

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

DIOGO DE CARVALHO MENEZES

**Compósitos de poli(4-metoxianilina): investigando a relação estrutura-
propriedade para aplicações semicondutoras**

**São Carlos
2024**

DIOGO DE CARVALHO MENEZES

Compósitos de poli(4-metoxianilina): investigando a relação estrutura-propriedade para aplicações semicondutoras

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Yvonne Primerano Mascarenhas

Coorientador: Edgar Aparecido Sanches

**São Carlos
2024**

**AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA
FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.**

<http://www.eesc.usp.br/fichacatalografica>

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

T693f	<p>de Carvalho Menezes, Diogo.</p> <p>Compósitos de poli(4-metoxianilina): investigando a relação estrutura-propriedade para aplicações semicondutoras. / Diogo de Carvalho Menezes; orientadora Yvonne Primerano Mascarenhas. São Carlos, 2024.</p> <p>Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2024.</p> <p>1. Poli(4-metoxianilina). 2. Polímero. 3. Estrutura fractal; 4. DRX. 5. SAXS. 6. Espectroscopia. I. Título. Compósitos de poli(4-metoxianilina): Investigando a relação estrutura-propriedade para aplicações semicondutoras</p>
-------	--

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **DIOGO DE CARVALHO MENEZES**.

Título da dissertação: "Compósitos de poli(4-metoxianilina): investigando a relação estrutura-propriedade para aplicações semicondutoras".

Data da defesa: 14/05/2024.

Comissão Julgadora

Resultado

Profa. Titular Yvonne Primerano Mascarenhas
(Orientadora)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

aprovado

Profa. Dra. Paula Cristina Rodrigues

(Universidade Tecnológica Federal do Paraná/UFTPR)

aprovado

Profa. Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini

(Instituto de Física/IF-USP)

aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

À minha esposa, com amor, admiração e gratidão por sua compreensão, carinho, presença e incansável apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

***Aos meus pais,
por todo amor e suporte***

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edgar Sanches, que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado, em especial ao Departamento de Engenharia de Materiais pelo acolhimento, atenção e amizade de todos os seus técnicos, docentes e colegas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, pela concessão de bolsa e recursos para participação em eventos científicos.

Ao Grupo de Polímeros Bernhard Gross e a todos os seus técnicos e pesquisadores, em especial Bruno, Emerson e Anderson, pela parceria e colaboração.

Ao Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural, por colocar à disposição a área experimental e o laboratório.

Ao Laboratório do Grupo de Fluidos Complexos do IFUSP, por colaborar com a coleta e análise dos dados de espalhamento de raio x a baixo ângulo.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, em especial na figura do Prof. Dr. Lucas Staffa, pelo acesso aos equipamentos de microscopia eletrônica.

Ao Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do Instituto de Química de São Carlos, na figura do Prof. Éder Cavalheiro.

Às professoras Carla Cavalheiro do Instituto de Química de São Carlos e Débora Gonçalves do Instituto de Física de São Carlos pelos excelentes momentos compartilhados e inestimáveis contribuições.

Um agradecimento especial à Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas, pela incansável disposição e amizade.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigado a todos!

Eu sou um homem de paz. Eu acredito na paz.
Mas não a paz a qualquer preço.
Eu não quero a paz que você procura em uma pedra.
Eu não quero a paz que você procura na sepultura.
Eu não quero a paz que você procura embutida na luta humana
Que está exposta para o mundo todo, mas que é protegida por todo o dano
Pelo poder de Deus todo-poderoso.
Então deixarei que a primeira ação todas as manhãs seja fazer a seguinte resolução para o dia:
Não temerei a ninguém na Terra
Temerei somente a Deus
Não terei maus sentimentos com relação a ninguém
Não me submeterei à injustiça por parte de ninguém
Conquistarei a inverdade com a verdade
E, resistindo à inverdade, suportarei todo o sofrimento.

Ghandi

Quando nos deixamos guiar pela felicidade, nos posicionamos num tipo de caminho que sempre esteve ali, à nossa espera, e vivemos exatamente a vida que deveríamos estar vivendo. Quando tiver essa sensação, fique aí e não deixe ninguém o arrancar desse lugar. E portas se abrirão onde antes não havia portas que você sequer imaginava que pudesse haver. Siga a sua bem-aventurança, lá onde há um profundo sentido do seu ser, lá onde seu corpo e sua alma querem ir.

Joseph Campbell

RESUMO

MENEZES, D. C. **Compósitos de poli(4-metoxianilina): investigando a relação estrutura-propriedade para aplicações semicondutoras.** 82p. Dissertação – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

A polianilina, bem conhecida pela sua abreviatura PANI, está intrinsecamente relacionada com a era recentemente iniciada dos polímeros condutores. Por outro lado, a poli-*para*-anisidina (PPA) é um derivado da polianilina muito pouco explorado em pesquisas recentes e que apresenta um grupo metoxi na posição *para* do anel fenil. Além de compartilhar das facilidades de síntese e estabilidade da PANI e pela escassez de pesquisas relatadas com esse material, a escolha da PPA, ou melhor, da unidade de repetição monomérica composta pela *para*-anisidina, leva em consideração o seu baixo custo de aquisição. Com isso e reconhecendo a grande importância dos polímeros conjugados em aplicações tecnológicas emergentes, foi realizado um extenso estudo integrando vários métodos experimentais para explorar a relação estrutura-propriedade da poli(4-metoxianilina), comumente referida como poli(*p*-anisidina) ou PPA, em dois compósitos cerâmicos distintos: PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃. Uma cela unitária triclinica no grupo espacial P1 é proposta, e o refinamento *Whole Powder Pattern Decomposition* (WPPD) foi empregado para as regiões semicristalinas das fases poliméricas, a partir das informações de difração de raios-X de pó. Estruturas semelhantes a fractais foram observadas após análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV), corroboradas pelo tratamento e interpretação dos dados de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS). Múltiplas técnicas complementares foram incorporadas, abrangendo espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de reflexão total atenuada (ATR-FTIR), espectroscopia Raman, análise térmica (TG/DSC) e condutividade de corrente contínua (DC) em quatro pontas. A PPA pura exibiu temperatura de transição vítrea (T_g) em aproximadamente 80 °C e condutividade elétrica pouco acima de 10⁻⁵ S/cm. Por outro lado, a T_g dos materiais compósitos apresentou-se em quase o dobro (~150 °C), acompanhada por um aumento de condutividade de mais de dez vezes, excedendo 10⁻⁴ S/cm.

Palavras-chave: poli(4-metoxianilina); polímero; estrutura fractal; DRX; SAXS; SEM; ATR-FTIR; Espectroscopia Raman; filme fino; condutividade.

ABSTRACT

MENEZES, D. C. **Poly(4-methoxyaniline) composites: Investigating structure-property relationship towards semiconducting applications.** 82 f. Dissertação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

Polyaniline, well known by its abbreviation PANI, is intrinsically related to the recently initiated era of conducting polymers. On the other hand, poly-para-anisidine (PPA) is a derivative of polyaniline that has been very little explored in recent research and presents a methoxy group in the para position of the phenyl ring. In addition to sharing the synthesis facilities and stability of PANI and the scarcity of reported research with this material, the choice of PPA, or rather, the monomeric repeating unit composed of para-anisidine, considers its low acquisition cost. Consequently, and recognizing the great importance of conjugated polymers in emerging technological applications, an extensive study was conducted integrating various experimental methods to explore the structure-property relationship of poly(4-methoxyaniline), commonly referred to as poly(p-anisidine) or PPA, in two distinct ceramic composites: PPA/ α -Al₂O₃ and PPA/Eu₂O₃. A triclinic unit cell in space group P1 is proposed, and Whole Powder Pattern Decomposition (WPPD) refinement was employed for the semicrystalline regions of the polymeric phases, based on powder X-ray diffraction information. Fractal-like structures were observed after scanning electron microscopy (SEM) analysis, corroborated by the treatment and interpretation of small-angle X-ray scattering (SAXS) data. Multiple complementary techniques were incorporated, covering attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), Raman spectroscopy, thermal analysis (TG/DSC), and direct current (DC) four-point conductivity. Pure PPA exhibited a glass transition temperature (T_g) at approximately 80°C and electrical conductivity just above 10⁻⁵ S/cm. On the other hand, the T_g of the composite materials appeared at almost double (~150°C), accompanied by an increase in conductivity of more than tenfold, exceeding 10⁻⁴ S/cm.

Keywords: poly(4-methoxyaniline); polymer; fractal structure; XRD; SAXS; SEM; ATR-FTIR; Raman spectroscopy; thin film; conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura eletrônica de bandas e o conceito de condutividade intrínseca ..	23
Figura 2: Condutividade extrínseca de acordo com a teoria de A. H. Wilson.....	24
Figura 3 – (a) Padrões DRXP normalizados da PPA25, PPA04 e PPA-Lit; (b) região 2 θ expandida entre 3° e 35° para PPA25, PPA04 e PPA-Lit.....	44
Figura 4 – Padrões DRXP normalizados dos compósitos (a) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (b) PPA/Eu ₂ O ₃	45
Figura 5 – Percentual de cristalinidade da (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (d) PPA/Eu ₂ O ₃	46
Figura 6 – Geometria molecular 2D/3D do tetrâmetro de PPA	48
Figura 7 – Ajuste Le Bail da PPA25 usado para a proposição de seus parâmetros de rede cristalina.	49
Figura 8 – Forma de cristalito pelo refinamento Le Bail das amostras de (a-c) PPA25, (d-f) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (g-i) PPA/Eu ₂ O ₃ ao longo das direções [100], [010], [001].	52
Figura 9 – Micrografias de MEV da (a-d) PPA25, (e-h) PPA04, (i-l) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (m-p) PPA/Eu ₂ O ₃ com ampliações de 250x, 15.000x, 30.000x e 50.000x, para cada material respectivamente	54
Figura 10 – Ajustes aos dados experimentais de SAXS para (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (d) PPA/Eu ₂ O ₃	58
Figura 11 – Comparação entre todos os quatro ajustes de espalhamento SAXS e suas respectivas pddf.	59
Figura 12 – Espectros de ATR-FTIR e (b) bandas Raman para as amostras de PPA25, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃	61
Figura 13 – Medições DSC das amostras de (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (d) PPA/Eu ₂ O ₃	63
Figura 14 – (a) Comparação entre os resultados experimentais de TG para os materiais sintetizados; (b – e) TG com curvas DTG para PPA25, PPA04, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃ , respectivamente	65
Figura 15 – Medidas de condutividade elétrica da (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (d) PPA/Eu ₂ O ₃ , em diferentes rotações de deposição e para os estados dopados e não dopados.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – O método WPPD Le Bail realizado para PPA25, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃ , utilizando o pacote Fullprof: parâmetros de rede, volume de cela unitária, tamanho médio de cristalito e fatores de concordância (R_{wp} , R_p , χ^2).....	51
Tabela 2 – Domínios fractais obtidos por SAXS para as amostras (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al ₂ O ₃ e (d) PPA/Eu ₂ O ₃	58
Tabela 3 – Atribuições especulativas para as bandas ATR-FTIR e Raman das amostras de PPA25, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃	61
Tabela 4 – Eventos térmicos de DSC para amostras de PPA25, PPA04, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃	64
Tabela 5 – Condutância Elétrica (S/cm) calculada para PPA25, PPA04, PPA/ α -Al ₂ O ₃ e PPA/Eu ₂ O ₃	68

LISTA DE SIGLAS

PPA Poli-*para*-anisidina

OLED *Organic Light-emitting Diode*

OFET *Organic Field-effect Transistor*

PANI Polianilina

DRXP Difração de raios-X de pó

SAXS *Small-angle X-ray Diffraction*

FTIR *Fourier Transform Infrared*

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

TGA *Thermogravimetric Analysis*

APS Ammonium persulfate

DMF Dimetilformamida

NMP N-Metil-2-pirrolidona

FET Field-effect Transistor

POMA Poli(o-metoxianilina)

DRX Difração de raio-X

AF Ácido fórmico

CSA Ácido conforsulfônico

PEDOT poli(3,4-etilenodioxitiofeno)

PSS poli(estirenosulfonato)

PSI Fotossistema I

WPPD *Whole Powder Pattern Decomposition*

CAS *Chemical Abstracts Service*

Min minuto

IFSC Instituto de Física de São Carlos

USP Universidade de São Paulo

ATR *Attenuated Total Reflectance*

CA California

EUA Estados Unidos da América

CEPOF Centro de Pesquisa em Óptica e Fotônica

CCDC Charge-coupled device

LAMUCRES Laboratório de Cristalografia Estrutural

TG Termogravimetria

DSC *Differential Scanning Calorimetry*

DMSO Dimetilsulfóxido

CCDC *Cambridge Crystallographic Data Center*

DFT *Density Functional Theory*

GO Óxido de Grafeno

PLA Ácido Polilático

TFI Transformada de Fourier Indireta

TA *Thermal Analysis*

DC *Direct Current*

ITC *Integer Transfer Charge*

CTC *Complex Transfer Charge*

LISTA DE SÍMBOLOS

S Siemens

V voltagem

A Ampere

eV elétron-volt

Å angstrom

°C graus Celsius

M molar

R_{sph} raio médio

σ polidispersividade

D dimensão

R tamanho de subunidades

ξ tamanho de cluster

T_g temperatura de transição vítrea

T_c temperatura de cristalização

T_m temperatura de fusão

T_d temperatura de degradação

rpm rotações por minuto

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	20
2.	REVISÃO DA LITERATURA	31
2.1.	Derivados e compósitos de polianilina.....	32
2.2.	A relação estrutura-propriedade de polímeros conjugados	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1.	Procedimentos de Síntese	40
3.2.	Difração de raios X em pó (DRXP)	40
3.3.	Método de decomposição de padrão de pó (WPPD).....	41
3.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	41
3.5.	Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	41
3.6.	Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)	42
3.7.	Espectroscopia Raman	42
3.8.	Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	42
3.9.	Condutividade Elétrica em Corrente Contínua (DC-EC)	43
3.10.	Fabricação de filmes finos.....	43
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1.	DRXP	44
4.2.	WPPD.....	47
4.3.	Morfologia	53
4.4.	SAXS.....	55
4.5.	Análises Espectroscópicas	60
4.6.	Propriedades térmicas	62
4.7.	Propriedades elétricas.....	67
5.	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS	74

1. INTRODUÇÃO

Quando falamos de física de partículas elementares é comum correlacionar o estudo do universo com o estudo dos átomos, mais especificamente dos seus núcleos, guardadas as devidas considerações de escala. Partindo-se desse pressuposto, e aproveitando-me do poderoso efeito de agnição obtido pelo uso de analogias, dentro do multiverso chamado física do estado-sólido, destaca-se o universo dos polímeros, um “microuniverso”.

Dentre as suas diversas galáxias, incluindo elastômeros, termoplásticos e termorrígidos, uma vem chamando bastante atenção nas últimas décadas, a intrincada galáxia dos polímeros condutores ou polímeros conjugados (tão intrincada que há, no meio científico, divergências até quanto ao seu nome de batismo; é como se debatêssemos a respeito da cor do cavalo branco de Napoleão, ou sobre qual é o leite mais branco, o de vaca, o de cabra ou o de búfala – enfim, o que está em jogo é a sua finalidade: no caso do cavalo de Napoleão é intrigar crianças, no caso da cor do leite é o aspecto intrigante da nossa galáxia e, no caso dos polímeros é a sua condutividade elétrica; de fato, intrigante!).

No caso ínsito deste trabalho, a polianilina figura como um grande planeta dessa galáxia, com várias luas em sua órbita, isto é, os seus derivados (como a poli-4-metoxianilina, a poli-*para*-anisidina ou PPA, para os íntimos). No entanto, o universo dos polímeros pode ainda se engendrar em dualismos, conflitos e coalizações com outros universos (metais e cerâmicos) dando origem aos universos paralelos denominados materiais compósitos.

Para explorar esse vasto, complexo e intrigante multiverso, temos como ferramenta as técnicas de caracterização da matéria no estado-sólido. Ainda que o universo, bem como as partículas que nele habitam e o constituem sejam bastante antigos (~ 13,8 bilhões de anos), a nossa capacidade de estudar e entender a matéria é considerada recente, mesmo dentro dos padrões do desenvolvimento científico, tendo sua maturidade desenvolvida entre 1920 e 1960.

Uma vez que as capciosas questões concernentes à matéria (e aos materiais) eram respondidas, suas aplicações econômicas, militares e culturais podiam ser aprimoradas. Em particular, a indústria de semicondutores, de vital importância, foi construída, muito mais diretamente do que qualquer coisa na história

anterior, tanto com base no pensamento científico puro quanto em descobertas fenomenológicas casuais e técnicas artesanais¹.

Tal como acontece com a maioria dos fenômenos elétricos, o início do conhecimento sobre semicondutores remonta a Michael Faraday. Já em 1833, ele descobriu que a resistência do sulfeto de prata diminui com a temperatura, enquanto a dos metais aumentava². Faraday logo adicionou uma série de outras substâncias à lista daquelas com coeficientes de temperatura negativos e com condutividades bem abaixo àquelas para os metais comuns. No entanto, esses fatos permaneceram como episódios curiosos e isolados e não foram imediatamente absorvidos pelo corpo principal do conhecimento científico.³

Quarenta anos mais tarde, já em 1873, Willoughby Smith descobriu que a resistividade do selênio diminuía quando ele era iluminado e assim estabeleceu o fenômeno da fotocondutividade. Embora tenham sido expressas dúvidas sobre esse efeito e alguns pensassem que ele era causado pelo calor e não pela luz, o trabalho meticuloso de L. Sale e Werner von Siemens provaram as propriedades fotocondutoras do selênio decisivamente.⁴ Um ano depois, em 1874, Ferdinand Braun observou que a condutividade de alguns sulfetos metálicos dependia da polaridade da diferença de potencial aplicada. Braun descobriu o contato retificador e lançou as bases para o que ficou conhecido como detector de bigodes de gato para ondas de rádio, vários anos antes de as próprias ondas serem descobertas.^{5,6}

Contudo, foi com a descoberta por Edwin Herbert Hall, em 1878, da deflexão de portadores de carga em um sólido por um campo magnético, efeito que recebeu o nome de seu descobridor, que foram lançadas as bases para uma compreensão adequada das propriedades dos semicondutores.⁷

Embora estas substâncias ainda não fossem consideradas como uma classe separada de forma sistemática, estava claro que alguns materiais exibiam condutividade elétrica medíocre que aumentava com a temperatura, eram fotocondutores, podiam fazer contatos retificadores e exibiam o efeito Hall. O último fato por si só não distingue semicondutores de metais, mas medições detalhadas dos coeficientes de Hall fornecem informações importantes sobre o sinal e a densidade dos portadores de carga, o que permite fazer uma distinção muito clara entre semicondutores e metais.¹

Uma outra característica dos semicondutores – como podemos chamar

essas substâncias com o benefício da retrospectiva – é o efeito fotovoltaico, descoberto em 1876 por Adams e Day na Inglaterra e, independentemente, por Charles Fritts em Nova York⁸. Siemens recebeu algumas amostras de espécimes de selênio de Fritts e relatou à Academia de Ciências de Berlim em 1877 "um fenômeno físico inteiramente novo, ... por meio do qual a conversão direta de energia luminosa em energia elétrica se torna possível".⁹

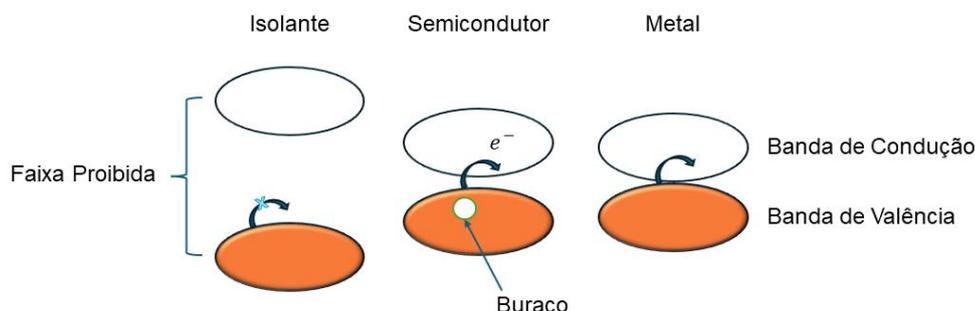
Os retificadores de selênio provaram ter um significado prático ainda maior. Até e durante a Segunda Guerra Mundial, o dispositivo foi amplamente utilizado em carregadores de bateria e receptores de rádio portáteis. Durante a guerra, o retificador de selênio tornou-se vital para a máquina militar alemã porque foi usado em todos os equipamentos de comunicação e radar.^{10,11}

Embora os dispositivos semicondutores tenham feito progresso gradual através do desenvolvimento empírico, com apenas alguns resultados de validade geral, o progresso teórico foi feito em duas direções principais: teoria de bandas de sólidos, incluindo semicondutores, e a teoria da retificação de contatos. A. H. Wilson propôs que a distinção entre metais, isolantes e semicondutores poderia ser entendida considerando a estrutura de bandas.¹

Em 1930, estava se estabelecendo que o princípio de Pauli, aplicado a estruturas periódicas, exigia que os elétrons ocupassem bandas de energia em vez de níveis de energia únicos e que as propriedades elétricas e térmicas dos metais pudessem ser explicadas assumindo um grande número de elétrons livres, obedecendo às estatísticas de Fermi-Dirac. A grande contribuição de Wilson foi a consideração de que, se os elétrons num sólido cristalino estiverem localizados em bandas de energia, então as diferenças intrigantes entre a condutividade elétrica dos metais, dos semicondutores e dos isolantes poderiam ser explicadas com base em uma única suposição. Se a faixa de energia mais ocupada não estiver totalmente preenchida, como é o caso dos metais, então um campo elétrico aplicado pode acelerar os elétrons nessa direção e resultar em uma corrente elétrica. Se a banda estiver cheia, então um campo aplicado não pode transmitir energia aos elétrons e o cristal se comporta como um isolante. Semicondutores são isolantes com um pequeno intervalo de energia proibido entre a última banda cheia (banda de valência) e a primeira vazia (banda de condução). Assim, em temperaturas elevadas, alguns elétrons deixam a banda cheia e povoam a banda próxima, quase vazia. Esses elétrons podem participar de um processo de condução, e o semicondutor torna-se

cada vez mais condutivo à medida que a temperatura aumenta. Este é o mecanismo de condução intrínseca (Figura 1).¹²

Figura 1: Estrutura eletrônica de bandas e o conceito de condutividade intrínseca

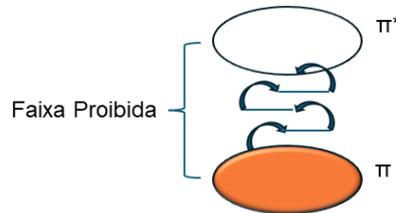


Cada elétron elevado à banda de condução deixa para trás um estado desocupado na banda de valência. O movimento coletivo dos elétrons na banda de valência pode então ser descrito pelo movimento do estado desocupado, que ficou conhecido como buraco. O buraco tem propriedades equivalentes às de um portador de carga positiva. A elucidação do conceito de buraco, e com ela a explicação da intrigante observação de um efeito Hall positivo em alguns materiais, foi alcançada por Rudolf Peierls. Peierls considerou que se a temperatura for baixa o suficiente para a banda de condução de um semicondutor estar vazia, então um semicondutor puro se comporta exatamente como um isolante. Se, no entanto, existirem impurezas e imperfeições - como de fato devem existir - estas podem dar origem a estados eletrônicos localizados dentro da banda proibida.¹³

Wilson reconheceu este fato no seu segundo artigo de 1931 e viu claramente que os estados localizados podem tornar-se ionizados a temperaturas suficientemente baixas para que a condução intrínseca não desempenhe nenhum papel. Assim, um semicondutor extrínseco é aquele em que portadores de carga livres se tornaram disponíveis através da ionização de estados localizados (Figura 2). Um estado que normalmente é neutro e fica carregado positivamente ao doar um elétron para a banda de condução é chamado de estado doador; aquele que fica carregado negativamente ao aceitar um elétron da banda de valência é chamado de estado receptor. A captura de um elétron de valência em um estado localizado causa a criação de um buraco.¹⁴ A teoria de Wilson foi um sucesso imediato, e a distinção entre metais, semicondutores e isolantes em termos de teoria de bandas tornou-se parte do conhecimento básico aceito. Isto não quer dizer que as dúvidas sobre a classificação adequada dos materiais não persistissem, mas um dos grandes objetivos da teoria

científica foi cumprido – foi enunciado um único princípio que poderia explicar uma vasta gama de fenômenos experimentais.¹

Figura 2: Condutividade extrínseca de acordo com a teoria de A. H. Wilson



Passamos agora a outro enigma que exercitou as mentes dos físicos: a explicação teórica da retificação de contatos. Walter Schottky estava tentando entender: por que os contatos metal-semicondutor têm propriedades retificadoras? O ponto crucial do trabalho de Schottky é a constatação de que a concentração de elétrons na maior parte do material é determinada por fatores bastante distintos daqueles que determinam a concentração de elétrons na camada superficial do semicondutor próximo ao metal adjacente. A densidade dos elétrons livres na maior parte do semicondutor, n_B , é determinada pela densidade n_D dos estados doadores que foram termicamente ionizados, ou, em outras palavras, tornaram-se localmente carregados positivamente ao doar um elétron para a banda de condução. No caso mais simples, $n_B = n_D$. Perto do contato com o metal, a densidade dos elétrons não é determinada pela densidade dos doadores, mas é dominada pela facilidade com que os elétrons podem deixar o metal para entrar no semicondutor – em outras palavras, pela diferença de potencial de contato entre as duas substâncias. Os elétrons entrarão ou sairão do semicondutor até que a diferença de potencial entre os dois materiais desapareça. Como a densidade dos elétrons no semicondutor é baixa, o campo causado pela diferença de potencial se estende por uma distância substancial.^{15,16}

Se uma tensão externa for aplicada de modo a esgotar ainda mais a camada, nenhuma corrente fluirá; se a tensão externa diminuir a barreira de potencial V_D , então a corrente poderá fluir através do dispositivo. Assim são explicadas as propriedades retificadoras do contato. A característica essencial é que os centros doadores carregados positivamente na camada de barreira dão origem ao campo que compensa a diferença de potencial de contato entre o metal e o semicondutor. A camada de depleção torna-se mais larga quando uma tensão reversa é aplicada e mais estreita com a aplicação de uma tensão direta. O metal deve ter polaridade positiva na direção direta. Schottky mostrou que medições da capacidade da camada

de barreira forneceriam informações sobre a concentração de centros doadores.¹⁷

O espetacular sucesso técnico dos retificadores de selênio foi interrompido em Pretzfeld em 1952 e todos os esforços posteriores foram dedicados ao desenvolvimento de dispositivos de germânio e silício para aplicações em eletrônica. Esta decisão foi, obviamente, tomada à luz dos primeiros anos de experiência (principalmente americana) com transistores e diodos de germânio. A história provou a sabedoria desta decisão.¹

Sem dúvida, o desenvolvimento mais importante que emergiu da física dos semicondutores é o transistor como o ancestral da microeletrônica, e o crédito por esse feito da ciência foi para três cientistas merecedores, com a atribuição do Prêmio Nobel. John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley receberam este cobiçado prêmio em 10 de dezembro de 1956 por "suas pesquisas sobre semicondutores e sua descoberta do efeito transistor".¹⁸

A ação do transistor foi observada pela primeira vez em 15 de dezembro de 1947, quando "foi descoberto que a corrente que flui na direção direta de um contato influenciava a corrente que flui na direção reversa em um contato vizinho de modo a produzir amplificação de tensão". O bloco de germânio era do tipo *n*, e os buracos estavam sendo injetados por um contato polarizado na direção direta em direção a um contato polarizado na direção reversa.¹⁹

O transistor de junção de germânio tornou-se um produto importante, embora tenha sido posteriormente substituído pelo transistor de germânio difuso, pelo transistor de silício e por muitos outros desenvolvimentos até o transistor planar e, a partir dele, o circuito integrado se tornar o estado da arte.²⁰ No entanto, as dificuldades são prementes porque os transportadores podem passar um tempo considerável em armadilhas profundas ou rasas e porque as mobilidades podem ser afetadas por efeitos de superfície e por imperfeições cristalinas lineares, como subfronteiras de grãos e deslocamentos. A elucidação de todas essas já era uma tarefa gigantesca e a eliminação de imperfeições indesejáveis só aumentava a complexidade.¹

Dois problemas se destacam como atormentadores do desenvolvimento do silício. Uma foi a contaminação por boro e a outra pelo "doador X", onde X acabou sendo fósforo. O boro não pode ser eliminado pelo refino por zona porque sua solubilidade no sólido é ligeiramente maior do que no líquido. O boro poderia ser removido no processo C da Siemens e no processo A da Du Pont, quando a redução

do hidrogênio é empregada, porque o boro aparece como um contaminante do SiCL₄ ou SiHCl e é removido na redução do hidrogênio, mas não na redução do Zn. O fósforo foi removido por um trabalho de detetive que lembra o de Sherlock Holmes e envolveu 10 cientistas na meticulosa eliminação de todas as fontes concebíveis e inconcebíveis de contaminação.¹

É tentador descrever aqui todos estes assuntos, mas isso significaria uma repetição injustificada e o leitor interessado deverá consultar a literatura. Tudo o que posso dizer agora é que a preparação cuidadosa do silício valeu a pena. A indústria de semicondutores é muito dependente da qualidade de sua matéria-prima e a história do desenvolvimento de dispositivos semicondutores corre em paralelo com o desenvolvimento desses materiais. Materiais melhores tornam possíveis dispositivos melhores; dispositivos melhores exigem materiais melhores – uma relação do ovo e da galinha entre a atração da demanda e o impulso da capacidade.

Devido à característica única da física dos semicondutores como progenitora da revolução microeletrônica, todos os desenvolvimentos anteriores ocorreram de uma maneira quase grotescamente exagerada. Assim, a física dos semicondutores foi absorvida por um vasto empreendimento tecnológico e deve a sua estatura atual a enormes organizações industriais.

Embora o refino por zona como técnica de purificação do germânio tenha funcionado muito bem, como de fato aconteceu com muitos sólidos, tornou-se um fracasso parcial com o silício. Para contornar esse problema, H. Theuerer criou uma técnica engenhosa chamada zona flutuante (*floating zone*), que removeu impurezas do silício, com a importante exceção do boro, que não foi segregado de forma eficiente.²¹ Um processo químico especialmente desenvolvido para remover o boro corrigiu esta deficiência. Essas técnicas, mais o processo W. Pfann de nivelamento de zona,²² produziram silício monocristalino notavelmente livre de impurezas indesejadas e também dopado uniformemente com as impurezas desejadas.

A corrosão superficial do silício, entretanto, que ocorreu durante experimentos de difusão em alta temperatura, recebeu atenção tanto das áreas de pesquisa quanto de desenvolvimento. Até que fosse controlado, os transistores com espaçamento próximo entre emissor e receptor não poderiam ser fabricados com bom rendimento. A solução, facilmente explicada em termos de termodinâmica simples, foi encontrada por C. J. Frosch e L. Derick.²³ Eles descobriram que, ao cobrir o silício com uma fina película de dióxido de silício, a difusão poderia então ser realizada sem

corrosão e rugosidade superficial. A proteção contra óxido foi formada no forno de difusão, simplesmente expondo o silício ao oxigênio em alta temperatura. A difusão foi realizada sob condições tais que o potencial oxidante do gás de arraste (geralmente pela adição de vapor d'água) favoreceu a formação de SiO_2 em vez de SiO .

Frosch e Derick passaram a usar as propriedades do óxido térmico para a técnica muito importante de máscara de proteção de óxido, que agora é usada universalmente (junto com a fotolitografia) para difusões seletivas e localizadas. Eles descobriram que o SiO_2 , de alguns milhares de angstroms de espessura na superfície, impediria a difusão de (ou seja, mascararia) certos difusantes, ao mesmo tempo que seria transparente para outros. Por exemplo, uma camada de SiO_2 mascara a difusão do fósforo; assim, protege uma camada base do tipo p, ao mesmo tempo que permite a formação de emissores por difusão de fósforo através de janelas gravadas na camada de óxido.

A gravação precisa de janelas foi realizada por técnicas de fotolitografia cuja aplicação a estruturas de silício foi iniciada por J. Andrus e W. L. Bond.²⁴ Andrus colocou na superfície do óxido uma camada de polímero fotossensível que também era resistente à corrosão (ou seja, um fotoresiste). O polímero foi exposto à luz de uma lâmpada de mercúrio através de uma máscara que sombreava as pequenas áreas da janela do emissor. Após exposição e retirada da máscara, a amostra de silício foi imersa em solução fotorreveladora. Uma lavagem subsequente em água deionizada removeu o revestimento de polímero não exposto, formando as janelas emissoras no fotoresiste através das quais o óxido de baixo foi removido por ataque químico. O revestimento fotoresiste restante foi então removido por um solvente orgânico. Assim, foi feita uma abertura controlada com precisão para a posterior difusão do emissor no óxido, que se torna a máscara desse processo.

Essa é ponte que precisava para direcionar a atenção do caro leitor para a utilização dos polímeros em meio a um emaranhado de coisas eletrônicas, que tanto dependiam dos metais e dos semicondutores inorgânicos. Até meados do século XX, a capacidade de conduzir eletricidade permaneceu uma prerrogativa dos materiais químicos inorgânicos. Os materiais da química orgânica e da química macromolecular eram conhecidos como excelentes isolantes em todas as circunstâncias.²⁵

Esta visão foi minada pela descoberta de materiais orgânicos condutores ou semicondutores. Já em 1941, o ganhador do Prêmio Nobel Albert Szent-Györgyi

levantou a hipótese de que certas proteínas tinham uma estrutura eletrônica em faixas, semelhante à dos metais²⁶; cinco anos depois, descreveu pela primeira vez a observação de um efeito fotoelétrico sobre um material orgânico.²⁷ Em 1948, Dan Eley qualificou pela primeira vez uma molécula orgânica, a ftalocianina, como semicondutor.²⁸ Em 1950, Hideo Akamatu e Hiro Inokuchi anunciaram a descoberta de três novas moléculas desse tipo, com estruturas próximas às de uma folha de grafeno.²⁹ Em 1953, André Bernanose descobriu as propriedades eletroluminescentes de compostos orgânicos derivados da acridina³⁰ A primeira teoria de semicondutores orgânicos, devida a Martin Pope e Hartmut Kallmann, foi publicada em 1960.³¹ Finalmente, em 1974, a equipe de John McGinness conseguiu fabricar o primeiro dispositivo integrando um semicondutor orgânico, uma melanina sintética.³²

Apesar destes avanços, as condutividades destes materiais permaneceram extremamente baixas durante muito tempo ($\sim 10^{-10}$ S/cm). Foi dos polímeros que a revolução veio, quando em 1977, uma equipe do laboratório de Alan MacDiarmid na Universidade da Pensilvânia descobriu que a condutividade do poliacetileno, em particular na sua configuração *trans*, poderia ser melhorada por dopagem com vapor de iodo.³³ Os resultados são particularmente impressionantes: 7 a 8 ordens de grandeza podem ser obtidas por este método, o que torna o *trans* poliacetileno dopado, um material condutor de qualidade comparável à prata. Os semicondutores orgânicos entram assim numa nova fase na sua história, onde as suas propriedades se aproximam agora das dos seus homólogos inorgânicos.

Nas décadas que se seguiram ao trabalho seminal sobre o poliacetileno condutor, houve um imenso esforço e inúmeras realizações na síntese e desenvolvimento de polímeros conjugados. Especialmente os últimos quinze anos testemunharam enormes avanços no campo da eletrônica orgânica. Este tem sido o caso das aplicações com diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), agora uma indústria multibilionária, ocupando uma parte significativa do mercado de alta tecnologia para smartphones e telas de televisão; células solares orgânicas (OSCs) prestes a ultrapassar a marca de 15% de eficiência de conversão de energia; transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) demonstrando mobilidades de portadores de carga acima de $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$; e o crescimento da eletrônica orgânica flexível e vestível e da bioeletrônica orgânica.³⁴ No centro de cada um deles está a necessidade de uma compreensão profunda das relações estrutura-propriedade.³⁵

Infelizmente, em muitos casos, a produção de polímeros conjugados em

escala industrial é restringida pelos custos associados à sua síntese.³⁶ Um dos desafios para trabalhar com estes materiais é a difícil processabilidade, uma vez que a sua solubilidade em solventes orgânicos é limitada. Esses tipos de polímeros só podem ser preparados diretamente no substrato utilizado para fabricação dos dispositivos. Porém, a fixação de cadeias laterais ou de grupos substituintes pode conferir solubilidade aos materiais em solventes orgânicos e permitir um fácil processamento em filmes. Além de permitir a processabilidade da solução, os grupos laterais também podem desempenhar um papel muito importante no ajuste de propriedades, como modificando o empacotamento do estado sólido da cadeia polimérica e os comportamentos relativos à cristalinidade. Assim, é necessária uma seleção cuidadosa de substituintes ou cadeias laterais para produzir polímeros com propriedades desejadas, além de melhor processabilidade em solução.³⁷

A dúvida central reside então em como produzir um polímero conjugado de forma simples e barata? Além disso, o que será preciso fazer para de fato elucidar a relação estrutura-propriedade desse material mirando uma potencial aplicação como semicondutores? Ou ainda, o que acontece com essa relação, ao impor uma interação desse polímero com um material cerâmico? Essa pesquisa pretende contribuir para uma maior compreensão acerca dessas questões.

Aqui finalmente retornamos ao nosso planeta natal. A polianilina, bem conhecida pela sua abreviatura PANI, está intrinsecamente relacionada com a era recentemente iniciada dos polímeros condutores. Embora tenha havido invenções anteriores, como o poliacetileno, a PANI atraiu muito mais atenção porque é mais barata e mais fácil de sintetizar, estável ambientalmente e de simples química de dopagem/desdopagem.^{38,39} Por outro lado, a poli-*para*-anisidina (PPA) é um derivado da polianilina muito pouco explorado em pesquisas recentes e que apresenta um grupo metoxi na posição *para* do anel fenil. Além de compartilhar das facilidades de síntese e estabilidade da PANI e pela escassez de pesquisas relatadas com esse material, a escolha da PPA, ou melhor, da unidade de repetição monomérica composta pela *para*-anisidina, leva em consideração o seu baixo custo de aquisição. Além disso, sendo um componente dos efluentes gerados pelas indústrias de corantes e farmacêuticas, a *p*-anisidina é de natureza altamente tóxica e carcinogênica. Portanto, sua presença nos efluentes requer tratamento prévio antes de seu descarte, para segurança da vida humana e aquática.⁴⁰ Esta pesquisa visa não só resgatar esse

subproduto para investigação, mas também explorar suas potenciais aplicações futuras em prol de uma circularidade sustentável.

Embora alguns compósitos contendo PPA tenham sido relatados⁴¹⁻⁴³ aqueles formados por PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃ não foram encontrados na literatura científica. Para acessar as propriedades estruturais, morfológicas, espectroscópicas, térmicas e elétricas da PPA e seus compósitos, foi realizada a polimerização oxidativa convencional da *p*-anisidina. As nossas ferramentas de exploração, como já mencionado, são as técnicas experimentais associadas à física do estado sólido, com especial atenção aos instrumentos de investigação da interação entre radiação e matéria, como Difração de raios X de pó (DRXP), Espalhamento de Raios-X a Baixos Ângulos (SAXS) e técnicas espectroscópicas como FTIR e Raman. Por fim, para uma sistemática caracterização dos materiais, foram empregadas análises morfológicas por MEV, análises térmicas TGA/DSC e medidas de condutividade elétrica para investigar a relação estrutura-propriedade em aplicações semicondutoras.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A era dos polímeros intrinsecamente condutores começou com a invenção do poliacetileno no ano de 1958. Porém, a polianilina (PANI), tem atraído muito mais atenção dos pesquisadores por ser um monômero mais barato em comparação ao acetileno e por sua facilidade de síntese. Na realidade, a história da PANI é ainda muito mais antiga do que a do poliacetileno e de muitos outros polímeros condutores. Ainda em 1862, o Dr. Henry Letheby, professor do *College of the London Hospital*, relatou a primeira síntese de “uma substância azul” durante a eletrólise do sulfato de anilina, que descolora parcialmente quando tratado com agente redutor.⁴⁴ Desde então, intensa investigação foi desenvolvida neste campo e rapidamente diversificada para outros devido à sua potencial aplicabilidade.

Uma parte significativa das investigações iniciais sobre polímeros conjugados precede o desenvolvimento de métodos para determinar a configuração molecular dos materiais em discussão.⁴⁵ Por isso, vale a pena revisar o entendimento moderno dos métodos de síntese, bem como a sua dopagem redox básica, a fim de fornecer um contexto adequado para o entendimento da estrutura dessas moléculas.

Os materiais conjugados modernos são sintetizados principalmente por métodos de acoplamento cruzado (*cross-coupling*) catalisados por metais de transição,^{46,47} bem como por arilação direta.^{48,49} Em contraste, a polimerização oxidativa dominou a produção destes materiais durante o início da sua história e ainda vigora, pelo baixo custo e simplicidade. Os monômeros, tais como a anilina e seus derivados, sofrem polimerização por oxidação química ou eletroquímica, em solução aquosa ácida, que inicialmente forma o cátion radical do monômero. Os oxidantes geralmente utilizados incluem persulfato de amônio (APS)^{50,51}, persulfato de potássio (KPS)⁵², cloreto férrico⁵¹, dicromato de potássio^{52,53} e tetracloroaurato⁵⁴.

Os elétrons desemparelhados oriundos da formação dos radicais catiônicos possuem igual distribuição de densidade de spin entre o nitrogênio e a posição *para* do benzeno. Conseqüentemente, os radicais catiônicos podem se acoplar nas posições nitrogênio-nitrogênio (cabeça-cabeça), nitrogênio-areno (cabeça-cauda), e areno-areno (cauda-cauda).^{55,56} Tal como acontece com outros heterociclos, o acoplamento inicial é seguido por desprotonação para formar o dímero neutro e a formação do polímero prossegue através de um mecanismo de crescimento

gradual envolvendo etapas sequenciais de oxidação, acoplamento e desprotonação. Naturalmente, é necessária uma redução final para obter as espécies neutras.

Os termos polímeros conjugados e polímeros condutores são frequentemente usados de forma intercambiável, mas isso não é tecnicamente correto. A maioria dos polímeros conjugados neutros são geralmente de natureza semicondutora, com alguns casos mais bem descritos como isolantes. No entanto a condutividade é aumentada através de oxidação ou redução e assim os polímeros conjugados só se tornam verdadeiramente polímeros condutores nos seus estados redox não neutros.^{57,58}

A oxidação de sistemas π conjugados gera portadores de carga positivos (dopagem do tipo p).⁵⁹ Cabe aqui um parêntesis em relação a teoria de bandas desenvolvida para os semicondutores orgânicos: os buracos são agora grosso modo chamados de pólarons, que nada mais são do que distorções no padrão de ligações alternadas (conjugadas). A depender do grau de oxidação, tais distorções se intensificam dando origem aos bipolarons, que, enfim, serão os responsáveis pela condutividade do material.⁶⁰ Como o produto dopado p é um material policatiônico, ânions devem ser incorporados ao material (ou filme) polimérico para manter a neutralidade de carga. Nos casos em que um agente oxidante é usado para realizar a dopagem p (em solução ácida – HCl), os ânions gerados pelo processo redox (Cl⁻) são incorporados ao material como contraíons.⁶¹

A dopagem com ácidos melhora o comportamento eletroativo, enquanto a desdopagem da PANI dopada na presença de bases deteriora suas características eletroativas. Uma ampla gama de propriedades elétricas e eletroquímicas ajustáveis baseadas em dopagem/desdopagem da PANI, bem como uma ampla variedade de nano/microestruturas facilitam sua aplicabilidade.⁶² O comportamento redox reversível da PANI é útil para aplicações em supercapacitores, sensores de gás, sensores de pH e células de combustível. Além disso, as estruturas da PANI também podem ser ajustadas dentro de um amplo domínio de forma, tamanho e estruturas cristalinas.⁶³

2.1. Derivados e compósitos de polianilina

Antes de avançar sobre as técnicas de caracterização (principalmente estrutural) de polímeros conjugados semicondutores, torna-se premente destacar brevemente alguns aspectos a respeito dos derivados da polianilina e de seus

compósitos. Em geral, no que diz respeito às propriedades desejadas, efeitos estéricos, oriundos de torsões causadas pela presença de substituintes no anel, provocam redução na conjugação dos derivados alquílicos da polianilina e consequente redução da sua condutividade elétrica.^{64,65}

Saudando o desenvolvimento nacional na área de polímeros condutores, principalmente a partir do Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO), no trabalho de Mattoso e Bulhões (1992), por exemplo, a *orto*-metoxianilina (derivada da polianilina) foi polimerizada por métodos químicos e eletroquímicos e caracterizada por espectroscopia infravermelha e difração de raios X. O polímero sintetizado quimicamente, ainda que tivesse menor condutividade, apresentou maior solubilidade em solventes orgânicos comuns do que a polianilina, permitindo a moldagem de filmes brilhantes, independentes e relativamente flexíveis a partir de um solvente de baixo ponto de ebulição. Medições de difração de raios X mostraram que os efeitos estéricos do substituinte *o*-metoxi não impediram a cristalização do polímero.⁶⁶ Faria et al. (1992), relataram que esse mesmo material, pode ser solubilizado em clorofórmio para fabricação de filmes ultrafinos pelo processo de monocamada de Langmuir.⁶⁷ Enquanto que em Gonçalves et al. (1997) a poli(*o*-metoxianilina) foi solubilizada em solventes não eficazes na solubilização da PANI, incluindo *N,N*-dimetilformamida (DMF), 1-metil-2-pirrolidona (NMP), *m*-cresol, clorofórmio e diclorometano.⁶⁸

Por outro lado, em Bianchi et al. (2001) um transistor de efeito de campo (FET) contendo poli(*o*-metoxianilina) (POMA) como camada ativa foi construído sobre um substrato SiO₂-Si que atua como porta (*gate*). A POMA foi depositada por spin coating em um substrato interdigitado com linhas de ouro. Depois de dopado em solução aquosa ácida (HCL 0,1 mol/L) o dispositivo apresentou efeito de modulação causado pela tensão de porta (*gate voltage*), comportando-se como um diodo.⁶⁹

Mascaro et al. (2004), relataram a eletro-oxidação de formaldeído em filmes de polianilina modificados com nanopartículas de platina (filmes PANI-Pt) em solução aquosa de ácido sulfúrico, para aplicação em células de combustível de baixa emissão de carbono. As partículas de Pt eletrodepositadas na superfície do filme PANI mostraram-se cataliticamente ativas para a eletro-oxidação de HCOH em um potencial positivo mais baixo quando comparadas a um eletrodo de Pt puro. A estabilidade eletroquímica dos filmes PANI-Pt depende da quantidade de partículas de Pt incorporadas na matriz PANI e da espessura do filme.⁷⁰ Já em Sanches et al. (2011),

nanopartículas de ouro (AuNPs) foram sintetizadas e complexadas com polianilina. Quando as NPs foram adicionadas à solução polimérica, formou-se um precipitado. A análise morfológica revelou que a PANI revestiu a superfície das NPs, porém apresentado redução em cristalinidade.⁷¹

Para avaliar a influência do tempo de síntese nas propriedades dos polímeros conjugados, Sanches et al. (2013) sintetizaram quimicamente a poli (*o*-metoxianilina) em tempos de síntese variando de 0,5 a 72 h. Os autores relataram que a porcentagem de cristalinidade variou entre 48% e 63% e observaram que o aumento do tempo de síntese promoveu a redução do tamanho das estruturas obtidas, com aumento da condutividade elétrica de $5,18 \times 10^{-7}$ para $8,89 \times 10^{-7}$ S/cm.⁷² Entretanto, Silva et al. (2014) observaram, através de medidas de difração de raios X (DRX), que diferentes tempos de polimerização não provocaram alterações estruturais na poli (*o*-etoxianilina) (POEA) e relataram condutividade de $0,3 \times 10^{-7}$ S/cm.⁷³

Em termos de condutividade elétrica, Souza et al. (2018) obtiveram $1,1 \times 10^{-4}$ S/cm para a PANI pura e $2,77 \times 10^{-4}$ S/cm para os compósito de PANI reforçada com CuO.⁷⁴ Já Picanço et al. (2018) relatam $1,22 \times 10^{-4}$ S/cm para o compósito de PANI polimerizada sobre nanopartículas de SiO₂.⁷⁵ Por outro lado, Biondo et al. (2020) analisaram o efeito dos contra-íons na síntese química da POMA, pela dopagem por diferentes ácidos, obtendo uma variação entre $5,2 \times 10^{-4}$ S/cm para POMA/H₃PO₄ e $6,6 \times 10^{-1}$ S/cm para POMA/HCl.⁷⁶ Do mesmo modo, a influência dos contra-íons na síntese da poli(*m*-metoxianilina) foi avaliada por Veras et al. (2020), só que agora com a maior condutividade obtida para o polímero dopado com H₂SO₄ ($3,62 \times 10^{-7}$ S/cm) em detrimento dos demais dopados com HCL e HNO₃.⁷⁷

Em relação especificamente a poli(*p*-metoxianilina), objeto deste estudo, poucos relatos existem na literatura científica. O primeiro trabalho encontrado foi desenvolvido por Koval'chuk et al. (2001), que comparam as reatividades das anisidinas isoméricas (orto, meta e para), pelos valores dos potenciais de oxidação eletroquímicos, quando utilizadas como material catódico eletroativo em fontes de energia química de magnésio. De acordo com os autores, as diferenças encontradas são causadas não apenas pela redistribuição da densidade eletrônica no grupo eletroativo, mas também pela orientação da molécula na camada adsorvida na superfície do eletrodo. A correlação entre os valores da capacidade de descarga e a propensão das anisidinas para a oxidação eletroquímica sugere que a capacidade específica do polímero depende das características do doador de elétrons do

monômero inicial. As capacidades específicas das células eletrolíticas foram de 233, 124 e 41 A h/kg, para a poli-o-anisidina, poli-p-anisidina e poli-m-anisidina, respectivamente.⁷⁸

Posteriormente, Venkatachari e Manivel (2005) relataram excelente performance da PPA como agente anticorrosivo do tipo misto para o ferro.⁷⁹ Em seguida, após um hiato de quase dez anos, as pesquisas retornaram através do trabalho de Saleh e Tammam (2014), com eletrodo de Pt modificado com PPA. Os autores mostraram uma atividade eletrocatalítica extraordinária em relação à oxidação do ácido fórmico (AF) em meio ácido em comparação com o eletrodo nu de Pt. A estabilidade da Pt/PPA em relação à oxidação do AF confirmou a sua maior tolerância à contaminação por CO.⁸⁰

Na sequência, Radja et al. (2015) trabalharam na síntese e caracterização de compósitos de PPA e PANI com TiC. Foram relatadas excelentes condutividades para os materiais obtidos por oxidação química, variando de 0,079 a 0,91 S/cm.⁸¹ No mesmo grupo de pesquisa da Universidade de Mascara, Argélia, Chouli et al. (2015) obtiveram condutividades elétricas dentro dessa mesma faixa de valores para nanocompósitos de *p*-anisidina e nanopartículas de óxido de titânio (IV) sintetizados na presença de ácido clorídrico como dopante e persulfato de amônio como oxidante.⁸² No mesmo ano, Abed et al. (2015), avaliaram as propriedades ópticas da PPA dopada com ácido canforsulfônico (CSA).⁸³

Consecutivamente, blendas poliméricas de PPA com nanopartículas de ZnO foram preparadas por polimerização química oxidativa por Rathidevi et al. (2019). Os estudos de condutividade eletroquímica sugeriram que a mistura polimérica condutora de PPA dopada apresentou condutividade aprimorada.⁸⁴ Depois, Boutaleb et al. (2021) prepararam materiais híbridos de PPA com argila e brometo de cetiltrimetilamônio, por processo de polimerização oxidativa. O estudo da energia do gap óptico (Eg) mostrou valor mais baixo, de 3,22 eV, para o material compósito, com possível aplicação em dispositivos fotovoltaicos.⁸⁵

Mais recentemente, a capacidade de detecção de monóxido de carbono (CO) do nanocompósito poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato)/poli(*p*-anisidina) (PEDOT:PSS/PPA) foi investigada à temperatura ambiente por Farea et al. (2022). Os autores concluem que o potencial de aplicação do material como sensores de alto desempenho é grande.⁸⁶ Em um outro estudo, Rodrigues de Oliveira et al.

(2022) investigaram a estrutura da PPA obtida por síntese química oxidativa, sob diferentes concentrações do monômero, agente oxidante (APS) e dopante (HCL). Neste trabalho, o mecanismo de polimerização proposto variou entre acoplamentos cabeça-cauda e cabeça-cabeça, pela formação de tetrâmeros, parte benzenoide e parte quinoide, como unidades de repetição polimérica.⁸⁷ Por fim, Nabhan et al. (2024), combinou a PPA com o fotossistema I (PSI), uma proteína intrinsecamente fotoativa de múltiplas subunidades encontrada em organismos fotossintéticos de ordem superior, na forma de um filme compósito promissor para aplicações de energia biohíbrida renovável. Os filmes compósitos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear e apresentaram maior produção de fotocorrente quando comparados aos filmes dos materiais isolados.⁸⁸

2.2. A relação estrutura-propriedade de polímeros conjugados

Redirecionamos agora o paciente leitor às importantes e intrigantes técnicas de caracterização dos semicondutores orgânicos, certo de que está claro a esta altura que para uma caracterização mais sistemática de qualquer material no estado sólido, é imprescindível ter à vista suas potenciais aplicações. No caso particular do nosso objeto de estudo, o que interessa são as propriedades semicondutoras da poli(4-metoxianilina) para aplicações em eletrônica orgânica.

A reconhecida versatilidade dos materiais poliméricos decorre da sua complexa organização estrutural. A difração de raios X (DRX) tem sido usada há muito tempo com sucesso para estudar vários aspectos dessas estruturas em polímeros semicristalinos.⁸⁹ A utilidade da difração de pó foi testada por mais de 90 anos de uso bem-sucedido tanto na academia quanto na indústria e em quase todos os projetos de pesquisa que envolvem sólidos policristalinos. O padrão de difração é examinado para estabelecer ou verificar a composição da fase, a pureza e estrutura do material.⁹⁰

Muitos materiais poliméricos são parcialmente cristalinos: são compostos de moléculas muito longas, geralmente em estado de grande desordem, mas aqui e ali organizadas em regiões ordenadas geralmente chamadas de “cristalitos”. “Essas regiões, normalmente muito pequenas e altamente tensionadas, produzem picos de difração muito largos. Comparando a intensidade integrada desses picos com a do amplo halo devido às regiões amorfas, a fração volumétrica dos cristalitos, chamada de “grau de cristalinidade” do polímero, pode ser estimada. A

difração de raios X também pode revelar o tamanho do cristalito, geralmente por meio da equação de Scherrer que o relaciona à largura a meia altura do pico.⁹¹

Em termos estruturais, a semelhança dos polímeros condutores com os semicondutores inorgânicos comuns pode ser superficial e efêmera. A maioria dos semicondutores tradicionais baseia-se em unidades de repetição bem definidas com um alto grau de ordem tridimensional (3D). Estas estruturas tendem a ser rígidas e, no nível molecular, relativamente isotrópicas, de modo que, uma vez especificada a estrutura de banda, grande parte do comportamento microscópico é apenas de preocupação periférica. À medida que as escalas de tamanho dos dispositivos diminuíram, muito mais atenção foi dada aos fenômenos interfaciais e ao papel da desordem, mas ainda há uma franca dependência de modelos que assumem um grande grau de periodicidade e rigidez estrutural no nível molecular.⁹²

Métodos para determinar estruturas cristalinas de pequenas moléculas e proteínas usando monocristais, por exemplo, são altamente desenvolvidos. Porém, esses métodos não são úteis na resolução de estruturas poliméricas. Isto se deve ao grau de ordem comparativamente baixo que pode ser alcançado em muitos polímeros. Muitos polímeros não cristalizam. E mesmo naqueles que cristalizam, uma fração significativa da massa pode ser amorfa. Além disso, pequenos cristalitos (~100 Å) e desordem cristalina devido, entre outras coisas, às ligações entre cadeias poliméricas, alargam as poucas reflexões observáveis. A sobreposição das reflexões devido a este alargamento é ainda agravada pela sobreposição adicional que ocorre quando as amostras não são monocristalinas, mas na melhor das hipóteses fibras ou filmes, onde apenas um ou dois eixos são distintos. Portanto, embora as estruturas cristalinas dos polímeros possam, em princípio, ser obtidas por técnicas cristalográficas, métodos alternativos (hipotético-dedutivos) baseados em modelos estruturais são invariavelmente utilizados.⁹³

Uma ferramenta útil na ponderação entre vários modelos estruturais possíveis para uma amostra é o refinamento de Rietveld.^{94,95} Esta técnica foi desenvolvida para a análise de estruturas de pequenas moléculas policristalinas, principalmente materiais inorgânicos. Este é essencialmente um procedimento de ajuste de curva no qual os parâmetros da cela unitária e as coordenadas de todos os átomos que constituem a estrutura molecular são refinados usando todo o padrão de difração de pó. A técnica é útil quando apenas dados de difração de pó estão

disponíveis e é aplicável quando o polímero é suficientemente ordenado e cristalino de modo que ~20 ou mais picos de difração sejam observados até valores altos de $2\theta \geq 60^\circ$ (em radiação $\text{CuK}\alpha$). Algo que é bem improvável em materiais poliméricos.

Alternativamente, os métodos de decomposição de perfil WPPD (*Whole Powder Pattern Decomposition*) podem se tornar uma ferramenta útil para determinação ou, pelo menos, especulação do retículo cristalino e grupo espacial da fase semicristalina de materiais poliméricos. Os métodos WPPD podem simultaneamente ser usados para refinar os parâmetros da cela unitária e extrair as melhores estimativas para as intensidades dos picos de Bragg de um difratograma. Existem dois métodos WPPD já amplamente difundidos, o método de Pawley e o método de Le Bail. Ambos os métodos são utilizados para estimar as amplitudes do fator de estrutura para a resolução de estruturas policristalinas, mesmo com sobreposição de picos e baixa qualidade das amostras. Além disso, a potencialidade do método WPPD deve ir além do refinamento de celas e obtenção de grupos espaciais, sendo a sua maior aplicação a extração de intensidades para a proposição de estruturas por primeiros princípios.⁹⁶

Na realidade, polímeros condutores exibem uma interação altamente complexa entre estrutura, transporte de carga e fotofísica que está intimamente ligada a características físicas e químicas desde o nível molecular. Embora a maioria das aplicações sejam baseadas em atributos eletrônicos ou ópticos específicos, há um amplo reconhecimento de que a ordem estrutural, tanto ao longo da cadeia polimérica quanto entre cadeias, é responsável por definir sua função em praticamente todos os dispositivos. Em termos de materiais de trabalho num cenário do mundo real, existem duas características estruturais extremamente importantes que impactam o comportamento de um dispositivo. Esses atributos principais são: (1) a organização 3D geral dos próprios polímeros e (2) o posicionamento relativo dessas cadeias em relação ao ambiente físico ao seu redor. Essas propriedades correspondem à estrutura e orientação em massa (bulk).⁹²

Por outro lado, pouca ênfase tem sido colocada na avaliação da natureza da desordem intrínseca e das heterogeneidades estruturais que são especialmente importantes no que diz respeito a estes polímeros eletroativos e suas aplicações. Em particular, as propriedades de transporte de cargas dos polímeros condutores são altamente dependentes da desordem estrutural decorrente da qualidade da amostra, do procedimento de dopagem e do envelhecimento.⁹⁷ A desordem^{98,99} e a

unidimensionalidade⁹⁸ levam à localização das funções de onda dos elétrons. Mesmo que as cadeias poliméricas sejam bem ordenadas, o transporte macroscópico é impossível, a menos que os portadores de carga possam saltar ou difundir-se de uma cadeia para outra evitando quebras e defeitos da cadeia e priorizando a tridimensionalidade dos estados eletrônicos. Há evidências de que os estados metálicos (condutores) são tridimensionais (3D), embora as propriedades de transporte sejam altamente anisotrópicas.¹⁰⁰⁻¹⁰² A natureza das desordens ainda é uma questão importante, podendo resultar em diferentes propriedades.

Porém, não é nosso objetivo aqui entediar o amigo leitor com complicadas teorias. A intenção é apenas mostrar que de fato as estruturas poliméricas influenciam diretamente suas propriedades e que o enorme esforço empregado para explicar tais relações prova-se essencial. Nesse sentido, é natural, quase-obrigatório, correlacionar diversas técnicas de caracterização de materiais, tantas quantas forem possíveis e estiverem à disposição do cuidadoso pesquisador, se de fato existe a presunçosa intenção de elucidar a relação estrutura-propriedade desses intrigantes materiais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Procedimentos de Síntese

A polimerização química oxidativa padrão⁶³ da *p*-anisidina foi realizada em duas temperaturas diferentes, 4°C e 25°C, para avaliar possíveis diferenças no empacotamento das cadeias, cristalinidade e propriedades. Em ambos os casos, a Solução I foi preparada solubilizando 2,0 g de monômero de *p*-anisidina em HCl 1M, e a Solução II foi obtida adicionando 4,0 g de persulfato de amônio (APS) em 125 ml de HCl 1M. A Solução II foi incorporada gota a gota na Solução I sob agitação constante. Após 3 horas, o pó escuro foi filtrado a vácuo, lavado seco. Os materiais resultantes foram rotulados PPA04 e PPA25, respectivamente.

Para a síntese in situ do compósito polímero-cerâmica^{103,104} foi realizado o mesmo método descrito acima para obtenção de dois compósitos distintos, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃. Em cada caso, os componentes adicionados à Solução I foram pó de óxido de alumínio (α -Al₂O₃) e nanopartículas de óxido de európio (Eu₂O₃), respectivamente, na proporção de 4% em massa do monômero. Essas proporções também foram descritas em outras pesquisas^{41,105} e foram manipuladas para garantir que cada fase estaria consistentemente presente nos materiais compósitos, mas preferencialmente sem interações químicas. O pó de α -Al₂O₃ foi doado pela Sagra S/A, São Carlos-SP, Brasil¹⁰⁶ como um produto recuperado de dosímetros de radiação ionizante. O nanopó de Eu₂O₃ (CAS 1308-96-9), o monômero *p*-anisidina, o persulfato de amônio e a solução de ácido clorídrico foram adquiridos da Sigma Aldrich®.

3.2. Difração de raios X em pó (DRXP)

Os dados de Difração de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku Ultima IV, dotado de monocromador de espelho multicamadas, operando com radiação CuK α , $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, 40 kV e 20 mA. O modo de varredura foi realizado com passo de 0,02°/s, velocidade de 5°/min, no intervalo $2\theta = 3 - 100^\circ$. O equipamento utilizado, seu manuseio e a técnica adotada foram escolhidos juntamente com a equipe do Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutura do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

3.3. Método de decomposição de padrão de pó (WPPD)

O pacote de software Fullprof¹⁰⁷ foi utilizado para realizar o WPPD, através do método Le Bail.⁹⁶ Todos os parâmetros de cela foram refinados pela regressão de mínimos quadrados. A função Pseudo-Voigt modificada por Thompson-Cox-Hastings foi utilizada como função de perfil de pico.¹⁰⁸ Os parâmetros da função de resolução instrumental foram obtidos a partir de um padrão LaB₆.¹⁰⁹ Como parâmetros iniciais, foram considerados dados cristalográficos de um tetrâmero da polianilina: grupo espacial (triclínico) $P\bar{1}$, $a = 5,7328$ (1) Å; $b = 8,8866$ (2) Å; $c = 22,6889$ (6) Å; $\alpha = 82,7481$ (8)°; $\beta = 84,5281$ (8)°; $\gamma = 88,4739$ (11)°; $V = 1141,2$ (4) Å³.¹¹⁰

3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras em pó foram colocadas em fita de carbono e cobertas com uma fina camada de ouro. As imagens foram coletadas a 25°C no microscópio eletrônico FEI Magellan 400L usando 2,0 kV do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos.

3.5. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Padrões bidimensionais de espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) foram obtidos usando um instrumento de laboratório, Bruker NANOSTAR com fonte de microfoco Genix3D (feixe de radiação $\text{CuK}\alpha$, 1,5418 Å, 50 kV e 0,6 mA), espelhos Fox3D e dois conjuntos de fendas sem dispersão, todas fornecidas pela Xenocs. Os padrões de espalhamento foram coletados em um detector Dectris-PILATUS 300k integrado no mesmo caminho de vácuo, evitando a necessidade do uso de um bloqueador de feixe. Cada padrão SAXS foi medido em um tempo de exposição de 20 min nos Laboratórios de Cristalografia do Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP).

As imagens 2D foram integradas azimutalmente utilizando o programa Fit2D.¹¹¹ Como resultado, obtém-se uma curva 1D de intensidade em função do módulo do vetor de transferência de momento espacial recíproco. O vetor de transferência de momento é definido como $q = 4\pi \sin(\theta) / \lambda$, onde 2θ é o ângulo de

espalhamento. O tamanho do feixe foi escolhido como $0,3 \times 0,3 \text{ mm}^2$ e a distância da amostra ao detector foi de 1100 mm, dando um intervalo experimental de $0,003 < q < 0,25 \text{ \AA}^{-1}$. O tratamento dos dados foi feito seguindo procedimentos padrão.¹¹²

3.6. Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR-FTIR)

A análise de infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (ATR-FTIR) foi realizada utilizando espectrofotômetro FTIR Cary 630 (Agilent, Santa Clara, CA, EUA), de 4.000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . As medidas foram feitas no Centro de Pesquisa de Óptica e Fotônica (CEPOF) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

3.7. Espectroscopia Raman

As coletas de dados Raman foram realizadas utilizando um espectrômetro LabRAM HR Evolution Raman (HORIBA) com comprimento de onda de laser de 532 nm equipado com uma grade de 1800 ranhuras/mm e um detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. Os dados foram obtidos no Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural (LaMuCrEs) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC).

3.8. Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As medições termogravimétricas foram realizadas por um módulo simultâneo Q600 (TA Instruments), em atmosfera de nitrogênio da temperatura ambiente a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e atmosfera de ar seco de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, vazão de 50 ml min^{-1} e massas de amostra em torno de $7,0 \pm 0,2 \text{ mg}$. Os dados DSC foram adquiridos utilizando um calorímetro Shimadzu DSC-60. A taxa de aquecimento das amostras foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ com uma panela de alumínio selada e crimpada usando nitrogênio como gás de purga (100 ml min^{-1}) e massas em torno de $3,0 \pm 0,1 \text{ mg}$. As medidas de TG foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e as medidas de DSC foram realizadas no LaMuCrEs.

3.9. Condutividade Elétrica em Corrente Contínua (DC-EC)

Os dados de resistividade elétrica e condutividade dos filmes finos foram obtidos por uma sonda caseira de 4 pontos com um eletrômetro Keithley 2636, no Grupo de Polímeros Bernhard Gross do IFSC. A condutância elétrica dos materiais foi calculada através de métodos consolidados e disponíveis na literatura científica.¹¹³

3.10. Fabricação de filmes finos

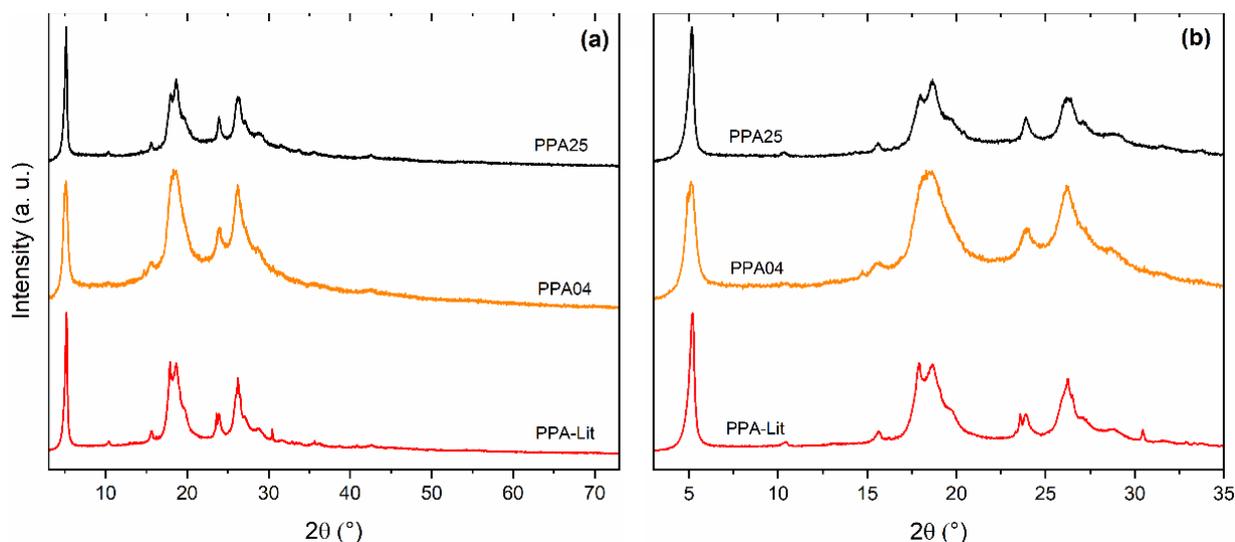
Os substratos foram limpos com ácido clorídrico, seguido de lavagens diversas com água deionizada e álcool isopropílico, durante tempos de sonicação de 15 minutos cada ciclo. Todos os substratos foram secos com gás nitrogênio.¹¹⁴ Duas quantidades distintas dos materiais sintetizados (100 mg e 150 mg) foram dissolvidas individualmente em 5 ml de DMSO a uma temperatura de 65°C, empregando-se um agitador magnético até que uma solução completamente uniforme fosse obtida. Esta solução homogênea foi então filtrada para remover quaisquer impurezas. Posteriormente, vidro óptico completamente limpo foi afixado para permitir a deposição dos filmes finos usando uma máquina de revestimento giratório (*spincoating*) para subseqüentes medições elétricas. A *spincoating* foi operada em duas velocidades diferentes: 2.000 rpm e 3.000 rpm. A solução de polímeros e compósitos foi dispensada no substrato rotativo para criar os filmes, com espessura de aproximadamente $100 \pm 2,5$ nm. Após o processo de deposição, os filmes foram deixados para secar por um período de 48 horas em ambiente escuro e em temperatura ambiente. A espessura dos filmes resultantes foi medida usando um micrômetro digital com precisão de 10 nm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. DRXP

Os padrões normalizados de difração de raios X em pó para PPA04 e PPA25 estão ilustrados nas Figuras 1a e 1b, respectivamente, cobrindo faixas 2θ de intervalos de $3 - 73^\circ$ e $5 - 30^\circ$. Para facilitar a indexação dos picos, sobreposamos os padrões aos dados de DRXP de uma amostra de PPA relatada anteriormente (PPA-Lit).⁸⁷ A comparação revela uma concordância substancial, sugerindo que as estruturas obtidas são essencialmente as mesmas. Na verdade, a PPA sintetizada a 25°C apresenta uma melhor definição do perfil de pico, pois entre $2\theta = 16,4^\circ$ e $21,4^\circ$ o único pico apresentado na PPA04 ($18,6^\circ$), na verdade, é a sobreposição de dois picos distintos como mostrado no padrão DRXP da PPA25 ($17,9^\circ$ e $18,7^\circ$).

Figura 3 – (a) Padrões DRXP normalizados da PPA25, PPA04 e PPA-Lit; (b) região 2θ expandida entre 3° e 35° para PPA25, PPA04 e PPA-Lit

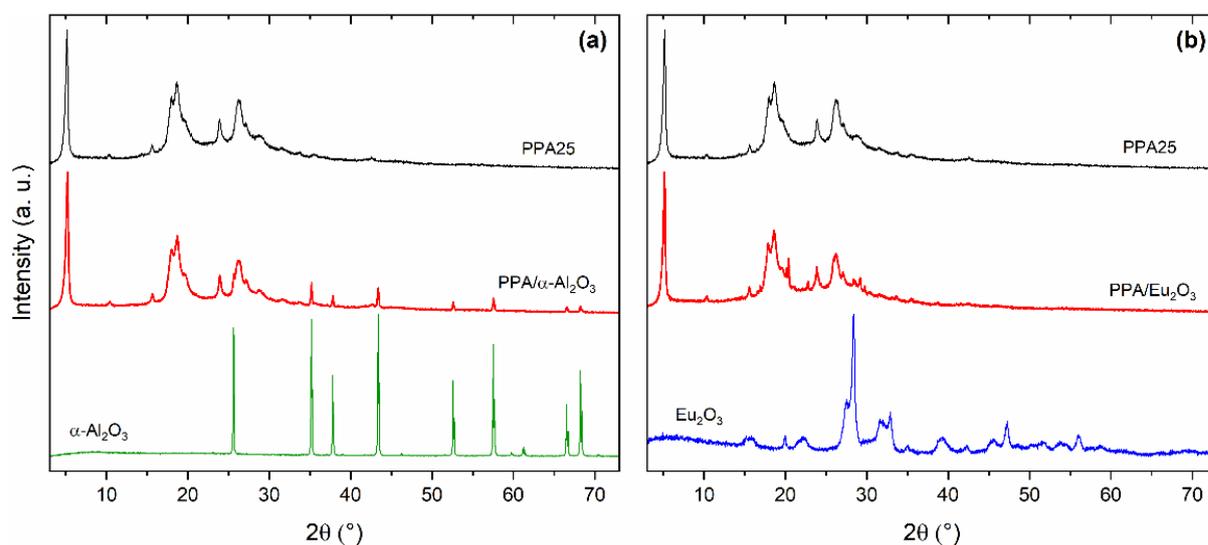


Examinando os padrões de DRXP, picos distintos emergem em ângulos 2θ de $5,2^\circ$, $10,4^\circ$, $15,6^\circ$, $17,9^\circ$, $18,7^\circ$, $23,9^\circ$ e $26,4^\circ$, característicos da variante de sal esmeraldina da PPA. Esses picos significam o espaçamento entre as cadeias poliméricas dispostas em uma configuração plana, alojando íons cloro. Além disso, o pico próximo a $2\theta = 23,9^\circ$ pode surgir da separação entre anéis de benzeno em cadeias poliméricas adjacentes.¹¹⁵ Notavelmente, o primeiro pico em aproximadamente $2\theta = 5,2^\circ$ exibe uma intensidade quase duas vezes maior que a do pico em $2\theta = 18,7^\circ$ na PPA sintetizada a 25°C . Em contraste, na PPA04 sintetizada a 4°C , estes picos apresentam intensidades praticamente idênticas.

O halo observado no padrão DRXP da PPA, variando de aproximadamente $2\theta = 15^\circ$ a 34° com pico centrado em $2\theta = 24,5^\circ$ (correspondente a $d = 3,63 \text{ \AA}$), indica a presença da fase amorfa do polímero. No entanto, algum grau de cristalinidade também pode ser observado através de picos sobrepostos, sugerindo a presença de fase cristalina nanométrica composta por cristalitos imersa em uma porção não cristalina. Os picos de Bragg alargados estão associados a dimensões estruturais e tensões de rede, sugerindo que a amostra PPA04 pode ter tamanhos médios de cristalitos menores em comparação a amostra de PPA25. Esta conjectura é razoável, considerando que a temperatura mais baixa (4°C) interfere na cinética dos processos de polimerização.

As Figuras 2a e 2b representam os padrões de difração de raios X em pó (DRXP) dos compósitos de PPA, especificamente PPA/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e PPA/ Eu_2O_3 , sobrepostos aos padrões de DRXP dos materiais precursores (PPA25, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e Eu_2O_3). O padrão DRXP $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi indexado com sucesso dentro de um sistema cristalino trigonal, especificamente em $R\bar{3}c$.¹¹⁶ Da mesma forma, o padrão DRXP do Eu_2O_3 foi indexado dentro de um sistema cúbico, pertencente ao grupo espacial $Ia\bar{3}$.¹¹⁷

Figura 4 – Padrões DRXP normalizados dos compósitos (a) PPA/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e (b) PPA/ Eu_2O_3

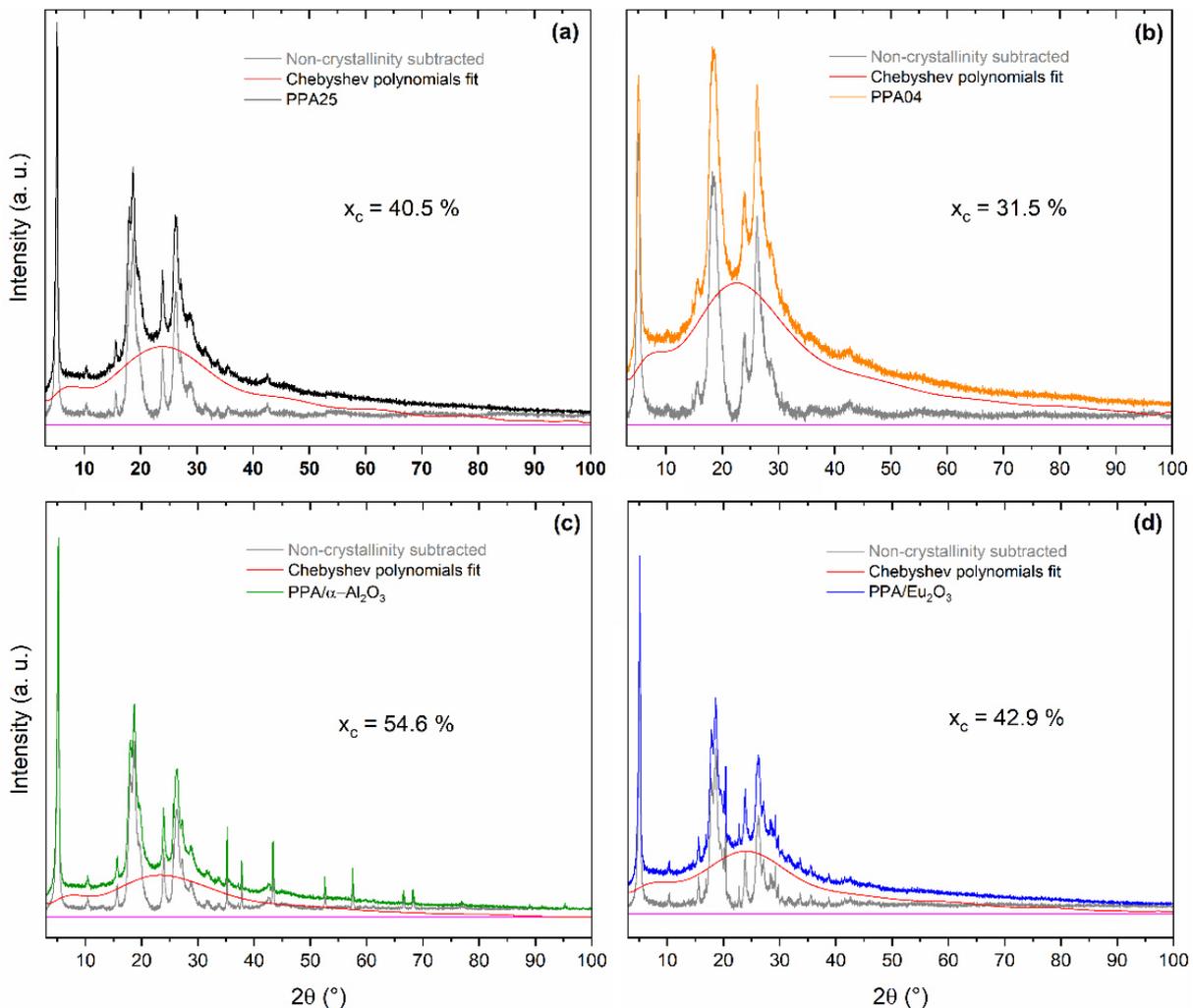


Na Figura 2a, todos os picos de DXRP observados em PPA/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ combinaram com os do polímero PPA25 e da alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), sugerindo que o processo não afetou o mecanismo de polimerização. Esta observação nos leva a acreditar que não existem interações químicas entre eles. Por outro lado, o padrão DRXP do PPA/ Eu_2O_3 não é uma simples superposição do Eu_2O_3 cúbico com os

padrões DRXP do PPA25. Os principais picos de DRXP da PPA/Eu₂O₃ são facilmente identificáveis com aqueles da amostra PPA25, mas o pico mais intenso de Eu₂O₃ está presente apenas modestamente no perfil PPA/Eu₂O₃. Além disso, é perceptível que os picos de DRXP do polímero são mais nítidos na amostra PPA/Eu₂O₃. Esta observação sugere que a polimerização na presença de Eu₂O₃ resulta em maiores tamanhos médios de cristalitos de PPA com menores microtensões de rede.

Para obter insights sobre essas observações, calculamos a cristalinidade dos materiais (x_c) mostrada na Figura 3.

Figura 5 – Percentual de cristalinidade da (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al₂O₃ e (d) PPA/Eu₂O₃



Como qualquer substância semicristalina, a estrutura ou arranjo atômico consiste inerentemente em um componente desordenado e um componente ordenado. O componente ordenado é responsável pelos picos distintos do DRXP, enquanto os componentes desordenados contribuem para o padrão de DRXP com um amplo halo de espalhamento de raios X. Presumindo que ambos os componentes

são compostos das mesmas espécies atômicas e que a área integrada do padrão DRXP é proporcional ao conteúdo da fase, empregamos o programa DATLAB para ajustar a linha de base, ou espalhamento difuso de raios X.¹¹⁸ Então, usando uma função polinomial Chebyshev¹¹⁹ de 20 termos, estimamos a cristalinidade dos materiais sintetizados. Esta abordagem permitiu a separação do espalhamento de raios X das contrapartes ordenadas e desordenadas. A subtração desta curva dos dados experimentais corresponde ao que seria cada amostra se estivesse livre de componentes não cristalinos.

A interpretação da cristalinidade nas amostras de PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃ precisa ser reexaminada, visto que estas amostras consistem em duas fases cristalinas distintas que carecem de similaridade química e não correspondem à porcentagem cristalina da PPA semicristalino. Nestes casos, o parâmetro x_c serve como uma estimativa dos componentes cerâmicos cristalinos e não cristalinos dentro da PPA. Portanto, a polimerização in situ da PPA25 resultou em aumentos de cristalinidade de 14% e 2,5% nos compósitos PPA/ α -Al₂O₃ (Fig. 3c) e PPA/Eu₂O₃ (Fig. 3d), respectivamente, quando comparado com a amostra da PPA25.

4.2. WPPD

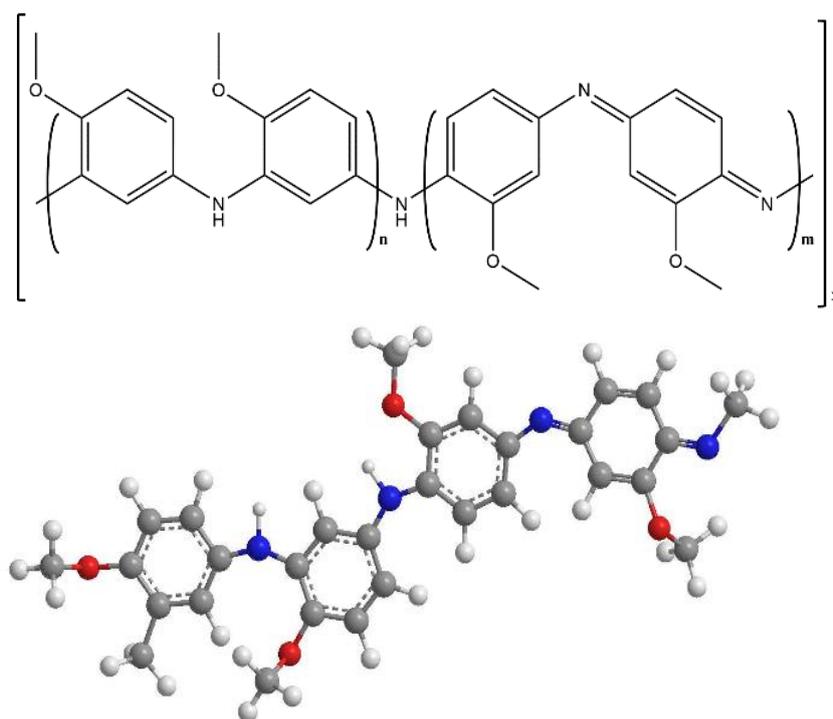
Diversas tentativas de refinamento foram realizadas visando a determinação de sistema cristalino, grupo espacial e parâmetros de cela através do método de decomposição de Le Bail. À primeira vista, os parâmetros cristalinos da *p*-anisidina foram usados como dados de entrada, assumindo que a PPA eventualmente realizaria a mesma assinatura de simetria que sua unidade monomérica.^{120–122} Além disso, vários parâmetros de entrada em celas unitárias foram obtidos a partir de estruturas moleculares semelhantes^{123–128} relatadas no *Cambridge Crystallographic Data Center* (CCDC),¹²⁹ incluindo a estrutura monocristalina do tetrâmero da PANI.¹¹⁰

Durante esta fase de exploração, o parâmetro de controle foi o volume da cela unitária determinado após cada tentativa de refinamento. Este processo envolveu a avaliação do número de moléculas que poderiam caber no volume de cela unitária especificado, tendo em mente que qualquer proposta de rede cristalina deveria produzir uma boa concordância com o valor médio da densidade do polímero. Consequentemente, o melhor ajuste do padrão DRXP da PPA foi conseguido

considerando que a unidade de repetição dentro do cristal polimérico deveria abranger mais de um monômero. Assim, a cela unitária teve que ser adaptada a um modelo tetramérico consistente com os mecanismos de polimerização da polianilina e derivados.^{130,131} Este modelo baseia-se na formação de estruturas quinóides e benzenoides na forma tetramérica,⁶³ conforme confirmado recentemente por Oliveira et al. (2022)⁸⁷ e Nabhan et al. (2023).⁸⁸

Um modelo tridimensional para a estrutura molecular do tetrâmero foi otimizado (consulte a Figura 4) usando modelagem de minimização de energia. Cada dimensão da molécula foi medida para definir uma unidade de repetição com dois tetrâmeros por unidade assimétrica. Como resultado, os valores de entrada de refinamento adotados foram os seguintes: $a = 10,000 \text{ \AA}$, $b = 20,000 \text{ \AA}$, $c = 20,000 \text{ \AA}$, $\alpha = 84,00^\circ$, $\beta = 92,00^\circ$, e $\gamma = 94,00^\circ$, no grupo espacial (triclínico) $P\bar{1}$.

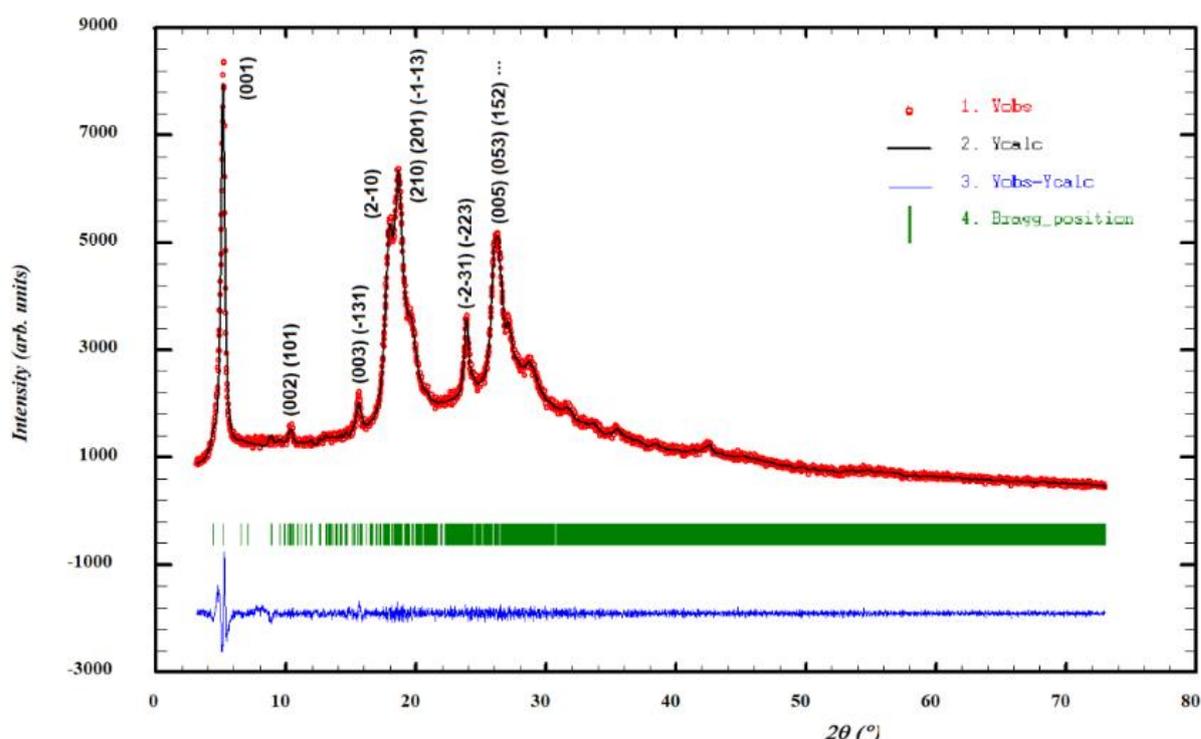
Figura 6 – Geometria molecular 2D/3D do tetrâmetro de PPA



Apesar do grupo espacial $P\bar{1}$ ter sido relatado anteriormente para a polianilina,¹¹⁰ adotamos aqui o grupo $P1$ uma vez que não é objetivo aqui avaliar o empacotamento molecular. Esta decisão também sublinha o facto de nenhum dos grupos apresentar extinções sistemáticas. A confirmação desta escolha aguarda futuras pesquisas e uma exploração mais aprofundada da estrutura molecular da PPA, particularmente no que diz respeito às respectivas posições dos seus átomos.

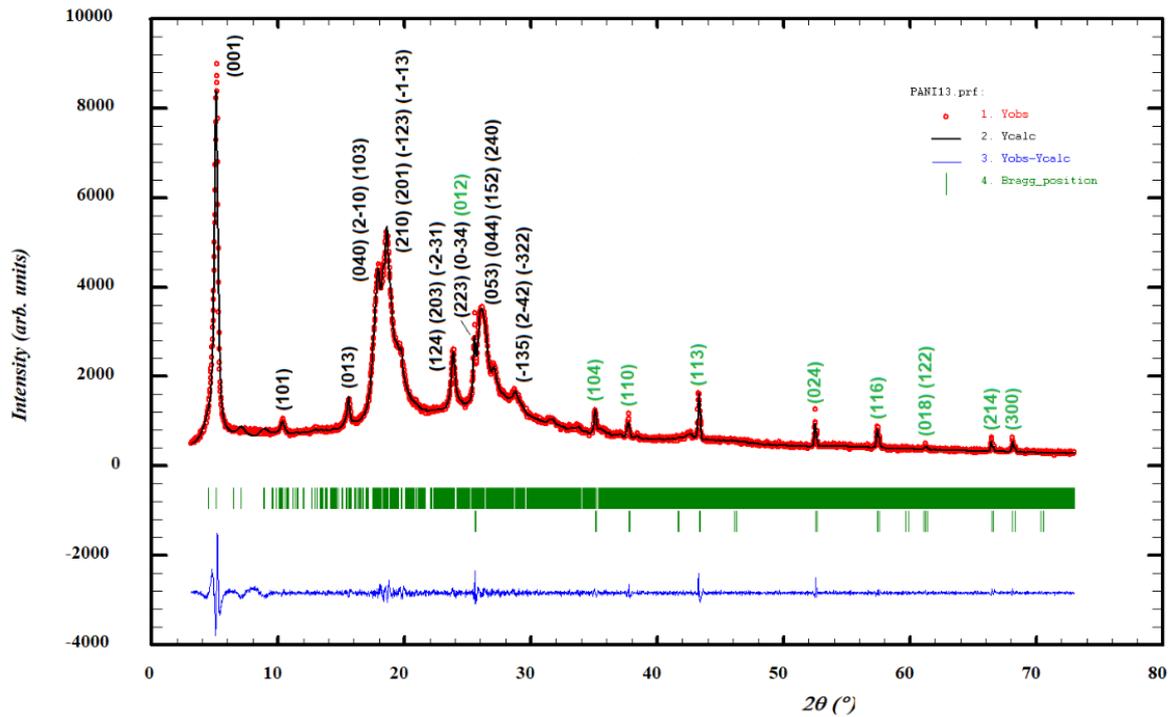
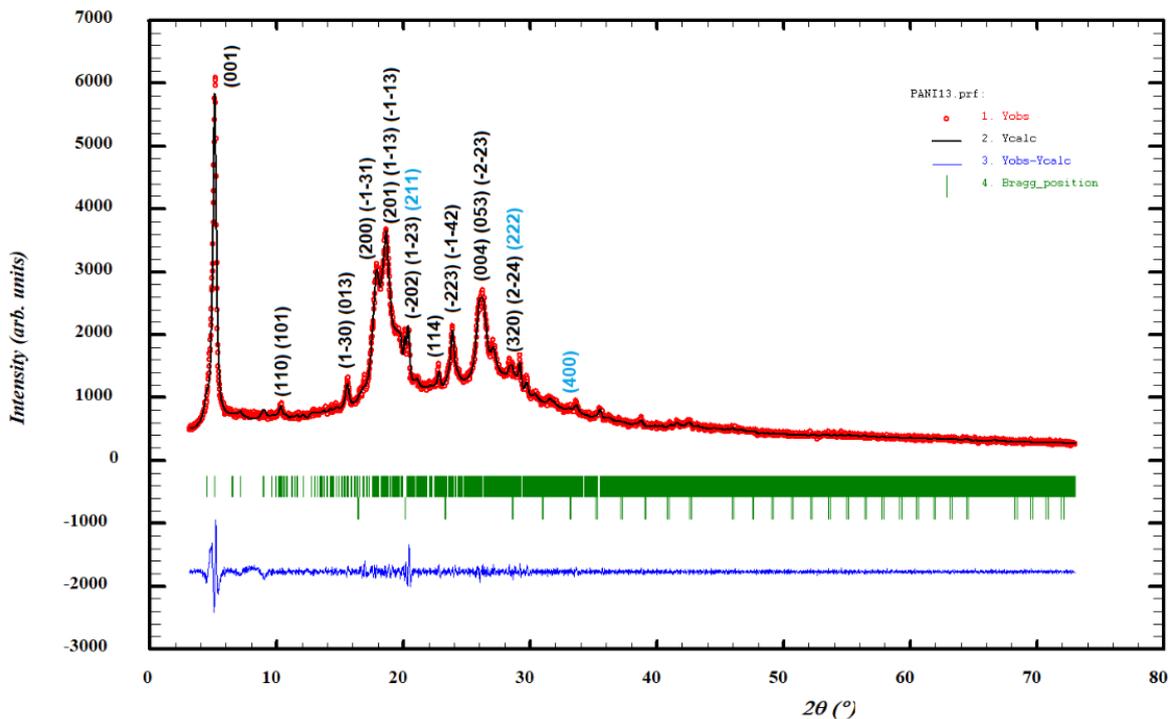
O pacote de software FullProf¹⁰⁷ foi então utilizado para realizar a decomposição do padrão de pó (WPPD) e a regressão de mínimos quadrados dos parâmetros iniciais da cela, utilizando o método Le Bail.⁹⁶ A Figura 5 mostra os difratogramas observados (Y_{obs}) e calculados (Y_{calc}) bem como a linha residual ($Y_{obs} - Y_{calc}$) e os índices (planares) de Miller para as principais reflexões de Bragg da PPA, no grupo espacial triclinico $P\bar{1}$. O padrão calculado ajusta-se consideravelmente bem aos resultados experimentais, sugerindo que os parâmetros obtidos poderiam definir

Figura 7 – Ajuste Le Bail da PPA25 usado para a proposição de seus parâmetros de rede cristalina.



facilmente uma rede cristalina, contendo quatro tetrâmeros por cela unitária.

A Figura 6 e a Figura 7 apresentam o ajuste Le Bail da PPA/ α - Al_2O_3 e PPA/ Eu_2O_3 , respectivamente, a partir do qual pode ser observada a presença de picos de reflexão praticamente iguais aos da PPA pura. Entre eles, em cada caso, presença de uma segunda fase nos materiais compósitos, é evidenciada pelas posições características de Bragg do óxido de alumínio (Al_2O_3) em verde claro (Fig. 6) e nanopó de óxido de európio (Eu_2O_3) em azul claro (Fig. 7). O ajuste WPPD Le Bail tem sido uma ferramenta útil não apenas para especular os parâmetros da cela unitária para materiais semicristalinos, mas também para avaliar o tamanho e a forma do cristalito.¹³² Este processo usa iterativamente a decomposição de Rietveld para ajuste do padrão de pó.

Figura 8 – Ajuste Le Bail para o padrão DRXP da PPA/Al₂O₃Figura 9 – Ajuste Le Bail para o padrão DRXP da PPA/Eu₂O₃

Focando nas intensidades normalizadas, e apenas no padrão do difratograma, pode-se definir uma provável rede cristalina e então usar esta informação como valor de entrada para a determinação das posições atômicas

através de cálculos de primeiros princípios (DFT). O tamanho dos domínios de difração coerentes é baseado na amplitude integral dos perfis de linha, a partir dos quais o tamanho aparente pode ser obtido.¹³³ Os parâmetros da rede cristalina refinada são mostrados na Tabela 1. Como observado anteriormente nos padrões de DRXP, o aumento percentual da regiões semicristalinas, devido à introdução da segunda fase, influenciou o tamanho médio do cristalito. As formas dos cristalitos geradas através dos refinamentos de decomposição dos padrões da PPA, PPA/ α - Al_2O_3 e PPA/ Eu_2O_3 , ao longo das direções, foram calculadas através da equação de Scherrer e são apresentadas na Figura 8.

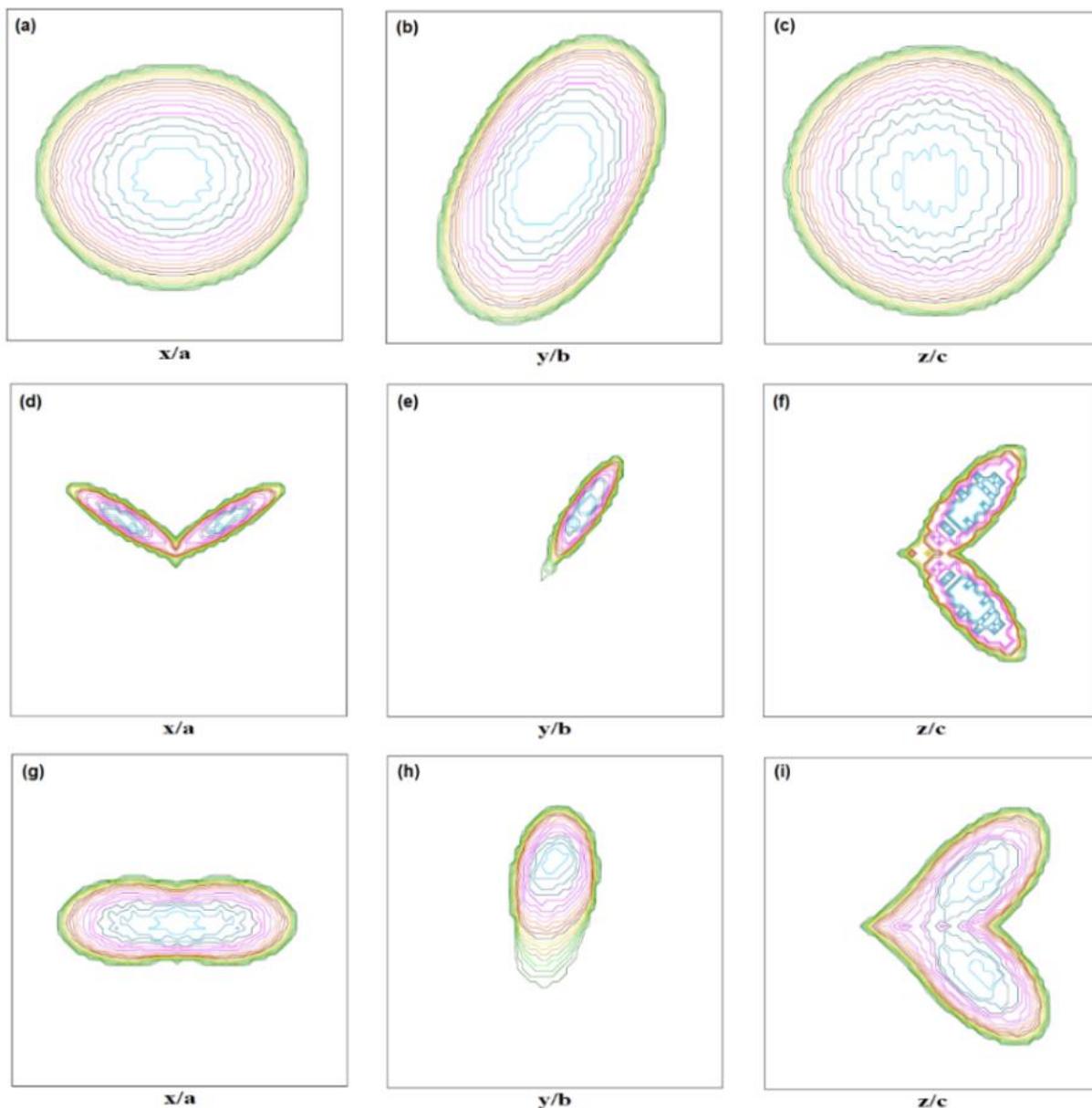
Tabela 1 – O método WPPD Le Bail realizado para PPA25, PPA/ α - Al_2O_3 e PPA/ Eu_2O_3 , utilizando o pacote Fullprof: parâmetros de rede, volume de cela unitária, tamanho médio de cristalito e fatores de concordância (R_{wp} , R_p , χ^2)

Parâmetros Refinados	Parameters Iniciais	PPA25	PPA/ α - Al_2O_3			PPA/ Eu_2O_3		
			Fase PPA em PPA/ α - Al_2O_3	Al_2O_3 Literatura ¹¹⁶	Fase Al_2O_3	Fase PPA em PPA/ Eu_2O_3	Eu_2O_3 Literatura ¹¹⁷	Fase Eu_2O_3
a (Å)	10.00	10.04	10.06	4.75	4.76	10.01	10.86	10.65
b (Å)	20.00	20.16	20.06	4.75	4.76	19.87	10.86	10.65
c (Å)	20.00	17.20	17.40	12.99	13.01	17.42	10.86	10.65
α (°)	84.00	85.16	84.52	90.00	90.00	84.48	90.00	90.00
β (°)	92.00	92.34	92.11	90.00	90.00	91.89	90.00	90.00
γ (°)	94.00	95.49	94.98	120.00	120.00	95.19	90.00	90.00
Tamanho médio dos Cristalitos (Å) (anisotropia)	--	183.04 (27.3)	226.61 (262.8)	--	--	214.37 (96.8)	--	--
Tamanho Cristalito [100] (Å)	--	207.71	285.42	--	--	252.25	--	--
Tamanho Cristalito [010] (Å)	--	148.15	56.79	--	--	131.23	--	--
Tamanho Cristalito [001] (Å)	--	201.54	225.48	--	--	238.95	--	--
Volume da cela unitária (Å ³)	--	3453.21	3482.94	254.42	255.63	3432.22	1280.47	1264.52
R_{wp} (%)	--	9.06	9.75	--	--	9.59	--	--
R_p (%)	--	7.22	7.29	--	--	11.15	--	--
χ^2	--	2.06	2.32	--	--	1.69	--	--

O tamanho médio, assim como a anisotropia dos cristalitos, aumenta pela presença de óxidos cerâmicos nas formas compósitas, quando comparado ao PPA puro. Ao analisar as projeções da forma dos cristais, pode-se discernir uma transição na anisotropia, evoluindo da forma predominantemente elipsoidal inerente ao PPA, para o surgimento de cristalitos geminados dentro dos compósitos. A agregação de cristalitos ocorre pela presença dos óxidos, atuando como superfície para nucleação heterogênea, o que também poderia estar associado a aumentos percentuais de cristalinidade obtidos por cálculos de polinômios de Chebyshev (Fig. 3). Sugerimos que, pelo fato dos tamanhos das partículas de óxido de európio variarem em torno de 100 nm, enquanto os de alumina estão na escala micrométrica,

a nucleação é mais provável de acontecer em compósitos quando o óxido de alumínio atua como substrato. Na presença de óxido de európio, cujas partículas se encontram no domínio nanométrico, a formação de núcleos parece ser incompleta.

Figura 8 – Forma de cristalito pelo refinamento Le Bail das amostras de (a-c) PPA25, (d-f) PPA/ α -Al₂O₃ e (g-i) PPA/Eu₂O₃ ao longo das direções [100], [010], [001].



Amostras poliméricas cristalinas tridimensionais (em pó) tendem a nuclear em torno de irregularidades pré-existent, como restos de catalisadores, outras impurezas provenientes de sua produção e manuseio, ou com a presença de uma segunda fase em um sistema compósito.¹³⁴ Em geral, aumentando a taxa de nucleação heterogênea pode-se aumentar o percentual de cristalinidade do polímero, ou seja, a presença de sítios bem organizados representados pelos cristalitos.

Esse mecanismo é geralmente empregado como uma ferramenta para acessar propriedades aprimoradas necessárias aos sistemas poliméricos. Por outro lado, Liu et al. (2019)¹³⁵ indicaram que a duração da agitação mecânica desempenhou um papel significativo no incentivo à formação de núcleos heterogêneos de anilina nas camadas de óxido de grafeno (GO). Este processo levou à criação de uma microestrutura distinta em forma de sanduíche composta por PANI-GO-PANI. Os autores desta pesquisa destacam o potencial da construção de uma microarquitetura hierárquica como uma abordagem favorável ao avanço de materiais inovadores capazes de absorver microondas.

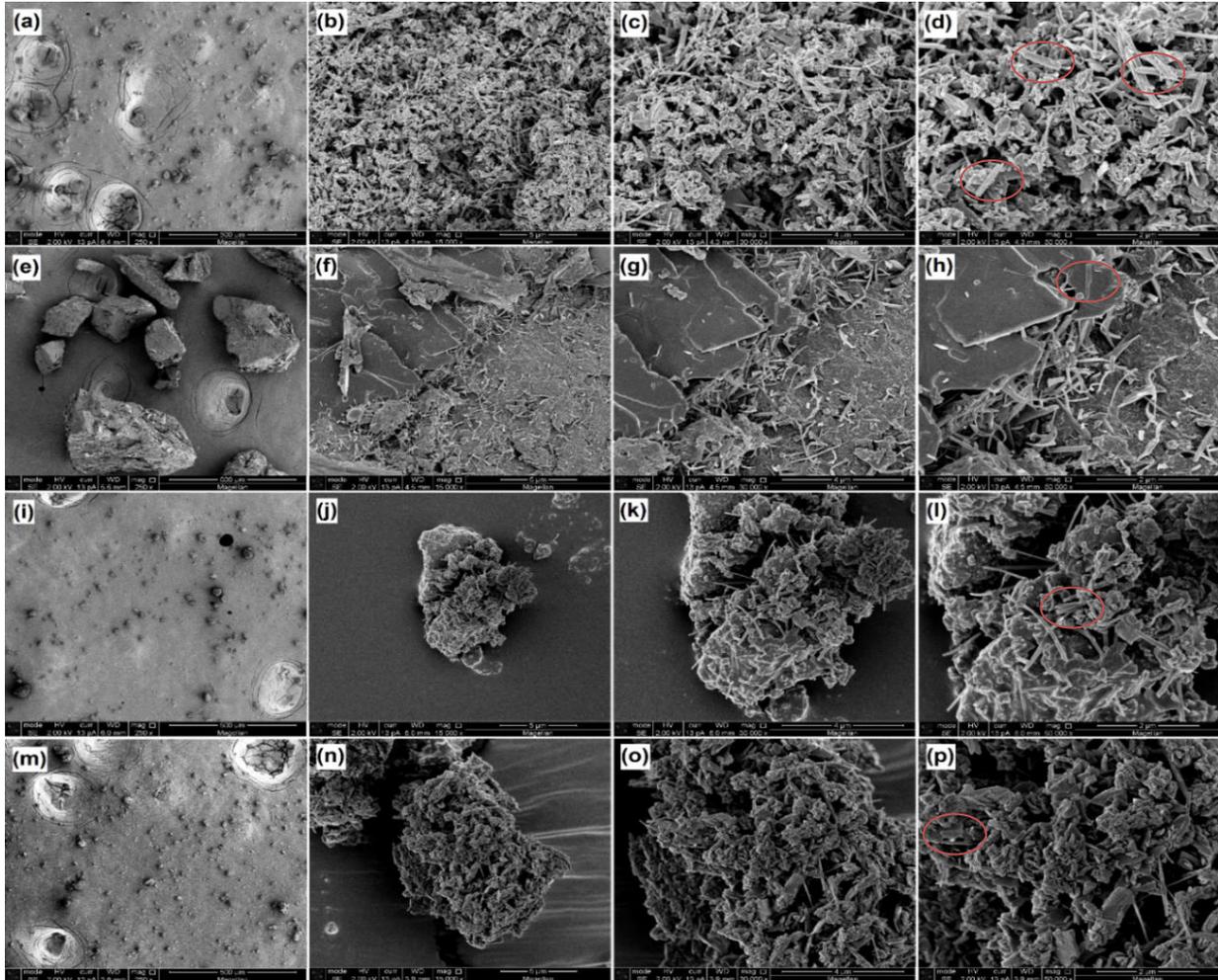
Em Wang et al. (2021),¹³⁶ a lignina foi empregada como agente de nucleação heterogênea para melhorar a estrutura cristalina do ácido polilático (PLA), visando produzir um material compósito com melhor desempenho de barramento de gás. Um trabalho recente introduziu um novo nanocompósito híbrido de gálio-índio na forma eutética, que exibiu características combinadas adequadas para detecção ambiental e separação molecular. Este resultado foi alcançado devido ao estabelecimento de pontos de partida estáveis e distintos para a nucleação, possibilitados pela funcionalização de nanopartículas de metal líquido durante o processo de polimerização. Esses pontos de nucleação facilitaram a criação de uma rede nanofibrosa composta por polianilina.¹³⁷

4.3. Morfologia

A polianilina (PANI) e seus derivados podem ser sintetizados em uma ampla gama de morfologias que estão estritamente relacionadas às suas propriedades físico-químicas e aplicações potenciais.^{138–140} As imagens de MEV da Figura 9 revelam as morfologias da PPA e de seus compósitos em ampliações de 250x a 50.000x. No nível mais baixo de ampliação, a PPA04 (Fig. 9e) exibe partículas notavelmente grandes e bem formadas. Em contraste, PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃ exibem tamanhos de partículas muito menores, aparecendo como pontos dispersos e minúsculos nas Figuras 9a, 9i e 9m. A morfologia única observada pode sugerir a ocorrência de uma transição de fase à medida que a temperatura de polimerização aumenta de 4°C para 25°C, em linha com os resultados da análise de DRXP. Diferentes características podem ser observadas dentro de cada micrografia

dessas partículas. O PPA25 exibe alguns formatos indefinidos entre estruturas fibrilares ou semelhantes a bastonetes (Figs. 9b, 9c, 9d).

Figura 9 – Micrografias de MEV da (a-d) PPA25, (e-h) PPA04, (i-l) PPA/ α -Al₂O₃ e (m-p) PPA/Eu₂O₃ com ampliações de 250x, 15.000x, 30.000x e 50.000x, para cada material respectivamente



O mesmo padrão é observado para PPA/ α -Al₂O₃ (Figs. 9j, 9k, 9l) e PPA/Eu₂O₃ (Figs. 9n, 9o, 9p), mas a morfologia fibrilar parece estar reduzida, enquanto prevalecem as formas disformes. Partículas grandes de PPA04, por outro lado, aparecem em ampliações maiores como estruturas semelhantes a placas. É bem conhecido que a morfologia básica das polianilinas sintetizadas quimicamente aparece como nanofibras de ~100 nm de diâmetro.¹⁴¹ Aglomerados de formato irregular parecem estar relacionados ao crescimento excessivo da PPA nas estruturas de nanofibras previamente formadas, como pode ser visto com uma observação mais detalhada das Figs. 9d, 9h, 9l e 9p (círculos).

Portanto, através de uma análise meticulosa da estrutura do pó de poli(*p*-

anisidina) produzido convencionalmente, descobrimos a presença de uma pequena fração de nanofibras ao lado de aglomerados de partículas granulares. Estas nanofibras têm um diâmetro de cerca de 20 nm, o que as torna significativamente menores do que aquelas formadas através de técnicas de automontagem.¹⁴² É importante notar que, ao contrário das substâncias inorgânicas, vários materiais poliméricos apresentam blocos de construção fundamentais ao nível da nanoescala.¹⁴³ Por ilustração, quando são mantidas condições sintéticas apropriadas, os filmes de poliacetileno gerados desta maneira podem conter fibras com diâmetros variando de 5 a 50 nm. A prevalência destas fibras é ditada pela cinética da polimerização.¹⁴⁴ Portanto, é plausível que nanofibras semelhantes às representadas na Figura 9 possam constituir um elemento morfológico inerente da poli(*p*-anisidina).

A síntese convencional de polianilinas envolve nucleação homogênea e heterogênea nos processos de formação. Na fase inicial da polimerização, não há núcleos estranhos presentes para a nucleação heterogênea, levando apenas à criação de nanofibras através do processo de nucleação homogênea.¹⁴⁵ À medida que a polimerização avança ao longo do tempo, moléculas de poli(*p*-anisidina) recém-formadas podem se desenvolver em partículas previamente estabelecidas, através de nucleação heterogênea, ou continuam a sair da solução gerando núcleos frescos através da nucleação homogênea.

Nas condições experimentais tradicionais, foi observado que a nucleação heterogênea se torna mais proeminente durante os estágios posteriores e sob taxa de alimentação rápida da solução iniciadora (Solução II).¹⁴⁶ Além disso, novas moléculas de polianilinas mostram uma preferência pelo crescimento em outras pré-existentes, o que leva à configuração de partículas semelhantes a corais, especialmente observadas na Fig. 9, fileiras três e quatro, na presença dos óxidos cerâmicos. Por fim, os núcleos formados nos pontos de ligação das partículas pré-existentes podem funcionar como um pequeno adesivo, unindo as partículas em nível de nanoescala e causando aglomeração irreversível.

4.4. SAXS

Espalhamento de luz, espalhamento de raios X e espalhamento de nêutrons são alguns exemplos desta ampla categoria chamada métodos de

espalhamento a baixos ângulos (SAS), cujos dados experimentais podem fornecer informações estruturais importantes sobre arranjos complexos, como tamanho e forma de partículas, porosidade, variação na densidade de contraste eletrônico, resposta a agentes externos, como temperatura, pH e força iônica.¹⁴⁷

Sabe-se que a morfologia complexa dos polímeros, conforme representado na Fig. 9, consiste em esferulitos, construídos sobre componentes microestruturais montados em lamelas, que por sua vez, em escala subnano, são constituídos por cristalitos.¹⁴⁸ SAXS está sendo progressivamente usado para representar melhor a estrutura de materiais desordenados baseados em fractais, como polímeros, para entender sua interação em escalas nano e micro, considerando o importante papel da simetria geométrica na determinação das propriedades de superfície e volume.¹⁴⁹

Para sistemas altamente diluídos, possíveis interações entre partículas espalhadas podem ser desprezadas. Nestes casos, a intensidade de espalhamento medida é proporcional à intensidade de uma única partícula, que pode ser representada através da Transformada de Fourier de uma função no espaço real. A função $p(r)$, também conhecida como função de distribuição de distância de pares (pddf), significa fisicamente, através de um histograma, a distribuição de distâncias dentro de uma partícula, dada por:

$$p(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I_1(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (1)$$

onde r é a dimensão máxima da partícula, q define o vetor recíproco de transferência de momento espacial e I_1 é a intensidade de espalhamento da partícula. O software do pacote GNOM foi usado para modelar matematicamente a chamada Transformada de Fourier Indireta (TFI).¹⁵⁰

Sistemas compostos por populações com formatos distintos, se as partículas forem geometricamente diferentes é possível inferir os formatos das espécies na curva de espalhamento e na função $p(r)$:¹⁵¹

$$p(r) = \sum_{i=1}^N f_i p_i(r) \quad (2)$$

onde $p_i(r)$ é a função de distribuição da distância do par de cada componente, e f_i o peso da população no sistema. Em outras situações, a subunidade pode agregar e

compor uma estrutura maior. Pode-se admitir que a partícula de interesse é a subunidade e, portanto, o agregado pode ser visto como um fator de estrutura desse sistema,¹⁵² pois indica a forma como essas partículas se aglomeram:

$$I(q) = kP(q)(1 + \beta(q)[S(q) - 1]) \quad (3)$$

onde k é uma constante de proporcionalidade que considera o contraste da densidade de espalhamento e o volume da partícula, $P(q)$ é o fator de forma da partícula, $B(q)$ é uma função que considera a amplitude de espalhamento e $S(q)$ é o fator de estrutura médio do sistema. Uma maneira simples de descrever o fator de forma é assumir partículas esféricas polidispersas, com raio médio R_{sph} e polidispersidade σ .¹⁵³ Clusters podem ser modelados de diversas maneiras. Por exemplo, quando grandes clusters são formados, é possível ter informações tanto sobre o tamanho desses clusters quanto sobre a forma como as subunidades estão compactadas nele. Nestes casos, o sistema pode ser modelado como formando um sistema fractal, com fator de estrutura descrito por,^{154,155}

$$S_{\text{frac}}(q) = 1 + \frac{D}{R^D} \int_0^{\infty} r^{D-1} \exp(-r/\xi) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (4)$$

$$S_{\text{frac}}(q) = 1 + \frac{1}{(qR)^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q^2\xi^2)]^{(D-1)/2}} \sin[(D-1)\tan(q)] \quad (5)$$

onde D é a dimensão fractal, R a tamanho típico das subunidades e ξ o tamanho do cluster fractal.

O modelo mencionado acima forneceu resultados razoáveis para os ajustes das curvas de espalhamento (ver Figura 10), sugerindo a existência de sistemas fractais de volume, como pode ser observado pela Tabela 2. Pequenos valores do parâmetro qui-quadrado (Tabela 2) foram obtidos para todas as quatro curvas, PPA25, PPA04, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃, indicando boa confiabilidade do procedimento adotado. A determinação precisa dos tamanhos das subunidades esféricas não é possível devido ao seu pequeno tamanho (~15Å). No entanto, este valor típico forneceu o melhor ajuste para as amostras investigadas.

Comparando os ajustes das curvas, na Figura 11a, todas, exceto a PPA04, executam padrões semelhantes. A curva de ajuste do PPA04 é um pouco diferente, com um valor menor para o cluster fractal, $\xi = 133,8$ Å, com subunidades mais agrupadas devido à baixa temperatura de síntese e à cinética de recristalização

mais lenta, fazendo com que a curva suba acima das demais, em concordância com os resultados de DRXP. Neste caso, foi utilizado outro fator de estrutura, o fator de estrutura Guinier¹⁵³ com raio de giração global de $\sim 480\text{\AA}$, no qual o domínio fractal é agrupado em subdomínios, representando melhor o comportamento verificado. Além disso, o comprimento da cadeia polimérica é denotado como uma subestrutura semelhante a uma haste (bastonete) como retratado nas imagens MEV (consultar Fig. 9h). Dentro do padrão de espalhamento, esta subestrutura em forma de bastonete é distinguida por um regime de Guinier que pertence às características típicas de bastonetes unidimensionais.¹⁵⁶

Figura 10 – Ajustes aos dados experimentais de SAXS para (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al₂O₃ e (d) PPA/Eu₂O₃

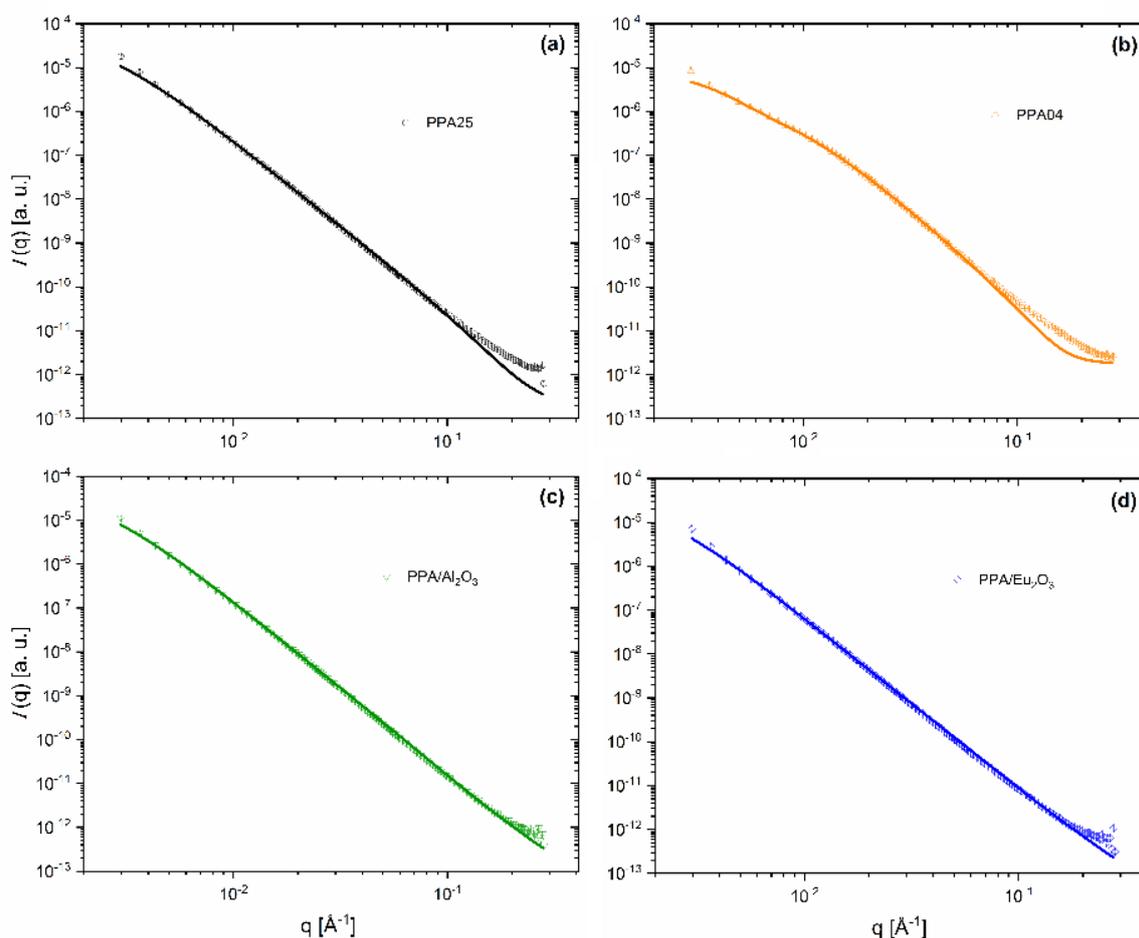
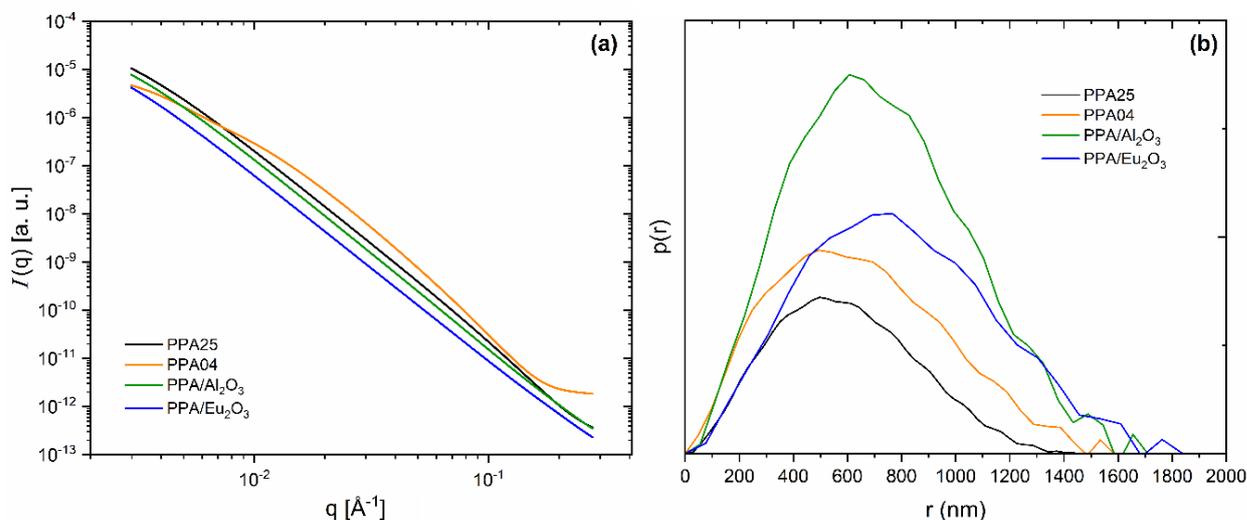


Tabela 2 – Domínios fractais obtidos por SAXS para as amostras (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al₂O₃ e (d) PPA/Eu₂O₃

Parâmetro	PPA25	PPA04	PPA/ α -Al ₂ O ₃	PPA/Eu ₂ O ₃
χ^2	0.761	0.428	0.461	0.371
D	2.984	3.054	2.991	2.985
ξ (Å)	436.7	133.8	469.7	553.5
R_{sph} (Å)	~ 15	~ 15	~ 15	~ 15
σ (Å)	~ 1	~ 1	~ 1	~ 1

Figura 11 – Comparação entre todos os quatro ajustes de espalhamento SAXS e suas respectivas pddf.



Observando as morfologias fornecidas pelo MEV (Fig. 9), é de fato clara a presença de partículas maiores na PPA04 (Fig. 9e), quando comparado, na mesma ampliação ($\sim 250\times$), com a PPA25 (Fig. 9a), PPA/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 9i) e PPA/ Eu_2O_3 (Fig. 9m). Além disso, é fácil visualizar a formação de aglomerados na PPA04 (Figs. 9f, 9g e 9h) na forma de estruturas em forma de placa, pela agregação de subestruturas em forma de bastonete. Esta observação pode estar associada ao espaçamento mais próximo entre as pilhas regulares da cadeia polimérica, ou espessura das lamelas, do domínio fractal, como outra característica que pode ser extraída dos padrões de espalhamento SAXS.^{157,158} Consoantemente, em ampliações maiores ($\sim 50.000\times$) as subestruturas em forma de bastonete parecem ser mais finas e menores na PPA04 (Figs. 9d, 9h, 9l e 9p) fazendo com que seu comprimento fractal diminua em relação aos demais, como verificado em análises dos difratogramas de DRXP (Figura 1).

Por outro lado, em relação aos fractais, descritos como autosimilaridade, que significa um padrão geométrico que vem de dentro para fora em formas semelhantes, repetindo-se em diferentes ampliações,¹⁵⁹ a forma de coral presente na PPA25 e nos compósitos é mais difícil de ser encontrada em PPA04. Além disso, os valores da dimensão fractal normalmente variam entre dois e três e exibem uma correlação direta com a complexidade da superfície. No caso de superfícies lisas, os valores tendem a se aproximar de dois, transitando gradativamente para três à medida que a rugosidade superficial se intensifica.^{160,161} Todas as amostras apresentaram dimensão fractal próxima de três, sendo designadas como fractais de massa devido à sua elevada rugosidade superficial, em concordância com resultados anteriores.⁸⁷

Embora os perfis de espalhamento SAXS sejam medidos no espaço recíproco, podemos aplicar uma TFI para obter informações sobre a macromolécula no espaço real.¹⁶² A Figura 11b apresenta os perfis pdf dos materiais sintetizados, dos quais informações valiosas podem ser extraídas. À primeira vista, as curvas são caracterizadas pela presença de máximos e mínimos locais, em vez do típico comportamento suave. Estes refletem os desvios desses materiais em relação a um não fractal e simétrico. A altura dos máximos indica os tamanhos mais comuns das partículas cristalinas dos materiais poliméricos, sugerindo um aumento suave, de $r \approx 500$ nm em PPA25 e PP04, para $r \approx 700$ nm nos compósitos.

Além disso, o tamanho geral do fractal também aumenta entre os compósitos, na faixa de $1400 \approx r \approx 1800$. Consequentemente, considerando o tamanho médio do cristalito obtido do WPPD (Tabela 1), podemos sugerir a subunidade fractal consistindo de aproximadamente 27 cristalitos em PPA25 e PPA04, 26 cristalitos em PPA/ α -Al₂O₃ e 32 cristalitos em PPA/Eu₂O₃. O cluster fractal estaria com aproximadamente de 3, 11, 4 e 3 subunidades em PPA25, PPA04, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃, respectivamente, em consonância com a morfologia mais complexa observada para a PPA04 e a presença de cristais (cristalitos) nanométricos (nanocristais) como verificado pelos difratogramas de DRXP nesse material.

4.5. Análises Espectroscópicas

A Figura 12 e a Tabela 3 representam os dados obtidos de ATR-FTIR e Raman. Suprimimos os resultados da PPA04 para melhor visualização, considerando que a PPA25 e a PPA04 apresentam a mesma composição química e, portanto, as mesmas assinaturas espectroscópicas. As bandas localizadas em torno de 3.220 cm^{-1} (Fig. 12a) nos espectros experimentais de IR da PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃ são atribuídas a $\nu(\text{N-H})$. As bandas de 1.637 cm^{-1} ou 1.610 cm^{-1} poderiam ser designadas como $\nu(\text{C=N})$. Bandas relacionadas ao $\beta(\text{CH}_3)$ são observadas nos espectros de IR da PPA25 e seus compósitos em torno de 1.416 cm^{-1} .

As bandas localizadas em 1.250 cm^{-1} e 1.290 cm^{-1} referem-se a $\nu(\text{C-O})$ e $\nu(\text{C-N})$, respectivamente. A banda $\gamma(\text{C-H})$ fora do plano dos anéis aromáticos é observada em 823 cm^{-1} (forte) e a presença de uma banda de intensidade “fraca” em 865 cm^{-1} é sugestivo das substituições 1, 2, 4, dos mecanismos de polimerização.

Figura 12 – Espectros de ATR-FTIR e (b) bandas Raman para as amostras de PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃.

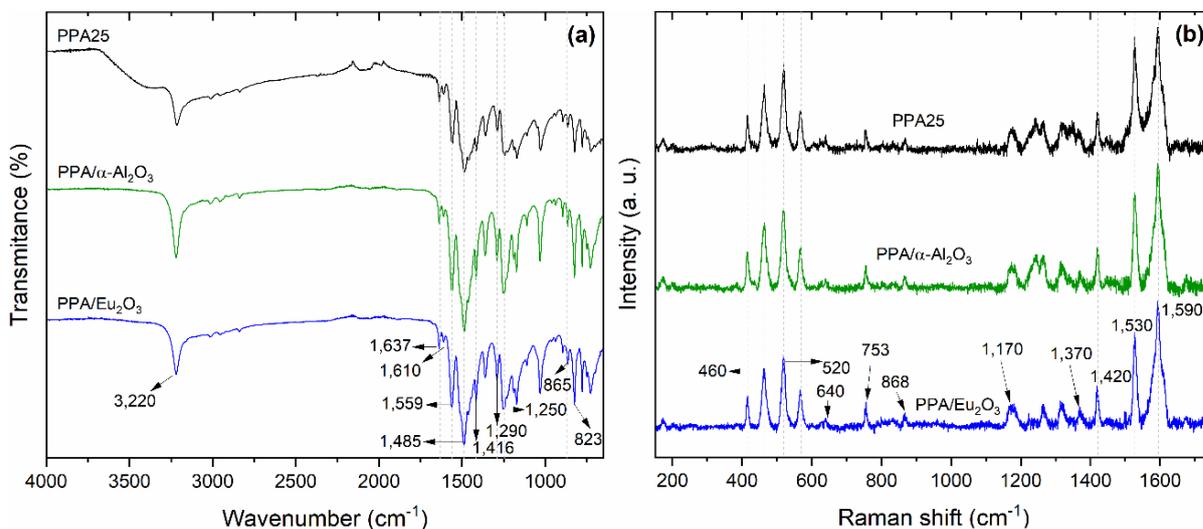


Tabela 3 – Atribuições especulativas para as bandas ATR-FTIR e Raman das amostras de PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃.

Frequência (cm ⁻¹)		Atribuição das bandas vibracionais
ATR-FTIR	Raman	
3,220(m)	--	Flexão ν (N-H)
1,637(w)	--	Flexão ν (C=N)
1,610(vw)	--	Flexão ν (C=N)
--	1,590(vs)	Estiramento de benzeno <i>di</i> e <i>tri</i> -substituído
--	1,560(vw)	Flexão bipolaronica N-H
1,559(s)	--	Flexão quinoide ν (C=C)
--	1,530(vs)	Estiramento de benzeno <i>di</i> and <i>tri</i> -substituído
1,485(vs)	--	Flexão benzenoide ν (C=C)
--	1,420(s)	Estiramentos semicirculares de benzeno <i>para</i> substituído
1,416(w)	--	Estiramento β (CH ₃)
--	1,370(m)	Estiramento C-N des espécie radical catiônica
1,290(w)	--	Flexão ν (C-O)
--	1,260(m)	Estiramento C-N entre monômeros adjacentes
1,250(m)	--	Flexão ν (C-N)
--	1,170(m)	Flexão C-H do anel quinoide
--	868(w)	Deformações bipolarônicas do anel quinoide
865 (w)	--	Substituições aromáticas 1, 2, 4
823 (s)	--	γ (C-H) aromático fora do plano
--	753(m)	Deformações bipolarônicas do anel C-C
--	640(vw)	Deformações bipolarônicas do anel benzenico
--	520(s)	Deformações bipolarônicas da amina
--	460(s)	Torsão polaronica C-N-C

As bandas em 1.485 cm⁻¹ e 1.559 cm⁻¹ indicam, respectivamente, os grupos benzenoide ν (C=C) e o quinoide ν (C=C), ou seja, os estados reduzido e oxidado da configuração chamada sal de esmeraldina da polianilina e seus derivados.^{41,43} O equilíbrio entre os grupos benzenoide (B) e quinonóide (Q), em geral,

determina as propriedades eletroativas requeridas.⁶³ A razão das intensidades no espectro infravermelho da transformação de Fourier pode ser usada para estimar a proporção de B:Q, sendo desejável 1:1 para melhor obtenção de propriedades elétricas. A partir da Figura 15a, podemos presumir que o PPA, assim como seus compósitos, devem apresentar apenas propriedades semicondutoras, pois a relação B:Q está em torno de 2:1, ou seja, os materiais são mais reduzidos do que oxidados.

A espectroscopia Raman é uma técnica complementar para a identificação de modos vibracionais de materiais à base de carbono.¹⁶³ O espectro Raman da PPA mostra bandas mais intensas localizadas em 1530 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento do benzeno di e tri-substituído.^{164,165} Estiramentos bipolarônicos gerados de benzeno *para*-substituído podem ser observados na banda de 1420 cm^{-1} . As bandas em 1560 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração de flexão bipolarônica N–H e à vibração de estiramento C–N das espécies de radicais catiônicos, respectivamente. O pico em 1260 cm^{-1} corresponde ao modo de alongamento do grupo C–N entre monômeros de *p*-anisidina adjacentes.¹⁶⁶ A curvatura C–H do anel quinoide é atribuída ao deslocamento Raman de 1170 cm^{-1} . Deformações bipolarônicas do anel quinoide, deformações bipolarônicas do anel C–C, deformação bipolarônica do anel benzênico, deformação bipolarônica da amina e torção polarônica C–N–C estão localizadas, respectivamente, nas bandas Raman em 868, 753, 640, 520 e 460 cm^{-1} .¹⁶⁷

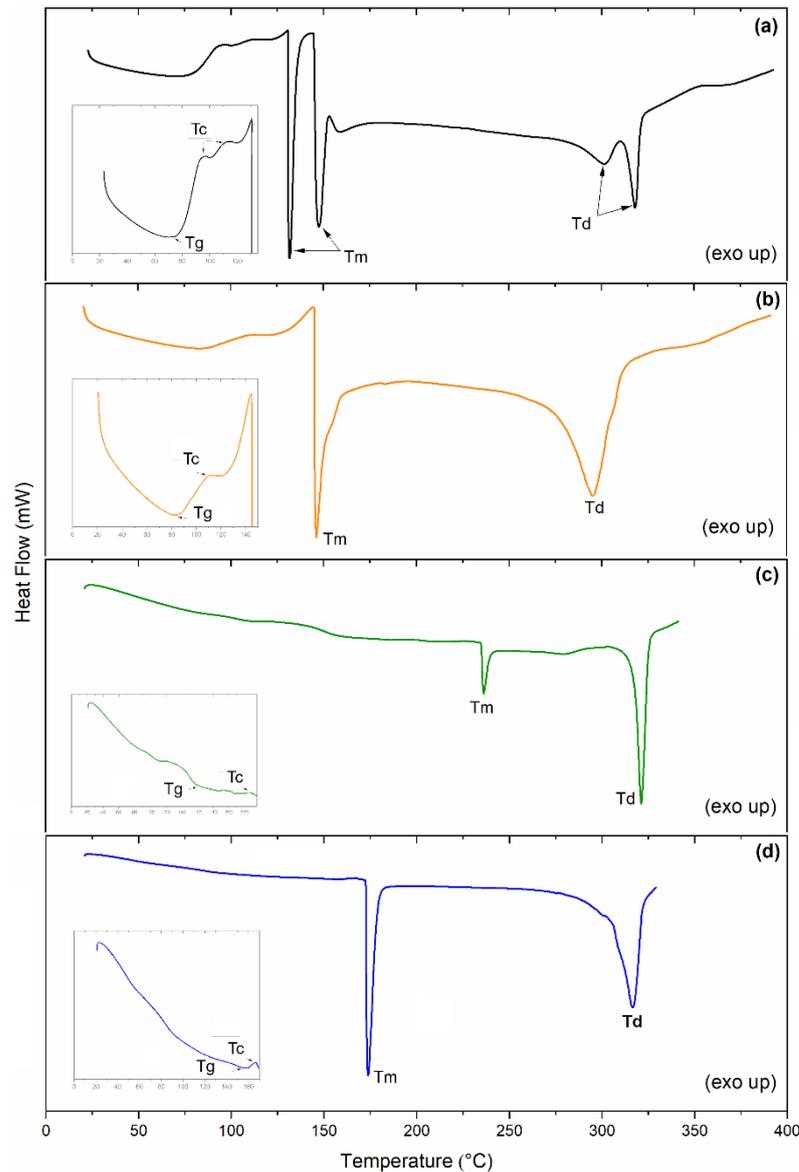
4.6. Propriedades térmicas

A Análise Térmica (TA) serve a vários propósitos além de apenas medir os atributos tangíveis dos materiais. Também auxilia na compreensão de suas experiências térmicas e mecânicas anteriores, avaliando e otimizando processos de fabricação e estimando sua durabilidade sob diferentes condições.¹⁶⁸ Portanto, a análise térmica se destaca como uma técnica crítica de pesquisa e controle de qualidade para o desenvolvimento de materiais poliméricos. A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), uma das técnicas de TA mais populares, encontra aplicações práticas em domínios poliméricos, incluindo avaliação rápida e sem esforço da temperatura de transição vítrea (T_g), a mudança de capacidade térmica durante a transição vítrea, bem como fusão e temperaturas de cristalização.^{169,170}

A Figura 13 mostra as medições DSC dos materiais sintetizados. Em

geral, picos claramente perceptíveis caracterizam transições de primeira ordem, enquanto transições de segunda ordem se manifestam como alterações no padrão de fluxo de calor.¹⁷¹

Figura 13 – Medições DSC das amostras de (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α -Al₂O₃ e (d) PPA/Eu₂O₃



A temperatura indicada como T_g apresenta uma mudança sutil no gradiente do gráfico. Sob T_g, o movimento dos segmentos no nível molecular fica imobilizado, deixando ativo apenas o movimento vibracional da rede quantizada.¹⁷² À medida que a temperatura aumenta, o material acumula energia suficiente, levando à reestruturação de sua microestrutura. Esta reestruturação é evidente através de um evento exotérmico que ocorre no termograma à temperatura de cristalização, T_c. A temperaturas elevadas, o sistema atinge um nível de energia tão considerável que o

espaçamento entre as moléculas se torna significativo, resultando na ruptura das forças intermoleculares que as mantêm unidas. Consequentemente, a viscosidade do sistema diminui, levando à sua fusão em T_m . Em polímeros semicristalinos, a faixa dentro da qual a fusão ocorre é tipicamente bastante ampla.¹⁷³ O ponto de fusão é identificado, então, como o ponto de temperatura mais alto da curva de fusão endotérmica. Esta temperatura é significativa porque denota o ponto em que as estruturas cristalinas mais bem formadas se dissolvem. Com entrada adicional de energia em temperaturas mais altas, os processos de decomposição e degradação oxidativa tornam-se aparentes e observados em T_d .

A Tabela 4 apresenta os valores aproximados para cada evento térmico representado nas medições DCS. Como a temperatura de transição vítrea é determinada principalmente pela quantidade de energia térmica necessária para sustentar o movimento das cadeias poliméricas, vários aspectos que afetam a capacidade de girar em torno das conexões da cadeia também influenciarão a T_g . Esses fatores abrangem (i) a flexibilidade das cadeias, (ii) a estrutura das moléculas e efeitos estéricos, (iii) massa molar e (iv) a presença de ramificação e reticulação.¹⁷⁴

Tabela 4 – Eventos térmicos de DSC para amostras de PPA25, PPA04, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃.

Parâmetro	PPA25	PPA04	PPA/ α -Al ₂ O ₃	PPA/Eu ₂ O ₃
T_g (°C)	74	83	157	152
T_c (°C)	96 / 111	111	225	167
T_m (°C)	131 / 147	146	236	174
T_d (°C)	301 / 318	295	321	316

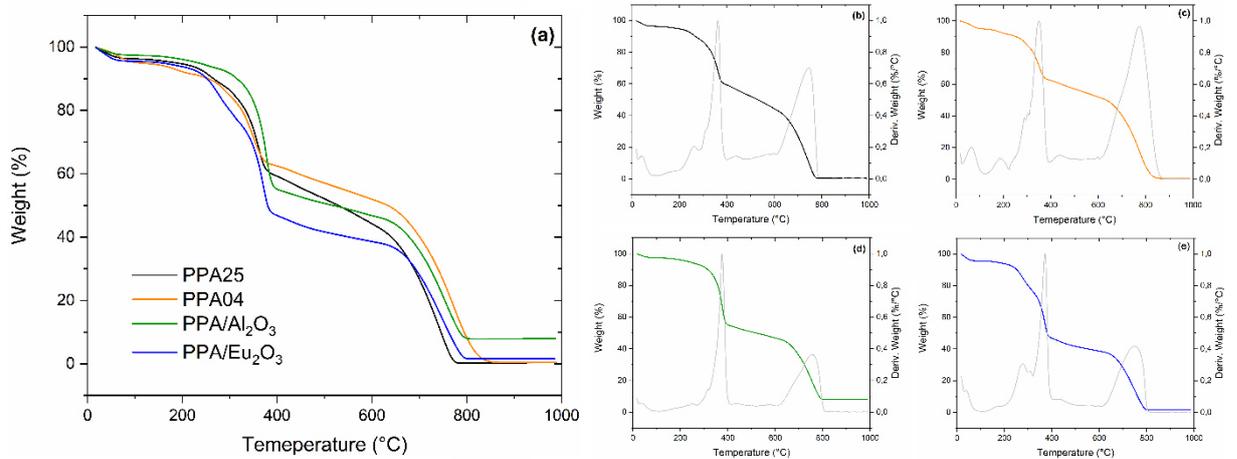
Abaixo da T_g , o polímero existe num estado vítreo e pode ser pensado como um líquido solidificado possuindo um arranjo desordenado. Essa ausência de organização fica evidente nas análises de raios X (Figs. 1 e 2), mostrando halos meramente difusos na observação de fases amorfas, em oposição aos picos distintos observados nas porções cristalinas. Espera-se também que os graus de cristalinidade aumentem à medida que a temperatura de transição vítrea aumenta, assim como observado ao comparar a PPA com os materiais do compósito, cuja cristalinidade mudou, por exemplo, de 40,5% na PPA25 e 31,5% na PPA04 para 54,6% no compósito PPA/Al₂O₃, enquanto a T_g cresceu de 76-84 °C para 111-157 °C, respectivamente.

No entanto, não há uma mudança clara no perfil do PPA/Eu₂O₃, tornando difícil determinar sua temperatura de transição vítrea através do DSC. Acreditamos

que as partículas nanométricas de óxido de európio contribuem para limitar o crescimento das cadeias, ou seja, colaboram para aumentar o número de pontas de cadeia. Isto é geralmente interpretado como um aumento no volume livre da fase polimérica, i. e., espaço desocupado em uma amostra, decorrente do empacotamento ineficiente de cadeias desordenadas nas regiões amorfas. O DRXP reflete esta condição porque o grau de cristalinidade aumentou apenas ligeiramente no PPA/Eu₂O₃, quando comparado ao PPA/ α -Al₂O₃. Parece que o tamanho das partículas da fase cerâmica, adicionado à matriz polimérica, desempenha um papel central na estrutura e propriedades dos compósitos.

O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 14, através de medidas termogravimétricas (TG) da PPA e compósitos, onde as perdas de massa do PPA/Eu₂O₃ são relativamente maiores que as do PPA/ α -Al₂O₃ (Fig. 14a). Aqui, a presença desses espaços vazios pode explicar as perdas intensificadas de massa na curva de aquecimento PPA/Eu₂O₃.

Figura 14 – (a) Comparação entre os resultados experimentais de TG para os materiais sintetizados; (b – e) TG com curvas DTG para PPA25, PPA04, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃, respectivamente



A configuração e localização do aumento da capacidade térmica durante a transição vítrea são influenciadas pelo tratamento térmico (e mecânico) prévio do polímero. Conseqüentemente, neste contexto, o DSC não apenas define as propriedades do material, mas também serve como uma espécie de “assinatura” da história pré-DSC da amostra. Como a taxa de aquecimento é mais rápida que a taxa de resfriamento anterior, como no caso da síntese da PPA04, o deslocamento endotérmico correspondente à transição vítrea, que é um processo dependente da cinética, se moverá em direção a temperaturas mais altas durante a fase de

aquecimento, conforme também observado na Figura 13 (a-b) e descrito na Tabela 4.

A faixa de temperatura dentro da qual um polímero sofre fusão fornece informações sobre as dimensões e a formação das estruturas cristalinas. Os minúsculos cristais fundem-se a temperaturas mais baixas do que os maiores devido à elevada influência da energia livre interfacial dentro das diminutas formações cristalinas. Em termos mais simples, existe um excedente de energia relacionado com as cadeias desordenadas que se estendem desde as bordas dos cristais estruturados, e este excedente é comparativamente mais significativo para os cristais mais pequenos, levando aos seus pontos de fusão mais baixos. Isso pode ser observado comparando os tamanhos dos cristalitos com as temperaturas de fusão da PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃: 183 Å, 227 Å, 214 Å e 147 °C, 236 °C, 174 °C, respectivamente.

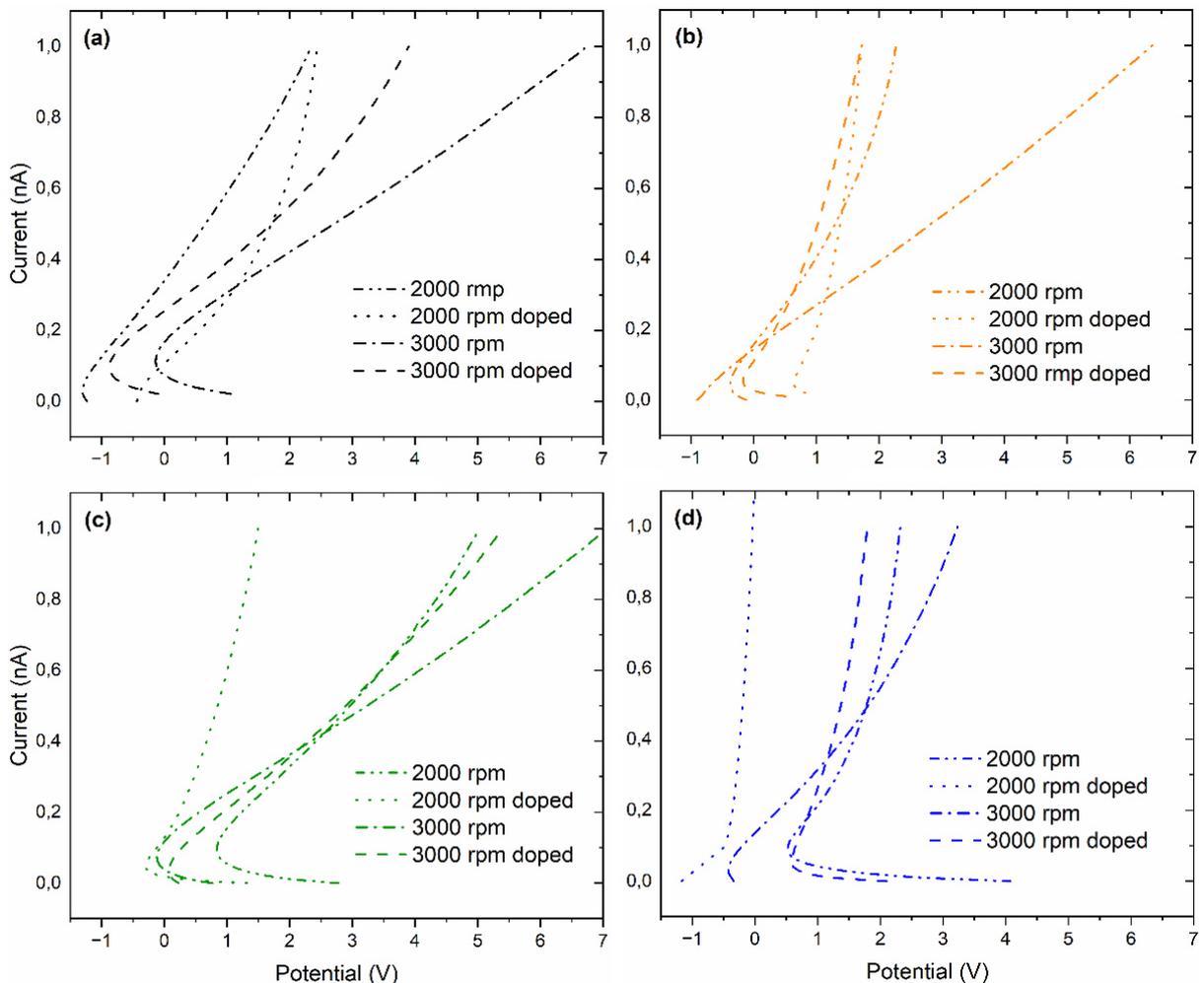
A quantidade, dimensões e arranjo estrutural dependem da temperatura na qual ocorre a cristalização. Esta temperatura define o tamanho limite para o ponto inicial da cristalização. Consequentemente, formações fibrosas significativas tendem a desenvolver-se perto do ponto de fusão, enquanto temperaturas mais baixas facilitam a proliferação de esferulitos menores. Quando a nucleação é densamente concentrada, a simetria esférica é perturbada, à medida que as bordas das esferulitas adjacentes entram em contato, levando à formação de agregados, como observado na PPA04, tanto pelo tamanho do cluster fractal obtidos por SAXS quanto pelas imagens micrográficas de MEV.

Uma análise da intrincada composição de uma esferulita revela sua construção a partir de blocos fibrosos. O crescimento ocorre através da criação de fibrilas finas que se estendem para fora do núcleo central em aglomerados, movendo-se para a porção desordenada circundante. Durante essa progressão do crescimento fibrilar, em um estágio intermediário, ocorre um fenômeno de ramificação, transformando a aparência da esferulita em algo semelhante a um feixe de grãos. Essa transformação ocorre à medida que as fibrilas se espalham, tomando a forma esférica característica. Apesar do arranjo radial das fibrilas, as cadeias moleculares alinham-se perpendicularmente ao eixo da fibrila. Esta observação levou à proposta de que a sua estrutura se origina de uma sequência de cristais em camadas que se enrolam ao longo do raio da esferulita. O crescimento começa a partir de um núcleo cristalino que evolui para uma fibrila. Intercaladas entre os ramos das fibrilas estão regiões de desordem que constituem o conteúdo amorfo do polímero semicristalino.¹⁷⁴

4.7. Propriedades elétricas

Polímeros intrinsecamente condutores oferecem uma alternativa inovadora em relação aos materiais semicondutores convencionais, como metais e materiais inorgânicos.¹⁷⁵ Ao usar a técnica DC de 4 pontas, a corrente elétrica que passa pelo eletrodo de medição opera no picoampere (escala pA). Este arranjo minimiza efetivamente os erros de medição, isolando fisicamente os eletrodos responsáveis pela passagem da corrente através da amostra, daqueles que medem a tensão.¹⁷⁶ Figure 15 shows the electrical response of the materials, measured from the undoped and doped states, in two distinguished spinning rotations. The aim was to evaluate if electrical conductivity would be influenced by submitting the materials to another doping stage, under hydrochloride acid vapor, after film preparation, and to investigate eventual shifts in properties due to the thin film thicknesses.

Figura 15 – Medidas de condutividade elétrica da (a) PPA25, (b) PPA04, (c) PPA/ α - Al_2O_3 e (d) PPA/ Eu_2O_3 , em diferentes rotações de deposição e para os estados dopados e não dopados.



A condutância elétrica foi então calculada para cada filme e apresentada na Tabela 5. Em todos os casos, a PPA25 apresentou valores de condutância na mesma faixa, 10^{-5} S/cm, sendo em filme mais fino (3.000 rpm) ou mais espesso (2.000 rpm) e sob os estados dopado ou não dopado. Isto sugere que a dopagem ocorreu de forma satisfatória durante a síntese oxidativa e, portanto, a dopagem adicional não afetou a condutividade dos materiais. A condutância da PPA04 apresentou o mesmo comportamento da PPA25, com valores em torno de 10^{-5} S/cm. Dentre as formas compósitas, o PPA/ α -Al₂O₃ apresentou a menor condutividade, $4,5 \times 10^{-6}$ S/cm (2.000 rpm), enquanto o PPA/Eu₂O₃ refletiu a maior, $2,9 \times 10^{-4}$ S/cm (dopado com 2.000 rpm).

Tabela 5 – Condutância Elétrica (S/cm) calculada para PPA25, PPA04, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃.

Parâmetro	PPA25	PPA04	PPA/ α -Al ₂ O ₃	PPA/Eu ₂ O ₃
3000 rpm	1.3×10^{-5}	9.6×10^{-6}	1.1×10^{-5}	1.5×10^{-5}
3000 rpm doped	1.6×10^{-5}	2.8×10^{-5}	8.3×10^{-6}	1.4×10^{-5}
2000 rpm	3.3×10^{-5}	1.6×10^{-5}	4.5×10^{-6}	7.8×10^{-6}
2000 rpm doped	1.1×10^{-5}	9.9×10^{-6}	2.2×10^{-5}	2.9×10^{-4}
Médias	1.8×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.1×10^{-5}	8.2×10^{-5}

A dopagem após a formação do filme parece ser eficaz nos compósitos cerâmicos, como pode ser visto na Fig. 15c e Fig. 15d, sob menor rotação de deposição dos filmes. Preferivelmente, os dopantes devem existir nas proximidades da cadeia principal do polímero, em vez de reagir quimicamente ou formar qualquer ligação química com o polímero.⁶³ Além disso, é importante notar que quando o band gap é reduzido, dependendo da polaridade dos dopantes, a condutividade elétrica aumenta. Portanto, a presença das fases cerâmicas parece interferir na manutenção do íon cloreto ao redor da cadeia principal do polímero.

A faixa global obtida pela introdução da segunda fase ao longo da matriz polimérica foi encontrada dentro de duas ordens de grandeza. Em outras palavras, o comportamento elétrico da PPA e seus compósitos exibiu uma transição de uma forma mais isolante, representada pela PPA/ α -Al₂O₃ ($4,5 \times 10^{-6}$ S/cm), progredindo para o comportamento semicondutor nos casos da PPA25 e PPA04 (10^{-5} S/cm), e culminando em semicondutividade significativamente melhorada com PPA/Eu₂O₃ ($2,9 \times 10^{-4}$ S/cm). A espessura dos filmes finos, entretanto, não parece afetar as propriedades desejadas.

Para dopagem do tipo p, a transferência de carga inteira (ICT), para formar um buraco isolado na estrutura do polímero, representa a transferência

completa de elétrons entre um semicondutor orgânico e um dopante, enquanto a fusão de semicondutores orgânicos e dopantes é observada na transferência de carga complexa (CTC). A probabilidade de transferência de elétrons via ICT é maior do que através do CTC, pois os dopantes são teoricamente mais inclinados a se integrarem nas áreas vagas, também conhecidas como ilhas condutoras,¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ dentro das cadeias laterais ao longo da direção lamelar. Em experimentos práticos, ambos ICT¹⁸⁰ e CTC^{181,182} foram observados. No processo ICT, os dopantes situados a uma distância considerável da cadeia principal do polímero têm um impacto mínimo na estrutura cristalina e no empilhamento de ligações π . As propriedades optoeletrônicas dos semicondutores conjugados são intrinsecamente governadas por interações π - π intermoleculares e intramoleculares dentro do sistema conjugado.¹⁸³⁻¹⁸⁵ No caso de semicondutores orgânicos semicristalinos, essas propriedades são influenciadas pelo empacotamento das moléculas no cristalito, o número de repetições das unidades em interações π - π e o comprimento de conjugação resultante, determinando o tamanho e a forma dos domínios ordenados.¹⁸⁶⁻¹⁸⁸

Além disso, regiões cristalinas organizadas em curto alcance fornecem uma rota rápida para condução de carga de longo alcance, ressaltando a importância de avaliar suas dimensões e composição.¹⁸⁹ Embora, como demonstrado através de padrões de difração de raios X, a cristalinidade da PPA25 seja maior que a da PPA04, a agregação parece ser mais proeminente na PPA04, conforme retratado nas análises SAXS e morfológica. Queremos presumir que estes resultados poderiam explicar o fato de que a condutividade da PPA25 é apenas ligeiramente superior à da PPA04.

No entanto, quando se trata dos materiais compósitos, a presença de partículas (micrométricas) de alumina (α -Al₂O₃) introduz níveis indesejados de desordem energética na matriz polimérica.¹⁹⁰ O tamanho do cristalito na forma PPA/ α -Al₂O₃ é maior em média, mas seu crescimento é limitado à direção [010], resultando em um sistema semicristalino altamente anisotrópico, ~262.8 (Tabela 1). A anisotropia das interações π - π devido ao arranjo irregular das moléculas afeta diretamente as características optoeletrônicas. O transporte rápido de carga é facilitado dentro de orientações de empilhamento bem definidas, necessitando um alinhamento molecular preciso em relação aos eletrodos, onde ocorre a captura de carga.^{191,192}

É evidente que uma análise mais abrangente das intensidades Raman é essencial, pois elas se correlacionam diretamente com a extensão da deslocalização

dos elétrons π , que se torna suscetível à polarização quando exposto a uma onda eletromagnética de energia apropriada.¹⁹³ Ao tentar entender por que a PPA/Eu₂O₃ reflete os maiores valores de condutância, devemos destacar as intensidades Raman em torno de 1260 cm⁻¹ (alongamento do grupo C–N entre monômeros adjacentes) e 1370 cm⁻¹ (alongamento C–N de espécies radicais catiônicas). A PPA/Eu₂O₃ exibe picos bem definidos nessas bandas, enquanto nos demais materiais eles se apresentam ampliados em forma de cluster, especialmente em 1260 cm⁻¹, sugerindo uma interação internuclear mais próxima nos grupos C–N e uma melhor sobreposição orbital π - π . A extensão da infiltração de partículas cerâmicas na matriz polimérica, especialmente aquelas com tamanhos variando em nanoescala, é diretamente proporcional à redução na cristalinidade do polímero. Este fenômeno é identificado por um aumento no espalhamento observado a partir dos picos desordenados de empilhamento π nos espectros Raman. Consequentemente, apesar da presença de fases cristalinas intercaladas, a alta condutividade é mantida em filmes mais desordenados.^{184,194}

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, o monômero *p*-anisidina foi utilizado para sintetizar quimicamente compósitos de poli(*p*-anisidina) e cerâmicos. O objetivo foi obter de forma simples e barata materiais com possíveis aplicações semicondutoras, caracterizá-los minuciosamente e investigar as relações estrutura-propriedade.

A síntese química oxidativa é um processo simples e bem estabelecido para polimerização de polianilinas. Além disso, tanto a *p*-anisidina quanto o óxido de alumínio (α -Al₂O₃) podem ser obtidos como subprodutos de outros processos, tornando-os livres de ônus financeiros na fabricação dos materiais aqui propostos. Os demais reagentes e materiais de partida são materiais de preço bastante acessíveis e comumente encontrados em laboratórios de sínteses químicas (ácido clorídrico, persulfato de amônio). A exceção à regra poderia ser as nanopartículas em pó do óxido de európio, que entretanto, quando comparado com terras raras e nanopartículas em geral, é relativamente de fácil obtenção e com preços razoáveis.

Em relação à caracterização estrutural, a presença de óxidos cerâmicos iniciou a agregação de cristalitos, funcionando como locais de cristalização heterogênea. Este mecanismo foi simultaneamente associado a um aumento na percentagem de cristalinidade. No entanto, a presença de óxido de európio no compósito PPA/Eu₂O₃, cujas partículas se situam no domínio nanométrico, pareceu limitar a formação de núcleos cristalinos.

As imagens MEV da PPA04 revelaram de forma proeminente a presença de partículas substanciais e de formato fino. A morfologia distinta observada pode implicar o início de uma transição de fase à medida que a temperatura subiu de 4°C para a temperatura ambiente, alinhando-se com as observações da análise DRXP. No caso da PPA25, havia certas configurações indistintas nas estruturas fibrilares. Esse mesmo padrão foi observado em PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃, embora a morfologia fibrilar parecesse diminuída, prevalecendo as formas disformes. Além disso, ao examinar a PPA04 em ampliações maiores, as partículas grandes assumiram uma estrutura semelhante a uma placa.

A curva de ajuste SAXS para PPA04 exibiu algumas distinções quando comparada com outros materiais, notadamente apresentando um comprimento de domínio fractal reduzido de $\xi = 133,8 \text{ \AA}$. Este fenômeno foi atribuído ao agrupamento

mais próximo de clusters, resultado da cinética de recristalização. Além disso, ficou bastante evidente que a formação de aglomerados na PPA04 assumiu a forma de estruturas semelhantes a placas, levando a uma contração no comprimento fractal, em contraste com os outros materiais.

O equilíbrio entre as porções benzenoide (B) e quinonóide (Q) no sal de esmeraldina normalmente governa as propriedades eletroativas desejadas. A comparação das intensidades nos espectros infravermelho com transformada de Fourier e Raman permite estimar a relação B:Q, idealmente sendo 1:1. Consequentemente, poderia ser assumido que tanto o PPA como os seus compósitos deveriam apresentar principalmente características semicondutoras, uma vez que a relação B:Q era de aproximadamente 2:1, significando que os materiais eram mais reduzidos do que os oxidados.

Prevê-se que o aumento na temperatura de transição vítrea coincida com um aumento nos graus de cristalinidade, como evidenciado quando a PPA foi comparado com os materiais compósitos. A cristalinidade aumentou de 40,5% na PPA25 e 31,5% na PPA04 para 54,6% no compósito PPA/ α -Al₂O₃, enquanto a temperatura de transição vítrea (T_g) elevou de 76-84 °C para 111-157 °C, respectivamente. No entanto, não houve alteração distinta no perfil térmico observado em PPA/Eu₂O₃, tornando difícil determinar sua temperatura de transição vítrea através de medições DCS. Nossa hipótese é que a presença de partículas de óxido de európio em nanoescala serve para impedir o crescimento de cadeias de polímero, aumentando efetivamente o número de extremidades da cadeia. Esta interpretação é corroborada pelos resultados de DRXP, uma vez que o grau de cristalinidade na PPA/Eu₂O₃ apresenta apenas um aumento marginal em comparação com o da PPA/ α Al₂O₃. Além disso, a faixa de temperatura onde um polímero funde revela detalhes sobre suas estruturas cristalinas. Cristais menores fundem em temperaturas mais baixas porque possuem cadeias mais desordenadas em suas bordas, o que resulta em maior energia livre interfacial e pontos de fusão mais baixos, como observado ao confrontar tamanhos médios de cristalitos com temperaturas de fusão (T_m) de PPA25, PPA/ α -Al₂O₃ e PPA/Eu₂O₃: 183 Å, 227 Å, 214 Å e 147 °C, 236 °C, 174 °C, respectivamente.

A incorporação de uma segunda fase na matriz polimérica levou a uma ampla faixa de condutividade elétrica abrangendo duas ordens de grandeza. Em termos mais simples, as propriedades elétricas da PPA e seus compósitos mostraram

uma transição de comportamento isolante, como visto na PPA/ α -Al₂O₃ ($4,5 \times 10^{-6}$ S/cm), para o comportamento semicondutor nos casos de PPA25 e PPA04 (10^{-5} S/cm). A tendência culminou em um nível significativamente melhorado de condutividade em PPA/Eu₂O₃ ($2,9 \times 10^{-4}$ S/cm). Em fim, o tamanho da partícula da fase cerâmica, adicionado à matriz polimérica, altera significativamente o grau de sobreposição e alinhamento π - π entre unidades moleculares adjacentes, desempenhando um papel crítico em influenciar as características eletrônicas e ópticas desses materiais e destacando a importância de controle preciso sobre fatores estruturais no projeto e otimização de materiais semicondutores conjugados.

Por fim, sugere-se a aplicação desses materiais, eventualmente associados a biopolímeros, como dispositivos semicondutores, como os supercapacitores com vistas a obtenção de melhores capacidade de armazenamento de cargas. Ainda sobre o desenvolvimento de dispositivos, a PPA/Eu₂O₃ apresentou o melhor desempenho em termos de condutividade elétrica e ainda pode ser explorado devido as suas propriedades fotoluminescentes.

No que diz respeito à polimerização da poli *para* anisidina, recomenda-se avaliar os resultados da síntese ao realizar um processo de recristalização prévio no material precursor, a *para* anisidina, a fim de verificar diferenças em rendimento e massa molecular. Além disso, vale a pena investigar mais a fundo as propriedades do material sintetizado a baixa temperatura, em busca de um melhor entendimento do mecanismo que governa a polimerização da PPA, especialmente com a utilização de radiação sincrotron para melhor ajuste dos comprimentos de onda na interação dos raios x com o materiais. Por outro lado, a utilização de espectroscopia de fotoelétrons de raios-X pode ajudar a elucidar a relação da PPA com os óxidos, através da identificação e interpretação do sinal do nitrogênio.

O presente trabalho está submetido em periódico indexado e, em breve, poderá ser encontrado pelo título em inglês: "*Poly(4-methoxyaniline) composites: Investigating structure-property relationship towards semiconducting applications*". Por fim, com o intuito de aprofundar a análise da estrutura semicristalina destes materiais, esta pesquisa está sendo continuada com a utilização de métodos teóricos (DFT) para validação dos resultados aqui propostos.

REFERÊNCIAS

1. Hoddeson, L., Braun, E., Teichmann, J. & Weart, S. *Out of the Crystal Maze: Chapters from The History of Solid State Physics*. (Oxford University Press, 1992).
2. Braun, E. & MacDonald, S. *Revolution in Miniature: The History and Impact of Semiconductor Electronics*. (Cambridge University Press, 1982).
3. Braun, E. Science and technological innovation. *Phys Educ* **14**, 353–358 (1979).
4. Willoughby, S. Selenium: Its Electrical Qualities and the Effect of Light Thereon. *Hayman Bros. and Lilly Printers: London, UK* 1–21 (1877).
5. Braun, F. Ueber die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Ann Phys* **229**, 556–563 (1875).
6. Schuster, A. On unilateral conductivity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **48**, 251–258 (1874).
7. Hall, E. H. On a New Action of the Magnet on Electric Currents. *American Journal of Mathematics* **2**, 287–292 (1879).
8. Adams, W. G. & Day, R. E. V. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London* **25**, 113–117 (1997).
9. von Siemens, W. *Wissenschaftliche Und Technische Arbeiten*. (J. Springer, 1889).
10. Henisch, H. K. & Ewels, J. A Study of Electrical Forming Phenomena at Selenium Contacts. *Proceedings of the Physical Society. Section B* **63**, 861 (1950).
11. Roberts, Wm. B. Counterelectrodes for Selenium Rectifiers: A Review of the Literature. *J Electrochem Soc* **97**, 181C (1950).
12. Wilson, A. H. The theory of electronic semi-conductors. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **133**, 458–491 (1931).
13. Peierls, R. E. Recollections of Early Solid State Physics. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* **371**, 28–38 (1980).
14. Wilson, A. H. & Fowler, R. H. The theory of electronic semi-conductors. - II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **134**, 277–287 (1931).
15. Schottky, W. Cold and hot electron discharges. *Z. Phys* **14**, 63–106 (1923).
16. Schottky, W. Zur Halbleitertheorie der Sperrschicht- und Spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik* **113**, 367–414 (1939).
17. Schottky, W. Vereinfachte und erweiterte Theorie der Randschicht-gleichrichter. *Zeitschrift für Physik* **118**, 539–592 (1942).
18. Hoddeson, L. The Discovery of the Point-Contact Transistor. *Historical Studies in the Physical Sciences* **12**, 41–76 (1981).
19. Gorton, W. S. The genesis of the transistor. *Proceedings of the IEEE* **86**, 50–52 (1998).
20. Brainerd, J. G. A history of engineering and science in the bell system. Vol. 2: National service in war and peace (1925-1975). Preprint at (1979).
21. Theuerer, H. C. Removal of Boron from Silicon by Hydrogen Water Vapor Treatment. *JOM* **8**, 1316–1319 (1956).
22. Pfann, W. G. & Olsen, K. M. Purification and Prevention of Segregation in Single Crystals of Germanium. *Physical Review* **89**, 322–323 (1953).
23. Frosch, C. J. & Derick, L. Surface Protection and Selective Masking during Diffusion in Silicon. *J Electrochem Soc* **104**, 547 (1957).
24. Biondi, F. J. *Transistor Technology*. (D. Van Nostrand Company, 1958).
25. Olla, T. & Leclerc, N. Ingénierie moléculaire de polymères semi-conducteurs halogénés : influence de la nature et de la position des halogènes. (2019).

26. Szent-Györgyi, A. Towards a new biochemistry? *Science* (1979) **93**, 609–611 (1941).
27. Szent-Györgyi, A. Internal photo-electric effect and band spectra in proteins. *Nature* **157**, 875 (1946).
28. Eley, D. D. Phthalocyanines as semiconductors. *Nature* **162**, 819 (1948).
29. Akamatu, H. & Inokuchi, H. On the electrical conductivity of violanthrone, iso-violanthrone, and pyranthrone. *J Chem Phys* **18**, 810–811 (1950).
30. Bernanose, A., Comte, M. & Vouaux, P. Sur un nouveau mode d'émission lumineuse chez certains composés organiques. *Journal de Chimie Physique* **50**, 64–68 (1953).
31. Kallmann, H. & Pope, M. Bulk conductivity in organic crystals. *Nature* **186**, 31–33 (1960).
32. McGinness, J., Corry, P. & Proctor, P. Amorphous semiconductor switching in melanins. *Science* (1979) **183**, 853–855 (1974).
33. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J Chem Soc Chem Commun* 578–580 (1977).
34. Bredas, J.-L. *et al.* Recent advances in the computational characterization of π -conjugated organic semiconductors. *Conjugated Polymers* 37–106 (2019).
35. Schmatz, B., Pankow, R. M., Thompson, B. C. & Reynolds, J. R. Perspective on the advancements in conjugated polymer synthesis, design, and functionality over the past ten years. in *Conjugated Polymers* 107–148 (CRC Press, 2019).
36. Po, R. *et al.* From lab to fab: how must the polymer solar cell materials design change?—an industrial perspective. *Energy Environ Sci* **7**, 925–943 (2014).
37. Gedefaw, D. & Andersson, M. R. Donor-acceptor polymers for organic photovoltaics. in *Conjugated Polymers* 283–323 (CRC Press, 2019).
38. Bhandari, S. Polyaniline. in *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites* 23–60 (Elsevier, 2018). doi:10.1016/b978-0-12-809551-5.00002-3.
39. Huang, J. & Kaner, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. *Chem. Commun.* 367–376 (2006) doi:10.1039/B510956F.
40. Chaturvedi, N. K. & Katoch, S. S. Effect of various parameters during degradation of toxic p-anisidine by Fenton's oxidation. *Appl Water Sci* **10**, 18 (2019).
41. Chouli, F., Radja, I., Morallon, E. & Benyoucef, A. A novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical properties. *Polym Compos* **38**, E254–E260 (2017).
42. Rathidevi, K., Velmani, N. & Tamilselvi, D. Electrical conductivity study of poly(p-anisidine) doped and undoped ZnO nanocomposite. *Mediterranean Journal of Chemistry* **9**, 403–410 (2019).
43. Boutaleb, N., Chouli, F., Benyoucef, A., Zeggai, F. Z. & Bachari, K. A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polym Compos* **42**, 1648–1658 (2021).
44. Letheby, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *J Chem Soc* **15**, 161–163 (1862).
45. Rasmussen, S. C. Conjugated and Conducting Organic Polymers: The First 150 Years. *Chempluschem* **85**, 1412–1429 (2020).
46. Cheng, Y.-J. & Luh, T.-Y. Synthesis, Light-Harvesting and Energy-Transfer Properties of Regioregular Silylene-Spaced Alternating [(Donor-SiMe₂)_n = 1-3-(Acceptor-SiMe₂)] Copolymers. doi:10.1002/chem.200400472.
47. Babudri, F., Farinola, G. M. & Naso, F. Synthesis of conjugated oligomers and polymers: the organometallic way. *J Mater Chem* **14**, 11–34 (2004).

48. Morin, P.-O., Bura, T. & Leclerc, M. Realizing the full potential of conjugated polymers: innovation in polymer synthesis. *Mater Horiz* **3**, 11–20 (2016).
49. Bura, T., Blaskovits, J. T. & Leclerc, M. Direct (Hetero)arylation Polymerization: Trends and Perspectives. (2016) doi:10.1021/jacs.6b06237.
50. Stejskal, J. & Trchová, M. Aniline oligomers versus polyaniline. *Polym Int* **61**, 240–251 (2012).
51. Zeng, F. *et al.* Polyaniline nanostructures tuning with oxidants in interfacial polymerization system. *Progress in Natural Science: Materials International* **25**, 512–519 (2015).
52. Prabhakar, P. K., Raj, S., Anuradha, P. R., Sawant, S. N. & Doble, M. Biocompatibility studies on polyaniline and polyaniline–silver nanoparticle coated polyurethane composite. *Colloids Surf B Biointerfaces* **86**, 146–153 (2011).
53. Vivekanandan, J., Ponnusamy, V., Mahudeswaran, A. & Vijayanand, P. S. Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Arch Appl Sci Res* **3**, 147–153 (2011).
54. Zhang, X., Chechik, V., Smith, D. K., Walton, P. H. & Duhme-Klair, A.-K. Controlled Synthesis of Optically Active Polyaniline Nanorods and Nanostructured Gold Microspheres Using Tetrachloroaurate as an Efficient Oxidant of Aniline. *Macromolecules* **41**, 3417–3421 (2008).
55. D’aprano, G., Proynov, E., Leboeuf, M., Leclerc, M. & Salahub, D. R. *Spin Densities and Polymerizabilities of Aniline Derivatives Deduced from Density Functional Calculations*. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (1996).
56. Hand, R. L. & Nelson, R. F. Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines. *J Am Chem Soc* **96**, 850–860 (1974).
57. Chiang, J. C. & MacDiarmid, A. G. ‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synth Met* **13**, 193–205 (1986).
58. Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Richter, A. F. & Epstein, A. J. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synth Met* **18**, 285–290 (1987).
59. MacDiarmid, A. G. & Heeger, A. J. Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives. *Synth Met* **1**, 101–118 (1980).
60. Epstein, A. J., Ginder, J. M., Richter, A. F. & MacDiarmid, A. G. Are Semiconducting Polymers Polymeric Semiconductors?: Polyaniline as an Example of “Conducting Polymers”. in *Conducting Polymers* (ed. Alcácer, L.) 121–140 (Springer Netherlands, Dordrecht, 1987).
61. Bockris, J. O. & Miller, D. The Electrochemistry of Electronically Conducting Polymers. in *Conducting Polymers* (ed. Alcácer, L.) 1–36 (Springer Netherlands, Dordrecht, 1987).
62. Macdiarmid, A. G. *Nobel Lecture: ““Synthetic Metals””: A Novel Role for Organic Polymers**. (2001).
63. Bhandari, S. Polyaniline: Structure and Properties Relationship. *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites* 23–60 (2018) doi:10.1016/B978-0-12-809551-5.00002-3.
64. Wei, Y., Focke, W. W., Wnek, G. E., Ray, A. & MacDiarmid, A. G. Synthesis and electrochemistry of alkyl ring-substituted polyanilines. *J Phys Chem* **93**, 495–499 (1989).
65. Cattarin, S., Doubova, L., Mengoli, G. & Zotti, G. Electrosynthesis and properties of ring-substituted polyanilines. *Electrochim Acta* **33**, 1077–1084 (1988).
66. Mattoso, L. H. C. & Bulhões, L. O. S. Synthesis and characterization of poly(o-anisidine) films. *Synth Met* **52**, 171–181 (1992).
67. Faria, R. M. *et al.* Chloroform-soluble poly(o-methoxyaniline) for ultra-thin film

- fabrication. *Thin Solid Films* **221**, 5–8 (1992).
68. Gonçalves, D. *et al.* Poly (o-methoxy aniline): solubility, deprotonation-protonation process in solution and cast films. *Synth Met* **90**, 5–11 (1997).
 69. Bianchi, R. F. *et al.* An electrical study of a thin film poly(o-methoxyaniline) field effect transistor. *Synth Met* **121**, 1687–1688 (2001).
 70. Mascaro, L. H., Gonçalves, D. & Bulhões, L. O. S. Electrocatalytic properties and electrochemical stability of polyaniline and polyaniline modified with platinum nanoparticles in formaldehyde medium. *Thin Solid Films* **461**, 243–249 (2004).
 71. Sanches, E. A. *et al.* Structural Characterization of Emeraldine-Salt Polyaniline/Gold Nanoparticles Complexes. *J Nanomater* **2011**, (2011).
 72. Sanches, E. A. *et al.* Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. *J Mol Struct* **1039**, 167–173 (2013).
 73. Silva, A. D. S. *et al.* Structural and morphological characterization of Poly(o-methoxyaniline) Emeraldine-salt form using FTIR, XRD, LeBail Method and SEM. *J Mol Struct* **1071**, 1–5 (2014).
 74. de Souza, V. S., da Frota, H. O. & Sanches, E. A. Polyaniline-CuO hybrid nanocomposite with enhanced electrical conductivity. *J Mol Struct* **1153**, 20–27 (2018).
 75. Picanço, W. M. *et al.* Aniline-oriented polymerization over nano-SiO₂ particles. *J Mol Struct* **1167**, 118–126 (2018).
 76. Biondo, M. M. *et al.* Chemically synthesized poly(o-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and electrical properties. *J Mol Struct* **1205**, 127588 (2020).
 77. Veras, T. N. *et al.* Characterization and DFT calculation of poly(m-anisidine) synthesized with different dopant acids. *J Mol Struct* **1201**, 127182 (2020).
 78. Koval'chuk, E. P., Stratan, N. V., Reshetnyak, O. V., Blaejowski, J. & Whittingham, M. S. Synthesis and properties of the polyanisidines. *Solid State Ion* **141–142**, 217–224 (2001).
 79. Manivel, P. & Venkatachari, G. The Inhibitive Effect of Poly (p-Anisidine) on Corrosion of Iron in 1M HCl Solutions. *Corrosion Science and Technology* **4**, 51–55 (2005).
 80. Tammam, R. H. & Saleh, M. M. Electrocatalytic oxidation of formic acid on nano/micro fibers of poly(p-anisidine) modified platinum electrode. *J Power Sources* **246**, 178–183 (2014).
 81. Radja, I., Djelad, H., Morallon, E. & Benyoucef, A. Characterization and electrochemical properties of conducting nanocomposites synthesized from p-anisidine and aniline with titanium carbide by chemical oxidative method. *Synth Met* **202**, 25–32 (2015).
 82. Chouli, F., Radja, I., Morallon, E. & Benyoucef, A. A novel conducting nanocomposite obtained by p-anisidine and aniline with titanium(IV) oxide nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical properties. *Polym Compos* **38**, E254–E260 (2017).
 83. Abed, A. S., Ziadan, K. M. & Abdullah, A. Q. Synthesis and Study Some Optical Properties of Conducting Polymer Poly p-Anisidine (PPANS) Doped with Camphor Sulphonic Acid (CSA). *basrah journal of science* **33**, 137–155 (2015).
 84. Rathidevi, K., Velmani, N. & Tamilselvi, D. Electrical conductivity study of poly (p-anisidine) doped and undoped ZnO nanocomposite. *Mediterranean Journal of Chemistry* **9**, 403–410 (2019).
 85. Boutaleb, N., Chouli, F., Benyoucef, A., Zeggai, F. Z. & Bachari, K. A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly(p-

- anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polym Compos* **42**, 1648–1658 (2021).
86. Farea, M. O. *et al.* High Performance of Carbon Monoxide Gas Sensor Based on a Novel PEDOT:PSS/PPA Nanocomposite. *ACS Omega* **7**, 22492–22499 (2022).
 87. Rodrigues de Oliveira, L. *et al.* Head-to-Tail and Head-to-Head Molecular Chains of Poly(p-Anisidine): Combined Experimental and Theoretical Evaluation. (2022) doi:10.3390/molecules27196326.
 88. Nabhan, M. A., Cordova-Huaman, A. V, Cliffel, D. E. & Jennings, G. K. Interfacing poly(p-anisidine) with photosystem I for the fabrication of photoactive composite films. *Nanoscale Adv* (2024) doi:10.1039/D3NA00977G.
 89. Murthy, N. S. Recent developments in polymer characterization using x-ray diffraction. *The Rigaku Journal* **21**, 15–24 (2004).
 90. Pecharsky, V. K. & Zavalij, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials [electronic resource]. (2009).
 91. Cullity, B. D. & Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*. (Pearson Education, 2014).
 92. Skotheim, T. A. & Reynolds, J. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. (CRC press, 2006).
 93. Guo, Q. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*. (Wiley, 2016).
 94. Brückner, S. & Porzio, W. The structure of neutral polythiophene. An application of the rietveld method. *Die Makromolekulare Chemie* **189**, 961–967 (1988).
 95. Bruckner, S. *et al.* The structure of poly (D-(-)-. beta.-hydroxybutyrate). A refinement based on the Rietveld method. *Macromolecules* **21**, 967–972 (1988).
 96. Le Bail, A. Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr* **20**, 316–326 (2005).
 97. Epstein, A. J. *et al.* Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state of conducting polymers. *Synth Met* **65**, 149–157 (1994).
 98. Mott, N. F. & Davis, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. (Oxford university press, 2012).
 99. Anderson, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Physical Review* **109**, 1492–1505 (1958).
 100. Wang, Z. H., Li, C., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. Three dimensionality of “metallic” states in conducting polymers: Polyaniline. *Phys Rev Lett* **66**, 1745–1748 (1991).
 101. Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J. Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional “metallic” states. *Phys Rev B* **45**, 4190–4202 (1992).
 102. Ma, J. *et al.* Intrachain dynamics and interchain structures of polymers: A comparison of polyacetylene, polyethylene, polyaniline, and poly(paraphenylene vinylene). *Phys Rev B* **44**, 11609–11613 (1991).
 103. Hanemann, T. & Szabó, D. V. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials* **3**, 3468–3517 (2010).
 104. Sanches, E. A. *et al.* The Use of Le Bail Method to Analyze the Semicrystalline Pattern of a Nanocomposite Based on Polyaniline Emeraldine-Salt Form and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (2015) doi:10.1155/2015/375312.
 105. Picanço, W. M. *et al.* Aniline-oriented polymerization over nano-SiO₂ particles. *J Mol Struct* **1167**, 118–126 (2018).
 106. Sanches, E. A., Costalonga, A. G. C., Nascimento, L. de F., Mascarenhas, Y. M. & Mascarenhas, Y. P. Recovery of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ from Ionizing Radiation Dosimetric Sensors.

- Materials Research* **18**, 113–120 (2015).
107. Rodríguez-Carvajal, J. & Roisnel, T. Line Broadening Analysis Using FullProf*: Determination of Microstructural Properties. *Materials Science Forum* **443–444**, 123–126 (2004).
 108. Pawley, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J Appl Crystallogr* **14**, 357–361 (1981).
 109. Popa, N. C. *The (Hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for All Laue Groups in Rietveld Refinement*. *J. Appl. Cryst* vol. 31 (1998).
 110. Evain, M., Quillard, S., Corraze, B., Wang, W. & MacDiarmid, A. G. A phenyl-end-capped tetramer of aniline. *Acta Crystallographica Section E* **58**, o343–o344 (2002).
 111. Hammersley, A. P. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *J Appl Crystallogr* **49**, 646–652 (2016).
 112. Oliveira, C. L. P. Investigating Macromolecular Complexes in Solution by Small Angle X-Ray Scattering, in *Current Trends in X-Ray Crystallography* (ed. Chandrasekaran, A.) Ch. 16 (IntechOpen, Rijeka, 2011). doi:10.5772/30730.
 113. Giroto, E. M. & Santos, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuálas corretamente. *Quim Nova* **25**, (2002).
 114. Al-Hossainy, A. F. & Zoromba, M. Sh. Doped-poly (para-nitroaniline- co-aniline): Synthesis, semiconductor characteristics, density, functional theory and photoelectric properties. *J Alloys Compd* **789**, 670–683 (2019).
 115. da Silva, J. P. *et al.* Poly(o-methoxyaniline) Modified by the Biphasic Ceramic System Na₂Ti₃O₇/ Na₂Ti₆O₁₃. *J Inorg Organomet Polym Mater* **33**, 1381–1387 (2023).
 116. Wang, X.-L. *et al.* Neutron Diffraction Measurements of the Residual Stresses in Al₂O₃-ZrO₂ (CeO₂) Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 1569–1575 (1994).
 117. Zachariasen, W. The crystal structure of the modification C of the sesquioxides of the rare earth metals, and of indium and thallium. *Norsk Geologisk Tidsskrift* **9**, 82 (1927).
 118. Syassen, K. Computer code DATLAB. *Max Planck Institute, Stuttgart, Germany* (2012).
 119. Pinto, C. C., Campelo, P. H. & Michielon de Souza, S. Rietveld-based quantitative phase analysis of B-type starch crystals subjected to ultrasound and hydrolysis processes. *J Appl Polym Sci* **137**, 49529 (2020).
 120. Povet'eva, Z. P., Ginzburg, S. L. & Zvonkova, Z. V. Crystal structure of the rhombic modification of p-anisidine. *Journal of Structural Chemistry* **16**, 994–996 (1975).
 121. Khan, M. Y. & Misra, Y. X-ray Study of p-Anisidine. *Indian Journal of Physics* **40**, 271–272 (1966).
 122. Ponomarev, V. I., Tarnopol'skii, B. L., Atovmyan, L. O., Filipenko, O. S. & Nifontov, V. P. Determination of crystalline structure of optically nonlinear p-anisidine in the automatized system DAR-UM-BESM-6 (Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR). in *Doklady Akademii Nauk* vol. 231 342–345 (Russian Academy of Sciences, 1976).
 123. Bolla, G. & Myerson, A. S. SURMOF Induced Morphological Crystal Engineering of Substituted Benzamides. *Cryst Growth Des* **18**, 7048–7058 (2018).
 124. Lutz, M., Vliem, J. F. & Rodenburg, H. P. Twinning in 5-fluorosalicic acid: description of a new polymorph. *Acta Crystallographica Section C* **74**, 1–6 (2018).
 125. Ward, M. R. *et al.* Discovery and recovery of delta p-aminobenzoic acid. *CrystEngComm* **21**, 2058–2066 (2019).
 126. Hathwar, V. R. & Guru Row, T. N. Charge Density Analysis of Heterohalogen (Cl···F) and Homohalogen (F···F) Intermolecular Interactions in Molecular Crystals: Importance of the Extent of Polarizability. *Cryst Growth Des* **11**, 1338–1346 (2011).

127. Hathwar, V. R., Thakur, T. S., Row, T. N. G. & Desiraju, G. R. Transferability of Multipole Charge Density Parameters for Supramolecular Synthons: A New Tool for Quantitative Crystal Engineering. *Cryst Growth Des* **11**, 616–623 (2011).
128. Saminathan, K., Jagan, R., Sivakumar, K. & Saravanan, K. Crystal Structure of 4-Methoxyanilinium Chloride 4-Methoxy Aniline. in *Recent Trends in Materials Science and Applications* (ed. Ebenezer, J.) 553–560 (Springer International Publishing, Cham, 2017).
129. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge Structural Database. *Acta Crystallographica Section B* **72**, 171–179 (2016).
130. Daniels, D. G. H. & Saunders, B. C. 466. Studies in peroxidase action. Part VI. (a) The oxidation of p-anisidine: a further example of ready demethoxylation. (b) Some theoretical considerations. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 2112–2118 (1951) doi:10.1039/JR9510002112.
131. Hoff, T., Liu, S.-Y. & Bollag, J.-M. Transformation of halogen-, alkyl-, and alkoxy-substituted anilines by a laccase of *Trametes versicolor*. *Appl Environ Microbiol* **49**, 1040–1045 (1985).
132. Lippi, M., Cametti, M. & Martí-Rujas, J. Ab initio powder X-ray diffraction structural analysis of bispidine based 1D coordination polymers: insights into their guest responsive behaviour. *Dalton Transactions* **48**, 16756–16763 (2019).
133. Casas-Cabanas, M., Palacín, M. R. & Rodríguez-Carvajal, J. Microstructural analysis of nickel hydroxide: Anisotropic size versus stacking faults. *Powder Diffr* **20**, 334–344 (2005).
134. Fenni, S. E., Müller, A. J. & Cavallo, D. Understanding polymer nucleation by studying droplets crystallization in immiscible polymer blends. *Polymer (Guildf)* **264**, 125514 (2023).
135. Liu, J., Duan, Y., Song, L., Hu, J. & Zeng, Y. Heterogeneous nucleation promoting formation and enhancing microwave absorption properties in hierarchical sandwich-like polyaniline/graphene oxide induced by mechanical agitation. *Compos Sci Technol* **182**, 107780 (2019).
136. Wang, N., Zhang, C. & Weng, Y. Enhancing gas barrier performance of polylactic acid/lignin composite films through cooperative effect of compatibilization and nucleation. *J Appl Polym Sci* **138**, 50199 (2021).
137. Zhang, C. *et al.* Nucleation and Growth of Polyaniline Nanofibers onto Liquid Metal Nanoparticles. *Chemistry of Materials* **32**, 4808–4819 (2020).
138. Ferreira, A. A. & Sanches, E. A. Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization. *J Mol Struct* **1143**, 294–305 (2017).
139. Shishov, M., Moshnikov, V. & Sapurina, I. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure. **67**, 909–918 (2013).
140. Zare, E. N., Motahari, A. & Sillanpää, M. Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review. *Environ Res* **162**, 173–195 (2018).
141. Huang, J. Syntheses and applications of conducting polymer polyaniline nanofibers. **78**, 15–27 (2006).
142. Huang, J. & Kaner, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J Am Chem Soc* **126**, 851–855 (2004).
143. Skotheim, T. A. *Conjugated Polymers*. (CRC Press, 2006). doi:10.1201/9781420043594.
144. Chien, J. C. W. *et al.* Resolution of controversy concerning the morphology of polyacetylene. *Nature* **299**, 608–611 (1982).

145. Li, D., Huang, J. & Kaner, R. B. Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications. *Acc Chem Res* **42**, 135–145 (2009).
146. Huang, J. & Kaner, R. B. Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study. *Angewandte Chemie International Edition* **43**, 5817–5821 (2004).
147. Jeffries, C. M. *et al.* Small-angle X-ray and neutron scattering. *Nature Reviews Methods Primers* **1**, 70 (2021).
148. Kim, C., Jarumaneeroj, C., Rungswang, W., Jin, K. S. & Ree, M. A comprehensive small angle X-ray scattering analysis on morphological structure of semicrystalline linear polymer in bulk state. *Polymer (Guildf)* **243**, 124610 (2022).
149. Anitas, E. M. Small-Angle Scattering from Fractals: Differentiating between Various Types of Structures. *Symmetry (Basel)* **12**, (2020).
150. Semenyuk, A. V & Svergun, D. I. GNOM– a program package for small-angle scattering data processing. *J Appl Crystallogr* **24**, 537–540 (1991).
151. Almeida, N. L., Oliveira, C. L. P., Torriani, I. L. & Loh, W. Calorimetric and structural investigation of the interaction of lysozyme and bovine serum albumin with poly(ethylene oxide) and its copolymers. *Colloids Surf B Biointerfaces* **38**, 67–76 (2004).
152. Kotlarchyk, M. & Chen, S. Analysis of small angle neutron scattering spectra from polydisperse interacting colloids. *J Chem Phys* **79**, 2461–2469 (1983).
153. Garcia, P. R. A. F. *et al.* An in situ SAXS investigation of the formation of silver nanoparticles and bimetallic silver–gold nanoparticles in controlled wet-chemical reduction synthesis. *Nanoscale Adv* **2**, 225–238 (2020).
154. Teixeira, J. Small-angle scattering by fractal systems. *J Appl Crystallogr* **21**, 781–785 (1988).
155. Oliveira, C. L. P., Santos, P. R., Monteiro, A. M. & Figueiredo Neto, A. M. Effect of oxidation on the structure of human low- and high-density lipoproteins. *Biophys J* **106**, 2595–2605 (2014).
156. Beaucage, G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass-Fractal Dimension. *J Appl Crystallogr* **29**, 134–146 (1996).
157. Owen, A. & Bergmann, A. On the fractal character of polymer spherulites: an ultra-small-angle X-ray scattering study of poly[(R)-3-hydroxybutyrate]. *Polym Int* **53**, 12–14 (2004).
158. Zhou, H. & Wilkes, G. L. Comparison of lamellar thickness and its distribution determined from d.s.c., SAXS, TEM and AFM for high-density polyethylene films having a stacked lamellar morphology. *Polymer (Guildf)* **38**, 5735–5747 (1997).
159. Mandelbrot, B. B. & Mandelbrot, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*. vol. 1 (WH freeman New York, 1982).
160. Yadav, R. P. *et al.* Effect of angle of deposition on the Fractal properties of ZnO thin film surface. *Appl Surf Sci* **416**, 51–58 (2017).
161. da Silva, J. M. S. *et al.* Poly(o-methoxyaniline) Chain Degradation Based on a Heat Treatment (HT) Process: Combined Experimental and Theoretical Evaluation. *Molecules* **27**, 3693 (2022).
162. Hopkins, J. B., Gillilan, R. E. & Skou, S. BioXTAS RAW: improvements to a free open-source program for small-angle X-ray scattering data reduction and analysis. *J Appl Crystallogr* **50**, 1545–1553 (2017).
163. Sangamithirai, D., Saminathan, D., Narayanan, V. & Arumainathan, S. Synthesis and characterization of novel poly(o-anisidine)/graphene multifunctional nanocomposite. *Journal- Indian Chemical Society* **92**, 784–786 (2015).
164. Bower, D. I. & Maddams, W. F. *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge

- Solid State Science Series* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989). doi:DOI: 10.1017/CBO9780511623189.
165. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G. CHAPTER 17 - Aromatic and Heteroaromatic Rings. in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (eds. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G.) 277–306 (Academic Press, San Diego, 1991). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057116-4.50023-7>.
 166. Ćirić-Marjanović, G., Trchová, M. & Stejskal, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **39**, 1375–1387 (2008).
 167. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G. CHAPTER 10 - Compounds Containing –NH₂, –NHR, and –NR₂ Groups. in *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (eds. Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. & Grasselli, J. G.) 155–178 (Academic Press, San Diego, 1991). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-057116-4.50016-X>.
 168. Yue, J., Epstein, A. J., Zhong, Z., Gallagher, P. K. & Macdiarmid, A. G. Thermal stabilities of polyanilines. *Synth Met* **41**, 765–768 (1991).
 169. Richardson, M. J. & Savill, N. G. Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry. *Polymer (Guildf)* **16**, 753–757 (1975).
 170. Reguieg, F., Ricci, L., Bouyacoub, N., Belbachir, M. & Bertoldo, M. Thermal characterization by DSC and TGA analyses of PVA hydrogels with organic and sodium MMT. *Polymer Bulletin* **77**, 929–948 (2020).
 171. Leyva-Porras, C. *et al.* polymers Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. (2019) doi:10.3390/polym12010005.
 172. Bharti, M., Singh, A., Samanta, S. & Aswal, D. K. Conductive polymers for thermoelectric power generation. *Prog Mater Sci* **93**, 270–310 (2018).
 173. Menczel, J. D. & Prime, R. B. Thermal analysis of polymers. (2009).
 174. Cowie, J. M. G. & Arrighi, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. (CRC press, 2007).
 175. Ryan, K. R., Down, M. P., Hurst, N. J., Keefe, E. M. & Banks, C. E. Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications. *eScience* **2**, 365–381 (2022).
 176. Jo, K., Ha, J., Ryu, J., Lee, E. & Lee, H. DC 4-Point Measurement for Total Electrical Conductivity of SOFC Cathode Material. *Applied Sciences* **11**, (2021).
 177. Leite, F. L. *et al.* Doping in poly(o-ethoxyaniline) nanostructured films studied with atomic force spectroscopy (AFS). *Micron* **39**, 1119–1125 (2008).
 178. Hassan, A., Macedo, L. J. A. & Crespilho, F. N. Recognizing conductive islands in polymeric redox surfaces using electrochemical-coupled vibrational spectromicroscopy. *Chemical Communications* **56**, 10309–10312 (2020).
 179. Aubry, T. J. *et al.* Tunable Dopants with Intrinsic Counterion Separation Reveal the Effects of Electron Affinity on Dopant Intercalation and Free Carrier Production in Sequentially Doped Conjugated Polymer Films. (2020) doi:10.1002/adfm.202001800.
 180. Tietze, M. L. *et al.* Elementary steps in electrical doping of organic semiconductors. *Nat Commun* **9**, 1182 (2018).
 181. Salzmann, I. *et al.* Intermolecular Hybridization Governs Molecular Electrical Doping. *Phys Rev Lett* **108**, 35502 (2012).
 182. Emad Aziz, B. F. *et al.* Localized Charge Transfer in a Molecularly Doped Conducting Polymer**. *Adv Mater* **19**, 3257–3260 (2007).
 183. Su, W. P., Schrieffer, J. R. & Heeger, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys*

- Rev B* **22**, 2099–2111 (1980).
184. Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F. & Heeger, A. J. Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science* (1979) **270**, 1789–1791 (1995).
 185. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials †. (2000) doi:10.1021/jp011611w.
 186. Spano, F. C. Absorption in regio-regular poly(3-hexyl)thiophene thin films: Fermi resonances, interband coupling and disorder. *Chem Phys* **325**, 22–35 (2006).
 187. Clark, J., Chang, J.-F., Spano, F. C., Friend, R. H. & Silva, C. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Appl Phys Lett* **94**, 163306 (2009).
 188. Spano, F. C. & Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annu Rev Phys Chem* **65**, 477–500 (2014).
 189. Noriega, R. *et al.* A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nat Mater* (2013) doi:10.1038/NMAT3722.
 190. Venkateshvaran, D. *et al.* Approaching disorder-free transport in high-mobility conjugated polymers. *Nature* (2014) doi:10.1038/nature13854.
 191. Wen, S.-H. *et al.* First-Principles Investigation of Anisotropic Hole Mobilities in Organic Semiconductors. *J Phys Chem B* **113**, 8813–8819 (2009).
 192. Zhang, X.-Y. & Zhao, G.-J. Anisotropic Charge Transport in Bisindenoanthrazoline-Based n-Type Organic Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 13858–13864 (2012).
 193. Zerbi, G. Vibrational Spectroscopy of Conducting Polymers: Theory and Perspective. in *Handbook of Vibrational Spectroscopy* (2001). doi:https://doi.org/10.1002/9780470027325.s8920.
 194. Francis, C. *et al.* Raman spectroscopy and microscopy of electrochemically and chemically doped high-mobility semiconducting polymers. *J Mater Chem C Mater* **5**, 6176–6184 (2017).