



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Síntese e caracterização de hidrogéis condutores do tipo semi-IPN visando aplicação em novos supercapacitores híbridos"

DENIS WELTON DA SILVA NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Ilha Solteira – SP

Julho de 2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

N244s Nascimento, Denis Welton da Silva.
Síntese e caracterização de hidrogéis condutores do tipo semi-IPN visando aplicação em novos supercapacitores híbridos / Denis Welton da Silva Nascimento. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2020
93 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2020

Orientador: Fauze Ahmad Aouada
Coorientador: José Antônio Malmonge
Inclui bibliografia

1. Polianilina. 2. Polissacarídeo. 3. Propriedades hidrofílicas. 4. propriedades elétricas. 5. Hidrogéis compósitos.


Raiane da Silva Santos

Supervisora Técnica de Seção
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao usuário e Documentação
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação
CRB/8 - 9999



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

**CERTIFICADO DE
APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e caracterização de hidrogéis condutores do tipo semi-IPN visando aplicação em novos supercapacitores híbridos

AUTOR: DENIS WELTON DA SILVA NASCIMENTO

ORIENTADOR: FAUZE AHMAD AOUADA

COORIENTADOR: JOSE ANTONIO MALMONGE

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: Física da Matéria Condensada pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. LUIZ FRANCISCO MALMONGE
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. EVERALDO CARLOS VENANCIO
Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC - UFABC

Ilha Solteira, 10 de julho de 2020



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

"Síntese e caracterização de hidrogéis condutores do tipo semi-IPN visando aplicação em novos supercapacitores híbridos"

DENIS WELTON DA SILVA NASCIMENTO

Orientador: Prof. Dr. Fauze Ahmad Aouada.

Coorientador: Prof. Dr. José Antônio Malmonge

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – SP, como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

Julho de 2020

DEDICO

Aos meus pais, vocês que muitas vezes tiveram que trabalhar dobrado renunciando seus sonhos em favor dos meus, aos meus familiares e todos que de alguma forma contribuíram nesta jornada.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela possibilidade de vida, por ter aberto as portas e mostrado o caminho. Aos meus pais que são a base de tudo e meus familiares por me ensinarem os valores que realmente são importantes nessa vida... o meu mais profundo agradecimento.

Agradeço a minha irmã, que sempre esteve presente em minha vida, compartilhando experiências com palavras de apoio e me ensinando o que é a verdadeira confiança.

A Ana Paula, pelo apoio emocional nos momentos mais difíceis, que teve toda paciência durante todos esses anos, provando que a distância se torna algo ínfimo, quando os corações estão próximos, me incentivando e apoiando com suas palavras doces de motivação, carinho e afeto.

Aos amigos que conquistei durante todo o percurso até aqui, sem vocês essa vida não teria graça nenhuma, obrigado por compartilharem os melhores momentos da minha vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Fauze Ahmad Aouada, pela oportunidade de realização deste trabalho, pelo incentivo, inspiração, conselhos, confiança, ensinamentos e pela paciência.

A todos do Grupo de Compósitos e Nanocompósitos Híbridos (GCNH), que tem como líderes o Professor Dr. Fauze A. Aouada e a Professora Dra. Márcia R. de Moura Aouada, pelo companheirismo, amizade, inspiração, incentivo, ajuda, conselhos e ensinamentos, em especial aos membros Carlos Ferreira Júnior, Uilian Gabaldi Yonezawa, Fabrício Tanaka, Renan Fernandes e Adhemar Watanuki.

Ao meu coorientador Professor Dr. José Antonio Malmonge e ao Grupo de Polímeros (GPol) pelas orientações e pela utilização do laboratório para as análises de condutividade elétrica e de difração de raios-X (DRX).

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), pela oportunidade.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de engenharia de Ilha solteira (FEIS).

As agências de Fomento Fapesp e CNPq. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação e condição de polimerização para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni.	48
Tabela 2: Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento em HCl para hidrogéis constituídos de PAAm/CMC e PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de Ani.	54
Tabela 3: Faixa de temperatura e porcentagem em massa para eventos presentes nos ensaios de TG da PAni, do hidrogel controle H0 e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni.	67
Tabela 4: Elementos presentes na composição do compósito H5	74
Tabela 5: Elementos presentes na composição do compósito H6.	75
Tabela 6: Elementos presentes na composição do hidrogel H7.....	76

Lista de figuras

Figura 1: Exemplo de formação de rede polimérica 3D para um hidrogel químico (reticulado).	16
Figura 2: Expansão das cadeias poliméricas de hidrogel após o intumescimento.	16
Figura 3: Estruturas químicas do monômero AAm e do polímero PAAm.	18
Figura 4: Esquema indicando um exemplo de reação de polimerização da acrilamida.	19
Figura 5: Estrutura química representativa de um mero de carboximetilcelulose.	20
Figura 6: Comparação da condutividade entre alguns PCIs (poliacetileno (PA), polianilina (PAni), poli(p-fenileno) (PP), polipirrol (PPI)) e outros materiais (poliestireno (PE), poliamida (PAm), polietileno (PE), silício (Si), germânio (Ge), mercúrio (Hg), ferro (Fe) e cobre (Cu).	22
Figura 7: Cadeia conjugada dos polímeros condutores intrínsecos mais estudados.	23
Figura 8: a) Modelo de bandas para um isolante, b) Modelo de bandas para um semicondutor e c) Modelo de bandas para um condutor.	24
Figura 9: a) Presença de um elétron na rede cristalina. b) Distorção da rede e locomoção do elétron causadas por interações eletrostáticas devido a interação do elétron desemparelhado com fônons ou vibrações do reticulado.	26
Figura 10: Espalhamento do elétron de K' para K: a) elétron emitindo um fônon; b) elétron absorvendo um fônon; c) espalhamento em "a" e "b" considerando que o fônon forma um par virtual elétron lacuna. O elétron com sua nuvem virtual de fônons é o chamado de pólaron.	26
Figura 11: Criação dos estados de pólaron e bipólaron por meio de oxidações.	27
Figura 12: Formação de um pólaron e um bipólaron para a polianilina.	28
Figura 13: Estrutura geral e níveis redox da polianilina.	29
Figura 14: Representação da fórmula química do monômero anilina em meio ácido (HCl).	30
Figura 15: Obtenção e formas de ressonância do cátion radical da anilina.	31
Figura 16: Processo de formação de sal de esmeraldina, onde $x = 0,5$ e $y = 0,5$	32
Figura 17: Etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC.	36
Figura 18: Esquema das etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PAni para as relações 1,2; 1,0; $5,0 \cdot 10^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-1}$ (mol/mol) de APS/Ani.	38
Figura 19: Esquema das etapas de síntese das membranas hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PAni para diferentes razões APS/Ani: $5,0 \cdot 10^{-2}$; $2,5 \cdot 10^{-2}$ e $6,25 \cdot 10^{-3}$	39
Figura 20: Foto do compósito de PAAm/CMC/PAni seco e intumescido.	40
Figura 21: Ilustração do método de quatro pontas utilizado para medidas de condutividade elétrica.	42
Figura 22: Arranjo experimental para o método de duas pontas.	43
Figura 23: Parte de uma amostra, membrana seca e metalizada.	44
Figura 24: Preparação das amostras de PAni formada na obtenção de H5 (esquerda), H6 (centro) e H7 (direita) para obtenção dos espectros UV-VIS e FTIR.	45

Figura 25: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm/CMC e PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de Ani em meio eletrolítico HCl (1mol/L).....	50
Figura 26: Dependência do grau de intumescimento em HCl no estado de equilíbrio Qeq em função da concentração de Ani.	51
Figura 27: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de APS em meio eletrolítico HCl (1 mol/L).	52
Figura 28: Grau de intumescimento (Q) no estado de equilíbrio em função da relação de APS/Ani em meio eletrolítico HCl (1 mol/L) para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni H4, H5, H6 e H7.	53
Figura 29: Condutividades dos compósitos PAAm/CMC/PAni H4, H5, H6 e H7 obtidas por método 4 pontas.	56
Figura 30: Condutividades dos compósitos PAAm/CMC/PAni H5, H6 e H7 obtidas por método 2 pontas.	57
Figura 31: Espectros UV-Vis da PAni formada nos hidrogéis H5, H6 e H7.....	59
Figura 32: espectros obtidos para a PAni dopada com HCl (a), para o hidrogel controle de PAAm/CMC (b) e para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni H5, H6 e H7 (c), (d) e (e) respectivamente.	62
Figura 33: Curvas termogravimétricas (TG) da PAni, do hidrogel H0 e dos compósitos PAAm/CMC/PAni H5, H6 e H7.....	65
Figura 34: Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) da PAni, do hidrogel de PAAm/CMC H0, e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni H5, H6 e H7 respectivamente.	66
Figura 35: Micrografias obtidas por MEV com 500x; 1000x e 5000x de ampliação da superfície dos hidrogel H0 e compósitos H5, H6 e H7.....	70
Figura 36: Micrografias obtidas por MEV com 500x; 1.000x, 5.000x e 10.000x de ampliação de fratura criogênica dos compósitos H5, H6 e H7.....	72
Figura 37: Micrografias obtidas por MEV com 5.000x e 10.000x de ampliação do interior (fratura criogênica) do compósito H6 – formação de microcristais dendríticos atribuído ao crescimento fractal das moléculas de PAni.	73
Figura 38: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H5.....	75
Figura 39: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H6.....	76
Figura 40: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H7.....	77
Figura 41: Ampliação do difratograma da PAni.....	78
Figura 42: Difratograma com curvas de difração de raios-X da PAni, H0, H5, H6 e H7.	79
Figura 43: Difratograma com curva de difração de raios-X do hidrogel H6 constituído de PAAm/CMC/PAni e valores das áreas representativas das regiões cristalinas e amorfas.	81

Resumo

Nesta dissertação foram desenvolvidos e caracterizados hidrogéis compósitos de rede semi-interpenetrante (semi-IPN) de poliacrilamida (PAAm), carboximetilcelulose (CMC) e polianilina (PAni) com interessantes propriedades elétricas, no intuito de possibilitar a sua aplicação em novos dispositivos supercapacitores (SC's) híbridos. A análise do grau de intumescimento em HCl dos hidrogéis permitiu observar que a presença de PAni na matriz de PAAm e CMC diminuiu a absorção de água, e o acréscimo de Ani na síntese aumentou o intumescimento até a proporção 7,5% (m/v). Os parâmetros cinéticos analisados em meio de intumescimento HCl mostraram que a difusão nos materiais segue as leis de Fick neste meio. Os resultados de condutividade elétrica mostraram que as propriedades elétricas são fortemente influenciadas pela relação APS/Ani na síntese dos compósitos, que alcançaram valores na ordem de 10^{-2} S/cm. Os resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas UV-Vis e FTIR mostraram a presença de bandas características da PAni dopada, confirmando sua incorporação na matriz em sua forma condutora. Os resultados de análise termogravimétrica TG mostraram adequadas estabilidades térmicas para os materiais obtidos. As análises de MEV mostraram que a presença de estruturas da PAni ocorre mais intensamente próximo a região superficial dos hidrogéis e que há formação de microcristais dendríticos atribuídos ao crescimento fractal das moléculas de PAni, sendo estes corroborados com os resultados obtidos pela técnica de difração de raios-X (DRX). Pelo exposto, esta dissertação evidencia que os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni podem ser considerados como promissores para aplicação no desenvolvimento de novos SC's híbridos, para acúmulo e armazenamento de energia.

Palavras-chaves: polianilina, polissacarídeo, propriedades hidrofílicas, propriedades elétricas, hidrogéis compósitos.

Abstract

In this work, semi-interpenetrating (semi-IPN) composite hydrogels based on polyacrylamide (PAAm), carboxymethylcellulose (CMC), and polyaniline (PAni) with interesting electrical properties were developed and characterized, aiming their application as new hybrid supercapacitor devices (SC's). The analysis of the degree of swelling in HCl of the hydrogels allowed to observe that the presence of PAni in the PAAm and CMC matrix decreased their water absorption, and the addition of Ani in the synthesis increased the swelling until 7.5% (m/v) proportion. The kinetic parameters obtained in the same swelling media showed that the solvent diffusion followed the Fick's laws. The results of electrical conductivity showed that the electrical properties are strongly influenced by the APS/Ani ratio used in the composite synthesis that reached values in the order of 10^{-2} S/cm. The obtained results from UV-Vis and FTIR spectroscopic techniques showed the presence of characteristic bands of doped PAni, confirming the polymer into hydrogel matrix in its conductive form. The results of TG analysis showed good thermal stability for the obtained materials. From SEM technique, it was possible to see the occurrence of PAni structures more intensely close to the hydrogel surface regions, as well as the formation of micro dendritic crystals, which was attributed to the fractal growth of PAni molecules. These results were corroborated to DRX results. In this way, this work indicated that PAAm/CMC/PAni hydrogels can be considered as promising matrices for the development of new hybrid SC's, for energy accumulation and storage.

Keywords: polyaniline, polysaccharide, hydrophilic properties, electrical properties, composite hydrogels.

Sumário

1. Introdução	11
2. Justificativas	13
3. Revisão bibliográfica.....	14
3.1. Polímeros e materiais poliméricos	14
3.2. Hidrogéis.....	15
3.3 Poliacrilamida (PAAm)	18
3.4 Carboximetilcelulose (CMC)	20
3.5 Polímeros condutores intrínsecos (PCIs).....	21
3.6 Polímeros conjugados.....	23
3.7. Modelo de bandas.....	24
3.8. Polianilina (PAni).....	28
3.8.1 Polimerização e dopagem da polianilina.....	30
3.9. Hidrogéis condutores a base de PAAm e PAni	33
4. Objetivos	34
4.1. Objetivos gerais	34
4.2. Objetivos específicos	34
5. Parte experimental.....	35
5.1. Materiais	35
5.2. Métodos	35
5.2.1. Síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC	35
5.2.2. Preparação dos hidrogéis para incorporação da PAni.....	37
5.2.3. Síntese dos compósitos PAAm/CMC/PAni de rede semi-IPN	37
5.3. Caracterização físico-química dos hidrogéis PAAm/CMC/PAni	40
5.3.1. Grau de intumescimento (Q) em HCl.....	40
5.3.2. Parâmetros cinéticos	41

5.3.3. Medidas de condutividade elétrica.....	42
5.3.3.1 Método de quatro pontas	42
5.3.3.2. Método de duas pontas	43
5.3.4. Preparação das amostras de PAni dopada para obtenção dos espectros	44
5.3.4.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	45
5.3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	46
5.3.5. Análise termogravimétrica (TG)	46
5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)	46
5.3.7. Difração de raios-X (DRX)	47
6. Resultados e discussão	48
6.1. Parâmetros de síntese	48
6.2. Grau de intumescimento	49
6.2.1. Influência da concentração de Ani no intumescimento em solução eletrolítica.....	49
6.2.2. Influência da variação da concentração de APS no intumescimento em solução eletrolítica.....	51
6.2.3. Parâmetros cinéticos de intumescimento em meio eletrolítico	53
6.3. Condutividade elétrica dos hidrogéis de PAAm/CMC/PAni.....	54
6.3.1. Condutividade elétrica obtida pelo método de quatro pontas	55
6.3.2. Condutividade elétrica obtida pelo método de duas pontas.....	56
6.4. Espectroscopia no UV-Vis	58
6.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	60
6.6. Análise termogravimétrica (TG)	63
6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	68
6.8. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X.....	74

6.9. Difração de Raio-X.....	77
7. Conclusões	81
8. Referências	83

1. Introdução

A busca por métodos de acúmulo e armazenamento de energia é um dos mais importantes tópicos pesquisados atualmente. Em virtude disto, o desenvolvimento e a produção de supercapacitores (SC's), também chamados de ultracapacitores, vem se tornando uma alternativa aos dispositivos convencionais como as baterias eletroquímicas, os capacitores clássicos e as baterias de lítio devido ao seu desempenho, propriedades e outras vantagens inerentes [1-3]. Apesar de estarem presentes na maioria dos equipamentos elétricos e eletrônicos, o progresso dos dispositivos de acúmulo e armazenamento tradicionais não apresenta a mesma taxa de avanço das tecnologias que os utilizam, o que evidencia a importância do desenvolvimento e produção de novos dispositivos que possam atender as demandas atuais.

Sucintamente, os SC's podem ser definidos como dispositivos de rápido acúmulo e armazenamento de altas quantidades de energia, porém sua resposta de carga é pouco mais lenta em comparação aos capacitores cerâmicos. Sendo assim, em relação aos mecanismos físicos de transporte de carga [4] e princípio de funcionamento, os SC's estão mais próximos das baterias do que de capacitores convencionais. Porém, em relação a tempo de carga, estão mais próximos dos capacitores.

As primeiras obtenções de SC's tiveram início nos anos 1950 pelas empresas americanas General Electric (GE) e Standard Oil of Ohio (SOHIO) [5]. Desde então, estes vêm sendo usados em aplicações onde se faz necessário armazenar e/ou liberar uma alta quantidade de energia em um curto tempo. Atualmente, os SC's são usados principalmente em veículos elétricos e híbridos, tais como em células combustíveis de automóveis e de trens, mas também em dispositivos de memória volátil de backup em PCs, em sistemas de coleta de energia para painéis solares ou turbinas eólicas, dentre outros [1].

Os SC's pertencem a classe de dispositivos que utilizam eletrólitos líquidos, sendo assim, a presença de íons garante o transporte de carga. Ainda, os SC's podem

ser divididos em três categorias básicas que se enquadram em conformidade com o princípio de armazenamento de carga.

A primeira categoria de SC's são os elétricos de dupla camada ou os chamados SC's "EDLC". Estes utilizam interações eletrostáticas para acumular cargas nas duplas camadas de Helmholtz existentes na interface entre a superfície dos eletrodos e o eletrólito ^[1]. Estes são os mais comuns no mercado.

A segunda categoria representa os chamados pseudosupercapacitores ou SC's faradaicos. A pseudocapacitância é um fenômeno no qual os materiais eletrodos intermediários transferem elétrons por meio de reações redox nas superfícies, onde ocorre uma transferência de cargas entre eletrólito e eletrodo. A estabilidade e a quantidade de ciclos destes são menores do que no caso dos SC's EDLC, com menor eficiência de carga e maior tempo de resposta ^[4], ou seja, menor taxa de descarga.

A terceira categoria é chamada de SC's híbridos, considerado o mais novo tipo de SC's, sendo que estes dispositivos mais avançados combinam os dois tipos anteriores. Devido à reação faradaica que ocorre no eletrodo negativo, que é tipicamente constituído por material pseudocapacitivo, os SC's híbridos possuem maior densidade de energia ^[1-4], o que o torna mais vantajoso em relação aos outros dois. Já o eletrodo positivo é tipicamente composto por carvão ativado que armazena energia eletrostática na superfície do eletrodo. Devido à interação eletrostática entre os portadores de carga e a superfície do eletrodo positivo, os SC's híbridos podem fornecer altos valores de corrente elétrica. Os SC's híbridos são, do ponto de vista da construção e operação, próximos às baterias de íons de lítio ^[4]. Embora os SC's híbridos sejam amplamente estudados em escalas laboratoriais, não existem atualmente estes dispositivos no mercado.

O pré-requisito crucial para a hibridação eficiente do dispositivo é a resposta proporcional dos materiais componentes à carga aplicada, ou seja, performance de taxa similar. Contudo, esquemas de integração simples e materiais de fácil disponibilidade também se fazem importantes quando se trata de produção de novos dispositivos. Como a resposta eletroquímica do EDLC depende da troca de íons de superfície muito rápida ^[1-5], apenas alguns materiais atendem esta condição para composição do eletrodo negativo.

Polímeros e copolímeros condutores de elétrons por meio de reação redox têm sido extensivamente estudados nos últimos anos e surgem como candidatos potenciais para aumentar a capacitância específica dos SC's, além do armazenamento de carga de dupla camada e proximidade de performance de taxa.

No entanto, esses materiais frequentemente sofrem de baixa permeação de eletrólitos resultando em baixa difusividade iônica, limitação de armazenamento de energia, redução na quantidade de ciclos, bem como baixa capacitância específica e utilização incompleta do material ^[4-6].

Principalmente por esses motivos, o desenvolvimento de novos materiais redox ultrarrápidos que apresentem síntese de baixo custo, de fácil integração e produção com elementos abundantes é uma vertente promissora. Esses atributos estão intimamente relacionados à condutividade elétrica intrínseca ^[6], à rápida cinética da reação redox e à alta condutividade iônica dentro da matriz polimérica intumescida por eletrólitos que se estendam por todo o eletrodo compósito (tópicos que serão discutidos futuramente neste trabalho).

2. Justificativas

Hidrogéis compósitos que apresentam interessantes propriedades elétricas têm sido propostos e estudados como materiais de estrutura porosa e com alta permeação de eletrólitos com potencialidade para serem aplicados em SC's. Além desta, esses materiais têm sido estudados para diversas outras finalidades, como em células combustíveis, em capacitores sensíveis a umidade, em células fotossensíveis, em tecnologia de baterias como em baterias de lítio recarregáveis, em eletrossensores, em eletrodos de prótese neural, em biosensores, em atuadores, em músculos artificiais, entre outras potencialidades ^[7-12]. O que justifica a motivação do trabalho em investigar a produção e caracterização de membranas de hidrogéis poliméricos do tipo semi-IPN baseados em poliacrilamida (PAAm), tendo como inovação a presença de carboximetilcelulose (CMC) entrelaçadas nas redes de PAAm, visando a melhoria de algumas propriedades específicas, bem como tornar o compósito mais biodegradável. Já a polianilina (PAni) base de esmeraldina é o

polímero que por meio de reações redox pode apresentar interessantes propriedades elétricas para o desenvolvimento de SC's.

3. Revisão bibliográfica

3.1. Polímeros e materiais poliméricos

Materiais poliméricos se tornaram indispensáveis no cotidiano, com aplicabilidade em diversas áreas da tecnologia. Além disso, existe a preocupação voltada para a substituição de materiais derivados de petróleo que causam danos ao meio ambiente, por materiais poliméricos biodegradáveis. O que também justifica o grande número de trabalhos voltados ao desenvolvimento e caracterização de novos materiais poliméricos com as mais variadas propriedades e livres de combustíveis fósseis [13].

Diversas definições para materiais poliméricos podem ser encontradas na literatura. De maneira sucinta, os polímeros são materiais de origem natural, sintética ou semissintética que apresentam geralmente massa molar da ordem de 10^4 a 10^6 g/mol e são estruturados por uma grande quantidade de unidades químicas [13]. Estas unidades que se estendem ao longo da cadeia polimérica e que caracterizam a composição química do polímero são chamadas de unidades repetitivas, ou simplesmente meros, o que demonstra a gênese do nome polímero, poli (muitos), e mero (unidade repetitiva). Já a substância de onde se origina um polímero é chamada de monômero [13].

Um monômero precisa apresentar funcionalidade de no mínimo igual a dois ($f \geq 2$), para que possa reagir quimicamente e se combinar com outros monômeros bifuncionais e formar uma cadeia polimérica. Para se obter uma rede polimérica de três dimensões é preciso que as moléculas apresentem polifuncionalidade, ou seja, ($f \geq 3$) [13]. A funcionalidade é definida como o número de sítios de ligações e é onde ocorre a ligação química ou interação física entre as moléculas [13].

Além disso, um polímero pode apresentar dois ou mais diferentes tipos de meros em sua cadeia, estes são chamados de copolímeros. Sendo que a disposição

dos meros na cadeia define o tipo de arranjo da cadeia polimérica nos copolímeros, que pode ser classificado como aleatório, alternado, em blocos ou enxertado [13].

3.2. Hidrogéis

Dentre as várias classes de materiais poliméricos, os hidrogéis tornaram-se uma excelente opção tecnológica devido às suas propriedades inerentes como alta hidrofiliabilidade; facilidade de síntese em diferentes moldes; gama variada de monômeros precursores; síntese rápida com alta reprodutibilidade, baixo custo [14], biodegradabilidade e capacidade de absorção e sorção de diferentes solutos [15-17]. Devido à sua versatilidade e vantagens técnicas em relação a outras classes de materiais, os hidrogéis têm sido utilizados em diferentes setores industriais, desde biomateriais [18 - 22] até a tecnologia de baterias [23 - 25].

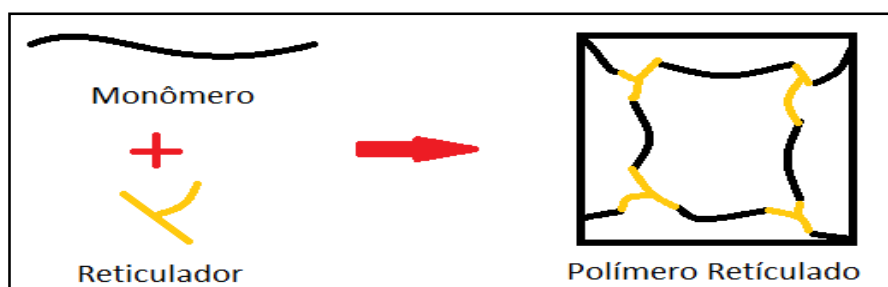
A estrutura de rede dos hidrogéis fornece um ambiente em três dimensões com alta retenção de líquidos, formada por ligações covalentes (ligações cruzadas) ou não covalentes (interações físicas) [26] tais como ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou emaranhamentos físicos.

A hidrofiliabilidade dos hidrogéis pode ser controlada pela natureza dos grupamentos presentes em suas cadeias, tais como: - OH, -COOH, -CONH₂, -NH₂, -SO₃H. A insolubilidade é afetada diretamente pelo grau de entrelaçamento (reticulações químicas ou interações físicas) das cadeias formadoras dos hidrogéis [14]. Dependendo da natureza química dos grupamentos lateralmente ligados às cadeias poliméricas os hidrogéis podem ser classificados como neutros ou iônicos [14]. As redes poliméricas podem ser formadas por homopolímeros ou copolímeros [14].

Hidrogéis obtidos por reticulações químicas são conhecidos como hidrogéis do tipo químico ou permanente [22]. Dentre as diversas sínteses reportadas na literatura, uma abordagem típica consiste na obtenção de hidrogéis por meio de polimerização de monômeros vinílicos com um iniciador do tipo radical livre solúvel em água e um agente de reticulação química, isso confere aos hidrogéis alta hidrofiliabilidade sem, entretanto, perder sua integridade física [26].

A Figura 1 ilustra uma cadeia polimérica de hidrogel formada por um monômero precursor e reticulador estabelecendo um ambiente 3D que adequadamente exemplifica um hidrogel reticulado. No entanto, na representação, as dimensões entre monômero, reticulador e poros estão fora de escala, sendo apenas um guia.

Figura 1: Exemplo de formação de rede polimérica 3D para um hidrogel químico (reticulado).



Fonte: Adaptado de [26].

A Figura 2 mostra a difusão de fluidos para o interior do hidrogel, que pode se dar pela expansão das redes poliméricas e reticulações, representadas por pontos vermelhos, devido a absorção do fluido.

Figura 2: Expansão das cadeias poliméricas de hidrogel após o intumescimento.



Fonte: Extraído de [26].

A classificação dos hidrogéis também pode se dar com base na composição polimérica em relação aos monômeros precursores. São eles categorizados em diferentes classes, onde quatro destas estão definidas abaixo [27]:

- a) hidrogéis homopoliméricos: apresentam um único mero em suas cadeias poliméricas;
- b) Hidrogéis copoliméricos: apresentam dois ou mais meros diferentes em suas cadeias poliméricas;
- c) Hidrogéis poliméricos de rede interpenetrada (IPN): apresentam dois polímeros, naturais ou sintéticos, reticulados independentemente;
- d) Hidrogéis poliméricos de rede semi-interpenetrada (semi-IPN): apresentam uma ou mais redes poliméricas na forma linear ou reticulada, onde um ou mais polímeros estejam entrelaçados nestas redes.

A quantidade de fluidos absorvidos e liberados pelo hidrogel, assim como outras características e propriedades, podem ser variadas e controladas ajustando-se as condições de síntese, mais especificamente: concentrações de monômeros, reticulante, iniciador e catalisador ^[26]. Dessa forma, os hidrogéis podem ser projetados para diversas aplicações tecnológicas, bem como podem ser ecológicos e apresentar alta biodegradabilidade.

Além disso, os hidrogéis podem ainda ser classificados em três categorias de acordo com a natureza do monômero precursor, são elas ^[27]:

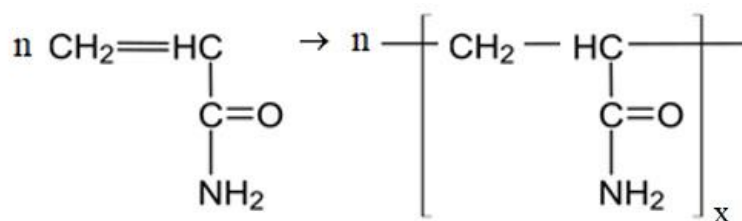
- a) Hidrogéis sintéticos: Os hidrogéis sintéticos mais estudados são constituídos a base dos polímeros poli(álcool vinílico) (PVA), poli(ácido metacrílico) (MAA) e poliacrilamida (PAAm);
- b) Hidrogéis naturais: Os hidrogéis naturais mais comuns são formados a base de quitosana, alginato, celulose e seus derivados;
- c) Hidrogéis semissintético: Os hidrogéis semissintéticos são constituídos a base da combinação dos dois anteriores ou a partir da modificação de um polímero natural, por exemplo, no caso de hidrogéis físicos.

Durante o processo de síntese, diferentes estratégias podem ser utilizadas para melhorar o desempenho/propriedade dos hidrogéis. Por exemplo, componentes inorgânicos podem ser incorporados nas redes poliméricas para reduzir o custo do produto e melhorar as propriedades físico-químicas ^[28]. Quando se introduz um polissacarídeo na síntese do hidrogel ^[28], busca-se torná-los mais biodegradáveis, além de melhorar outras propriedades de acordo com a aplicabilidade, como por exemplo a hidrofilicidade e propriedade mecânica de flexibilidade.

3.3 Poliacrilamida (PAAm)

Os hidrogéis à base de PAAm (Figura 3) são alguns dos hidrogéis de mais fácil empregabilidade, além de baixo custo e facilidade de síntese, apresentam alto grau de intumescimento. Ainda, hidrogéis a base de PAAm apresentam vantagens química, óticas e térmicas em comparação a outros hidrogéis ^[29]. Seu monômero precursor, de origem sintética, é a acrilamida, também representado na Figura 3.

Figura 3: Estruturas químicas do monômero AAm e do polímero PAAm.



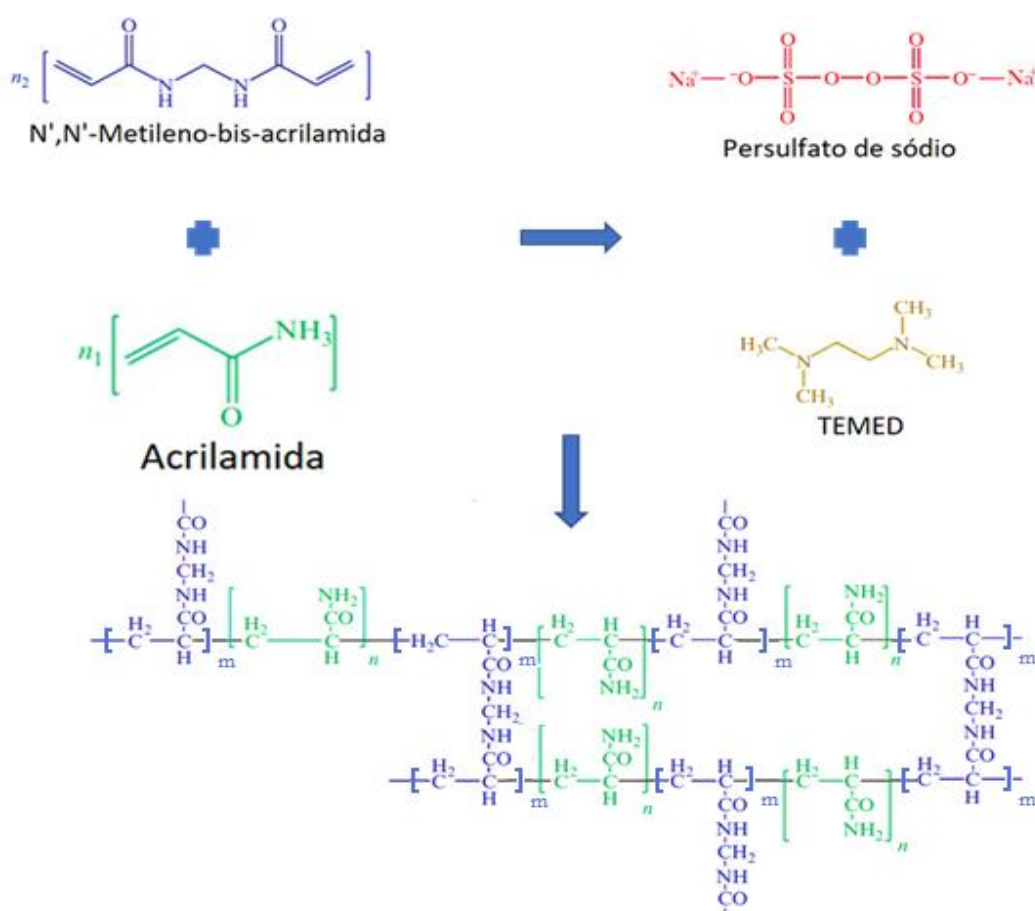
Fonte: Próprio autor.

Além disso, as propriedades mecânicas dos hidrogéis podem ser facilmente manipuladas pela variação da concentração de reticulador (N,N'-metilenobis-acrilamida), característica que muitos outros sistemas de hidrogéis são incapazes de fornecer ^[29].

O método mais comum para a iniciação da reação de polimerização da acrilamida envolve a geração de radicais livres, advindos da cisão homolítica de persulfato de sódio, como demonstrado na Figura 4. Resumidamente, a acrilamida e o seu agente de reticulação reagem em solução com o catalisador N,N,N',N'-

tetrametiletenodiamina (TEMED). Uma vez que o oxigênio pode atuar como inibidor de reações de polimerização do tipo radical livre, podendo retardar ou mesmo evitar que a reação de polimerização prossiga, a solução é colocada em uma câmara de vácuo ou atmosfera de nitrogênio antes da adição de iniciadores para remover o oxigênio dissolvido nas soluções de hidrogel. Desta forma, o tamanho dos poros do produto final pode ser controlado pela concentração total de acrilamida e reticulador [26].

Figura 4: Esquema indicando um exemplo de reação de polimerização da acrilamida.



Fonte: Adaptado de [30].

Os hidrogéis de PAAm são transparentes e não fluorescentes, o que facilita a visualização microscópica dos processos celulares. Além disso, é possível ligar covalentemente proteínas de interesse à superfície do hidrogel [29], produzir síntese

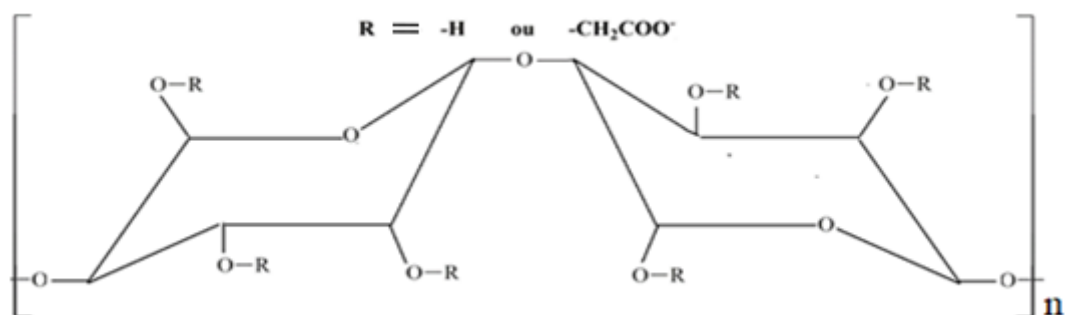
de copolímeros com PAAm, além de viabilizar a produção de hidrogéis de redes IPN ou semi-IPN para aplicações em diversas áreas tecnológicas, como a de interesse aqui nesta dissertação.

3.4 Carboximetilcelulose (CMC)

Um método de síntese usado para se obter hidrogéis pode se dar por meio da utilização de polissacarídeos (biopolímero) renováveis, como por exemplo a amilopectina, a celulose, a amilose e a quitina, entrelaçados ou copolimerizados em redes híbridas de hidrogéis. O que pode melhorar ainda mais as propriedades hidrofílicas, mecânicas e a sorção/dessorção de solutos desses sistemas ^[31]. Em específico, compósitos baseados em celulose estão sendo amplamente investigados devido à grande disponibilidade de celulose na natureza e a degradabilidade intrínseca ^[31] exibida por alguns derivados de celulose. Um exemplo de polissacarídeo obtido por meio de modificação química da celulose é a CMC, polímero solúvel em água, que vem sendo utilizado em uma gama variada de aplicações tecnológicas como por exemplo em hidrogéis híbridos.

A obtenção da CMC se dá por meio de síntese química de fácil reprodução, de baixo custo e suas propriedades físico-químicas variam de acordo com o grau de polimerização, grau de substituição, da pureza obtida e da regularidade da troca das hidroxilas por grupos carboximetil ^[32] ao longo da cadeia polimérica. A Figura 5 demonstra a estrutura química de um mero da CMC.

Figura 5: Estrutura química representativa de um mero de carboximetilcelulose.



Fonte: Próprio autor.

Com o discutido até aqui, se torna evidente que a utilização de polissacarídeos copolimerizados em matrizes sintéticas para a produção de hidrogéis, indicando uma possível melhora no desempenho desses materiais. É notório também, que o aproveitamento da CMC para o desenvolvimento de hidrogéis pode gerar aplicações atraentes e promissoras em diversas áreas tecnológicas.

3.5 Polímeros condutores intrínsecos (PCIs)

A melhoria das propriedades do estado sólido através do desenvolvimento de materiais poliméricos de maior qualidade é um dos objetivos da ciência dos materiais. Apesar disso, havia pouco otimismo de que seria alcançada a propriedade específica de condutividade elétrica nos polímeros. O fato de que a maioria dos polímeros serem materiais isolantes se dá pela falta de cargas que possam se locomover pela estrutura do material ^[33]. Dessa maneira, para que a característica de condução elétrica se manifeste, geralmente, é necessário a introdução ou remoção de portadores de carga por meio de agentes inorgânicos inseridos na cadeia polimérica por meio de diversas reações de oxidação e redução, chamadas também de reações redox, analogamente ao processo de dopagem nos materiais semicondutores.

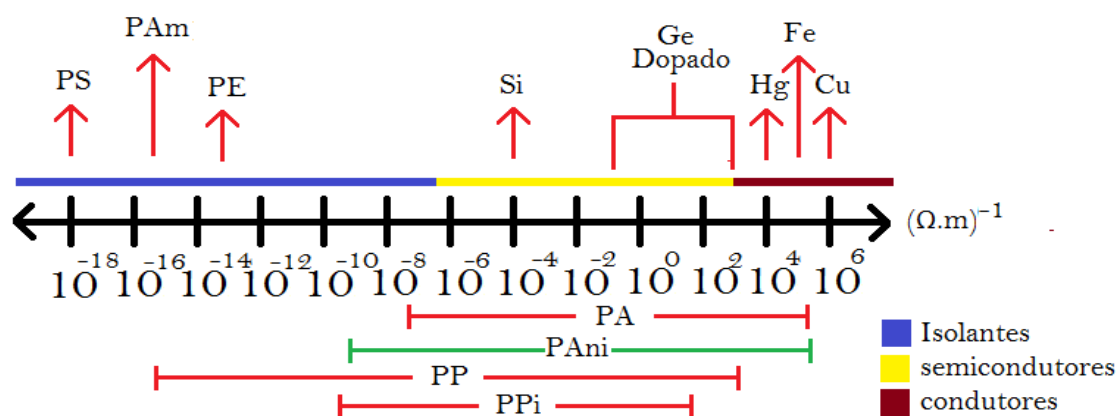
Em suma, a dopagem é um processo químico no qual átomos distintos são introduzidos na estrutura cristalina de uma substância, sendo que em uma estrutura semicondutora a dopagem é geralmente realizada para se alterar as propriedades elétricas do material ^[34].

Para a obtenção de polímeros com interessantes propriedades elétricas semelhante a um comportamento “metálico” via dopagem, seria necessária uma dopagem a um nível relativamente alto, da ordem de aproximadamente 10% ^[33]; dessa maneira, o que se esperava é que as impurezas carregadas resultantes causassem dispersão e/ou localização. Com isso, o processo de dopagem prejudicaria qualquer melhoria nas propriedades de condução elétrica.

A obtenção dos primeiros polímeros condutores foram relatados em 1862, mas somente por volta de 1960 foi que os polímeros condutores intrínsecos (PCIs) se tornaram um atrativo objeto de estudo, devido suas interessantes propriedades e

inúmeras possibilidades de aplicações em diversas áreas como na elétrica, na eletrônica, na termoeletrica, na eletroquímica, no eletromagnetismo, na eletromecânica, na eletroluminescência, em membranas, em sensores, entre outras [35 -37]. Esse tipo de material agrega propriedades específicas de plásticos, juntamente com as características elétricas e óticas de metais e de semicondutores inorgânicos. Atualmente os materiais que se enquadram na classe dos PCIs são chamados também de “metais sintéticos” [38]. A Figura 6 mostra uma comparação da condutividade entre materiais isolantes, semicondutores, condutores e alguns PCIs.

Figura 6: Comparação da condutividade entre alguns PCIs (poliacetileno (PA), polianilina (PAni), poli(p-fenileno) (PP), polipirrol (PPi)) e outros materiais (poliestireno (PE), poliamida (PAm), polietileno (PE), silício (Si), germânio (Ge), mercúrio (Hg), ferro (Fe) e cobre (Cu)).



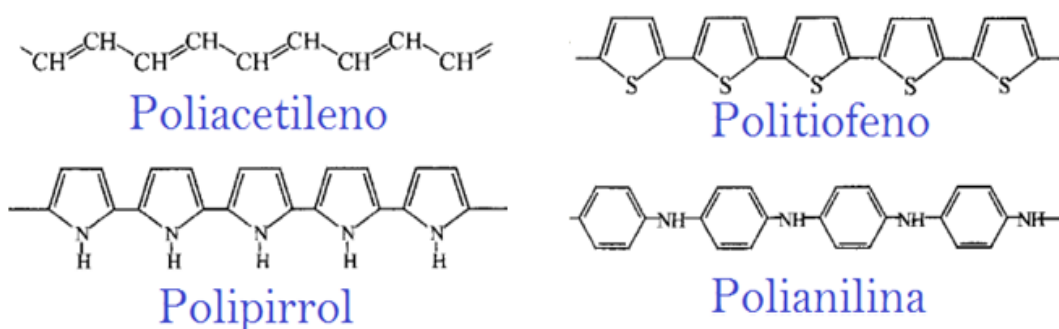
Fonte: Próprio autor.

O primeiro artigo científico sobre PCIs e seu comportamento único como semicondutores ou metais foi publicado em 1977 [39]. Os autores relataram a síntese de poliacetileno e sua dopagem por halogênios para produzir polímeros com notável condutividade. Dessa maneira, essa nova classe de polímeros foi introduzida, impulsionando avanços na ciência de materiais, eletrônica e aplicações em diversas áreas tecnológicas. Esta descoberta foi reconhecida pela atribuição do Prêmio Nobel de Química em 2000.

3.6 Polímeros conjugados

Vários esforços têm sido feitos para a explicação da condução elétrica dos PCIs. As duas principais explicações para a condutividade em polímeros são pela quebra de ligações duplas e/ou deformação das redes poliméricas, o que exige a disposição conjugada entre carbonos. Em suma, os PCIs são polímeros que apresentam ligações π^* conjugadas na estrutura molecular^[40], ou seja, os átomos são unidos por ligações covalentes intercaladas entre ligações simples e ligações duplas ao longo da cadeia polimérica. Quando as ligações π são quebradas, estas apresentam elétrons livres na superfície da cadeia polimérica, analogamente a um gás de Fermi, fenômeno presentes nos metais. Essa disposição possibilita a condução elétrica quando o material é submetido a uma diferença de potencial. A Figura 7 mostra a estrutura de alguns dos PCIs mais estudados^[41], estruturados em cadeias poliméricas conjugadas em sua forma reduzida.

Figura 7: Cadeia conjugada dos polimeros condutores intrinsecos mais estudados.



Fonte: Adaptado de ^[41].

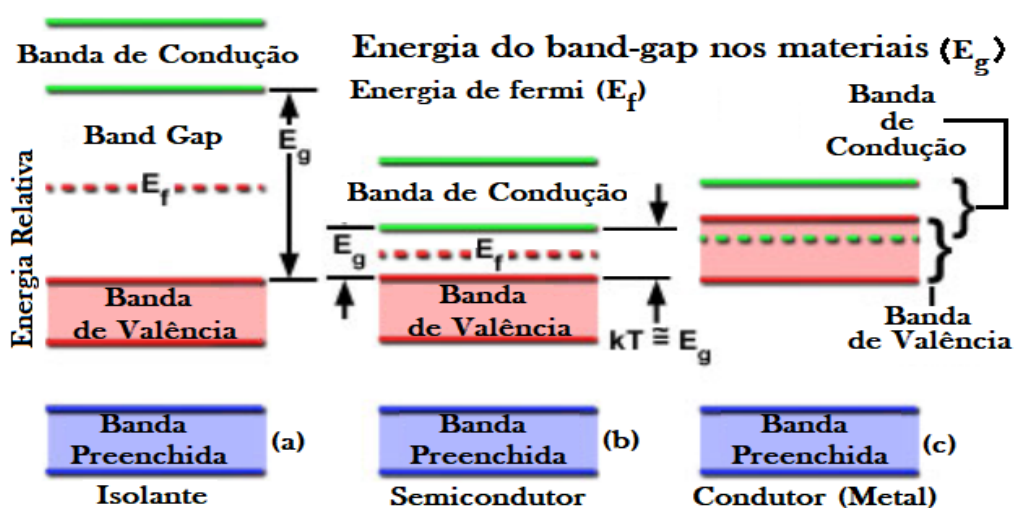
A disposição das cadeias conjugadas dos PCIs pode definir as propriedades finais do material^[40], principalmente as elétricas.

Nesta configuração, os elétrons π^* podem ser adicionados ou removidos nas cadeias poliméricas proporcionado por um baixo acréscimo de energia formando um íon polimérico, conhecido também como forma condutora do polímero. Da mesma forma, por meio de reações redox, o acréscimo energético mantém intactas as ligações σ , o que conserva a matriz polimérica^[40].

3.7. Modelo de bandas

Dentre as teorias que explicam a propriedade de condutividade nos PCIs, uma das mais utilizada atualmente é a teoria de “modelo de bandas”, semelhantemente as explicações para os semicondutores ^[41]. Pelo modelo de bandas, os elétrons podem ocupar níveis característicos de energias chamados de bandas, são elas a banda de valência ou “BV” que constitui o maior estado energético ocupada por elétrons e a banda de condução “BC” que são níveis eletrônicos vazios. A interface entre as bandas é chamada de faixa proibida de energia ou “*band-gap*”, ou ainda hiato ^[41], esquematizado na Figura 8. A largura do *band-gap* é o que determina as propriedades elétricas intrínseca de um determinado material.

Figura 8: a) Modelo de bandas para um isolante, b) Modelo de bandas para um semicondutor e c) Modelo de bandas para um condutor.



Fonte: Adaptado de ^[43].

A condutividade explicada pelo modelo acima, como nos semicondutores, é relacionada a bandas unidimensionais onde os elétrons são removidos do topo da banda de valência (BV) ou adicionados na banda de condução (BC) quando se assume dopagens do tipo P ou do tipo N, que dependem da impureza introduzida na rede, o que explica a condução para polímeros como o poliacetileno ^[34].

Além disso, a explicação para a condução nos polímeros está também baseada na presença de falhas nas estruturas das cadeias poliméricas, onde esses defeitos se

originam durante o processo de polimerização, formando radicais não dopados ^[43] e será brevemente discutida.

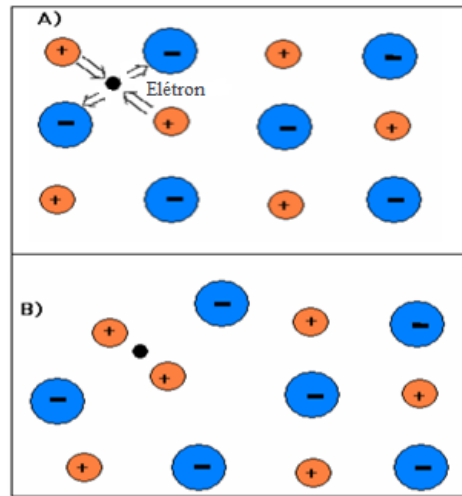
O processo de dopagem nos polímeros condutores leva a formação de defeitos conformacionais originados pela alteração dos comprimentos de ligação nos segmentos da molécula, o que causa irregularidades na cadeia. Com isso, mediante a processos de dopagem é possível adicionar ou retirar elétrons originando quase partículas denominadas sólitons ^[44]. Assim sendo, um defeito delocalizado, denominado sóliton, cria um nível de energia semipreenchido na região de *gap* entre a BV e BC. As ideias iniciais para este modelo surgiram a partir dos trabalhos de Su, Schrieffer e Heeger, conhecido também como “modelo SSH” ^[42].

No entanto, este modelo não esclarece o fato da condutividade do polipirrol, poliacetileno, poli(p-fenileno) e da polianilina estar também associada a portadores de cargas com spin zero ^[45] e não somente aos elétrons desemparelhados ou unidimensionais. A estrutura destes PCIs, não proporciona a existência de sólitons livres, pois o estado fundamental de energia não é degenerado, com estados em diferentes níveis de energia. Por esse motivo se faz necessária a introdução de impurezas para a remoção ou adição inicial de elétrons, levando a formação de um novo estado eletrônico nomeado de “pólaron”, ao qual está associada uma distorção da cadeia, da forma aromática para a forma quinóide ^[45].

O pólaron é uma interação da carga que distorce a estrutura do polímero na forma de fônons, onde os fônons são quase-partículas ou bósons com spin zero, que determinam as energias quantizadas de vibrações, ou modos normais, analogamente a um movimento vibratório específico dos átomos ou íons do retículo cristalino ^[45].

A Figura 9 representa a interação de um elétron com átomos da rede cristalina causando uma distorção local da rede.

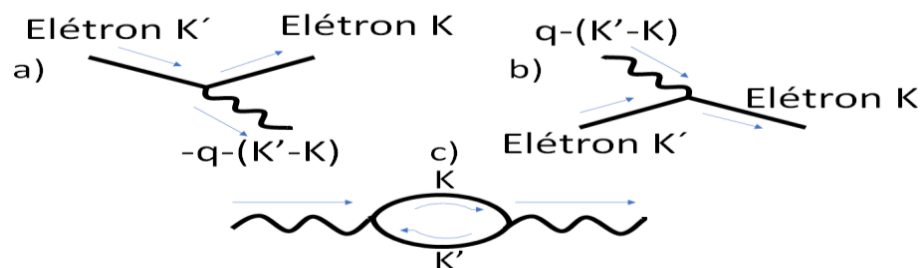
Figura 9: a) Presença de um elétron na rede cristalina. b) Distorção da rede e locomoção do elétron causadas por interações eletrostáticas devido a interação do elétron desemparelhado com fônons ou vibrações do reticulado.



Fonte: Adaptado de ^[45].

O espalhamento do elétron, ou mudança de sua trajetória pode tanto emitir ou absorver um fônon, onde esse fônon faz, na maior parte do tempo, um par virtual com o elétron, denominado sistema elétron-fônon ^[45], analogamente ao par elétron-lacuna nos semicondutores. Esse par é denominado pólaron como descrito anteriormente. A Figura 10 mostra um esquema para o sistema elétron-fônon.

Figura 10: Espalhamento do elétron de K' para K : a) elétron emitindo um fônon; b) elétron absorvendo um fônon; c) espalhamento em “a” e “b” considerando que o fônon forma um par virtual elétron lacuna. O elétron com sua nuvem virtual de fônons é o chamado de pólaron.



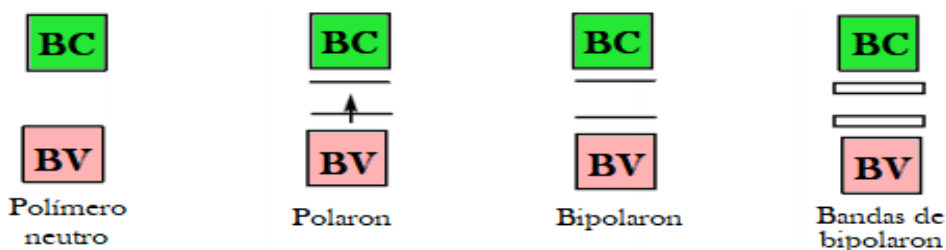
Fonte: Adaptado de ^[45].

Outra interpretação para esse modelo se dá por meio das bandas BV e BC, discutido anteriormente, onde um elétron é removido da parte superior da BV do

polímero, causando uma vacância, o que dá origem a um cátion radical denominado de pólaron. O pólaron é definido como um íon radical que transporta um elétron desemparelhado de spin $\frac{1}{2}$ e uma carga positiva de spin zero ^[44]. Esse conjunto está associado a uma distorção do retículo levando os benzenóides da forma aromática para a forma quinóide e ao surgimento de estados na região do gap ^[45]. Desse modo, o pólaron fica livre para se deslocar pela cadeia polimérica, o que faz surgir também em escala macroscópica a condutividade elétrica.

Analogamente, se um segundo elétron for removido em uma cadeia onde outro já foi removido, surge a presença do denominado bipólaron. Por definição, o bipólaron é um par de cargas negativas ou dicátion com spin igual a zero, o que causa uma forte distorção da rede ^[44]. Desta forma, podem ocorrer duas situações, se um segundo elétron for retirado de um seguimento diferente da cadeia polimérica temos a formação de dois pólarons, ou se um segundo elétron for retirado de um pólaron já formado ocorrerá a produção de um dicátion radical ou bipólaron ^[44]. A Figura 11 mostra a formação de um pólaron e um bipólaron criados por meio de reação de oxidação, onde a BV continua preenchida, a BC continua vazia e os novos níveis parcialmente preenchidos se encontram na zona de gap.

Figura 11: Criação dos estados de pólaron e bipólaron por meio de oxidações.



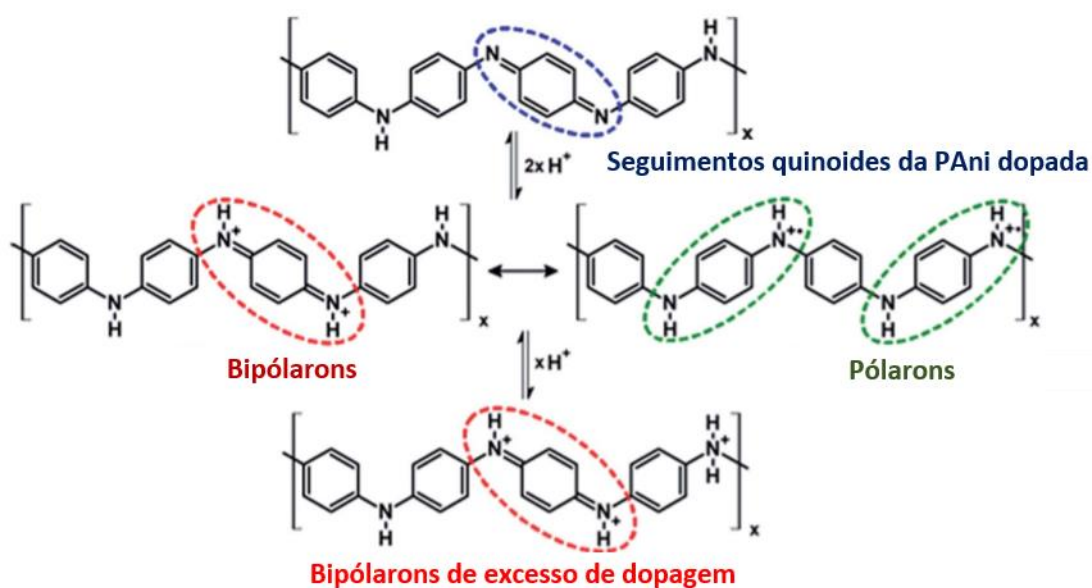
Fonte: Adaptado de ^[44].

Para a formação de um bipólaron é necessária exatamente a mesma energia para a formação de dois pólarons independentes. Apesar desse fato, a estabilidade adquirida pela formação de um bipólaron é maior quando comparada à formação de dois pólarons independentes. Isso acontece, pois, a configuração adquirida com a distorção da rede leva a diminuição da energia de ionização do polímero favorecendo

sistemas bipolarônicos [46]. Além disso, na formação de dois pólarons, aparecerá uma repulsão coulombiana entre eles, pois estarão confinados em um mesmo sítio [34].

Tanto um polaron, quanto um bipolaron podem se deslocar pela cadeia polimérica por meio de reordenação das ligações do sistema conjugado, quando o sistema é submetido a um campo elétrico externo [46]. A Figura 12 mostra a representação do modelo de formação de um polaron e um bipolaron para o polímero polianilina.

Figura 12: Formação de um polaron e um bipolaron para a polianilina.



Fonte: Adaptado de [47].

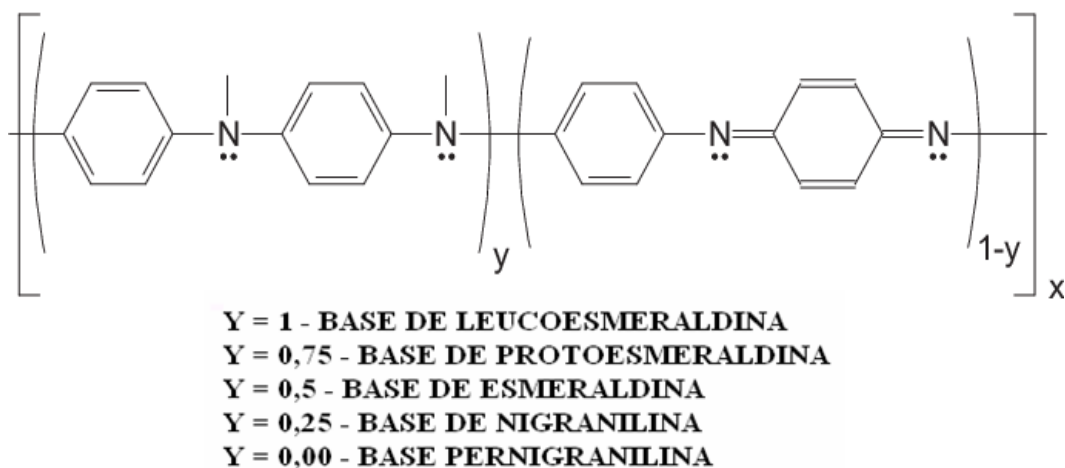
3.8. Polianilina (PAni)

A PAni é um dos PCIs mais estudados, pois possui baixa complexidade de polimerização e dopagem, bem como relativa facilidade de caracterização [44]. Além disso, entre os polímeros condutores disponíveis, a PAni é um dos mais promitentes, pois seu monômero possui baixo custo e apresenta melhor estabilidade em condições ambientes quando comparado a outros PCIs [44].

A PAni é um polímero conjugado de conformação linear. A forma base da PAni consiste em cadeias unitárias repetidas reduzidas e oxidadas alternadas [44]. As

formas de obtenção da PANi apresentam estrutura com anéis aromáticos ou quinoides (anéis de seis átomos de carbono - C₆H₄) onde estão conectados entre si por átomos de nitrogênio, como mostrado na Figura 13.

Figura 13: Estrutura geral e níveis redox da polianilina.



Fonte: Adaptado de ^[45].

Os valores para Y podem variar entre 0 e 1 pela proporção de $\frac{1}{4}$ sendo 0 para o polímero completamente oxidado, onde a cadeia apresenta somente nitrogênios imina, e 1 para o polímero completamente reduzido, apresentando em sua cadeia apenas nitrogênios aminas ^[49].

Por se diferenciar no grau de oxidação quando as ligações químicas de nitrogênio são feitas com o carbono, compostos com estruturas semelhantes são formados se diferenciando bastante no comportamento óptico e eletrônico ^[44].

O vasto interesse no estudo das propriedades da PANi se dá pela gama de singularidades que esta apresenta quando se altera as condições de síntese, o que resulta em uma vasta potencialidade de aplicações para este material, tal como no armazenamento e transformação de energia, atuadores, sensores, proteção contra corrosão, diodos e transistores, entre outros ^[44].

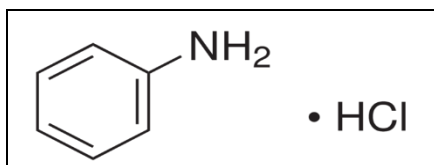
A PANi pode ser obtida em diferentes estados de oxidação ou redução, ajustando-se as condições de pH e potencial elétrico durante sua síntese ^[45]. Visualmente, os diferentes estados de oxidações refletem em diferentes tonalidades

do polímero. Ainda, devido a característica redox da cadeia principal, as propriedades elétricas podem ser controladas por processos reversíveis ajustando-se as condições mencionadas anteriormente.

3.8.1 Polimerização e dopagem da polianilina

A obtenção da PAni pode se dar por meio de oxidação do monômero anilina ($C_6H_5NH_2$), representado na Figura 14, em meio ácido tal como o ácido clorídrico (HCl) [45].

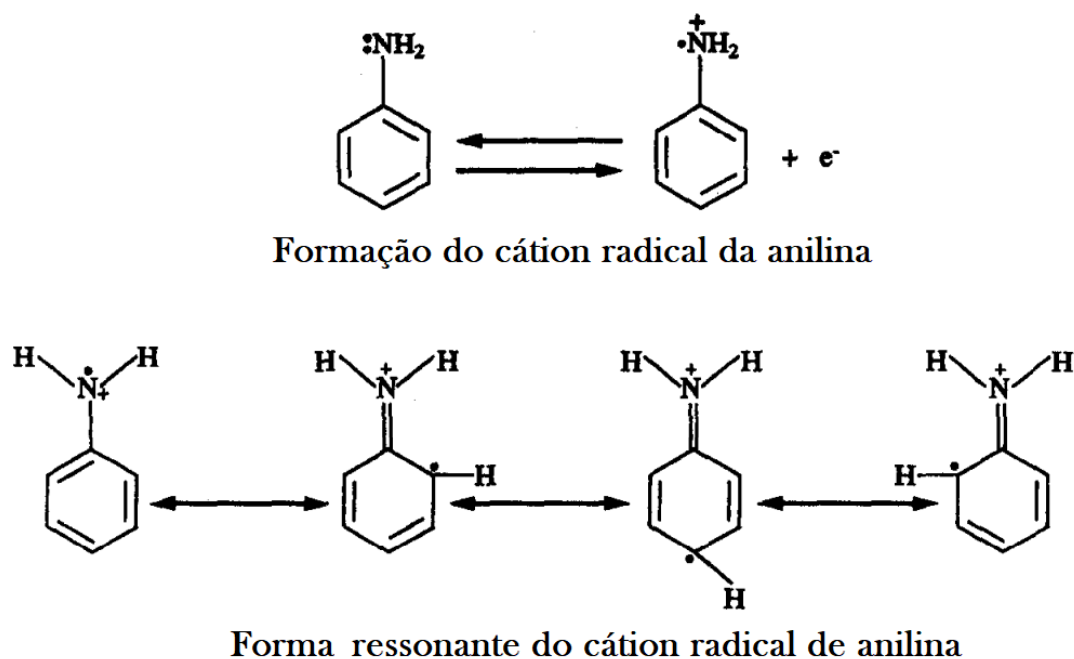
Figura 14: Representação da fórmula química do monômero anilina em meio ácido (HCl).



Fonte: Próprio autor.

Os numerosos métodos empregados para sintetizar a PAni podem gerar polímeros diferentes em relação a sua natureza e propriedades. Em geral, a polimerização prossegue através do cátion radical do monômero em meio ácido, que então reage com um segundo cátion radical do monômero para a formação de um dímero, fazendo com que surjam duas lacunas (prótons) no potencial necessário para oxidar o monômero, o dímero, e assim sucessivamente até o término da cadeia polimérica [49]. O ponto de concordância nos mecanismos propostos para a polimerização da PAni é o primeiro passo da oxidação da anilina, isto é, a formação do cátion radical. Este cátion radical apresenta três formas ressonantes diferentes [49], como indicado na Figura 15.

Figura 15: Obtenção e formas de ressonância do cátion radical da anilina.



Fonte: Adaptado de [49].

O mecanismo para a oxidação do ânion da anilina em meio ácido foi proposto por Mohilner et al com base na determinação dos parâmetros cinéticos, para o passo inicial de transferência de carga e na comparação direta das propriedades [46].

As variações dos níveis redox da polianilina seguem o seguinte padrão [49]:

- Base de leucoesmeraldina: Sólido amorfo; insolúvel na maioria dos solventes orgânicos. É a forma da polianilina totalmente reduzida;
- Base de protoesmeraldina: Composto com coloração violácea formando sais de coloração amarelo-esverdeada quando na forma protonada; solúvel em ácido acético 80 %, com coloração esverdeada;
- Base de esmeraldina: Sólido com coloração azul violácea, formando sais de cor verde na forma protonada. Segundo o grau dessa oxidação pode apresentar maior condutividade, porém, com o avanço da oxidação sua condutividade vai

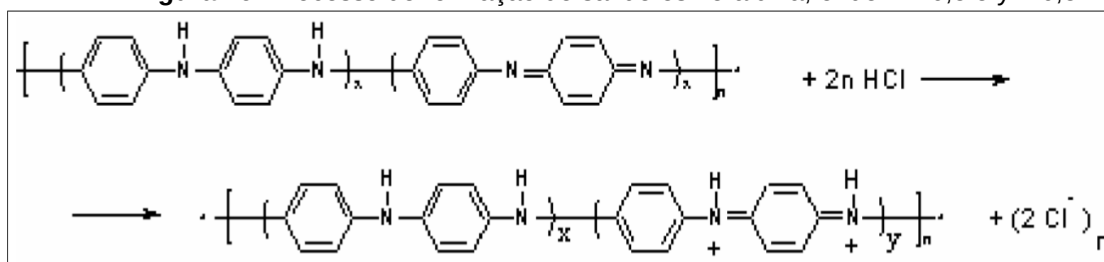
decrecendo. Esse é um comportamento não muito comum, mas se percebe isso ao se fazer o tratamento da esmeraldina em meio neutro ou alcalino;

d) Base de nigranilina: Composto com tom azul escuro, formando sais azulados na forma protonada. As bases de nigranilina são estáveis, porém seus sais são instáveis;

e) Base de pernigranilina: Composto de coloração púrpura, formando sais de mesma coloração, onde todos os nitrogênios constituem grupos imínicos e o polímero se encontra totalmente desprotonado; representa o grau mais elevado de oxidação possível para as polianilinas.

Dentre as formas isolantes apresentadas, a esmeraldina é a que apresenta maior condutividade elétrica ao reagir em meio ácido, como por exemplo solução de HCl, para formar seu correspondente sal chamado também de sal de esmeraldina. Este aumento da condutividade é proporcionado por reações de protonação nos átomos de nitrogênio N que apresentam ligações π^* . A Figura 16 mostra o processo de formação de sal de esmeraldina da polianilina.

Figura 16: Processo de formação de sal de esmeraldina, onde $x = 0,5$ e $y = 0,5$.



Fonte: Extraído de [40].

O aumento da condutividade da PANi na forma esmeraldina possivelmente seja devido a formação de uma estrutura π^* altamente simétrica em seu correspondente sal, o que potencializa a formação de bipólarons. Energeticamente o sistema

mencionado é favorecido quando há aleatoriedade na distribuição dos anéis benzênicos e quinóides ^[40].

Entretanto, as potencialidades para aplicação da PAni ainda precisam ser exploradas e obstáculos contornados como em processo de síntese, devido a defeitos na formação da PAni, ou eficácia dos processos de dopagem.

3.9. Hidrogéis condutores a base de PAAm e PAni

Os hidrogéis compósitos condutores têm sido identificados como uma classe promissora de material polimérico para uma ampla gama de aplicações, como em setores biomédico, energético, ambiental, sanitário e agrícola ^[7]. Os hidrogéis condutores receberam imensa atenção devido à sua biocompatibilidade, propriedades hidrofílicas, biodegradabilidade, eletrocondutividade e facilidade de síntese ^[7].

A natureza flexível dos hidrogéis condutores é uma característica interessante para algumas tecnologias inovadoras, como a eletrônica flexível, especialmente em SC's flexíveis e células solares. Sua natureza de biocompatibilidade desempenha um papel fundamental em aplicações biomédicas, como em biocondutores, em biosensores, em dispositivos médicos implantáveis, em sistemas de liberação de drogas eletroestimuladas, em músculo artificial e em engenharia de tecidos ^[50 – 52]. Quando se trata da condutividade, dentre os PCIs, a PAni tem sido estudada extensivamente por sua estabilidade, condutividade elétrica variável, baixo custo e melhor compatibilidade com biopolímeros, como já discutido.

Dentre a classe de hidrogéis compósitos condutores, os compostos a base de poli(acrilamida) PAAm e polianilina PAni vem sendo estudados e reproduzidos com sucesso através da polimerização *in situ* da Ani na presença do hidrogel formando sistemas de hidrogéis de rede IPN e semi-IPN ^[52]. Em comparação com os métodos de preparação convencionais, a polimerização *in situ* é mais econômica e eficaz, visto que a PAni é formada espontaneamente dentro da matriz do hidrogel.

Em contraste com os materiais convencionais, os hidrogéis compósitos de PAAm/PAni apresentam grandes vantagens, incluindo estrutura homogênea, aumento da resistência mecânica, alta condutividade elétrica e a capacidade de

interconverter reversivelmente entre os estados de dopagem [52]. Além disso, a polimerização *in situ*, para a produção de hidrogéis poliméricos condutores, não depende de tipos específicos de solventes orgânicos ou ácidos dopantes.

Por tudo discutido, é notório que o desenvolvimento e caracterização de hidrogéis condutores pode proporcionar avanços na área de supercapacitores e que esta é uma vertente extremamente promissora e ainda pouca explorada, seja no cenário nacional ou internacional.

4. Objetivos

4.1. Objetivos gerais

A proposta do presente trabalho é sintetizar e avaliar as características físico-químicas de compósitos hidrogéis condutores com estrutura porosa constituídos de PAAm, CMC e PANi, a partir de variação da relação entre o monômero Ani e iniciador de reação persulfato de amônia (APS).

4.2. Objetivos específicos

- Otimizar os parâmetros e métodos de síntese para obtenção de hidrogéis compósitos de PAAm/CMC/PAni.
- Avaliar as propriedades hidrofílicas dos hidrogéis em meio eletrolítico por meio de ensaios de grau de intumescimento.
- Determinar a partir dos dados obtidos no grau de intumescimento, os tipos de mecanismos envolvidos no processo de absorção do meio.
- Determinar por meio de métodos de quatro e duas pontas, a condutividade intrínseca dos hidrogéis compósitos obtidos.
- Analisar por meio da técnica de espectroscopia na faixa de frequência do ultravioleta e no visível (UV-VIS) e de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a formação do hidrogel, a estrutura da PANi obtida, bem como a presença e interação da PANi com a matriz polimérica.

- Avaliar a estabilidade térmica dos hidrogéis compósitos contendo PANi utilizando a técnica de análise termogravimétrica (TG).
- Estudar a estrutura e a cristalinidade dos hidrogéis por meio da análise de difração de raios-X (DRX).
- Analisar a morfologia da superfície e do interior das amostras por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como mapear a distribuição química da PANi nos compósitos por meio de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX).

5. Parte experimental

5.1. Materiais

Foram utilizados os reagentes polissacarídeo carboximetilcelulose (CMC) ($M_v = 114 \times 10^3$ g/mol, Synth); monômero acrilamida (AAm) (Vetec Química, C_3H_5NO , MM = 71,08 g/mol); reticulador N,N,N',N'-metilenobisacrilamida (MBAAm) (Vetec Química, $C_7H_{10}N_2O_2$, MM = 154,17 g/mol); catalisador N,N,N',N'-tetrametiletenodiamina (TEMED) (Sigma Aldrich, $C_6H_{16}N_2$, MM = 116,24 g/mol); iniciador persulfato de sódio (NaPS) (Synth, $Na_2S_2O_8$, MM = 238,03 g/mol); monômero anilina (Ani) (Sigma, C_6H_7N , MM = 93,13 g/mol); iniciador persulfato de amônia (APS) (Sigma-Aldrich, $(NH_4)_2S_2O_8$, MM = 228,18 g/mol) e ácido clorídrico (HCl) (Synth).

5.2. Métodos

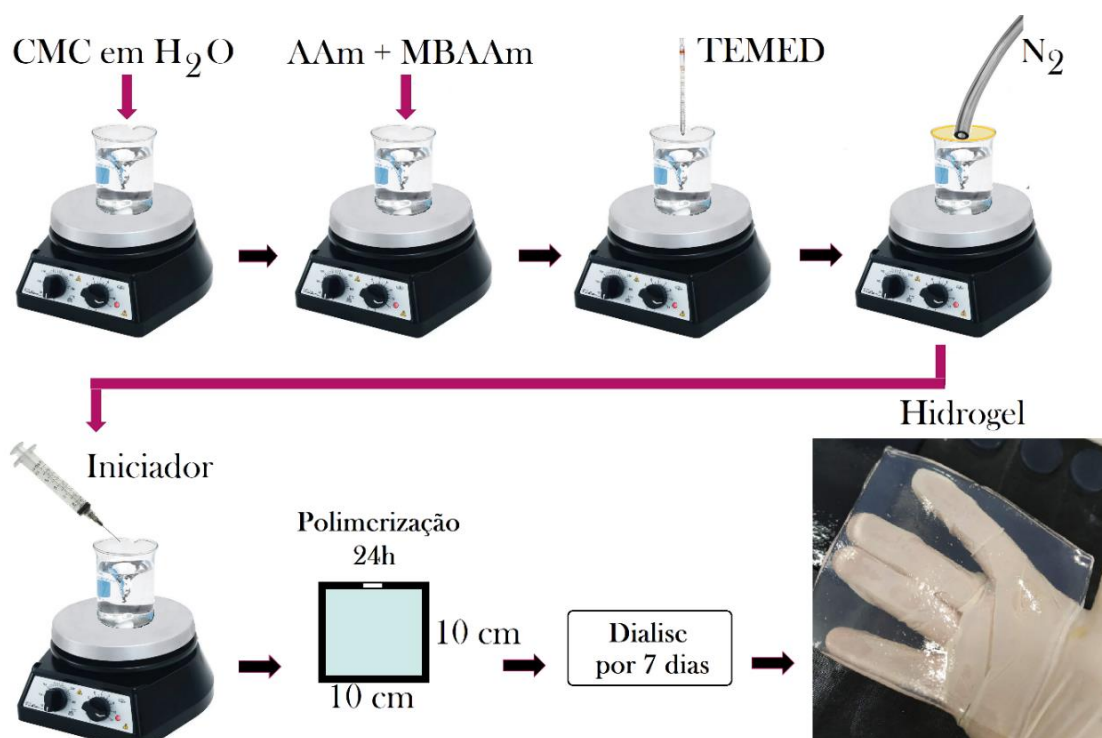
Todos os procedimentos de síntese e caracterização descritos a seguir, incluindo os equipamentos, foram realizados nos laboratórios pertencentes ao Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia da Unesp de Ilha Solteira.

5.2.1. Síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC

Os hidrogéis de PAAm e CMC, doravante denominados de H_0 , foram obtidos por meio de polimerização via radical livre. As concentrações dos reagentes utilizadas foram estabelecidas em trabalhos anteriores dos proponentes ^[54]. Estes foram

preparados com 1,8 g de AAm (6,0 % m/v) e 0,3 g de CMC (1,0 % m/v). Para a obtenção do hidrogel foram adicionados CMC e AAm em 27 mL de água destilada em um béquer sob agitação magnética. Posteriormente foi adicionado 0,078g de MBAAm. Em seguida, adicionou-se 1,0 mL da solução de TEMED (0,2 mol/L). Para potencializar a polimerização, gás nitrogênio (N_2) foi borbulhado na solução por 20 minutos com a finalidade de desoxigenação; e por fim foi adicionado 2 mL de uma segunda solução preparada com 0,025g de persulfato de sódio NaPS. A solução obtida foi transferida para um molde composto por duas placas de acrílico de 100 cm² separadas por um espaçador de borracha de 0,5 cm de espessura. A solução permaneceu em temperatura ambiente por 24 horas, com o intuito de garantir a total polimerização da solução. Após a polimerização, os hidrogéis foram dialisados em água destilada durante 7 dias, sendo que a água foi trocada a cada 24 horas para que reagentes não polimerizados e que não participaram da reação fossem eliminados. A Figura 17 esboça o processo de produção dos compósitos.

Figura 17: Etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Preparação dos hidrogéis para incorporação da PAni

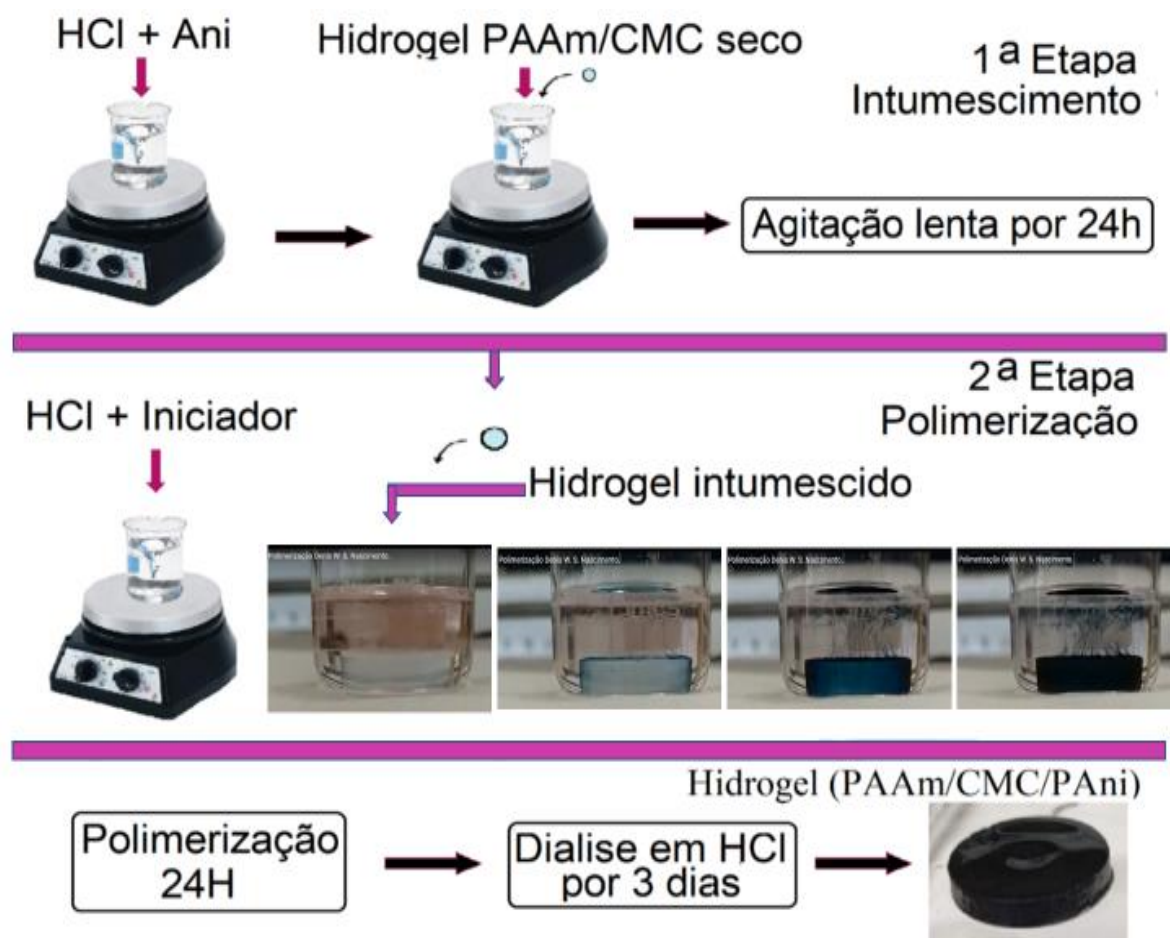
Após o processo de síntese e diálise, os hidrogéis H_0 de PAAm/CMC obtidos foram separados em dois grupos de amostras: amostras cortadas com molde de aço inox cilíndrico de 3,5 cm de diâmetro e amostras mantidas na forma de membranas. Ambas foram secas em estufa a 40° C por 36 h sobre manta de teflon.

5.2.3. Síntese dos compósitos PAAm/CMC/PAni de rede semi-IPN

Os compósitos hidrogéis de rede semi-IPN foram obtidos por meio de polimerização in situ da anilina na matriz polimérica dos hidrogéis H_0 obtidos, como descrito na seção 5.2.1, que também serão utilizados como referência. Inicialmente as concentrações dos reagentes APS e Ani foram baseadas no estudo desenvolvido por Tang et al. (2008) [58], onde os compósitos que apresentaram maior condutividade elétrica foram preparados na relação de 1,2 APS/Ani (mol/mol).

Os hidrogéis H_0 secos e cortados no formato circular foram intumescidos em soluções de 20 mL de HCl (1 mol/L) e diferentes concentrações de monômero Ani, que serão expostos posteriormente, sob lenta agitação magnética por 24h. Em seguida, os hidrogéis intumescidos foram transferidos para béqueres contendo solução de 10 mL de HCl (1 mol/L) e 0,5477 g de APS, preparados previamente e mantidos sob agitação magnética em temperatura ambiente por 24 horas, com o intuito de garantir a total polimerização dos compósitos. Posteriormente, os compósitos de PAAm/CMC/PAni obtidos foram dialisados em solução de HCl (1mol/L) por 3 dias, onde a solução de HCl foi trocada a cada 24h para que novamente os reagentes não polimerizados e que não participaram da reação fossem eliminados e para que ocorresse o processo de dopagem da PAni formada. Neste estudo, os teores de Ani foram utilizados nas seguintes proporções 1,2; 1,0; $5,0 \cdot 10^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-1}$ (mol/mol) de APS/Ani, doravante os compósitos foram denominados de H_1 , H_2 , H_3 e H_4 , respectivamente. Sendo que para se estabelecer as proporções de APS/Ani, foi variada a concentração de monômero de Ani e mantido constante o teor de iniciador APS para todas as amostras. A Figura 18 esboça o processo de produção dos diferentes hidrogéis de PAAm/CMC/PAni obtidos.

Figura 18: Esquema das etapas de síntese dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PAni para as relações 1,2; 1,0; $5,0 \cdot 10^{-1}$; $1,0 \cdot 10^{-1}$ (mol/mol) de APS/Ani.



Fonte: Próprio autor.

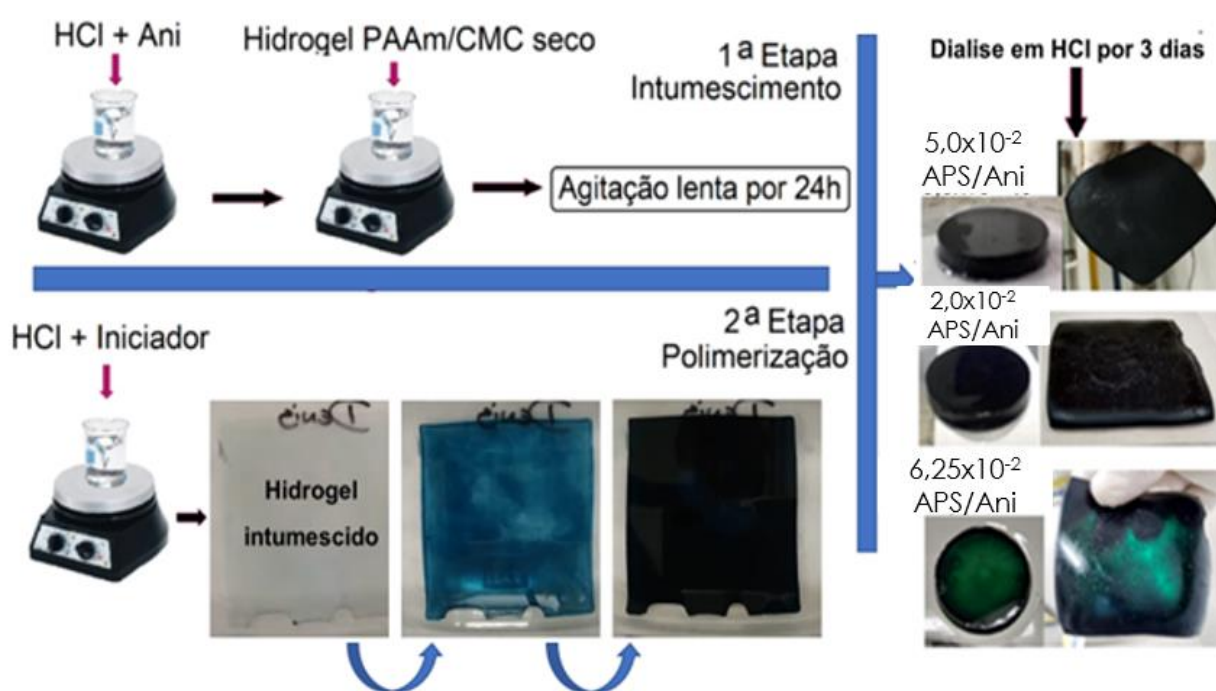
Após a obtenção dos compósitos, por meio dos testes de intumescimento descrito posteriormente no item 6.2.1 e de condutividade elétrica descrito no item 6.3.1, o teor de monômero de Ani otimizado foi determinado para o compósito H₄, que corresponde a 2,192 mL de Ani.

Posteriormente, em um segundo estudo realizado, foi mantido constante o teor de Ani, estabelecido em H₄, e apenas a concentração de iniciador APS foi variada para obtenção dos compósitos nas seguintes proporções ($5,0 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 10^{-2}$ e $6,25 \times 10^{-3}$ mol/mol de APS/Ani), doravante denominados de H₅, H₆ e H₇ respectivamente. Para realização deste conjunto de experimentos, inicialmente os hidrogéis H₀, secos e cortados com molde cilíndrico, foram intumescidos em solução de 20 mL de HCl (1

mol/L) e 2,192 mL de monômero de Ani por 24h. Em seguida, os compósitos intumescidos com monômero foram transferidos para béqueres contendo solução de 10 mL de HCl (1 mol/L) e diferentes teores de iniciador APS nas proporções citadas anteriormente. Por fim, estes foram dialisados em solução de HCl (1 mol/L) por 3 dias, onde a solução de HCl foi trocada a cada 24h.

Para obtenção das membranas de PAAm/CMC/PAni no formato retangular foram utilizadas amostras de H₀ mantidas em membranas e os reagentes nas mesmas proporções de H₅, H₆ e H₇, citadas acima. A Figura 19 esboça o processo de produção das membranas de hidrogéis de PAAm/CMC/PAni para as diferentes relações APS/Ani.

Figura 19: Esquema das etapas de síntese das membranas hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PAni para diferentes razões APS/Ani: $5,0 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 10^{-2}$ e $6,25 \times 10^{-3}$.



Fonte: Próprio autor.

5.3. Caracterização físico-química dos hidrogéis PAAm/CMC/PAni

5.3.1. Grau de intumescimento (Q) em HCl

Após a etapa de purificação, o hidrogel H_0 e os compósitos H_1 - H_7 , cortados em formato cilíndrico, foram secos em estufa com temperatura controlada de 40 °C, até atingirem massa constante. A capacidade de absorção de eletrólito dos hidrogéis foi investigada em triplicata a partir de medidas de grau de intumescimento em HCl (1 mol/L). Dada a equação 1, o grau de intumescimento (Q) foi calculado por meio da massa do hidrogel intumescido em um tempo t (M_t) pela massa do hidrogel seco (M_0).

$$Q = \frac{M_t}{M_0} \quad (1)$$

Para determinação de Q, os hidrogéis foram pesados em uma balança analítica e posteriormente colocados para intumescer em 20 mL de solução de HCl. A Figura 20 demonstra a diferença entre os hidrogéis, de mesma composição, nos estados seco e intumescido. Para cada medida, o hidrogel foi retirado do meio de intumescimento, tendo sua superfície suavemente seca com papel para remover o excesso de líquido e em seguida pesado para obtenção da massa nos tempos pré-determinados.

Figura 20: Foto do compósito de PAAm/CMC/PAni seco e intumescido.



Fonte: Próprio autor.

5.3.2. Parâmetros cinéticos

Os estudos dos parâmetros cinéticos, de H_0 e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni, consistiram no processo de intumescimento envolvendo o mecanismo de absorção de água em HCl (1 mol/L). Tais parâmetros foram calculados por meio da equação 2.

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = kt^n \quad (2)$$

onde M_{eq} é massa do hidrogel intumescida no estado de equilíbrio, t é o tempo, k é conhecida como constante de difusão e n é o expoente difusional, que fornecem informações sobre o tipo de mecanismo de difusão. Doravante, denominaremos Q_{eq} como o grau de intumescimento no estado de equilíbrio.

A equação acima pode ser aplicada na parte linear do gráfico de M_t/M_{eq} versus t em sua forma logarítmica. Portanto, o valor do expoente difusional n é obtido a partir do coeficiente angular, e o valor da constante de difusão k é obtido por meio da exponencial do coeficiente linear [26].

O estudo de difusão para o interior da matriz dos hidrogéis foi realizado também por meio das análises dos valores do coeficiente de difusão (D), obtidos utilizando a equação 3:

$$D = \pi r^2 \left(\frac{k}{4} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

onde D é dado em cm^2/h e r é o raio da amostra cilíndrica de hidrogel seco, medido em cm. Para cada ensaio, o valor de r foi medido antes de se iniciarem os experimentos.

5.3.3. Medidas de condutividade elétrica

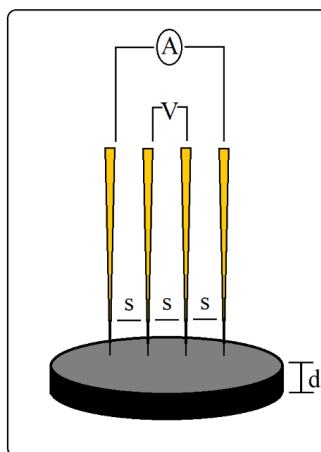
Os valores da condutividade elétrica das amostras de PAAm/CMC/PAni foram obtidos por meio do método de quatro pontas para H_4 - H_7 e de duas pontas para as amostras H_5 - H_7 . Os métodos estão descritos nos tópicos a seguir.

5.3.3.1 Método de quatro pontas

Para obtenção dos valores de condutividade elétrica por meio do método de quatro pontas, as amostras de PAAm/CMC/PAni cortadas em formato circular e secas em estufa a 40°C durante 24h, foram submetidas ao contato, sob leve pressão, de um sistema formado por quatro pontas metálicas dispostas em um mesmo plano, como mostra a Figura 21.

Para obtenção das medidas da condutividade de cada amostra foram aplicados valores de corrente elétrica na faixa de 1 mA a $0,5\ \mu\text{A}$ entre os terminais externos utilizando um gerador de tensão e corrente programável Keithley (modelo 236). A voltagem foi medida entre os terminais internos utilizando um multímetro de mesa da Hewlett Packard (modelo 34401A). Deste modo, a condutividade elétrica foi calculada utilizando a equação 4. Este método é utilizado para obtenção da condutividade de materiais com baixa resistividade elétrica recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) [67].

Figura 21: Ilustração do método de quatro pontas utilizado para medidas de condutividade elétrica.



Fonte: Próprio autor

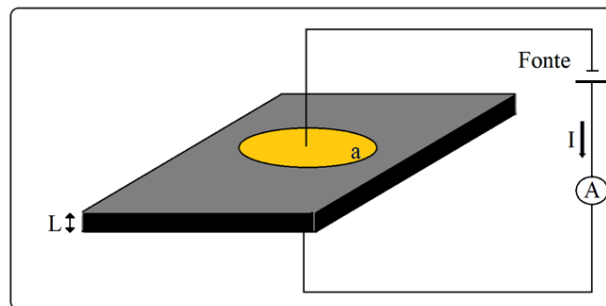
$$\sigma = \frac{0,22 \cdot I}{d \cdot V} \quad (4)$$

sendo 0,22 o fator de correção, que relaciona o valor do espaçamento s entre os eletrodos terminais com o dimensionamento d da amostra quando $d \cong s$, I a corrente elétrica aplicada, V a diferença de potencial mensurada e d a espessura da amostra.

5.3.3.2. Método de duas pontas

Para obtenção da condutividade elétrica por meio do método de duas pontas foram aplicados valores de tensão sobre a amostra e medidos valores de corrente que circula no circuito externo, como ilustra a Figura 22. O método de duas pontas é também chamado de método de dois terminais, onde se faz necessário as informações de dimensões da amostra. Este método é capaz de fornecer diretamente a condutividade do material.

Figura 22: Arranjo experimental para o método de duas pontas.



Fonte: Próprio autor

A obtenção da condutividade elétrica (σ) se deu por meio de substituição dos valores medidos de V e I diretamente na equação 5.

$$\sigma = \frac{L \cdot I}{V \cdot a} \quad (5)$$

onde L é a espessura da amostra, I é a corrente elétrica que circula no circuito, V é a diferença de potencial aplicada e a é a área metalizada sobre a superfície da amostra.

Para a realização das medidas de condutividade elétrica por este método, as amostras, na forma de membrana, foram secas em estufa a 40°C por 36h, e metalizadas com composto a base de prata MY203 (MHNANO), em ambas as faces, utilizando um adesivo limitador de área e pincel para a aplicação da tinta. Em ambas as faces foi metalizada uma área circular centralizada de aproximadamente 0,55 cm de diâmetro (Figura 23).

Figura 23: Parte de uma amostra, membrana seca e metalizada.

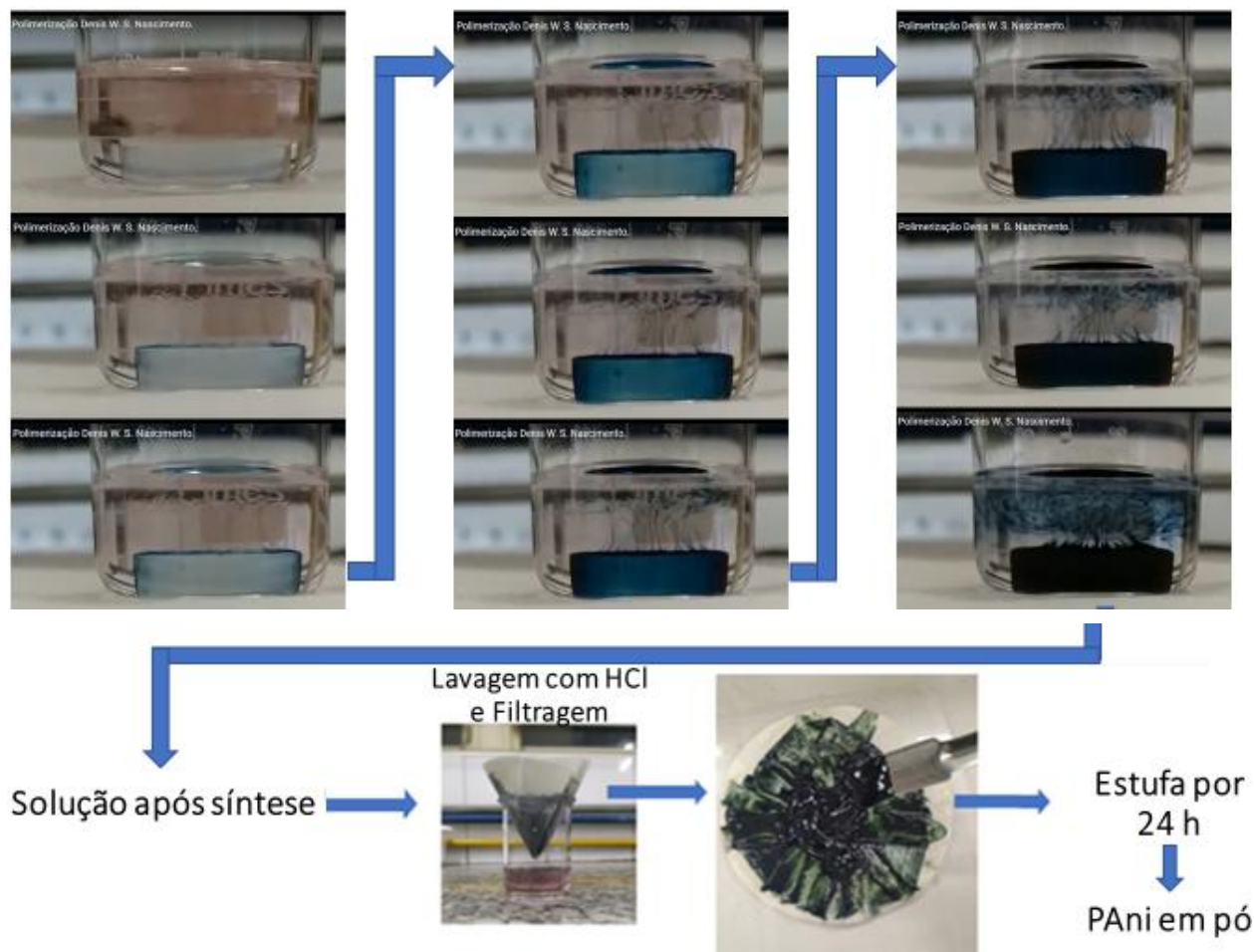


Fonte: Próprio autor.

5.3.4. Preparação das amostras de PAni dopada para obtenção dos espectros

Após o início da polimerização dos compósitos H₅, H₆ e H₇, quando o hidrogel começa a mudar de coloração da intensificação do azul, para uma coloração esverdeada escura - característica que indica que a PAni está no estado dopado, uma fração da PAni formada no hidrogel flui da interface do hidrogel para a solução externa, como mostra a Figura 24. Posteriormente ao processo de síntese, a solução contendo PAni restante foi lavada com solução de HCl (1 mol/L) ao mesmo tempo em que foi filtrada. Na sequência, a PAni restante no filtro foi seca em estufa a 40°C por 24h para a obtenção da PAni em pó.

Figura 24: Preparação das amostras de PANi formada na obtenção de H₅ (esquerda), H₆ (centro) e H₇ (direita) para obtenção dos espectros UV-VIS e FTIR.



Fonte: Próprio autor.

5.3.4.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para a obtenção dos espectros UV-Vis da PANi foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu (modelo UV-2700) em intervalo espectral de 190 a 900 nm. As medidas foram obtidas utilizando HCl (1 mol/L) como branco em uma cubeta de quartzo e solução de HCl (1 mol/L) + PANi obtida da preparação das amostras dos hidrogéis de PAAm/CMC/PAni ($5,0 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 10^{-2}$ e $6,25 \times 10^{-3}$ APS/Ani), dispostas em outra cubeta de quartzo.

5.3.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A obtenção dos espectros na região do infravermelho da PANi, resultante da preparação do hidrogel $2,5 \times 10^{-2}$ de APS/Ani; do hidrogel composto de PAAm/CMC e dos hidrogéis compostos de PAAm/CMC/PAni ($5,0 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 10^{-2}$ e $6,25 \times 10^{-3}$ de APS/Ani) se deu por meio de um espectrofotômetro Nicolet–NEXUS (modelo 670), na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , registrando 128 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} . Inicialmente, as amostras secas em estufa foram trituradas e misturadas com brometo de potássio (KBr), sendo estas prensadas até a obtenção de pastilhas ^[60,61].

5.3.5. Análise termogravimétrica (TG)

As estabilidades térmicas dos hidrogéis obtidos, bem como da PANi formada, foram investigadas por meio da técnica de análise termogravimétrica (TG). Entre 7 e 10 mg das amostras nas diferentes formulações foram inseridas em uma porta amostra de platina e levadas a um equipamento de análise térmica (TA Instruments SDT Q600). As amostras foram submetidas a um aquecimento até $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e vazão de gás nitrogênio de $100 \text{ mL}/\text{min}$ na balança e na amostra.

5.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX)

Para obtenção das micrografias eletrônicas e análise morfológica da PANi nos hidrogéis foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS EVO (modelo LS15), com feixe de elétron com tensão de aceleração de 10 kV. Foram obtidas micrografias dos hidrogéis de PAAm/CMC/PAni ($5,0 \times 10^{-2}$; $2,5 \times 10^{-2}$ e $6,25 \times 10^{-3}$ APS/Ani) e do hidrogel controle PAAm/CMC. Para a preparação das amostras, os hidrogéis PAAm/CMC/PAni foram intumescidos em HCl (1 mol/L) e o hidrogel PAAm/CMC intumescido em água destilada. Após o intumescimento, todas as amostras foram cortadas em cubos de aproximadamente 1 cm^3 , congeladas com N_2 líquido e liofilizadas por 24 h. Ambas as amostras de hidrogéis também foram fraturadas criogenicamente, com o intuito de analisar o interior, e receberam a

deposição de uma fina camada de ouro de aproximadamente 15 nm por meio de um Sputter Coater (plasma de argônio) marca BALZERS modelo SDC 50.

A constituição química dos hidrogéis obtidos e da PANi formada foi analisada por meio da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX). Para tanto, utilizou-se um espectroscópio de energia dispersiva de raios-X Oxford Instruments, modelo Inca X-act com resolução de 100 eV.

5.3.7. Difração de raios-X (DRX)

O estudo da estrutura morfológica, análise da disposição da PANi na estrutura dos hidrogéis, e cristalinidade das amostras se deu por meio da técnica de difração de raios-X (DRX). Para isso, foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XDR-6000, tendo os seguintes parâmetros de análise: fonte de raios-x de Cu_α ($\lambda = 0,1541$ nm), tensão de 30 kV, corrente de 40 mA, intervalo angular de 5 a 60° e velocidade de varredura de 1 °/min. Neste estudo, as amostras de PANi obtidas do hidrogel $2,5 \times 10^{-2}$ APS/Ani, de Hidrogel de PAAm/CMC e dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PAni, foram secas, maceradas até a obtenção do formato de pó, dispostas em porta amostras de vidro e posicionadas no equipamento.

O tamanho médio aparente do cristalino (ϵ) foi determinado por meio da equação de Debye – Scherer representado na equação 6:

$$\epsilon = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (6)$$

onde ϵ é tamanho médio de cristalito, K é o fator forma, λ é o comprimento de onda do feixe incidente, β é largura do pico à meia altura e θ é ângulo de difração de Bragg.

Ainda para se obter a porcentagem da fração de cristalinidade (X_c) foi utilizada a equação 7:

$$X_c(\%) = \frac{\text{Área cristalina}}{\text{Área total}} \cdot (100) \quad (7)$$

6. Resultados e discussão

6.1. Parâmetros de síntese

As matrizes compostas por hidrogéis semi-IPN, compostos de PAAm/CMC/PAni, foram sintetizadas por meio de polimerização in situ utilizando como base os hidrogéis descritos no item 5.2.1 de PAAm/CMC obtidos, denominados como H₀.

Mediante variação nas seguintes relações APS/Ani = 1,2; 1,0; 5,0x10⁻¹ e 1,0x10⁻¹ (mol/mol), mantendo APS constante e variando apenas quantidades de Ani, estes foram denominados como H₁, H₂, H₃ e H₄, respectivamente.

Ainda, foram sintetizados hidrogéis nas seguintes relações: APS/Ani = 5,0x10⁻²; 2,5x10⁻² e 6,25x10⁻³ (mol/mol). Neste procedimento, foi mantido a quantidade de Ani estabelecida no hidrogel H₄ e variado apenas a massa de APS, denominados como H₅, H₆ e H₇, respectivamente. A classificação e condições de síntese para os hidrogéis obtidos estão indicados na tabela 1.

Tabela 1: Classificação e condição de polimerização para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni.

Material	PAAm (% m/v)	CMC (% m/v)	Ani (% m/v)	APS/Ani (mol/mol)
H ₀	6,0	1,0	-	-
H ₁	6,0	1,0	0,6	1,2
H ₂	6,0	1,0	0,7	1,0
H ₃	6,0	1,0	1,5	5,0x10 ⁻¹
H ₄	6,0	1,0	7,5	1,0x10 ⁻¹
H ₅	6,0	1,0	7,5	5,0x10 ⁻²
H ₆	6,0	1,0	7,5	2,5x10 ⁻²
H ₇	6,0	1,0	7,5	6,25x10 ⁻³

Fonte: Próprio Autor.

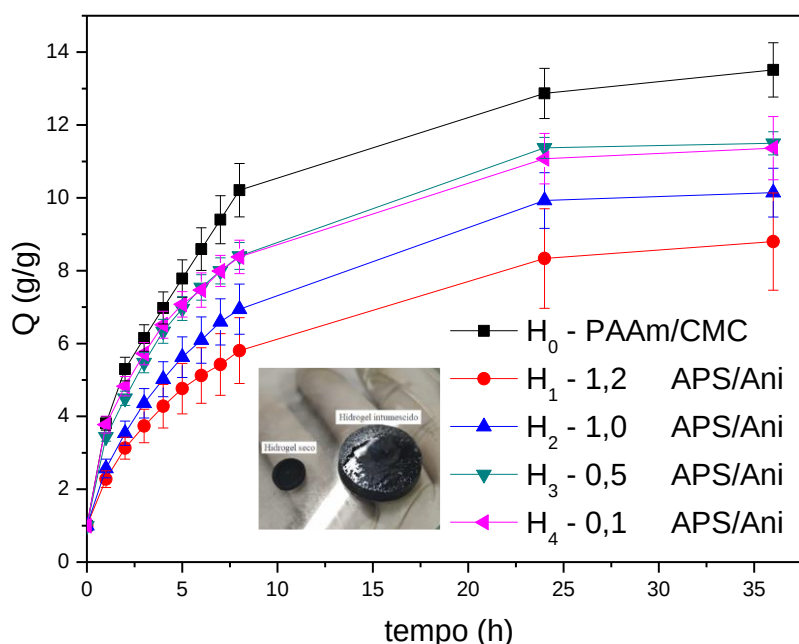
6.2. Grau de intumescimento

O grau de intumescimento é um dos parâmetros mais importantes quando se trata de caracterização de um hidrogel, pois é o que o define como material absorvente [48]. A difusão de fluidos para o interior pode alterar de forma significativa o volume, bem como outras propriedades do hidrogel, por exemplo a condutividade. Quando um hidrogel entra em contato com algum meio de intumescimento, como água, soluções iônicas ou fluidos biológicos, as cadeias do polímero interagem com o meio e promove a expansão dessas, acarretando transporte do fluido para o interior do material, até um estado denominado como equilíbrio. Neste, não ocorre mais expansão do material devido a difusão do líquido para seu interior.

6.2.1. Influência da concentração de Ani no intumescimento em solução eletrolítica

Inicialmente, foi investigado o processo de absorção de solução de HCl (1 mol/L) pelos hidrogéis H₀ - H₄. O estado de equilíbrio foi definido como a não variação da massa de absorção de cada hidrogel ao decorrer do tempo. Observa-se na Figura 25 que esse tempo ocorre em aproximadamente 36 horas. Ressalta-se que de acordo com a eq.1, os valores de Q são adimensionais e que resultados podem ser encontrados na literatura em função de g/g, o que representa grama de solução de HCl por grama de gel seco.

Figura 25: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm/CMC e PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de Ani em meio eletrolítico HCl (1mol/L)



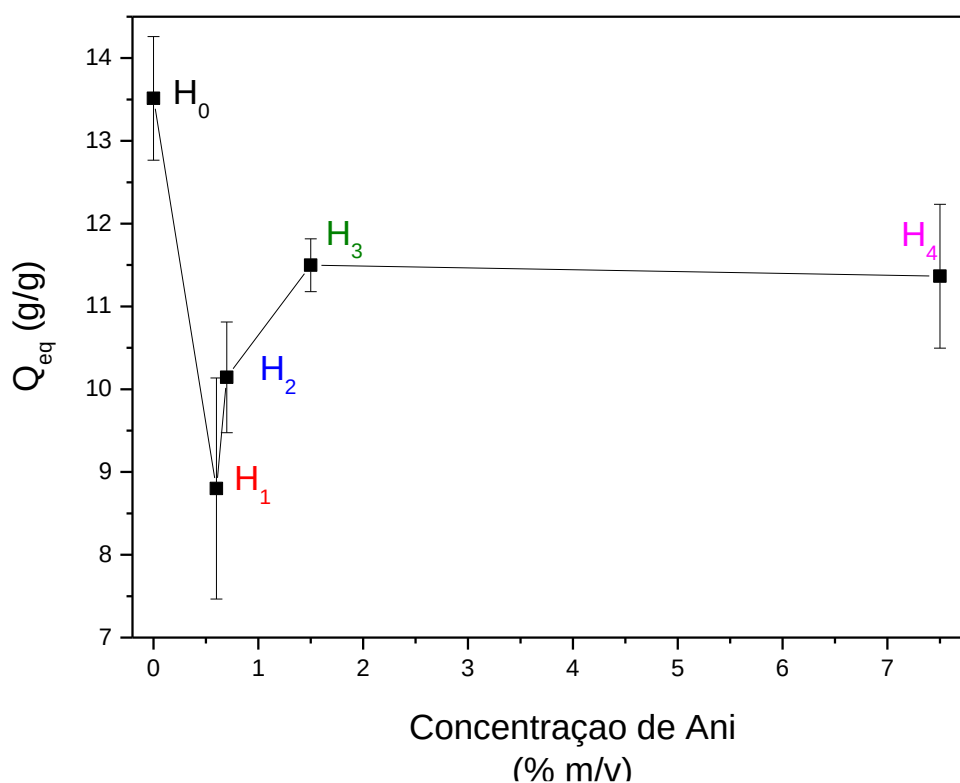
Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 26 que o grau de intumescimento no equilíbrio (Q_{eq}), em meio eletrolítico HCl (1 mol/L), diminuiu com a incorporação da PAni na matriz do hidrogel de H_0 . Porém o incremento da concentração de PAni, a partir de H_1 , resulta no aumento do grau de intumescimento até a proporção do hidrogel H_3 , mantendo-se praticamente constante no hidrogel H_4 , alcançado valores de Q_{eq} em torno de $11,3 \pm 0,8$ g/g. Estes resultados indicam que a presença da PAni na matriz dos hidrogéis aumentou a interação física (ligações cruzadas) entre as cadeias de PAAm/CMC, o que torna as estruturas tridimensionais mais rígidas ou menos flexíveis, diminuindo o espaço que por ventura possa estar ocupado por moléculas de solvente, e consequentemente o grau de intumescimento [55].

Por outro lado, o acréscimo de PAni iniciada por APS, acarreta consequentemente, em aumento dos grupamentos NH^+ e NH_4^+ na estrutura dos hidrogéis, podendo estes formar possíveis interações com íons Cl^- do meio eletrolítico [56], aumentando o potencial de difusão do eletrólito para o interior da matriz polimérica.

Este efeito resulta no acréscimo do grau de intumescimento até a proporção do hidrogel H₄. Por apresentar estas características, este compósito foi selecionado para a variação da concentração de APS e sequência do estudo.

Figura 26: Dependência do grau de intumescimento em HCl no estado de equilíbrio Q_{eq} em função da concentração de Ani.

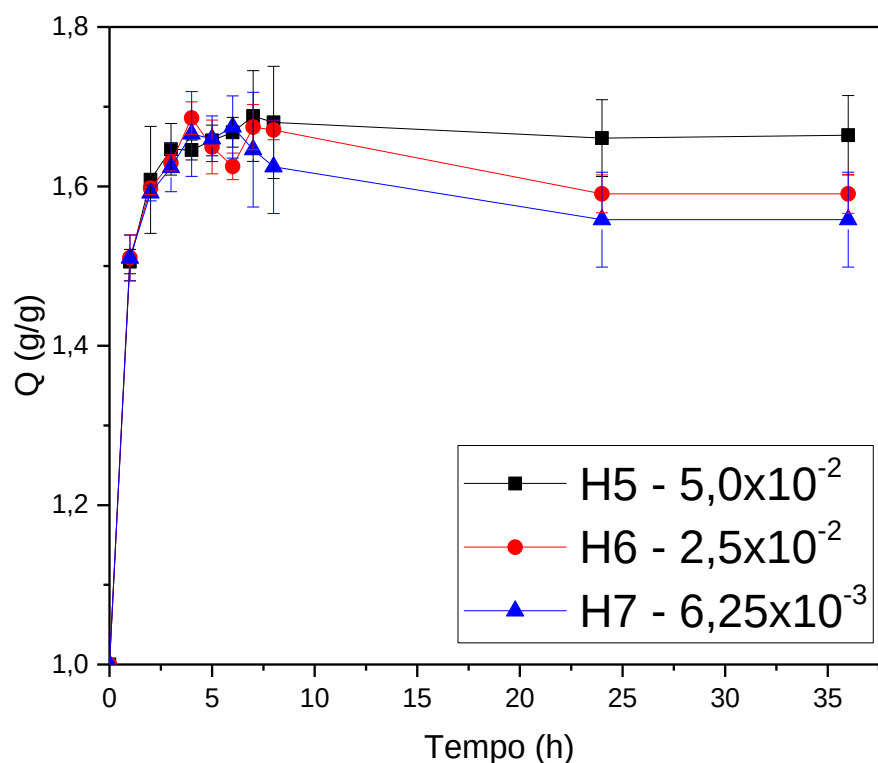


Fonte: Próprio autor.

6.2.2. Influência da variação da concentração de APS no intumescimento em solução eletrolítica.

De maneira semelhante, foi investigada a absorção de HCl (1 mol/L) pelos hidrogéis H₅, H₆ e H₇. O estado de equilíbrio foi padronizado também em 36 horas. Porém, nota-se que os materiais atingem o estado de equilíbrio antes do tempo estabelecido, indicando possível aumento na velocidade de absorção.

Figura 27: Dependência do grau de intumescimento (Q) em função do tempo para hidrogéis de PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de APS em meio eletrolítico HCl (1 mol/L).

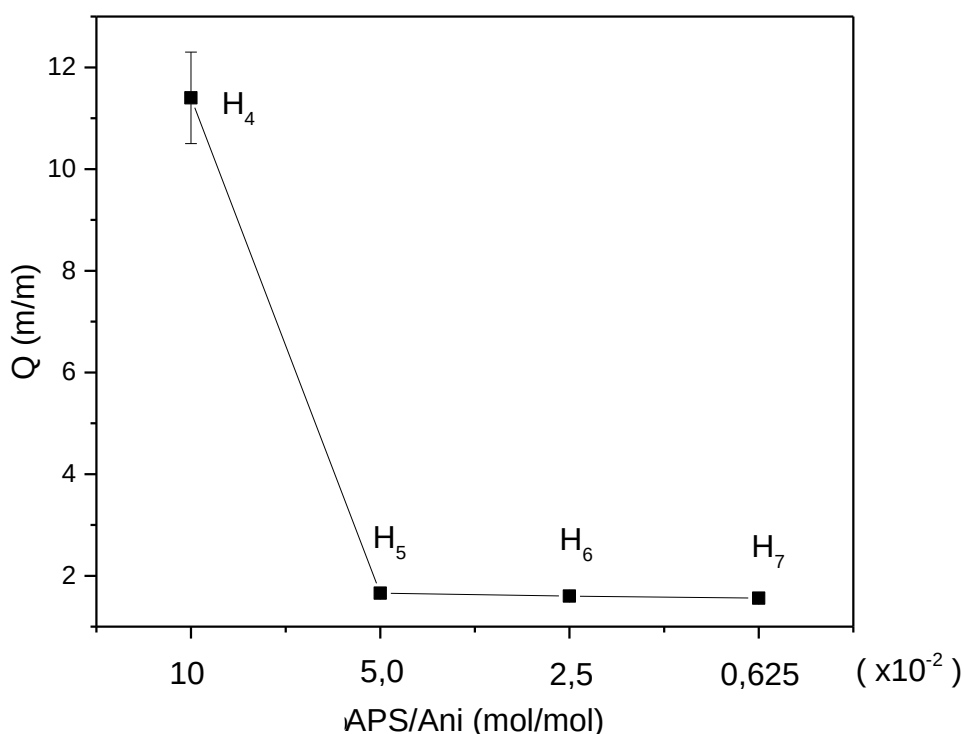


Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Figura 27 que os valores de Q_{eq} diminuiu significativamente com a diminuição da concentração de APS, atingindo por exemplo $1,6 \pm 0,1$ g/g para o hidrogel H7.

Pode-se notar também que a diminuição da concentração de APS na matriz dos hidrogéis H5, H6 e H7 acarreta, consequentemente, na diminuição dos grupamentos NH^+ e NH_4^+ na estrutura dos hidrogéis. Isto torna as estruturas tridimensionais mais rígidas, o que diminui o potencial de difusão do eletrólito para o interior da matriz polimérica [55], que por sua vez resultou no decréscimo significativo do grau de intumescimento observado. A Figura 28 demonstra a diminuição do Q_{eq} em função da diminuição da relação de APS/Ani para os hidrogéis H4, H5, H6 e H7.

Figura 28: Grau de intumescimento (Q) no estado de equilíbrio em função da relação de APS/Ani em meio eletrolítico HCl (1 mol/L) para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni H_4 , H_5 , H_6 e H_7 .



Fonte: Próprio autor.

6.2.3. Parâmetros cinéticos de intumescimento em meio eletrolítico

Observa-se na Tabela 2 que os valores de n para hidrogéis H_1 , H_2 , H_3 e H_4 são menores em comparação ao hidrogel controle H_0 . Porém, não foram observadas mudanças significativas neste parâmetro em função do acréscimo da concentração de Ani nos hidrogéis, sendo o menor valor obtido para o hidrogel H_4 ($n = 0,39 \pm 0,02$). Assim, os valores obtidos para n demonstram que o mecanismo de transporte do solvente para todos os hidrogéis corresponde ao processo *Fickiano* ($n = 0,45 - 0,50$) [59].

Nota-se também, que embora os valores da constante de difusão k estejam próximos do desvio padrão, este apresenta uma tendência de aumento com o acréscimo da concentração de Ani nos hidrogéis. Isto indica que houve um possível aumento na velocidade de absorção. Sendo assim, um dos fatores que pode estar

contribuindo para o aumento da velocidade de absorção de HCl e de moléculas de água é a presença de íons, que podem formar pares iônicos, como discutido anteriormente, aumentando as atrações eletrostáticas [50]. Nota-se também, que os valores do coeficiente de difusão D , relacionado com a taxa de absorção, tende a diminuir com o aumento da concentração de Ani, que pode estar relacionado a um possível bloqueio dos poros causado pela presença da PAni na matriz.

Tabela 2: Parâmetros obtidos da cinética de intumescimento em HCl para hidrogéis constituídos de PAAm/CMC e PAAm/CMC/PAni com diferentes concentrações de Ani.

Hidrogel	n	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (10}^{-3} \text{ cm}^2/\text{h)}$
H ₀	0,47 ± 0,01	0,28 ± 0,01	11,0 ± 1,0
H ₁	0,43 ± 0,05	0,27 ± 0,03	6,0 ± 2,0
H ₂	0,46 ± 0,03	0,26 ± 0,01	8,6 ± 0,9
H ₃	0,44 ± 0,01	0,29 ± 0,01	8,4 ± 0,9
H ₄	0,39 ± 0,02	0,32 ± 0,02	4,8 ± 0,7

Fonte: Próprio autor.

Por outro lado, para os hidrogéis H₅, H₆ e H₇ não foi possível obter os valores de n , k e D pelo método utilizado. Uma possível metodologia para se calcular estes parâmetros para esses hidrogéis, pode se dar pela diminuição do intervalo de tempo t entre as medidas de massa durante o intumescimento. Em uma etapa próxima, esta análise será realizada.

6.3. Condutividade elétrica dos hidrogéis de PAAm/CMC/PAni

Para a obtenção dos valores da condutividade elétrica (σ) dos hidrogéis foram utilizados os métodos de quatro e de duas pontas descritos no item 3. Vale ressaltar que, para os hidrogéis H₀, H₁, H₂ e H₃ não foi possível obter valores de condutividade elétrica mensuráveis pelos métodos de quatro pontas. Além disto, é necessário destacar que a escolha da concentração de Ani do hidrogel H₄ para variação da concentração de APS dos hidrogéis H₅, H₆ e H₇, ocorreu devido aos valores de intumescimento obtidos, reforçado pelos resultados de condutividade elétrica de H₄

pelo método de quatro pontas discutidos no tópico a seguir. Sendo assim, os hidrogéis H₅, H₆ e H₇ foram os compósitos selecionados para sequência das caracterizações e dos estudos.

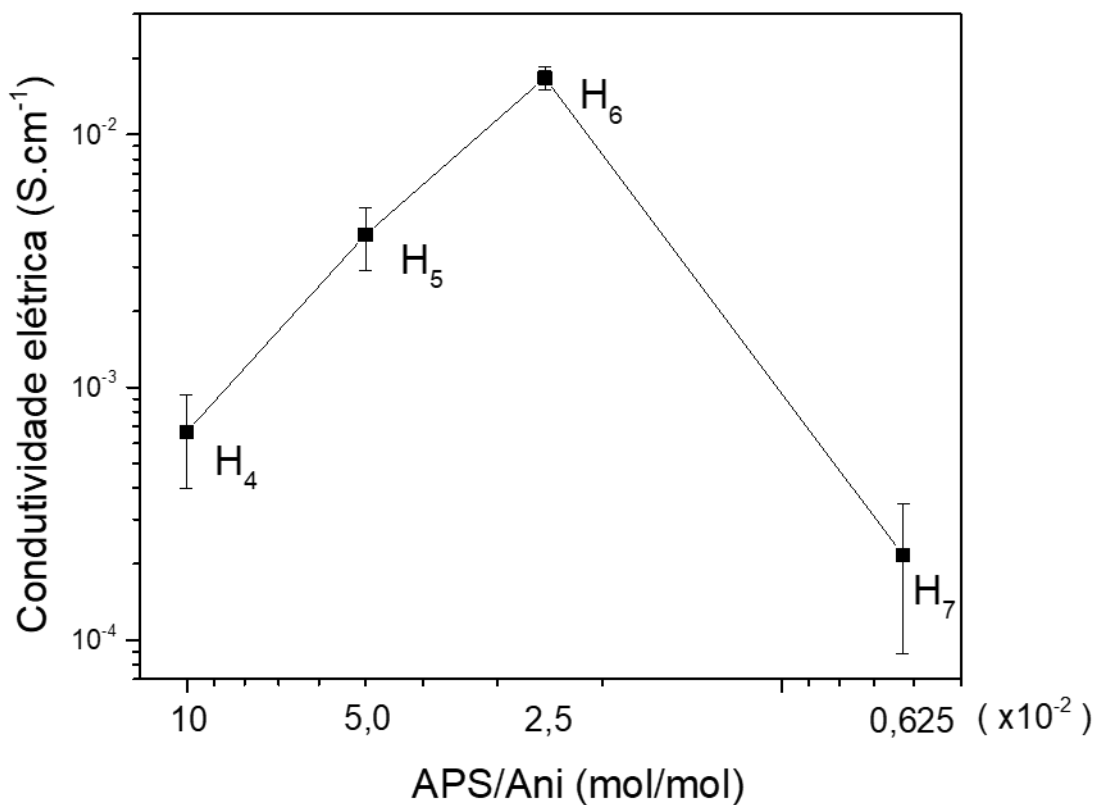
6.3.1. Condutividade elétrica obtida pelo método de quatro pontas

A condutividade elétrica (σ) dos compósitos H₄ - H₇, medidas pelo método de quatro pontas, bem como as médias ponderadas dos valores obtidos para diferentes intensidades de correntes, encontram-se na Figura 29.

Observa-se um aumento da condutividade elétrica dos hidrogéis à medida em que a razão APS/ANI diminui, alcançando valores na ordem de 10^{-2} S/cm para H₆. No entanto, constata-se que para o hidrogel H₇ houve diminuição da condutividade elétrica, indicando que esta propriedade é influenciável pela proporção APS/ANI e que o hidrogel H₆ é um ponto de saturação da condutividade elétrica.

Além disso, pode-se observar que a condutividade do hidrogel H₇ é menor que a do hidrogel H₄. Este resultado indica que a redução de APS pode limitar a formação de PANi na forma condutora, o que acarreta diminuição da condutividade do compósito. De maneira semelhante, o excesso de APS na síntese, do hidrogel H₁ até H₄, também é prejudicial para a formação de PANi na forma condutora, o que justifica a não obtenção de valores de condutividade elétrica de H₁ até H₃ pelo método empregado.

Figura 29: Condutividades dos compósitos PAAm/CMC/PAni H₄, H₅, H₆ e H₇ obtidas por método 4 pontas.



Fonte: Próprio autor.

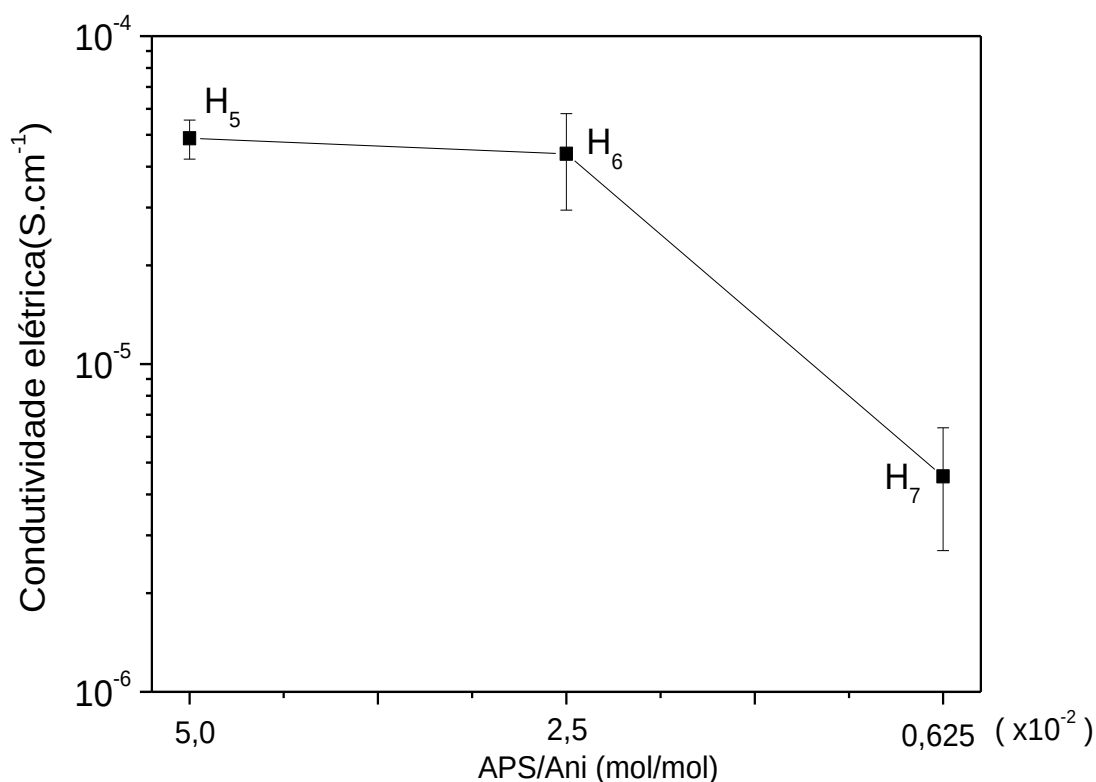
6.3.2. Condutividade elétrica obtida pelo método de duas pontas

Os valores de condutividade elétrica (σ) para as membranas dos compósitos PAAm/CMC/PAni H₅ - H₇, bem como as médias ponderadas dos valores de σ para diferentes intensidades de tensão, obtidos por meio do método de duas pontas encontram-se na Figura 30.

Nota-se um aumento da condutividade elétrica dos hidrogéis à medida em que a razão APS/Ani diminui, alcançando valores na ordem de 10⁻⁵ S/cm para os hidrogéis H₅ e H₆. No entanto, analogamente aos resultados obtidos pelo método de quatro pontas, constata-se que para H₇ ocorreu uma diminuição da condutividade elétrica. Ainda, os resultados obtidos pelo método de duas pontas apresentaram valores de condutividade elétrica aproximadamente duas ordens de grandeza menores em

relação aos resultados obtidos pelo método de quatro pontas. O comparativo entre os métodos aplicados pode indicar que a presença da PANi, da superfície para o interior do hidrogel, não ocorre de maneira uniforme, localizando-se com maior concentração nas regiões mais externas do hidrogel.

Figura 30: Condutividades dos compósitos PAAm/CMC/PAni H₅, H₆ e H₇ obtidas por método 2 pontas.



Fonte: Próprio autor.

Ainda, foi analisada a influência da concentração do iniciador APS sobre a condutividade elétrica dos compósitos sintetizados. Verificou-se (Figura 29 e Figura 30) que a relação de APS e anilina possui um papel fundamental para a síntese bem-sucedida do compósito com máxima condutividade elétrica.

Foi observado, que a diminuição de quantidades excessivas de iniciador, evita a oxidação excessiva da PANi o que influencia diretamente na condutividade elétrica dos compósitos. Desta maneira, após atingir uma concentração ótima, obtida no

hidrogel H₆, o valor máximo de condutividade foi estabelecido, e assim, diminuiu com a contínua diminuição da concentração de APS. Este comportamento pode ocorrer devido ao fato de que quantidades menores de APS não proporcionam o canal de condução adequado na matriz do hidrogel ^[58], o que diminui o valor de condutividade elétrica, comportamento expresso por H₇.

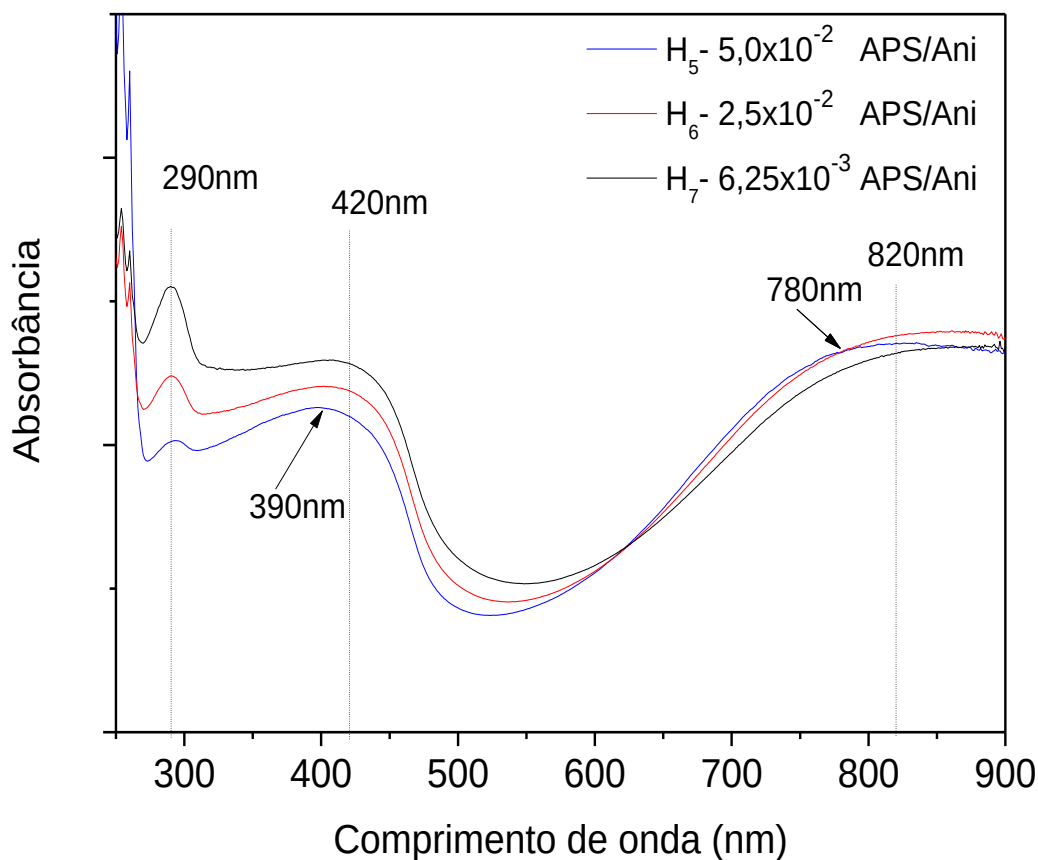
Pode-se destacar também que quantidades excessivas de APS na síntese do compósito acarreta baixos valores de condutividade. Essa tendência de condutividade pode ocorrer pois o excesso de APS em relação à anilina leva à oxidação intensa das anilinas, o que resulta na formação de polianilina isolante ^[58]. Isto resulta consequentemente em diminuição dos valores de condutividade elétrica, comportamento observado nos hidrogéis de H₁ até H₅.

6.4. Espectroscopia no UV-Vis

A espectroscopia na faixa do UV-VIS é muito utilizada para o entendimento do estado de oxidação e a eficácia do agente dopante de diversos compostos, assim como da PANi. A transição de elétrons, de estados de menor energia para de energia mais elevadas, em compostos orgânicos está diretamente relacionada a absorção de energia no espectro do ultravioleta e do visível ^[62].

Desta maneira, os espectros no UV-Vis da PANi dopada com HCl (1 mol/L) obtida da polimerização dos hidrogéis H₅, H₆ e H₇, tendo o processo de obtenção descrito no item 3, encontra-se na Figura 31.

Figura 31: Espectros UV-Vis da PAni formada nos hidrogéis H₅, H₆ e H₇.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se no espectro da PAni, em todas as concentrações estudadas, três faixas de absorção evidentes. As bandas em torno de 290 nm representam a transição orbital do elétron π - π^* dos anéis benzênicos ao longo da cadeia da PAni [63]. Verifica-se também, bandas próximas a 420 nm que são características da transição polarônica (transição do polaron- π^*), indicando que a PAni se encontra no estado dopado [53,54]. Por último, constata-se bandas em torno de 820 nm, que são atribuídas a protonação de grupamentos imina indicando a presença de bandas polarônicas características da PAni no estado dopado [63,64].

No espectro UV-Vis da PAni formada para os hidrogéis H₅, H₆ e H₇, constata-se que o aumento dos valores na concentração APS/Ani acarreta diminuição das bandas em 290 nm, o que indica menor transição orbital do elétron π - π^* dos anéis

benzênicos ao longo da cadeia. Nota-se também, que o aumento da concentração APS proporcionou um leve deslocamento para comprimentos de onda menores das bandas próximas a 420 nm, o que indica uma possível diminuição de transição polarônica (transição do polaron- π^*), e possível diminuição do grau de dopagem. Já nas bandas próximas a 820 nm, valores maiores de concentração de APS de H₆ em comparação a H₇ proporciona intensificação da absorbância, indicando aumento da protonação de grupamentos imina e aumento da presença de bandas polarônicas, característico da PANi no estado dopado. Porém para a PANi do hidrogel 5,0.10⁻² APS/Ani, observa-se um deslocamento dessas bandas para comprimentos de onda menores, bem como uma diminuição da absorbância, indicando possível diminuição da presença de bandas polarônicas.

Os resultados de UV-VIS da PANi, presente nos hidrogéis H₅, H₆ e H₇, estão em conformidade com os resultados obtidos nos estudos de condutividade elétrica. Observa-se que a PANi do hidrogel H₆ encontra-se o maior grau de dopagem em comparação aos outros hidrogéis, sendo o hidrogel H₅ o de menor grau, justificado pelo deslocamento das bandas de 420 nm para 390 nm e das bandas de 820 nm para 780 nm. A diminuição da presença de pólarons pode ser o fator responsável pela diminuição da condutividade elétrica neste compósito.

6.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

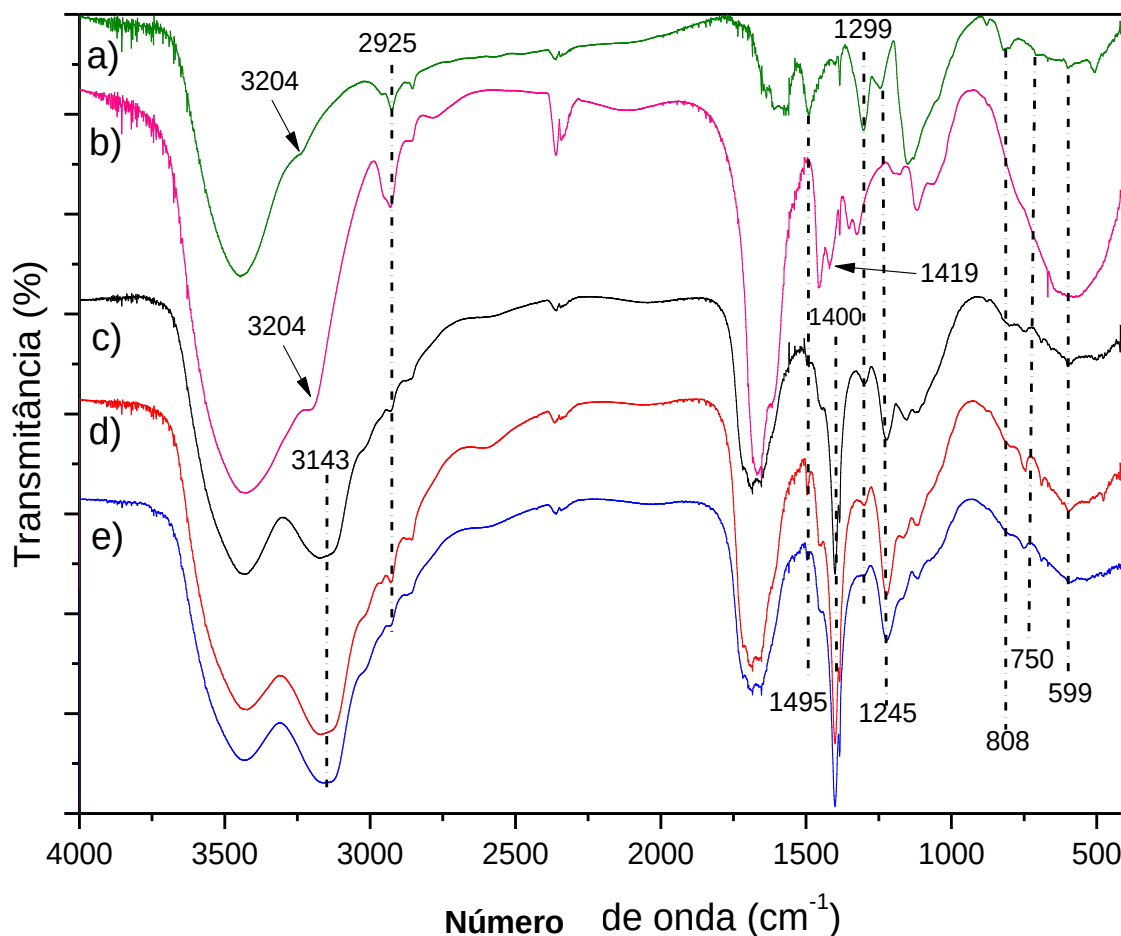
A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada na caracterização de novos materiais, possibilitando identificar os principais grupos que compõem a estrutura da PANi obtida na forma esmeraldina, o hidrogel controle constituído de PAAm/CMC e as possíveis interações existentes entre os componentes formadores da estrutura dos compósitos de PAAm/CMC/PAni. Os espectros podem ser observados na Figura 32 e as principais atribuições espectroscópicas estão descritas a seguir.

Pode-se observar no espectro da PANi base de esmeraldina dopada com HCl (curva “a” em verde) a presença de bandas alargadas próximas a região de 3442

cm^{-1} e 1299 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupamento N-H das aminas aromáticas e ao estiramento do grupamento N-H das aminas aromáticas secundárias, respectivamente [54,67]. Banda espectroscópica de média intensidade em 1419 cm^{-1} , oriunda do estiramento do grupamento C=C dos anéis benzênicos presente na estrutura, também foi constatada [68]. Nota-se também, em 1245 cm^{-1} , um pico que pode ser associado ao estiramento da estrutura polarônica C-N-C, onde se atribui a característica condutora da PAni [68]. Ainda, observam-se bandas em 808 e 750 cm^{-1} referentes a deformação angular de grupamentos C-H fora do plano, banda em 599 cm^{-1} que pode ser atribuída a deformação dos anéis benzênicos [54, 68] e banda em 3204 cm^{-1} atribuída ao estiramento fora do plano do grupamento N-H.

No espectro do compósito hidrogel constituído de PAAm/CMC (curva “b” em rosa), observa-se bandas bem definidas, em 3431 e 3199 cm^{-1} oriundas do estiramento simétrico do N-H [26,68], em 782 e 666 cm^{-1} atribuídas ao estiramento fora do plano do N-H, e nas bandas 1667 e 1419 cm^{-1} referentes aos movimentos de deformação axial do C=O e deformação axial do C-N [26,68], respectivamente. Sendo que as bandas apresentadas são características das estruturas da PAAm e do MBAAm. Já as bandas em 2925 e 2860 cm^{-1} são características do estiramento assimétrico e simétrico de CH_2 , e em 1617 cm^{-1} é oriunda do estiramento simétrico do C=O, e em 1189 cm^{-1} é associada ao estiramento das ligações β -glicosídicas que ligam as unidades repetitivas do polissacarídeo, as quais estão diretamente relacionadas com a estrutura da CMC [26,69].

Figura 32: espectros obtidos para a PANi dopada com HCl (a), para o hidrogel controle de PAAm/CMC (b) e para os hidrogéis de PAAm/CMC/PANi H₅, H₆ e H₇ (c), (d) e (e) respectivamente.



Fonte: Próprio Autor.

Nos espectros dos hidrogéis constituídos de PAAm/CMC/PANi (curvas “c” em preto, “d” em vermelho e “e” em azul) foram detectadas bandas em aproximadamente 3444 cm^{-1} (estiramento simétrico de N-H) semelhantes ao espectro da PANi e do hidrogel composto de PAAm/CMC. As bandas observadas em 1653 cm^{-1} (deformações axiais de C=O) e em 1601 cm^{-1} (deformação angular da ligação N-H) atribuídas ao grupamento amidas presentes nas cadeias de PAAm e MBAAm e podem ser observadas nas curvas dos hidrogéis com PANi. Em 3143 cm^{-1} (deformação fora do plano da ligação N-H), observa-se que houve um deslocamento e intensificação das bandas em 3204 cm^{-1} presentes na PANi e no hidrogel de

PAAm/CMC. Em 1299 cm^{-1} encontram-se bandas referentes ao estiramento das aminas aromáticas secundárias N-H da PAni. Pode-se verificar que houve um deslocamento das bandas observadas em 1419 cm^{-1} (deformação axial do C-N) das amidas das cadeias de PAAm e MBAAm presentes no espectro dos hidrogéis de PAAm/CMC e das bandas em 1299 cm^{-1} referentes ao estiramento do grupamento N-H das aminas aromáticas secundárias presentes no espectro da PAni. Pode-se constatar também uma intensificação na banda oriunda do estiramento do grupamento C-N em 1400 cm^{-1} , provocada por um aumento na quantidade desses grupamentos que pode ser relacionado a possível presença de oligômeros de Ani não polimerizados na matriz dos compósitos ^[72] que permaneceram mesmo após a diálise. E por fim, pode-se notar que houve uma intensificação das bandas presentes em 1245 cm^{-1} C-N-C (estiramento da estrutura polarônica) do espectro da PAni para os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni. Desta forma, estas variações espectroscópicas podem ser atribuídas a uma possível interação entre os grupamentos aminas da PAni e da estrutura semi-IPN do hidrogel via ligações de hidrogênio NH.

Por tudo discutido, e a intensificação das bandas presentes em 1245 cm^{-1} indica que a incorporação da PAni nos hidrogéis foi obtida com sucesso. Pode-se mencionar ainda, por meio dos resultados de FTIR, que para o hidrogel H₆ as bandas em 1245 cm^{-1} , relacionadas as estruturas polarônicas, exibiu uma maior intensidade, o que pode estar diretamente relacionada com a maior condutividade apresentada por este material, seguido pelos hidrogéis H₅ e H₇ em conformidade com os resultados de caracterização elétrica exibidos.

6.6. Análise termogravimétrica (TG)

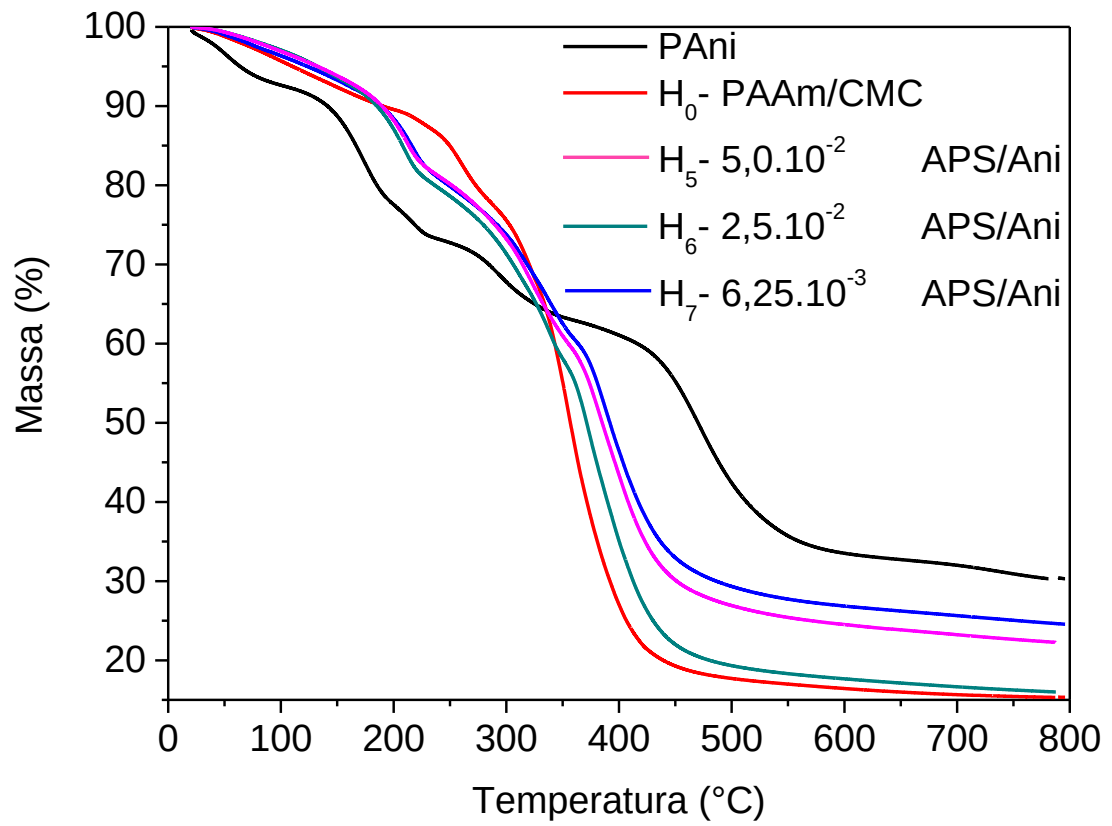
Por meio de análise das curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) foi possível observar a estabilidade térmica dos constituintes dos compósitos condutores por meio da análise da temperatura inicial de degradação da PAni e dos hidrogéis obtidos, bem como suas diferentes perdas de massa devido a sua composição. Os eventos térmicos com suas respectivas faixas de temperaturas

iniciais e finais e porcentagem de massa degradada da PANi e dos hidrogéis estão dispostos na Tabela 3.

As curvas TG e DTG para a PANi apresentaram quatro eventos térmicos relacionados a perda de massa, como mostram as Figuras 33 e 34, respectivamente. Observa-se que o primeiro evento térmico acontece na faixa de temperatura entre 26 e 115 °C, atribuído a perda de água ^[65]. Nota-se também um segundo evento na faixa de 115 a 255 °C relativo à perda do excesso de HCl usado como dopante primário e outros compostos voláteis ^[65]. Ainda, pode-se notar um terceiro evento na faixa de temperatura entre 255 e 372 °C, que pode ser atribuído a degradação de oligômeros e/ou de cadeias da PANi com baixa massa molar ^[65]. Já o quarto evento na faixa de 372 a 670 °C é atribuído a decomposição termooxidativa de PANi, que pode envolver os produtos de degradação, como amônia, anilina, p-fenilenodiamina, N-fenilanilina, N-fenil-1,4-benzenodiamina, carbazol, metano e acetileno, entre outros ^[65].

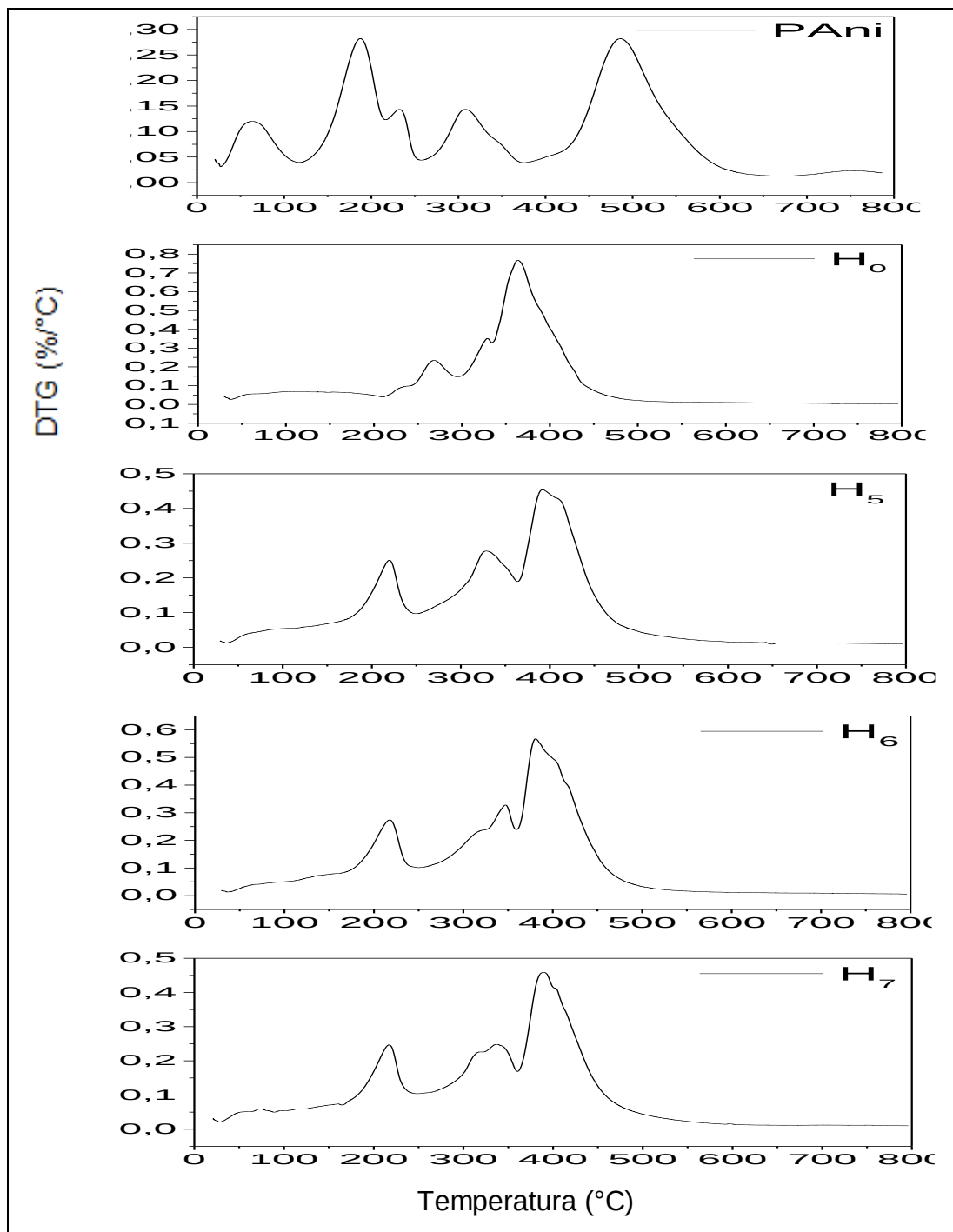
Para o hidrogel H₀ de PAAm/CMC (curva em vermelho), observam-se também quatro principais eventos, sendo que a massa perdida em temperaturas abaixo de 209 °C é atribuída a perda de água e compostos voláteis. O evento térmico na faixa de temperatura entre 209 e 243 °C é atribuído ao início da degradação da PAAm e do MBAAm ^[66,67], que começa com a liberação de amoníaco e degradação dos grupamentos amidas pela perda de água por desidratação e imidização. Observa-se que o evento entre 243 e 294 °C é atribuído a desidroxilação do polissacarídeo CMC ^[66]. O terceiro evento pode ser observado na faixa de temperatura entre 294 e 333 °C, onde a este é atribuído a degradação completa do polissacarídeo CMC ^[66] que ocorre entre 287 e 307 °C; ciclização das cadeias de PAAm e/ou MBAAm e a liberação de NH₃. O quarto e último evento observado, na faixa de temperatura entre 333 e 500 °C, está relacionado a degradação total dos polímeros (ou pirólise), onde a perda de massa em aproximadamente 350° C é atribuída a decomposição dos grupamentos COO⁻ e CONH₂ ^[66].

Figura 33: Curvas termogravimétricas (TG) da PAni, do hidrogel H₀ e dos compósitos PAAm/CMC/PAni H₅, H₆ e H₇.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34: Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) da PAni, do hidrogel de PAAm/CMC H₀, e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni H₅, H₆ e H₇ respectivamente.



Fonte: Próprio autor.

Tabela 3: Faixa de temperatura e porcentagem em massa para eventos presentes nos ensaios de TG da PAni, do hidrogel controle H0 e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni.

Material	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (%)
PAni	1° Evento	26 – 115	7,18
	2° Evento	115 – 255	19,48
	3° Evento	255 – 372	10,01
	4° Evento	372 – 670	30,24
H ₀	1° Evento	31 – 209	10,50
	2° Evento	209 – 243	2,53
	3° Evento	243 – 294	9,28
	4° Evento	294 – 333	9,03
	5° Evento	333 – 500	48,66
H ₅	1° Evento	47 – 110	3,11
	2° Evento	110 – 250	16,23
	3° Evento	249 – 365	22,36
	4° Evento	365 – 617	33,48
H ₆	1° Evento	47 – 110	2,97
	2° Evento	110 – 250	17,92
	3° Evento	249 – 365	25,43
	4° Evento	365 – 617	35,67
H ₇	1° Evento	47 – 110	3,40
	2° Evento	110 – 250	15,95
	3° Evento	249 – 365	20,16
	4° Evento	365 – 617	33,03

Fonte: Próprio autor

Observa-se nas Figuras 33 e 34, bem como na Tabela 3, que para os hidrogéis H₅, H₆ e H₇ compostos por PAAm/CMC/PAni ocorreram quatro importantes eventos. Desta maneira, as perdas de massa do primeiro evento (temperaturas inferiores a 110 °C) são atribuídas a evaporação de água. O segundo evento, na faixa de temperatura entre 110 e 250 °C, resultou em uma perda média de massa de aproximadamente

16% para H₅, H₆ e H₇, o que demonstra menor perda de massa em comparação ao segundo evento da PANi. Nesse segundo evento, a temperatura inicial foi menor em relação a temperatura inicial do primeiro evento do hidrogel H₀, porém, é possível notar que a temperatura final deste evento foi maior o que pode ser relacionado a degradação de materiais presentes na matriz do hidrogel bem como de cadeias de PANi. No terceiro evento, entre 249 e 365 °C observa-se maior perda de massa em relação ao terceiro evento do hidrogel H₀ bem como da PANi, porém com um valor próximo quando considerada a perda de H₀ somada a perda da PANi na mesma faixa de temperatura, o que pode indicar que ambos os materiais estão sendo degradados também neste evento. No caso do hidrogel H₆ a perda de massa foi de 25,43% que representa a maior perda dos compósitos de PAAm/CMC/PAni neste evento. Por fim, nota-se que no quarto evento ocorreu aumento das temperaturas inicial e final com relação ao quarto evento do hidrogel H₀ o que evidencia que a presença da PANi na matriz aumenta a estabilidade térmica dos compósitos para este último evento.

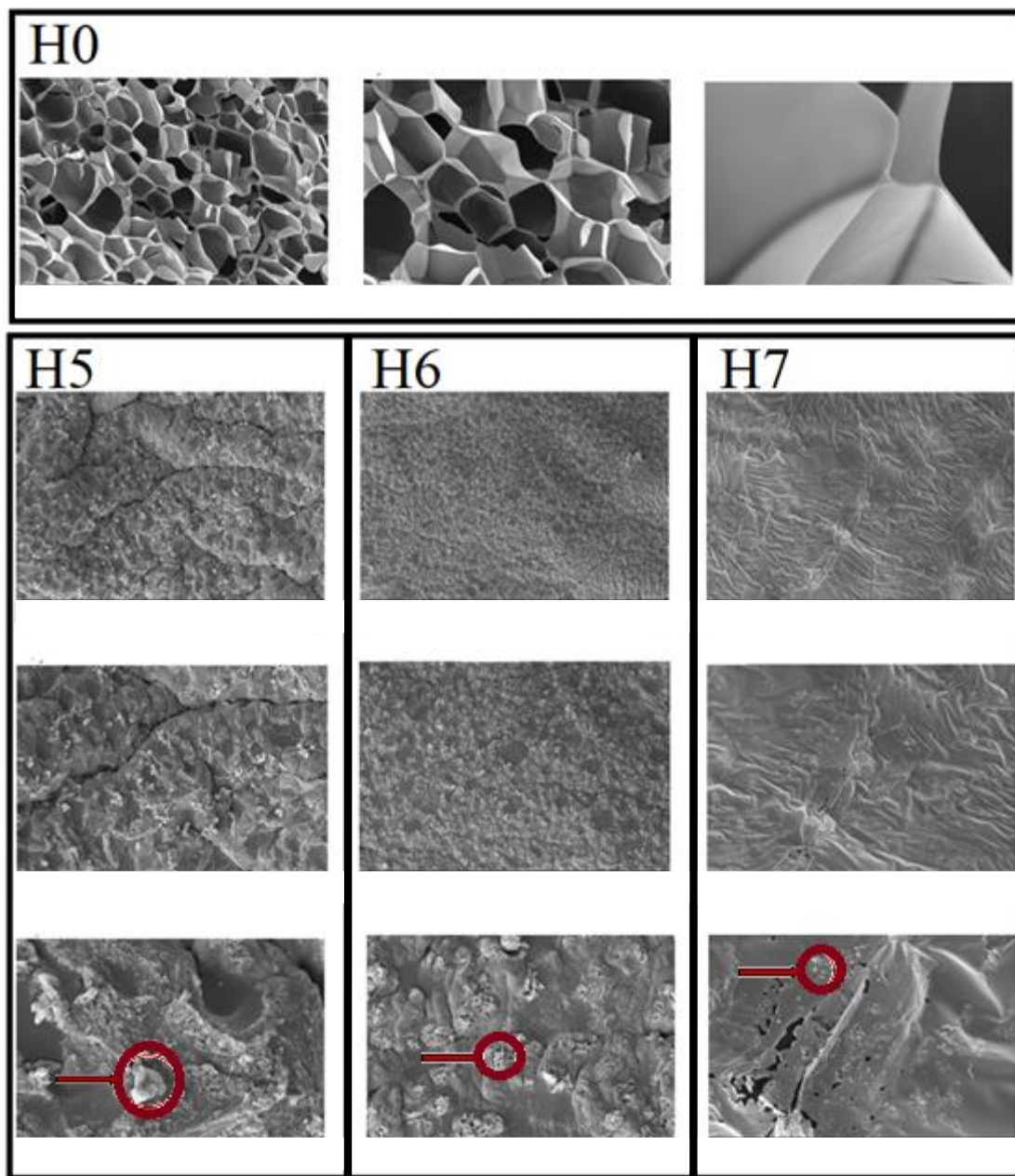
Dessa maneira, pode-se observar por meio das análises termogravimétricas que os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni obtidos possuem boas estabilidades térmicas, apesar de apresentar início de degradação em temperaturas inferiores ao hidrogel H₀, apresentando o primeiro evento térmico de degradação em aproximadamente 110 °C. Desta maneira, pode-se inferir que os materiais compósitos de PAAm/CMC/PAni obtidos são promissores para possíveis aplicações em SC's.

6.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos hidrogéis constituídos de PAAM/CMC e PAAm/CMC/PAni obtidos foi analisada por meio de medidas de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 35 observa-se as micrografias eletrônicas do hidrogel H₀ constituído apenas de PAAm/CMC e dos compósitos de PAAm/CMC/PAni H₅, H₆ e H₇. Para o hidrogel H₀ podem ser observadas estruturas porosas, com poros de formatos heterogêneos e com estruturas foliáceas. Segundo Aouada (2009) ^[26] e Moura (2005) ^[27] estruturas foliáceas são observadas em hidrogéis constituídos por polissacarídeos. A estimativa do tamanho médio dos poros foi obtida por meio de seleção de diversas áreas da

micrografia para o hidrogel H₀, tomando como base valores de 20 poros [58], obtendo-se o tamanho médio dos poros obtido foi de $60 \pm 20 \mu\text{m}$. Nota-se ainda nas Figuras 36, para os compósitos H₅, H₆ e H₇ que a presença de PANi na matriz forma aglomerados que preenchem e se sobrepõem aos poros, e estes são de diferentes tamanhos. Além disso, a diminuição na relação APS/Ani resultou no decréscimo destes aglomerados com glóbulos de menores tamanho, indicados pelas setas em vermelho nas imagens com 5000x de ampliação. Além disto, foi observado possível diminuição da espessura da camada formada sobre os poros, indicando que a concentração da PANi é maior na região da superfície dos hidrogéis corroborando com os resultados obtidos da condutividade elétrica. Nas micrografias com 5000x de ampliação, observa-se que a camada formada no compósito H₆ possui estrutura mais homogênea em comparação a H₅ e menos imperfeições em comparação a H₇, o que pode facilitar a locomoção de cargas na superfície.

Figura 35: Micrografias obtidas por MEV com 500x; 1000x e 5000x de ampliação da superfície dos hidroquel H₀ e compósitos H₅, H₆ e H₇.



Fonte: Próprio autor.

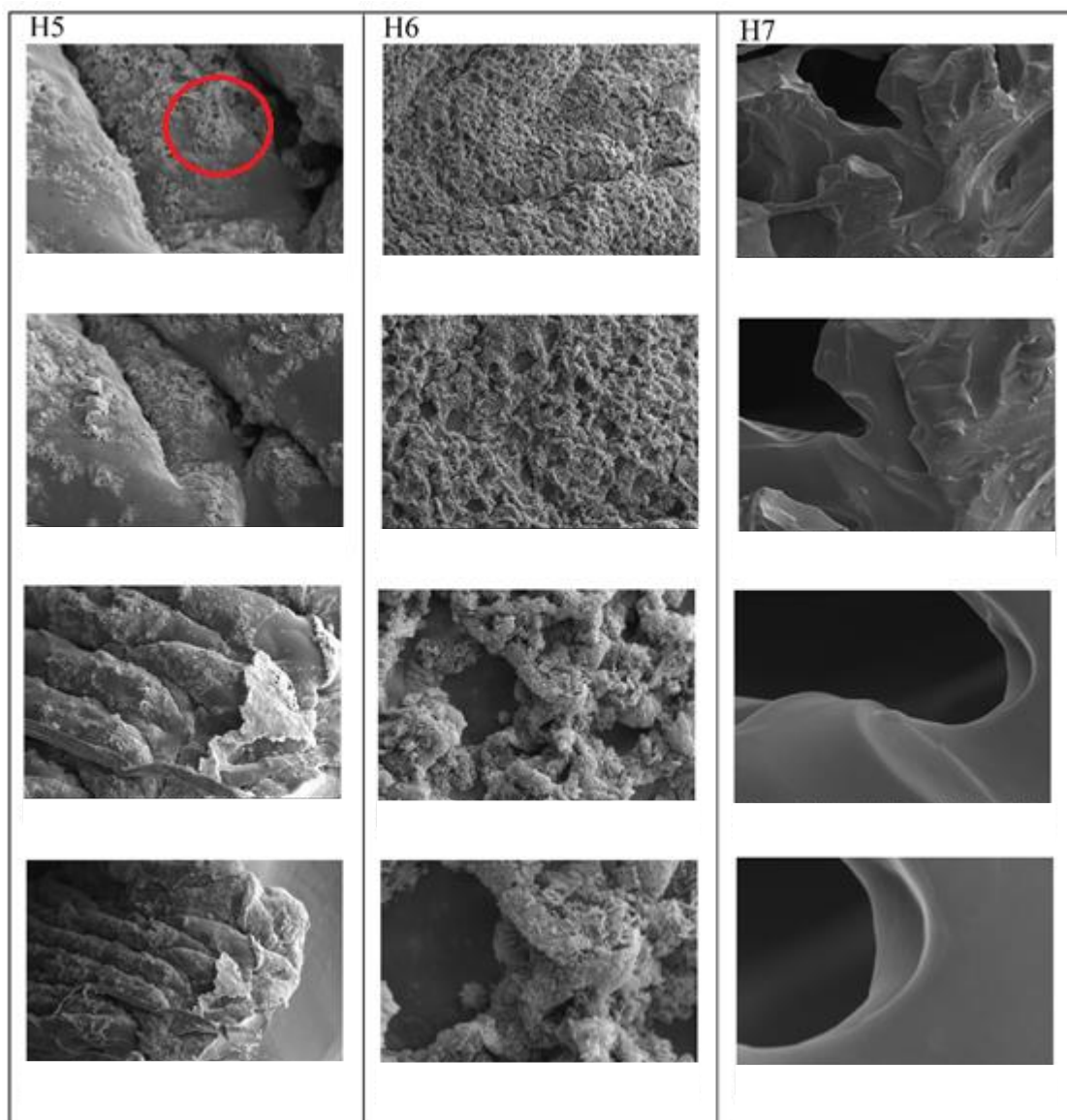
A Figura 36 apresenta as micrografias de fratura criogênica (interior) das amostras dos compósitos H₅, H₆ e H₇, onde nota-se que a distribuição da PANi na matriz de PAAm/CMC ocorre de maneira distinta para as diferentes APS/Ani

estudadas. Porém, não é observada a morfologia porosa que é responsável pelo acúmulo de fluidos nas cadeias 3D, o que justifica os baixos valores de intumescimento mensurados para estes materiais.

Nota-se também, que a presença da PANi nas amostras mais condutoras H₆ seguida de H₅ (indicadas pelo círculo em vermelho nas imagens de 500x na Figura 36). Para o hidrogel H₇, observa-se diminuição evidente das estruturas de PANi, onde as micrografias demonstram perfis mais lisos e homogêneos, o que se assemelha as morfologias apresentadas por H₀ (Figura 36), que evidencia a diminuição da formação de PANi no interior do material e consequentemente a queda dos valores de condutividade em comparação a H₅ e H₆.

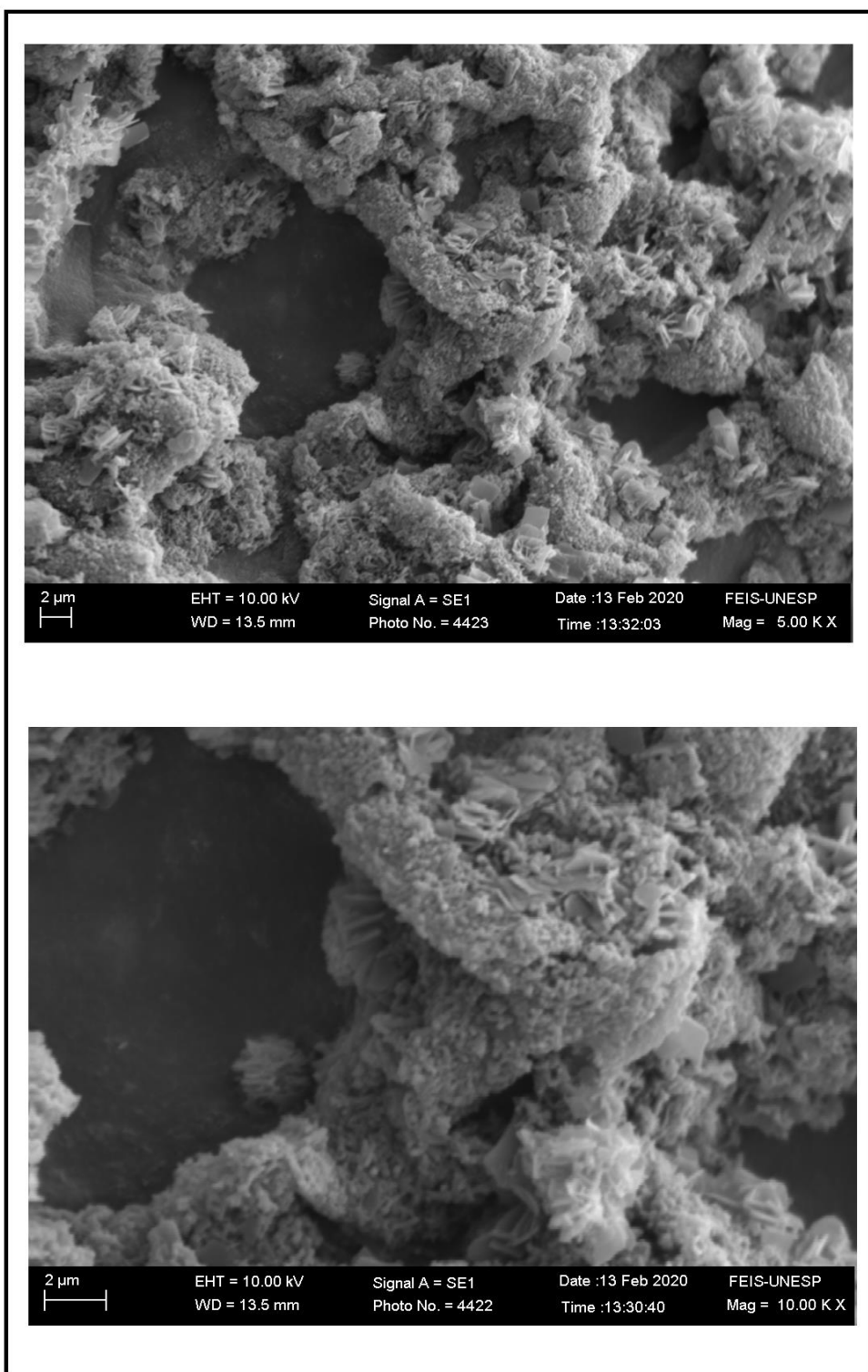
A Figura 37 mostra imagens de MEV em duas ampliações (5.000x e 10.000x) das formas dendríticas da PANi presente no compósito H₆. A morfologia de formação da PANi se assemelha a padrões de estruturas fractais ^[70]. O conceito de superfícies fractais é baseado na autossimilaridade em qualquer dimensão e confere padrões repetitivos ^[71]. Desta forma, a formação de microcristais dendríticos é atribuído ao crescimento fractal das moléculas de PANi. Foi observada uma distribuição de microcristais dendríticos (< 5 µm), indicando um bom controle de síntese e de acordo com a alta condutividade apresentada por este material, o que é extremamente importante para aplicações futuras.

Figura 36: Micrografias obtidas por MEV com 500x; 1.000x, 5.000x e 10.000x de ampliação de fratura criogênica dos compósitos H₅, H₆ e H₇.



Fonte: Próprio autor.

Figura 37: Micrografias obtidas por MEV com 5.000x e 10.000x de ampliação do interior (fratura criogênica) do compósito H₆ – formação de microcristais dendríticos atribuído ao crescimento fractal das moléculas de PANi.



Fonte: Próprio autor.

6.8. Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X

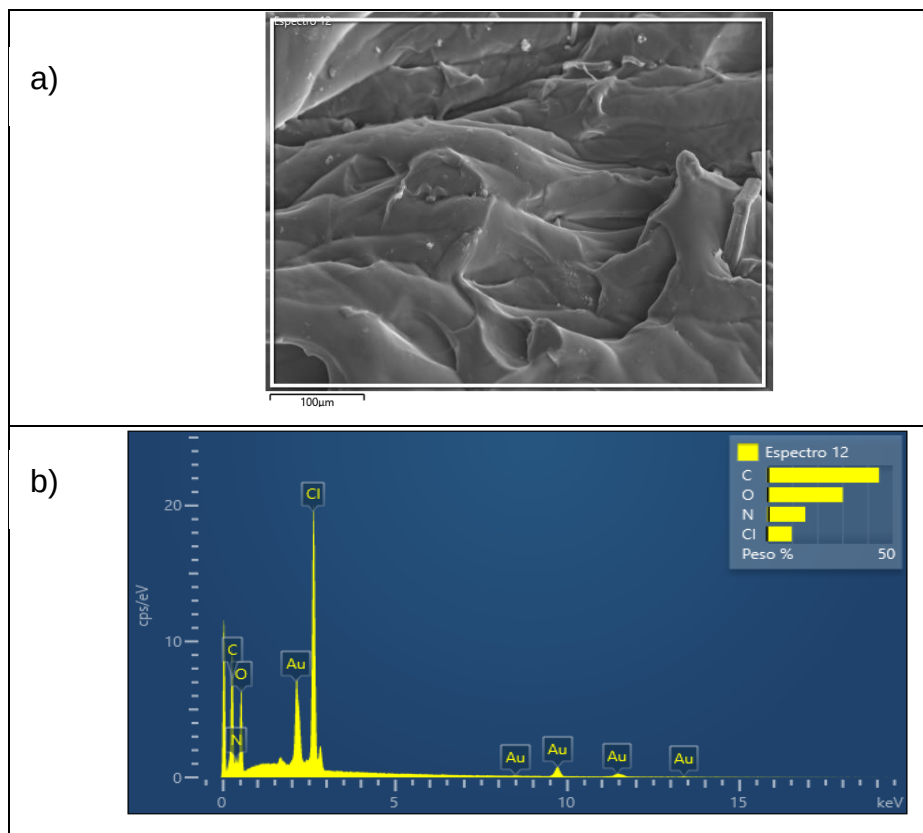
O EDX ou EDS é uma técnica de análise semi-quantitativa aplicada para determinar a composição elementar em uma amostra através da interação entre radiações eletromagnéticas, na faixa de comprimento de onda de raios-x, com a matéria. Desta maneira, a técnica foi aplicada para a análise e identificação dos elementos presentes nos hidrogéis compósitos de PAAm/CMC/PAni H₅, H₆ e H₇, Tabelas 4-6. Já nas Figuras 38-40 encontram-se a micrografia, espectro EDX e gráfico das porcentagens elementar dos mesmos compósitos descritos nas Tabelas 5-7.

Tabela 4: Elementos presentes na composição do compósito H₅

Elemento	Peso%
C	44.64
N	15.26
O	30.17
Cl	9.93

Fonte: Próprio autor.

Figura 38: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H₅.



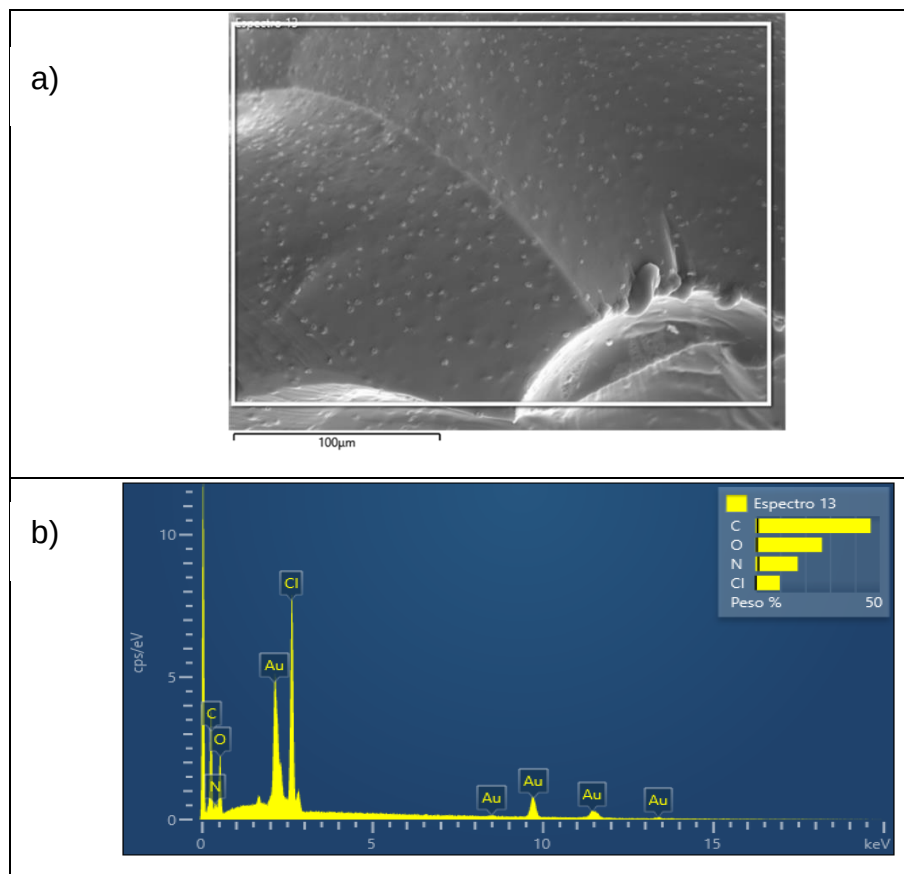
Fonte: Próprio autor.

Tabela 5: Elementos presentes na composição do compósito H₆.

Elemento	Peso%
C	46.35
N	17.01
O	26.81
Cl	9.83

Fonte: Próprio autor.

Figura 39: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H₆.



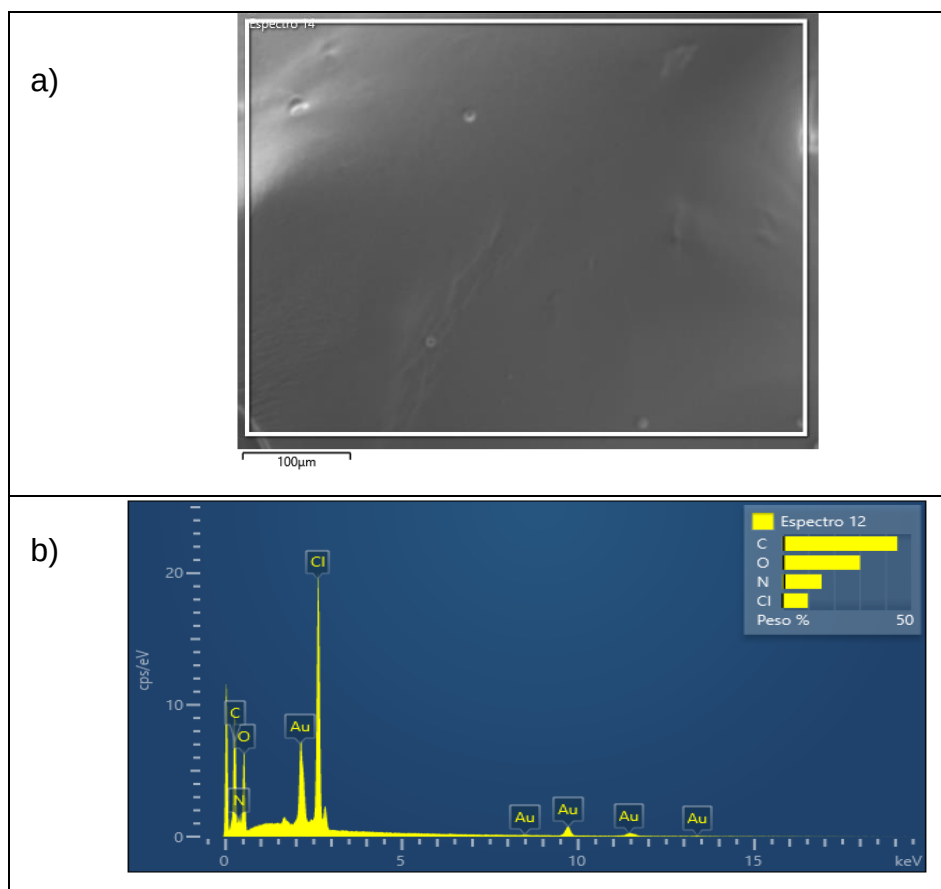
Fonte: Próprio autor.

Tabela 6: Elementos presentes na composição do hidrogel H₇.

Elemento	Peso%
C	44.58
N	16.36
O	27.93
Cl	11.13

Fonte: Próprio autor.

Figura 40: (a) Micrografia da amostra, (b) espectro de EDS e gráfico da porcentagem em massa do hidrogel H₇.



Fonte: Próprio autor.

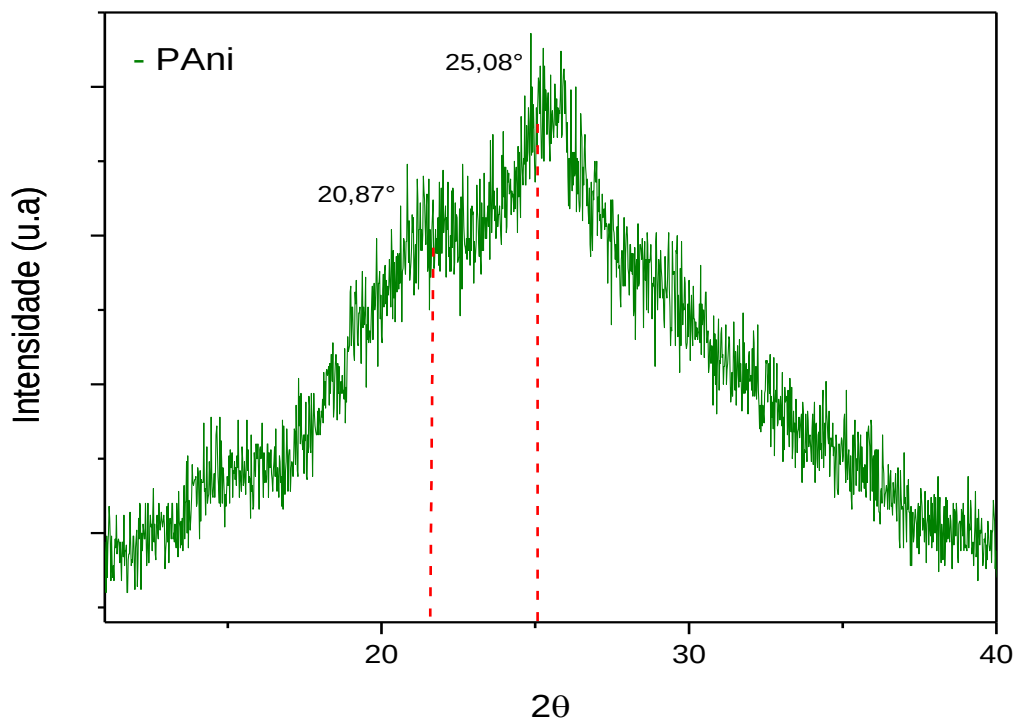
Observa-se, pelos resultados qualitativos, para os três compósitos, a presença do elemento Cl o que indica que a PANi presentes nos materiais se encontra dopada por HCl. Já as quantidades relativas de C e N são referentes a presença de estruturas de PAAm, de CMC bem como da PANi nos compósitos. A porcentagem de O é referente as estruturas da PAAm e de CMC que constituem a matriz dos compósitos.

6.9. Difração de Raio-X

A análise de difração de raios-X foi utilizada para investigar possíveis alterações no espaçamento interplanar da PANi, e desta maneira, certificar a sua possível presença na estrutura polimérica, assim como possíveis alterações

cristalográficas da matriz do hidrogel. A Figura 41 apresenta o difratograma de raios-X contendo a curva da PAni.

Figura 41: Ampliação do difratograma da PAni.



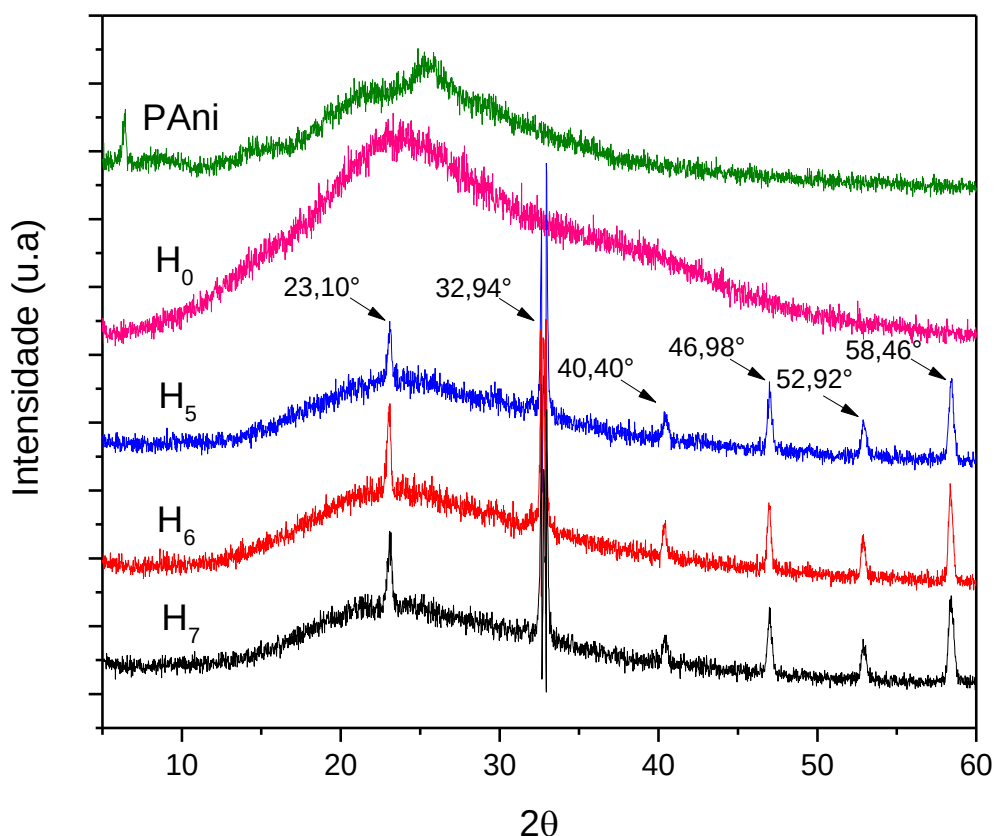
Fonte: Próprio autor.

Observa-se pelo difratograma um comportamento característico da PAni dopada com HCl ^[71], onde a dispersão entre $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ demonstra uma predominância de fase amorfa para este material. Pode-se observar também dois picos aparentes característicos da PAni dopada com HCl em $2\theta = 20,87^\circ$ e $2\theta = 25,08^\circ$, correspondentes aos planos cristalinos (020) e (110) da PAni, respectivamente ^[71]. O tamanho dos cristalitos, calculado usando a equação 6, foi de 0,76 nm para $2\theta = 20,87^\circ$ e de 0,20 nm para $2\theta = 25,08^\circ$. Desta maneira o tamanho médio dos cristalitos foi de aproximadamente 0,48 nm.

A Figura 42 mostra os difratograma da PAni, do hidrogel controle H₀ e dos compósitos H₅, H₆ e H₇.

O difratograma correspondente ao hidrogel controle de PAAm-CMC (em rosa) demonstra padrões de difração característicos de uma estrutura amorfa, o que é condizente com a estrutura do hidrogel pois são formados por cadeias reticuladas [68].

Figura 42: Difratograma com curvas de difração de raios-X da PAni, H₀, H₅, H₆ e H₇.



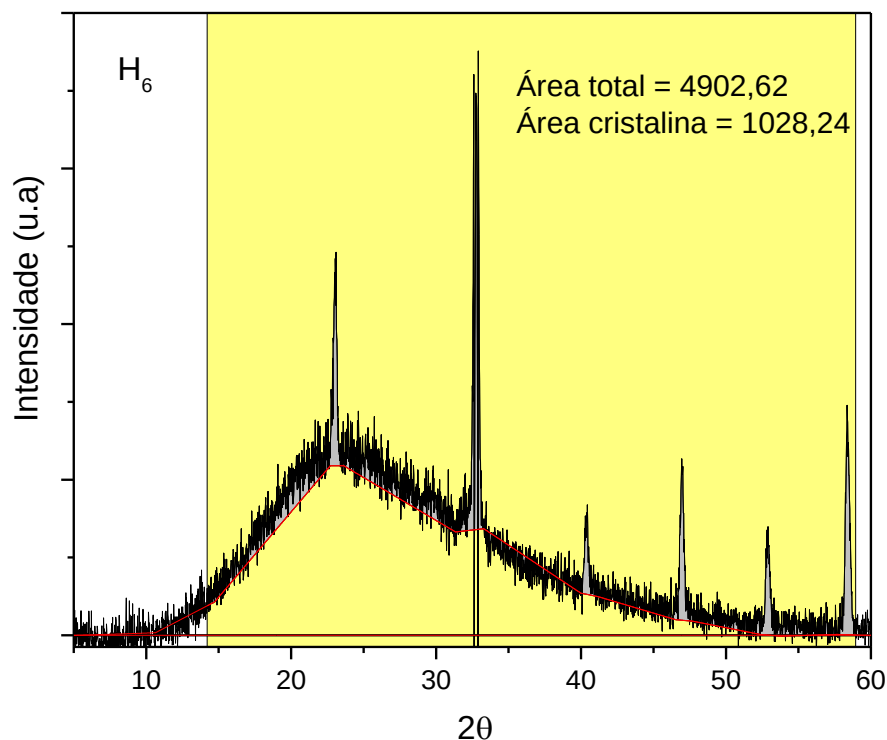
Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas (Figura 42) para os compósitos com PAni dopada H₅, H₆ e H₇, curvas em azul, vermelho e preto, respectivamente, mostram para os três materiais, um halo na faixa de $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$, o que confirma a predominância amorfa destes compósitos condutores. Ainda os resultados estão de acordo com as variações na morfologia da superfície mostradas pelas imagens de MEV, onde os picos em destaques em $2\theta = 23,10^\circ$; $32,94^\circ$; $40,40^\circ$; $46,98^\circ$; $52,92^\circ$ e $58,46^\circ$ podem indicar a presença das microestruturas cristalinas, atribuídas ao crescimento fractal das

moléculas de PANi (observadas pelos resultados de MEV), bem como da formação estruturas oligoméricas.

Observa-se ainda, na figura 43, que os compósitos de PAAm/CMC/PAni possuem padrões diferentes dos obtidos pela PANi em pó ou pelo hidrogel de PAAm/CMC. A fração de cristalinidade, obtidos pela equação 7 para o compósito H5 foi de 17%, para o compósito H6 foi obtida cristalinidade de 21% e para o compósito H7 foi de 7%. A tendência de fração de cristalinidade para os compósitos H₆, H₅ e H₇, do maior para o menor valor respectivamente, estão em acordo com os resultados de condutividade elétrica obtidos, uma vez que estruturas mais organizadas podem favorecer a movimentação de cargas elétricas pelos materiais. As micrografias obtidas, bem como os resultados de FTIR e UV-VIS, também estão de acordo com os resultados de fração de cristalinidade obtidos para cada um dos compósitos na ordem mencionada. A figura 44 mostra as áreas total e cristalina, utilizada para obtenção da fração de cristalinidade para o hidrogel H₆, sendo que para os outros materiais os valores foram obtidos de maneira semelhante.

Figura 43: Difratograma com curva de difração de raios-X do hidrogel H6 constituído de PAAm/CMC/PAni e valores das áreas representativas das regiões cristalinas e amorfas.



Fonte: Próprio autor.

Desta maneira, os resultados de DRX fornecem uma evidência adicional de conexão e formação de cadeias de PAni com crescimento fractal dentro da estrutura de rede do hidrogel de PAAm/CMC em suporte a outros resultados.

7. Conclusões

Foram obtidos com reprodutibilidade compósitos de rede semi-IPN constituídos de PAAm/CMC/PAni a partir de diferentes relações APS/Ani, sendo que os hidrogéis H₄, H₅, H₆ e H₇ foram os mais promissores considerando suas propriedades elétricas para possível aplicação em novos dispositivos SC's.

A análise do grau de intumescimento em HCl dos hidrogéis H₁ ao H₄ permitiu observar que a presença de PAni na matriz diminui o grau de intumescimento em HCl em comparação ao hidrogel H₀. Por outro lado, o acréscimo de PAni resultou em aumento dos grupamentos NH⁺ e NH₄⁺ na estrutura dos hidrogéis que formam

possíveis interações com íons Cl^- do meio eletrolítico, provocando o aumento do grau de intumescimento.

Ainda, pode-se observar que a redução da concentração de APS na síntese dos hidrogéis diminui significativamente o grau de intumescimento e que a taxa de difusão de solvente nos compósitos H_5 , H_6 e H_7 é alta, sendo necessários estudos posteriores para compreensão destes mecanismos de transportes. Já os parâmetros cinéticos analisados neste meio de intumescimento em HCl para os compósitos H_0 ao H_4 mostraram que o processo de difusão segue as leis de Fick.

Os resultados de condutividade elétrica mostraram que as propriedades elétricas dos compósitos de PAAm/CMC/PAni são influenciadas pela relação APS/ PAni na síntese dos compósitos. Hidrogéis com condutividade elétrica na ordem de 10^{-2} S/cm foram obtidos.

As técnicas de espectroscopia UV-Vis e FTIR mostraram bandas características da PAni dopada, confirmando a incorporação do polímero nos compósitos, e ainda, para o hidrogel H_6 , as bandas referentes aos pólarons demonstraram maior intensidade, justificando a maior condutividade deste compósito.

Os resultados obtidos por meio da técnica TG mostraram que os hidrogéis possuem excelentes estabilidades térmicas quando se trata de aplicação em SC's, o que potencializa possíveis aplicações tecnológicas para os materiais obtidos.

As análises obtidas por meio de MEV mostraram que a PAni forma aglomerados que preenchem os poros da matriz, principalmente nas regiões mais próximas da superfície dos hidrogéis, sendo que a análise dos resultados de EDX para H_5 , H_6 e H_7 mostrou que a incorporação da PAni dopada na matriz dos hidrogéis foi efetiva. Ainda, as micrografias obtidas por fratura criogênica confirmaram a formação de microcristais dendríticos atribuídos ao crescimento fractal da PAni , estes corroborados pelas análises de DRX.

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que os hidrogéis de PAAm/CMC/PAni são promissores para aplicação no desenvolvimento de novos SC's híbridos para acúmulo e armazenamento de energia, em especial o hidrogel H_6 , por apresentar maior condutividade elétrica em comparação aos outros compósitos obtidos.

8. Referências

- [1] VLAD, A. et al. Carbon Redox-Polymer-Gel Hybrid Supercapacitors. *Scientific Reports*, [s.l.], v. 6, n. 1, p.1-6, 26 fev. 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/srep22194>.
- [2] GUAN, H. et al. Polyaniline nanofibers obtained by interfacial polymerization for high-rate supercapacitors. *Electrochimica Acta*, [s.l.], v. 56, n. 2, p.964-968, dez. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.078>.
- [3] KIM, K. et al. Analysis of a Supercapacitor/Battery Hybrid Power System for a Bulk Carrier. *Applied Sciences*, [s.l.], v. 9, n. 8, p.1547-1567, 14 abr. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/app9081547>.
- [4] ABDIN, Z.; KHALILPOUR, K. R. Single and Polystorage Technologies for Renewable-Based Hybrid Energy Systems. *Polygeneration With Polystorage For Chemical And Energy Hubs*, [s.l.], p.77-131, 2019. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-813306-4.00004-5>.
- [5] VISWANATHAN, B. Supercapacitors. *Energy Sources*, [s.l.], p.315-328, 2017. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-56353-8.00013-7>.
- [6] LEE, J. et al. Redox-electrolytes for non-flow electrochemical energy storage: A critical review and best practice. *Progress In Materials Science*, [s.l.], v. 101, p.46-89, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.10.005>.
- [7] PYARASANI, R. D.; JAYARAMUDU, T.; JOHN, A. Polyaniline-based conducting hydrogels. *Journal Of Materials Science*, [s.l.], v. 54, n. 2, p.974-996, 4 out. 2018. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-018-2977-x>.

[8] Gonzalez, K.; García, A. C.; Santamaria, E. A.; Ugarte, L.; Averous. L.; Eceiza A.; Gabilondo N. STARCH/GRAPHENE HYDROGELS VIA CLICK CHEMISTRY WITH RELEVANT ELECTRICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES, Carbohydrate Polymers. 2018, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.007>

[9] JENSON, G. et al. A refillable hydrogel battery: Construction and characterization. Journal Of Energy Storage, [s.l.], v. 23, p.504-510, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.est.2019.03.003>.

[10] LIU, Y. et al. Soft and elastic hydrogel-based microelectronics for localized low-voltage neuromodulation. Nature Biomedical Engineering, [s.l.], v. 3, n. 1, p.58-68, jan. 2019. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1038/s41551-018-0335-6>.

[11] YUK, H.; LU, B.; ZHAO, X. Hydrogel bioelectronics. Chemical Society Reviews, [s.l.], v. 48, n. 6, p.1642-1667, 2019. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8cs00595h>.

[12] KOO, H.; VELEV, O. D. Regenerable Photovoltaic Devices with a Hydrogel-Embedded Microvascular Network. Scientific Reports, [s.l.], v. 3, n. 1, p.1-6, 5 ago. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/srep02357>.

[13] CANEVAROLO J. S. V. Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 3.a Ed. São Paulo: Artliber, 2010.

[14] PEPPAS, N. A.; BURES, P.; LEOBANDUNG, W.; ICHIKAWA, H. Hydrogels in pharmaceutical formulations. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, v. 50, p. 27-46, 2000. [http://dx.doi.org/10.1016 / s0939-6411 \(00\) 00090-4](http://dx.doi.org/10.1016 / s0939-6411 (00) 00090-4).

[15] RITO, G. F. et al. Polylactide/Biopolyethylene bioblends. *Polímeros*, [s.l.], v. 22, n. 5, p.427-429, 9 nov. 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012005000072>.

[16] NIE, H.; LIU, M.; ZHAN, Falu; GUO, M. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 58, n. 2, p. 185-189, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.035>.

[17] QIU, K; NETRAVALI, A. N. Fabrication and characterization of biodegradable composites based on microfibrillated cellulose and polyvinyl alcohol. *Composites Science And Technology*, [s.l.], v. 72, n. 13, p.1588-1594, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.06.010>..

[18] NIE, H.; LIU, M.; ZHAN, F.; GUO, M. Factors on the preparation of carboxymethylcellulose hydrogel and its degradation behavior in soil. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 58, n. 2, p. 185-189, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.035>.

[19] FOGAÇA, R.; CATALANI, L. H. PVP Hydrogel Membranes Produced by Electrospinning for Protein Release Devices. *Soft Materials*, [s.l.], v. 11, n. 1, p. 61-68, jan. 2013. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/1539445x.2011.580411>.

[20] Hall B.; Jones L.; Forrest J. A. Medindo a cinética e a atividade de proteínas adsorvidas: lisozima in vitro depositada nas lentes de contato de hidrogel por curtos períodos de tempo. *J Biomed Mater Res Parte A* 2013

[21] JOHNSON, T. D.; CHRISTMAN, K. L. Injectable hydrogel therapies and their delivery strategies for treating myocardial infarction. *Expert Opinion On Drug Delivery*, [s.l.], v. 10, n. 1, p.59-72, 9 nov. 2012. Informa Healthcare. <http://dx.doi.org/10.1517/17425247.2013.739156>.

[22] Sharma, B.; Fermanian, S.; Gibson, M.; Unterman, S.; Herzka, D. A.; Cascio, B.; Coburn, J.; Hui, A. Y.; Marcus, N.; Gold, G. E.; Elisseeff, J. H. *Sci. Transl. Med.* 5: 167, 2013.

[23] WU, H. et al. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, [s.l.], v. 4, n. 1, p.1-6, 4 jun. 2013. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms2941>.

[24] GUO, Y. et al. Functional Hydrogels for Next-Generation Batteries and Supercapacitors. *Trends In Chemistry*, [s.l.], v. 1, n. 3, p.335-348, jun. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.005>.

[25] KIM, H. et al. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, [s.l.], v. 47, n. 52, p.10151-10154, 15 dez. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200804355>.

[26] AOUADA, F. A. Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticida, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009. Tese de doutorado, 124p.

[27] MOURA, M. R. Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato- Ca^{2+} e poli(Nisopropil acrilamida), do tipo IPN e 82 semi-IPN, 2005. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005

[28] FONSECA M. J. O. Estudo da hidrólise ácida com ácido clorídrico em água e etanol na qualidade da polpa de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. para aplicação na produção de papel de impressão e carboximetilcelulose (CMC). 2014. 131f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Departamento de Engenharia, Universidade do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2014.

[29] FERRAZ, C. C. Desenvolvimento de uma membrana nanoestruturada à base de poliácridamida para veiculação de proteínas. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

[30] KANDOW, C. E. et al. Polyacrylamide Hydrogels for Cell Mechanics: Steps Toward Optimization and Alternative Uses. *Methods In Cell Biology*, [s.l.], p.29-46, 2007. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0091-679x\(07\)83002-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0091-679x(07)83002-0).

[31] TANAKA, F. N. Desenvolvimento de hidrogéis nanoestruturados baseados em polissacarídeos e zeólita para aplicação em sistemas de liberação controlada. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Departamento de Física e Química (dfq), Universidade Estadual Paulista (unesp), Ilha Solteira, 2015.

[32] CÂNDIDO, R. G. Utilização da celulose de resíduos lignocelulósicos para obtenção de produtos de alto valor agregado. 2011. 141 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

[33] KIVELSON, S; HEEGER, A. j. Intrinsic conductivity of conducting polymers. *Synthetic Metals*, [s.l.], v. 22, n. 4, p. 371-384, fev. 1988. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(88\)90108-7](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(88)90108-7).

[34] ZOPPI, R. A; DE PAOLI, M. A. Aplicações Tecnológicas de Polímeros Intrinsecamente Condutores: Perspectivas Atuais, *Química Nova* 16 (6) 1993, p.560-569. 1993.

[35] DAI, L. Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: advanced syntheses and microlithographic fabrications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications. Journal Of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, [s.l.], v. 39, n. 2, p. 273-387, 18 maio 1999. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1081/mc-100101421>.

[36] PRABHAKA, R.; KUMAR, D. Investigation on Poly(acrylate-co-acrylamide)/polyaniline Conducting Hydrogel. American Journal Of Polymer Science & Engineering, Sun Yat-sen, v. 3, n.1, p.1-14, 15 jan. 2015.

[37] Sun M. X.; Tang W. Q.; Wu H. J.; Xu Q. K.; Zhong X.; Lin M. J.; Huang M. L. Two-step synthesis of superabsorbent conducting hydrogel based on poly(acrylamide-pyrrole) with network structure. Mater Res Innovations,15:70-74 2011.

[38] MAIA, D. J.; DE PAOLI, M. A.; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras. Química Nova. v 23. p. 205-213, 2000.

[39] AMARAL, H. R. do. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS PEPTÍDICAS FUNCIONALIZADAS COM POLIANILINA. 2011. 112 f. Dissertação - Curso de Nanociências e Materiais Avançados., Universidade Federal do Abc, Santo André, 2011.

[40] FORNAZIER F. Y. SÍNTESE, DOPAGEM E CARACTERIZAÇÃO DA POLIANILINA COM SAIS DE Fe (II) e Fe (III). 2009. 84 f. Dissertação - Curso de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

[41] MAIA, D. J.; PAOLI, M. de; ALVES, O. L.; ZARBIN, A. J. G.; NEVES, S. das. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. Química

Nova, [s.l.], v. 23, n. 2, p. 204-215, abr. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000200011>.

[42] BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts Of Chemical Research*, [s.l.], v. 18, n. 10, p. 309-315, out. 1985. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ar00118a005>.

[43] FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI F. P.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G.; DE PAOLI, M. A. Polímeros Condutores, *Química Nova*, n.11, mai. 2000.

[44] PADILLA, R. M. A. ESTUDO DE TRANSPORTE DE CARGA DE POLÍMEROS DE POLIANILINA. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências em Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

[45] SILVA, L. B. J. Novo Hidrogel eletro, pH e termoresponsivo para aplicações em Músculos Artificiais e Atuadores. 2007. 148 f. Tese - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

[46] DE CASTRO, E. G. Híbridos Orgânicos/ Inorgânicos Formados Entre Polímeros Condutores e Géis de Polifosfato de Alumínio, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2004.

[47] CLAUDIO H. B. S. et al. Hybrid materials of polyaniline and acidic hexaniobate nanoscrolls: high polaron formation and improved thermal properties. *J. Mater. Chem. A* , 2 , 8205-8214, 2014.

[48] MATTOSO, L. H. C. Polianilina: Síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, São Carlos, n. 22, p.388-399, 26 out. 1995.

[49] SYED, A. A.; DINESAN, M. K. Review. Polyaniline—A novel polymeric material. *Talanta*, [s.l.], v. 38, n. 8, p.815-837, ago. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140\(91\)80261-w](http://dx.doi.org/10.1016/0039-9140(91)80261-w).

[50] ÅSBERG, D. P.; INGANÄS, O. PEDOT/PSS hydrogel networks as 3-D enzyme electrodes. *Synthetic Metals*, [s.l.], v. 137, n. 1-3, p. 1403-1404, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0379-6779\(02\)01060-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0379-6779(02)01060-3).

[51] HUANG, J.; KANER, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *Journal Of The American Chemical Society*, [s.l.], v. 126, n. 3, p. 851-855, jan. 2004. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja0371754>

[52] DAI, T. et al. Interfacial polymerization to high-quality polyacrylamide/polyaniline composite hydrogels. *Composites Science And Technology*, [s.l.], v. 70, n. 3, p.498-503, mar. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.027>.

[53] BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Investiga  o do processo de absor  o de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito d carga iônica, presença de sais, concentra  es de monômero e polissacarídeo. *Polímeros*, v. 22, p. 311-317, 2012.

[54] NASCIMENTO, D. W. S et al. Hybrid Biodegradable Hydrogels Obtained from Nanoclay and Carboxymethylcellulose Polysaccharide: Hydrophilic, Kinetic, Spectroscopic and Morphological Properties. *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*, [s.l.], v. 17, n. 1, p.821-827, 1 jan. 2017. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2017.12664>.

[55] ZHAO, Y.; SU, H.; FANG, Li.; TAN, T. Superabsorbent hydrogels from poly(aspartic acid) with salt-, temperature- and pH-responsiveness properties.

Polymer, [s.l.], v. 46, n. 14, p. 5368-5376, jun. 2005. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.015>.

[56] PRABHAKAR, R.; KUMAR, D. Studies on Polyacrylate-Starch/Polyaniline Conducting Hydrogel. Current Smart Materials, [s.l.], v. 4, n. 1, p.36-44, 2 jul. 2019. Bentham Science Publishers Ltd..
<http://dx.doi.org/10.2174/2405465804666190313154427>.

[57] JING, X. et al. Sonochemical synthesis of polyaniline nanofibers. Ultrasonics Sonochemistry, [s.l.], v. 14, n. 1, p.75-80, jan. 2007. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.02.001>.

[58] TANG, Q. et al. Polyaniline/polyacrylamide conducting composite hydrogel with a porous structure. Carbohydrate Polymers, [s.l.], v. 74, n. 2, p.215-219, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.02.008>.

[59] TANG, Y. F.; DU, Y. M.; HU, X. W.; SHI, X. W.; KENNEDY, J. F. Rheological characterisation of a novel thermosensitive chitosan/poly(vinyl-alcohol) blend hydrogel. Carbohydrate Polymers, v. 67, p. 491-499, Holland, 2007.

[60] MOHSEN, M.; MAZIAD, N. A.; GOMAA, E.; ALY, E. H.; MOHAMMED, R. Characterization of Some Hydrogels Used in Water Purification: Correlation of Swelling and Free-Volume Properties. Open Journal of Organic Polymer Materials, v. 5, p. 79-88, Abbassia-Egypt, 2015.

[61] SOLOMONS, T.W.G., Química orgânica, 6ª ed. p.415, Rio de Janeiro, LTC, 1996.

[62] RAZAK, S. I. A.; AHMAD, A. L.; ZEIN, S. H. S. Polymerisation of Protonic Polyaniline/Multi-Walled Carbon Nanotubes-Manganese Dioxide Nanocomposites. Journal Of Physical Science, Malaysia, v. 20, n. 1, p.27-34, 2009.

[63] CAMPOLI, C. S. Preparação e caracterização de blendas de polianilina com poliuretano. 2001. Ilha Solteira, 2001. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2001.

[64] ANSARI, M. O.; MOHAMMAD, F. Thermal stability of HCl-doped-polyaniline and TiO₂ nanoparticles-based nanocomposites. Journal Of Applied Polymer Science, [s.l.], p.1-10, 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.35444>.

[65] TANAKA, F. N. et al. Water Absorption and Physicochemical Characterization of Novel Zeolite-PMAA-co-PAAm Nanocomposites. Journal Of Nanoscience And Nanotechnology, [s.l.], v. 18, n. 10, p.7286-7295, 1 out. 2018. American Scientific Publishers. <http://dx.doi.org/10.1166/jnn.2018.15515>.

[66] NASCIMENTO, W. S. D.; MOURA, de R. M.; MATTOSO, C. H. L.; AOUADA, A. F. Hydrid Biodegradable Hydrogels Obtained from Nanoclay and Carboxymethylcellulose Polysaccharide: Hydrophilic, Kinect Spectroscopic and Morphological Properties. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. Valencia, v. 16, 1-7, 2016.

[67] MARTIN, E. S. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS DE POLIANILINA COM LÁTEX DE BORRACHA NATURAL. 2008. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista (unesp), Ilha Solteira, 2008.

[68] YONEZAWA, U. G. Síntese, caracterização e aplicação de hidrogéis nanoestruturados contendo nanoargila para melhorar a germinação e qualidade de muda de hortaliça. 2008. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

[69] BARBOSA, D. H. O. INCORPORAÇÃO DA ZEÓLITA ZS 403H EM HIDROGÉIS DE POLISSACARÍDEO TENDO COMO SUPORTE REDES DE ACRILAMIDA RETICULADAS: CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO CONTROLADA DE HERBICIDAS. 2017. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2017.

[70] AOUADA, F. A.; MOURA, M. R.; RADOVANOVIC, E.; GIROTTO, E. M.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. PAAm and PEDOT/PSS hydrogel as potential electroactive devices: evaluation of surface and hydrophilic properties. : evaluation of surface and hydrophilic properties. E-polymers, [s.l.], v. 8, n. 1, p. 1-13, 1 dez. 2008. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/epoly.2008.8.1.1781>.

[71] GAWRI, I.; KHATTA, S.; SINGH, K. P.; TRIPATHI, S. K. Synthesis and characterization of polyaniline as emeraldine salt. **American Institute Of Physics: AIP Conference Proceedings**, [s.l.], p. 1-8, 2016. Author(s). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4946338>.

[72] HUANG, C.; LI, A.; LI, L.; CHAO, Z. Synthesis of quinolines from aniline and propanol over modified USY zeolite: catalytic performance and mechanism evaluated by in situ fourier transform infrared spectroscopy. Rsc Advances, [s.l.], v. 7, n. 40, p. 24950-24962, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c7ra04526c>.