switching electrical conducting biopolymer hybrids for sensor applications. *J. Polym Res.*, **2008**, 15, 337–342.
- ⁹⁴ GOODRUM, L.J.; PATEL, A.; LEYKAM, J.F.; KIELISZEWSKI, M.J. Gum arabic glycoprotein contains glycomodules of both extension and arabinogalactan-glycoproteins. *Phytochemistry*, **2000**, 54, 99-106.
- ⁹⁵ ZHANG, H.Y.; SHAN, G.; LIU, H.; XING, J. Surface modification of γ -Al₂O₃ nanoparticles with gum arabic and its applications in adsorption and biodesulfurization *Surf. Coat. Technol.*, **2007**, 201, 6917-6921.
- ⁹⁶ UMOREN, S.A.; *et al.* Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **2006**, 53, 277-282.
- ⁹⁷ BANERJEE, S.S.; CHEN, D.H. Fast removal of copper ions by gum Arabic modified magnetic nano-adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 147, 792-799.
- ⁹⁸ ANDREWS, H.E.; *et al.* Determination of the gum Arabic–chitosan interactions by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and characterization of the microstructure and rheological features of their coacervates. *Carbohydrate Polymers*, **2010**, 79, 541-546.
- ⁹⁹ AMARNATH, C.A.; PALANIAPPAN, S.; RANNOU, P. Acacia stabilized polyaniline dispersions: preparation, properties and blending with poly(vinyl alcohol). *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 2928-2933.
- ¹⁰⁰ TZOU, K.; GREGORY, R.V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. *Synth. Met.*, **1992**, 47, 267-277.
- ¹⁰¹ DECHER, G.; Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, **1997**, 277, 1232-1237.
- ¹⁰² VANDERBIEST, O.O.; VANDEPERRE, L.J. Electrophoretic deposition of materials. *Annual Review of Materials Science*, **1999**, 29, 327-352.

-
- ¹⁰³ VIDOTTI, M.; De TORRESI, S.I.C. Electrostatic layer-by-layer and electrophoretic depositions as methods for electrochromic nanoparticle immobilization. *Electrochimica Acta*, **2009**, 54, 2800–2804.
- ¹⁰⁴ TIWARI, A.; SINGH, V. Microwave-induced synthesis of electrical conducting gum acacia-graft-polyaniline. *Carbohydrate Polymers*, **2008**, 74, 427–434.
- ¹⁰⁵ GRUGER, A.; EL KHALKI, A.; COLOMBAN, PH. Protonation, sol formation and precipitation of poly- and oligoanilines. *J. Raman Spectrosc.*, **2003**, 34, 438–450.
- ¹⁰⁶ MOULTON, S.E.; INNIS, P.C.; KANE-MAGUIRE L.A.P.; NGAMNA, O.; WALLACE, G.G. Polymerisation and characterisation of conducting polyaniline nanoparticle dispersions. *Current Applied Physics*, **2004**, 4, 402–406.
- ¹⁰⁷ SHIELDS, S.P.; RICHARDS, V.N.; BUHRO, W.E. Nucleation Control of Size and Dispersity in Aggregative Nanoparticle Growth. A Study of the Coarsening Kinetics of Thiolate-Capped Gold Nanocrystals. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3212–3225.
- ¹⁰⁸ FEDOROVA, S.; STEJSKAL, J. Surface and Precipitation Polymerization of Aniline, *Langmuir*, **2002**, 18, 5630-5632.
- ¹⁰⁹ TZOU, K.; GREGORY, R. V. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, **1992**, 47, 267-277.
- ¹¹⁰ STEJSKAL, J.; SAPURINA, I. On the origin of colloidal particles in the dispersion polymerization of aniline. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2004** 274, 489–495.
- ¹¹¹ STEJSKAL, J.; TRCHOVA, M.; FEDOROVA, S.; SAPURINA, I.; ZEMEK, J. Surface Polymerization of Aniline on Silica Gel. *Langmuir*, **2003**, 19, 3013-3018.
- ¹¹² CIRIC-MARJANOVIC, G.; TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: tetramer formation. *Int J Quantum Chem.*, **2008**, 108, 318–333.
- ¹¹³ DUIC, L.; GRIGIC, S. The effect of polyaniline morphology on hydroquinone /quinone redox reaction. *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 2795–2803.

-
- ¹¹⁴ COHEN, S. I. A.; VENDRUSCOLO, M.; WELLAND, M. E.; DOBSON, C. M.; TERENTJEV, E. M.; KNOWLES, T. P. J. Nucleated polymerization with secondary pathways. I. Time evolution of the principal moments. *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135, 065105-1.
- ¹¹⁵ HORNSTEIN, B. J.; FINKE, R. G. Transition-Metal Nanocluster Kinetic and Mechanistic Studies Emphasizing Nanocluster Agglomeration: Demonstration of a Kinetic Method That Allows Monitoring of All Three Phases of Nanocluster Formation and Aging. *Chem Mater*, **2004**, 16, 139-150.
- ¹¹⁶ AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 1103-1112.
- ¹¹⁷ ATAKA, M. Nucleation and growth kinetics of hen egg-white lysozyme crystals. *Prog Cryst Growth Ch*, **1995**, 30, 109.
- ¹¹⁸ WATZKY, M. A.; MORRIS, A. M.; ROSS, E. D.; FINKE, R. G. Fitting Yeast and Mammalian Prion Aggregation Kinetic Data with the Finke-Watzky Two-Step Model of Nucleation and Autocatalytic Growth. *Biochem.* **2008**, 47, 10790-10800.
- ¹¹⁹ WANG, Y.; ZEIRI, O.; NEYMAN, A.; STELLACCI, F.; WEINSTOCK, I. A. Nucleation and Island Growth of Alkanethiolate Ligand Domains on Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, **2012**, 6, 629-640.
- ¹²⁰ STEJSKAL, J.; KRATOCHVIL, P.; RADHAKRISHNAN, N. Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. *Synth. Met*, **1993**, 61, 225-231.
- ¹²¹ LOMAKIN, A.; CHUNG, D. S.; BENEDEK, G. B.; KIRSCHNER, D. A.; TEFLOW, D. B. On the nucleation and growth of amyloid β -protein fibrils: Detection of nuclei and quantitation of rate constants *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, 93, 1125-1129.
- ¹²² COOPER, J. A.; BUHLE, E. L.; WALKER, S. B.; TSONG, T. Y.; POLLARD, T. D. Kinetic evidence for a monomer activation step in actin polymerization. *Biochem.* **1983**, 22, 2193-2202.
- ¹²³ GHOSH, S. K.; HIKOSAKA, M.; TODA, A.; YAMAZAKI, S.; YAMADA, K. Power Law of Molecular Weight of the Nucleation Rate of Folded Chain Crystals of Polyethylene. *Macromolecules*, **2002**, 35, 6985-6991.
- ¹²⁴ FRIEDEN, C. Protein aggregation processes: In search of the mechanism. *Protein Science*, **2007**, 16, 2334-2344.

-
- ¹²⁵ ZHANG, X.; KOLLA, H.S.; WANG, X.; RAJA, K.; MANOHAR, S.V. Fibrillar Growth in Polyaniline. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 1145–1152.
- ¹²⁶ HUANG, J.; KANER, R.B. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5817–5821.
- ¹²⁷ GREIN, A.; SILVA, B. C.; WENDEL, C. F.; TISCHER, C. A.; SIERAKOWSKI, M. R.; MOURA, A. B. D.; IACOMONI, M.; GORIN, P. A. J.; SIMAS-TOSIN, F. F.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 312.
- ¹²⁸ KARPOVICH, D.S.; BLANCHARD, G.J.; Relating the polarity-dependent fluorescence response of pyrene to vibronic coupling. Achieving a fundamental understanding of the py polarity scale *J.Phys.Chem*, **1995**, *99*, 3951-3958.
- ¹²⁹ LEE, Y.S. Intermolecular and Colloidal Forces. *Self-assembly and nanotechnology: a force balance approach*, 1st ed. John Wiley & Sons: New Jersey, **2008**.
- ¹³⁰ HIEMENZ, P. C. AND RAJAGOPALAN, R. Principles of Colloid and Surface Chemistry, 3rd Ed. Marcel Dekker: New York, **1997**.
- ¹³¹ QUINTANILHA, R.C.; ORTH, E.S.; IANKOVSKI, A.G.; VIDOTTI, I.C.R.; VIDOTTI, M. The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly(aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, *434*, 18–27.
- ¹³² YUE, J.; WANG, Z. H.; CROMACK, K. R.; EPSTEIN, A. J. MACDIARMID, A. G. Effect of sulfonic acid group on polyaniline backbone. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2665-2671.
- ¹³³ TAKAHASHI, K.; NAKAMURA, K.; YAMAGUCHI, T.; KOMURA, T.; ITO, I.; AIZAWA, R.; MURATA, M. Characterization of water-soluble externally HCl-doped conducting polyaniline. *Synthetic Metals*, **2002**, *128*, 27-33.
- ¹³⁴ KALEDOVA, A.; VESELY, D.; STEJSKAL, J. Organic coatings containing polyaniline and inorganic pigments as corrosion inhibitors. *Prog. Org. Coat.*, **2008**, *62*, 105-116.

-
- ¹³⁵ STEJSKAL, J.; KRATOCHVFL, P.; RADHAKRISHNAN, N.; Polyaniline dispersions 2. UV-Vis absorption spectra. *Synthetic Metals*, **1993**, 6, 225-231.
- ¹³⁶ WECKHUUSEN, B.M.; HEIDLER, R.; SCHOONHEYDT, R.A. Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Molecular Sieves - Science and Technology*, **2004**, 4, 295–335.
- ¹³⁷ KRINICHNYI, V.I.; TOKAREV, S.V.; ROTJ, H.K.; SCHRODNER, M.; WESSLING, B. Multifrequency EPR study of metal-like domains in polyaniline. *Synthetic metals*, **2005**, 152, 165-168.
- ¹³⁸ KRINICHNYI, V.I.; ROTH, H.K.; SCHRODNER, M.; WESSLING, B. EPR study of polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid. *Polymer*, **2006**, 47, 7460e7468.
- ¹³⁹ KARRAY, F.; KASSIBA, A. EPR investigations of silicon carbide nanoparticles functionalized by acid doped polyaniline. *Physica B*, **2012**, 407, 2119–2125.
- ¹⁴⁰ LIU, H.K.; SHIH, C.C.; WANG, G.P.; WU, T.R.; WU, K.H.; CHANG, T.C. EPR studies of blends of polyaniline with poly(methyl methacrylate-co-glycidyl methacrylate iminodiacetic acid). *Synthetic Metals*, **2005**, 151, 256–260.
- ¹⁴¹ HAN, M.G.; CHO, S.K.; OH, S.G.; SOOM IM, S. Preparation and characterization of polyaniline nanoparticles synthesized from DBSA micellar solution. *Synthetic metals*. **2002**, 126, 53-60.
- ¹⁴² LANGER, J.J.; KRZYMINIEWSKI, R.; KRUCZYNSKI, Z.; GIBINSKI, T.; CZAJKOWSKI, I.; FRAMSKI, G. EPR and electrical conductivity in microporous polyaniline. *Synthetic metals*, **2001**, 122, 359-362.
- ¹⁴³ KAHOL, P.K.; PINTO, N.J. An EPR investigation of electrospun polyaniline-polyethylene oxide blends. *Synthetic Metals*, **2002**, 140, 269–272.
- ¹⁴⁴ TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. PROKES, H. I. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline. *Synthetic Metals*, **1999**, 101,840-841.
- ¹⁴⁵ VANDANA SINGH, V.; SINGH, S.K. Synthesis and characterization of gum acacia inspired silica hybrid xerogels for mercury(II) adsorption. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2001**, 48,445–451.

-
- ¹⁴⁶ KHAN,R.; DEY,N.C.; HAZARIKA, A.K.; SAINI, K.K.; DHAYAL, M. Mycotoxin detection on antibody immobilized conducting polymer-supported electrochemically polymerized acacia gum. *Analytical Biochemistry*, **2011**, 410, 185–190.
- ¹⁴⁷ STEINER, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48-76.
- ¹⁴⁸ STEJSKAL, J.; EXNEROVÁ, M.; MORÁVKOVÁ, Z.; TRCHOVÁ, M.; HROMÁDKOVÁ, J.; PROKE, J. Oxidative stability of polyaniline. *Polymer Degradation and Stability*, **2012**, 97, 1026-1033.
- ¹⁴⁹ RODRIGUES, P.C.; CANTÃO, M.P.; JANISSEK, P.; SCARPA,P.C.N.; MATHIAS, A.L.; RAMOS, L.P.; GOMES, M.A.B. Polyaniline/lignin blends: FTIR, MEV and electrochemical characterization. *European Polymer Journal*, **2002**, 38, 2213–2217.
- ¹⁵⁰ STEJSKAL, J.; PROKES, J.; TRCHOVA, M. Reprotonation of polyaniline: A route to various conducting polymer materials. *Reactive & Functional Polymers*, **2008**, 68, 1355–1361.
- ¹⁵¹ QUILLARD,S.; LOUARN, G.; BUISSON, J.P.; BOYER, M.; LAPKOWSKI, M.; PRON, A.; LEFRANT, S. Vibrational spectroscopic studies of the isotope effects in polyaniline. *Synth. Met.*, **1997**, 84, 805-806.
- ¹⁵² DO NASCIMENTO, G. M.; KOBATA, P. Y.G.; MILLEN, R.P. TEMPERINI, M. L.A. Raman dispersion in polyaniline base forms. *Synthetic Metals*, **2007**, 157, 247–251.
- ¹⁵³ SALVATIERRA, R.V.; OLIVEIRA,M.M.; ZARBIN, A.J.G. One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 5222–5234.
- ¹⁵⁴ DO NASCIMENTO, G.M. (2010). Spectroscopy of Polyaniline Nanofibers, Nanofibers, Ashok Kumar (Ed.), ISBN: 978-953-7619-86-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/nanofibers/spectroscopyof-polyaniline-nanofibers>.
- ¹⁵⁵ IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; FERREIRA,A. M. C.; TEMPERINI, M.L.A. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 654–663.

¹⁵⁶ DA SILVA, J.E.P.; TEMPERINI, M.L.A.; DE TORRESI, S.I.C. Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. *Electrochimica Acta*. **1999**, 44, 1887-1891.

¹⁵⁷ CIRIC-MARJANOVIC, G.; TRCHOVA, M.; STEJSKAL, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2008**, 39, 1375–1387.

¹⁵⁸ JAIN, M.; ANNAPOORNI, S Raman study of polyaniline nanofibers prepared by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, **2010**, 160, 1727–1732.

¹⁵⁹ COCHET, M.; LOUARN, G.; QUILLARD, S.; BOYER, M. I.; BUISSON J. P.; LEFRANT, S. Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: non-planar analysis. Part I. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 1029–1039.

¹⁶⁰ DA SILVA, J.E.P.; TEMPERINI, M.L.A.; DE TORRESI, S.I.C. Characterization of Conducting Polyaniline Blends by Resonance Raman Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2005**, 16, 322-327.

¹⁶¹ DA SILVA, J.E.P.; DE FARIA, D.L.A.; DE TORRESI, S.I.C.; TEMPERINI, M.L.A.; Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy. *Macromolecules*, **2000**, 33, 3077-3083.

¹⁶² ALVES, W.F. VENANCIO, E.C.; LEITE, F.L.; KANDA, D.H.F.; MALMONGE, L.F.; MALMONGE, J.A.; MATTOSO, L.H.C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. *Thermochimica Acta*, **2010**, 502, 43–46.

¹⁶³ CHEN, C. Thermal Studies of Polyaniline Doped with Dodecyl Benzene Sulfonic Acid Directly Prepared via Aqueous Dispersions. *Journal of Polymer Research*, **2002**, 9, 195–200.

¹⁶⁴ GHAN, H.S.O.; GAN, L.M. ; HOR, T.S.A.; SEOW, S.H. ZHANG, L.H. Thermal analysis of conducting polymers. Part 3. Isothermal thermogravimetry of doped and pristine polyaniline. *Thermochimica Acta*, **1993**, 225, 75-83.

¹⁶⁵ MATVEEVA, E.S.; CALLEJA, R. D.; PARKHUTIK, V.P. Thermogravimetric and calorimetric studies of water Polyaniline. *Synthetic Metals*, **1995**, 72, 105-110.

¹⁶⁶ MARCASUZAA, P.; REYNAUD, S.; EHRENFELD, F.; KHOUKH, A.; DESBRIERES, J. Chitosan-*graft*-Polyaniline Based Hydrogels: Elaboration and Properties. *Biomacromolecules*, **2010**, 11, 1684–1691.

¹⁶⁷ NEELGUND, G.M.; HREHOROVA, E.; JOYCE, M.; VALERY BLIZNYUK, V. Synthesis and characterization of polyaniline derivative and silver nanoparticle composites. *Polym Int.*, **2008**, 57, 1083–1089.

¹⁶⁸ TRAORE, M. K.; STEVENSON, W. T. K.; MCCORMICK, B. J. DOREY, R. C.; WEN, S.; MEYERS, D. Thermal analysis of polyaniline Part I. Thermal degradation of HCl-doped emeraldine base. *Synthetic Metals*, **1991**, 40, 137-153.

¹⁶⁹ GHOSH, P.; SIDDHARNTA, S.K.; HAQUE, S.R.; CHAKRABARTI, A. Stable polyaniline dispersion prepared in nanoaqueous medium: synthesis and characterization. *Synthetic Metals*, **2001**, 123, 83-89.

¹⁷⁰ BUTTRY, D.A.; DE TORRESI, S.I.C.; TORRESI, R.M. Direct Evidence of Redox Mediation Between a Poly(aniline-co-N-propanesulfonic acid aniline) and 2,5-dimercapto-1,3,4 thiadiazole by UV-Visible Reflectance Spectroscopy; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2002**, 13, 449-455.

¹⁷¹ VARELA, H.; TORRESI, R.M.; BUTTRY, D.A. Study of charge compensation during the redox process of self-doped polyaniline in aqueous media. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11, 32-38.

¹⁷² SUNG, J.; KIM, S.; LEE, K. Preparation of compact polyaniline films: electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications. *Journal of Power Sources*, 126 (2004) 258–267.

¹⁷³ XIE, H.; ZHU, Y.; WU, Y.; WU, Z.; LIU, E. The effect of hydroquinone as an electrolyte additive on electrochemical performance of the polyaniline supercapacitor. *Materials Research Bulletin*, **2014**, 50, 303–306.

¹⁷⁴ GANI, M. S. J. Electrophoretic Deposition. A Review, *Ind. Ceram.* **1994**, 14, 163–174.

¹⁷⁵ SARKAR, P.; NICHOLSON, P.S.; *Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Applications to Ceramics. J. Am. Ceram. Soc.*, **1996**, 79, 1987-2002.

-
- ¹⁷⁶ BOCCACCINI A.R.; ZHITOMIRSKY I.; Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opin Solid State Mater Sci.*, **2002**, 6, 251–60.
- ¹⁷⁷ BOCCACCINI,A.R.; DER BIEST,O.V.; R. Clasen (Eds). Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications II. *Trans Tech Publications*. **2006**.
- ¹⁷⁸ GAO,B.; YUE, G. Z.; QIU, Q.; CHENG, Y.; SHIMODA, H.; FLEMING, L.; ZHOU. O. Fabrication and Electron Field Emission Properties of Carbon Nanotube Films by Electrophoretic Deposition. *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1770–1773.
- ¹⁷⁹ BOUAZZA, S.; ALONZO,V.; HAUCHARD, D. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles–polyaniline composite powder material. *Synthetic Metals*, **2009**, 159, 1612-1619.
- ¹⁸⁰ MCQUADE, D.T.; PULLEN, A.E.; SWAGER, T.M. Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*, **2000**, 100, 2537-2574.
- ¹⁸¹ AHUJA, T.; MIR, I.A.; KUMAR, D.; RAJESH. Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. *Biomaterials*, **2007**, 28, 791–805.
- ¹⁸² SHENG, K.; BAI, H.; SUN, Y.; LI, C.; SHI,G. Layer-by-layer assembly of graphene/polyaniline multilayer films and their application for electrochromic devices. *Polymer*, **2011**, 52, 5567-5572.
- ¹⁸³ ARSOV, L.J.D.; PLIETH, W.; KOÛMEHL, G. Electrochemical and Raman spectroscopic study of polyaniline; influence of the potential on the degradation of polyaniline. *J Solid State Electrochem*, **1998**, 2, 355-361.
- ¹⁸⁴ DHAND, C.; SUMANA, G.; DATTA, M.; MALHOTRA, B.D. Electrophoretically deposited nano-structured polyaniline film for glucose sensing. *Thin Solid Films*, **2010**, 519, 1145–1150.
- ¹⁸⁵ LI, X.; PAN, S.; ZHUANG, T.; WANG, G. Self-dispersed polyaniline derivative extending electrochemical activity to neutral media. *Synthetic Metals*, **2010**, 160, 1343–1348.

¹⁸⁶ LAVIRON, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **1974**, 52, 355–393.

¹⁸⁷ DECHER, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science*, **1997**, 277, 1232-1237.

¹⁸⁸ RAM, M.R.; SALERNO, M.; ADAMI, M.; FARACI, P.; NICOLINI, C. Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique. *Langmuir*, **1999**, 15, 1252-1259.

¹⁸⁹ BARROS, S.B.A.; CLEIDEMARIA DA SILVA LEITE, C.M.S.; DE BRITO, A.C.F.; JUNIOR, J.R.S.; ZUCOLOTO, V.; CARLA EIRAS, C. Multilayer Films Electrodes Consisted of Cashew Gum and Polyaniline Assembled by the Layer-by-Layer Technique: Electrochemical Characterization and Its Use for Dopamine Determination. *International Journal of Analytical Chemistry*, **2012**, ID 923208, doi:10.1155/2012/923208.

¹⁹⁰ TRAVAIN, S.A.; DE SOUZA, N.C.; BALOGH, D.T. Giacometti, J.A. Study of the growth process of in situ polyaniline deposited films. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2007**, 316, 292–297.

¹⁹¹ ZHANG, H.; YAN, X.; WANG, Y.; DENG, Y.; WANG, X. Sequentially adsorbed electrostatic multilayers of polyaniline and azo polyelectrolytes. *Polymer*, **2008**, 49, 5504–5512.

¹⁹² GIZ, M.J.; MARANHÃO, S.L.A.; TORRESI, R.M. AFM morphological study of electropolymerised polyaniline films modified by surfactant and large anions. *Electrochemistry Communications*, **2000**, 2, 377–381.

¹⁹³ VENANCIO, E.C.; COSTA, C.A.R.; MACHADO, S.A.S.; MOTHEO, A.J. AFM study of the initial stages of polyaniline growth on ITO electrode. *Electrochemistry communication*, **2001**, 3 229-233.

¹⁹⁴ LARANJEIRA, J.M.G.; DA SILVA JR., E.F.; DE AZEVEDO, W.M.; DE VASCONCELOS, E.A.; KHOURY, H.J.; SIMÃO, R.A.; ACHETE C.A. AFM studies of polyaniline nanofilms irradiated with gamma rays. *Microelectronics Journal*, **2003**, 34, 511–513.

-
- ¹⁹⁵ XIA, M.J.; MacDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Camphorsulfonic Acid Fully Doped Polyaniline Emeraldine Salt: In situ Observation of Electronic and Conformational Changes Induced by Organic Vapors by an Ultraviolet/Visible/Near-Infrared Spectroscopic Method. *Macromolecules*, **1994**, 279, 7212-7214.
- ¹⁹⁶ STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M.; KONYUSHENKO, E.N. Oxidation of Aniline: Polyaniline Granules, Nanotubes, and Oligoaniline Microspheres. *Macromolecules*, **2008**, 41, 3530-3536.
- ¹⁹⁷ TIWARI, A.; GONG, S. Electrochemical detection of a breast cancer susceptible gene using cDNA immobilized chitosan-co-polyaniline electrode. *Talanta*, **2009**, 77, 1217–1222.
- ¹⁹⁸ DAROWICKI, K.; KAWULA, J. Impedance characterization of the process of polyaniline first redox transformation after aniline electropolymerization *Electrochimica Acta*, **2004**, 49, 4829–4839.
- ¹⁹⁹ PRESA, M.J.R.; TUCCERI, R.I.; FLORIT, M.I.; POSADAS, D. Constant phase element behavior in the poly(o-toluidine) impedance response. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2001**, 502, 82–90.
- ²⁰⁰ CHEN, W.; WEN, T.; HU, C.; GOPALAN, A. Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, **2002**, 47, 1305–1315.
- ²⁰¹ SIMÕES, F.R.; POCRIFKA, L.A.; MARCHESI, L.F.Q.P.; PEREIRA, E.C. Investigation of Electrochemical Degradation Process in Polyaniline/Polystyrene Sulfonated Self-Assembly Films by Impedance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. **2011**, 115, 11092–11097.
- ²⁰² Khan, R.; Dey, N.C.; Hazarika, A.K.; Saini, K.K.; Dhayal, M. Mycotoxin detection on antibody-immobilized conducting polymer supported electrochemically polymerized acacia gum. *Analytical Biochemistry*, **2001**, 410, 185–190.
- ²⁰³ GRANQVIST, C. G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier, Amsterdam 1995.
- ²⁰⁴ SOMANI, P.R.; RADHAKRISHNAN, S. Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**, 77, 117–133.

²⁰⁵ VIDOTTI, M.; DETORRESI, S.I.C.; Nanochromics: Old Materials, New Structures and Architectures for High Performance Devices. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2008**, 19, 1248-1257.

²⁰⁶ OLIVEIRA, S.C.; TORRESI, R. M. DE TORRESI, S. I.C. Uma visão das Tendências e Perspectivas em Eletrocromismo: A Busca de Novos Materiais e Desenhos mais Simples. *Quim. Nova*, **2000**, 23, 79-87.

²⁰⁷ MORTIMER, R.J. Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta*, **1999**, 44, 2971-2981.

²⁰⁸ NEKRASOV, A.A.; IVANOV, V.F.; GRIBKOVA, O.L.; VANNIKOV, A.V. Voltabsorptometric study of "structural memory" effects in polyaniline. *Electrochimica Acta*, **2005**, 50, 1605–1613.

²⁰⁹ IVANOV, V.F.; GRIBKOVA, O.L.; NEKRASOV, A.A.; VANNIKOV, A.V.; MESHKOV, G.B.; YAMINSKY I.V. Multilevel redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale. *Materials Science and Engineering C*, **2003**, 23, 953–957.

²¹⁰ ERRO, E.M.; BARUZZI, A.M.; IGLESIAS, R.A. Fast electrochromic response of ultraporous polyaniline nanofibers. *Polymer* . **2014**, 55, 2440-2444.