

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA

Caracterização Estrutural e Morfológica do Polipirrol por
XDR, FTIR e SEM

Bolsista: Scarlat Farias Alves, FAPEAM.

MANAUS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL

PIB-E/0080/2013

Caracterização Estrutural e Morfológica do Polipirrol por

XRD, FTIR e SEM

Bolsista: Scarlat Farias Alves, FAPEAM.

Orientador: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

MANAUS

2014

Resumo

Os Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs) dispõem de boas propriedades de condução elétrica inerentes ao material. O Polipirrol (PPI) é um PCI que proporciona altas condutividades elétricas e boa estabilidade oxidativa. Este trabalho tem como objetivos realizar um estudo de caracterização estrutural e morfológica do PPI através das seguintes etapas: Síntese química oxidativa; coleta de medidas de Difração de Raios X (XRD), determinação do percentual de cristalinidade, análise por Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os difratogramas de pó foram obtidos no modo de varredura *stepscanning* ($2\theta = 5 - 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e 5 segundos/passo) e foram encontrados picos intensos em $11,2^\circ$; $21,9^\circ$ e $32,7^\circ$ em 2θ . O percentual de cristalinidade foi determinado através do programa *PeakFitting Module*, encontrando-se um percentual de cristalinidade de $18 (\pm 2) \%$. Através do Ajuste Le Bail, realizado através do programa Fullprof, determinou-se o tamanho médio dos cristalitos, apresentando tamanho da ordem de $20 (\pm 1) \text{ \AA}$. A caracterização por FTIR permitiu a confirmação de bandas de absorção estruturalmente importantes presentes no PPI, as quais vão de 775 cm^{-1} a 1542 cm^{-1} e mostram deformações e vibrações nos planos C-H e N-H no anel pirrol. A morfologia do PPI obtida por MEV permitiu a visualização de partículas com morfologias semelhantes à "couve-flores. Assim, relatamos através desta pesquisa uma observação sistemática do estudo estrutural e morfológico da fase cristalina do PPI.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	5
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3	MÉTODOS UTILIZADOS.....	8
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	9
5	CONCLUSÃO.....	14
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15
7	CRONOGRAMA.....	16

INTRODUÇÃO

Os polímeros naturais têm sido usados há muitos anos e tornaram-se fundamentais em nosso dia-a-dia. Sua presença tornou-se comum, porém indispensável na produção nas indústrias têxteis, borracharias, artefatos de madeiras etc. Os polímeros possuem moléculas grandes, são chamados frequentemente de macromoléculas. Os átomos estão ligados entre si através de ligações covalentes, entretanto para polímeros com cadeia de carbono, a estrutura de cada cadeia é uma fileira de átomos. Essas longas moléculas são compostas por entidades estruturais chamadas de unidades repetidas, ou monômeros, as quais se repetem sucessivamente ao longo da cadeia ^[1].

Sabe-se que os polímeros, em geral, são isolantes elétricos, não condutores de eletricidade, porém, na década de 70 do século passado, foram descobertos os chamados Polímeros Intrinsecamente Condutores (ICPs). A descoberta foi feita pelos norte-americanos Alan Mac Diarmid e Alan Heeger e o japonês Hideki Shirakawa, os quais provaram que os polímeros, conhecidos por serem isolantes elétricos, também podem ter a função inversa, ou seja, conduzir eletricidade. Para se tornar um condutor, o polímero precisará ter elétrons livres, e a primeira condição para que isso ocorra é a existência de uma alternância entre as ligações simples e duplas de carbono, situação conhecida como ligação dupla conjugada. Mas para se tornar um bom condutor elétrico, o polímero também precisa passar por um processo chamado de "dopagem", que lhe dará a capacidade de ganhar ou perder elétrons por meio de reações de oxidação ou redução ^[2].

O polipirrol é um dos polímeros intrinsecamente condutores (PIC) que mais tem atraído atenção de pesquisadores, tanto do ponto de vista fundamental quanto aplicado, devido a sua alta condutividade, estabilidade química e síntese relativamente simples. Suas propriedades redox, ópticas e elétricas os tornam potenciais para diversas aplicações, tais como dispositivos eletrocromáticos, baterias, capacitores e sensores, abrindo novas perspectivas para as áreas de nanociência e nanotecnologia ^[3-8]. A investigação estrutural e morfológica de polímeros nanoestruturados semicristalinos continua sendo um importante tópico de pesquisa em muitas áreas. Assim, foi realizada a caracterização estrutural e morfológica do PPI sintetizado quimicamente através das técnicas de Difração de Raios X (XRD), determinação do Percentual de Cristalinidade, Ajuste Le Bail, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os polímeros ditos condutores fazem parte de uma geração recente de polímeros. É uma classe de materiais muito promissora devido às suas propriedades elétricas e ópticas que são muito semelhantes às de um metal. Apesar de serem inerentemente isolantes, os materiais poliméricos conjugados se comportam como condutores ou semicondutores a partir de um processo de dopagem química ou eletroquímica, elevando os seus valores de condutividade para valores acima de 1000 S/cm.

A estrutura dos polímeros conjugados se caracteriza pela alternância de ligações saturadas e insaturadas, ou seja, as suas propriedades condutoras se devem à existência de elétrons π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica principal composta por essas ligações. Os átomos que formam as ligações insaturadas são hibridizados na forma $sp^2 + p_z$ e os elétrons da cadeia principal, unidos por ligações σ formadas a partir de orbitais sp^2 de cada átomo participante da ligação saturada C-C. Já as ligações insaturadas C=C são formadas pela sobreposição de orbitais p_z , ou também chamados de orbitais “p puros”, como mostra a **Figura 1** [9-12].

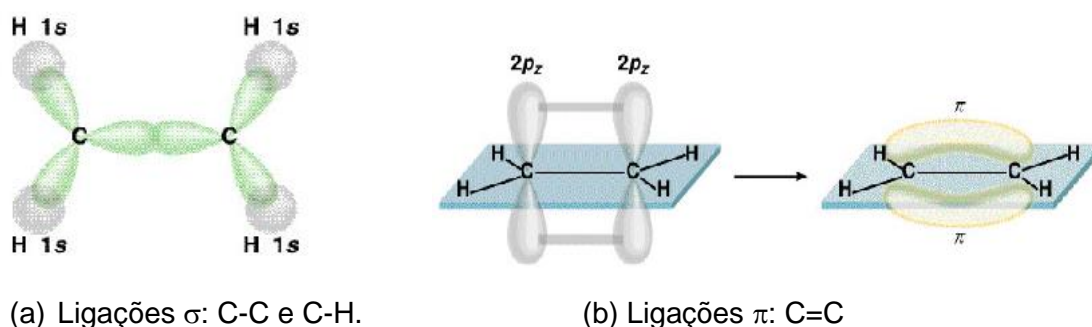


Figura 1: Formação da ligação σ a partir da sobreposição dos orbitais sp^2 . (b) Formação da ligação π em um plano perpendicular ao plano da cadeia principal, constituída pela ligação σ .

O polipirrol (PPI) é um dos polímeros conjugados mais estudados, já que as suas favoráveis propriedades físicas e elétricas permitem com que possam ser aplicadas em dispositivos eletrônicos, baterias e em sensores. No entanto, ele apresenta como limitações a fragilidade e a insolubilidade, o que dificulta o seu processamento em solução [13,14]. O pirrol pode ser oxidado a um relativamente baixo potencial se comparado a outros monômeros (tiofenos, benzeno e anilina), em diferentes meios aquoso e não-aquoso e por processos de copolimerização. As propriedades condutoras do PPI estão relacionadas à presença de elétrons deslocalizados ao longo da sua cadeia polimérica conjugada. Como

resultado, quanto mais positivamente carregada estiver a cadeia polimérica do PPI e quanto mais longa for, maior será a sua condutividade, com uma maior coplanaridade entre as suas cadeias^[15,16].

A **Figura 2** mostra o tetrâmero do PPI, objeto de estudo desta pesquisa ^[17].

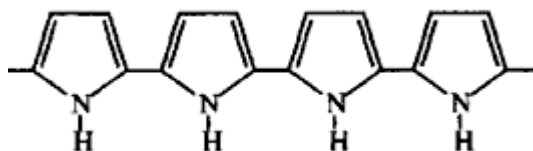


Figura 2: Tetrâmero do PPI.

Os polímeros ditos condutores e semicristalinos nanoestruturados fazem parte de uma geração recente de polímeros. É uma classe de materiais muito promissora devido às suas propriedades elétricas e ópticas que são muito semelhantes às de um metal. O estudo das propriedades estruturais de materiais, especialmente de polímeros nanoestruturados, continua sendo um importante tópico de pesquisa em muitas áreas, possibilitando o entendimento de suas estruturas e a correlação com suas propriedades físico-químicas. Estudos estruturais e morfológicos envolvendo o Polipirrol são escassos em literatura. Tendo por base as propostas estruturais já existentes e, considerando a importância desses materiais em aplicações tecnológicas, é intenção desta pesquisa fornecer maiores subsídios, contribuindo para um melhor entendimento de suas características estruturais e morfológicas.

MÉTODOS UTILIZADOS

Síntese do Polipirrol (PPY)

A síntese química oxidativa do PPI foi realizada baseando-se em sínteses previamente realizadas no grupo de Polímeros Bernard Gross – USP/IFSC^[18]. As soluções foram filtradas e os polímeros obtidos sob a forma de pó foram lavados com acetona e mantidos em dessecador até apresentarem massa constante.

Difração de Raios X (DRX) e Determinação do Percentual de Cristalinidade

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Raios X do Grupo de Cristalografia – IFSC utilizando-se o difratômetro Rigaku RotaFlex – tubo com ânodo rotatório, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$, 50 kV, 100 mA e equipado com monocromador de grafite. Os difratogramas de pó foram obtidos no modo de varredura *stepscanning* ($2\theta = 5 - 60^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e 5 segundos/passos). O percentual de cristalinidade das amostras em pó será determinado utilizando-se o programa *Peak Fitting Module (PMF)*^[19] através da decomposição das áreas dos picos presentes nos difratogramas. Este programa utiliza a função Gaussiana como função de ajuste para a determinação do percentual cristalino e amorfo das amostras, os quais foram obtidos pela razão entre as áreas dos picos e a área de contribuição da fase amorfa no difratograma.

Ajuste Le Bail

No Ajuste Le Bail^[20], foram utilizados os dados obtidos por Warren *et al.* como dados iniciais. Todos os parâmetros foram refinados pelo método dos mínimos quadrados utilizando-se o programa Fullprof^[21]. A análise anisotrópica do tamanho e da forma dos cristalitos foi realizada através de combinações lineares de esféricos harmônicos.

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na empresa Nanomed Nanotecnologia (São Carlos – SP) utilizando-se o equipamento BOMEM modelo MB-102, no intervalo $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. As pastilhas foram preparadas com KBr na proporção em massa de 1:100 utilizando uma prensa hidráulica Perkin-Elmer a uma pressão de 15 toneladas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a determinação da morfologia das amostras no estado sólido, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35, existente no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de São Carlos (LIEC/UFSCar).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Difração de Raios X e Percentual de Cristalinidade

A técnica de DRX foi utilizada para determinar o perfil de difração do polímero analisado e obter, portanto, sua impressão digital. Este perfil também foi utilizado para o cálculo do percentual de cristalinidade e para o refinamento estrutural pelo Método Le Bail. A **Figura 3** mostra o difratograma do PPI. Foram observados três picos 11,6°; 23,9° e 32,7°.

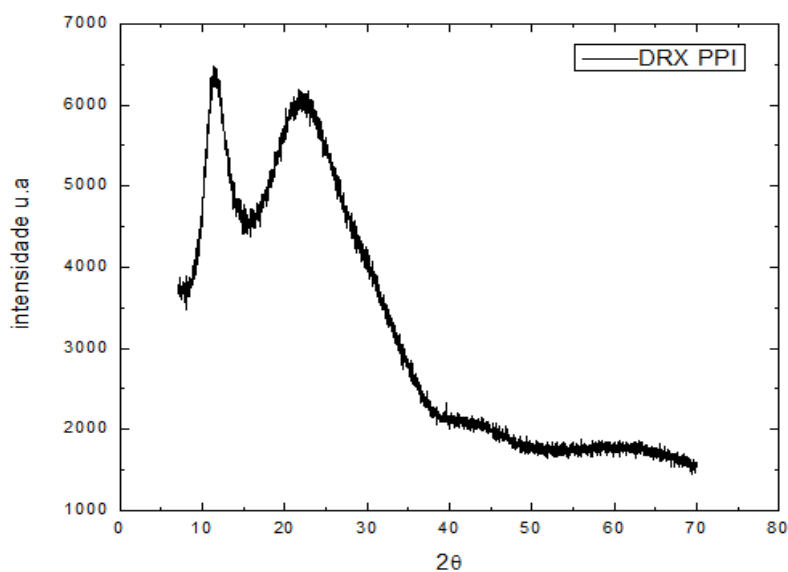


Figura 3: Difratograma do PPI.

A estrutura tridimensional dos polímeros semicristalinos é definida pelo modo como as cadeias moleculares estão empacotadas, podendo ser desordenado, formando a fase amorfa; ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em arranjo tridimensional. Os domínios cristalinos, chamados cristalitos, são muito menores que os cristais normais e estão interconectados com as regiões amorfas^[22].

A verificação de que muitos polímeros são parcialmente cristalinos é mostrada por meio da DRX. Em contraste com os materiais cristalinos, os quais apresentam padrões bem definidos, estes polímeros apresentam reflexões de Bragg largas e superpostas a um padrão difuso. A ocorrência de ambos os tipos de características é uma evidência de que as regiões ordenadas e desordenadas coexistem no mesmo material^[23].

O programa *PeakFitting Module*, foi utilizado para a decomposição e determinação das áreas dos picos presentes no difratograma do PPI. A função Gaussiana foi utilizada como função de ajuste e a determinação do percentual cristalino e amorfo das amostras

obtido pela razão entre as áreas dos picos e a área de contribuição da fase amorfa no difratograma. A **Figura 4** mostra a decomposição do difratograma do PPI, sendo encontrado um percentual de cristalinidade de $18 (\pm 2)\%$.

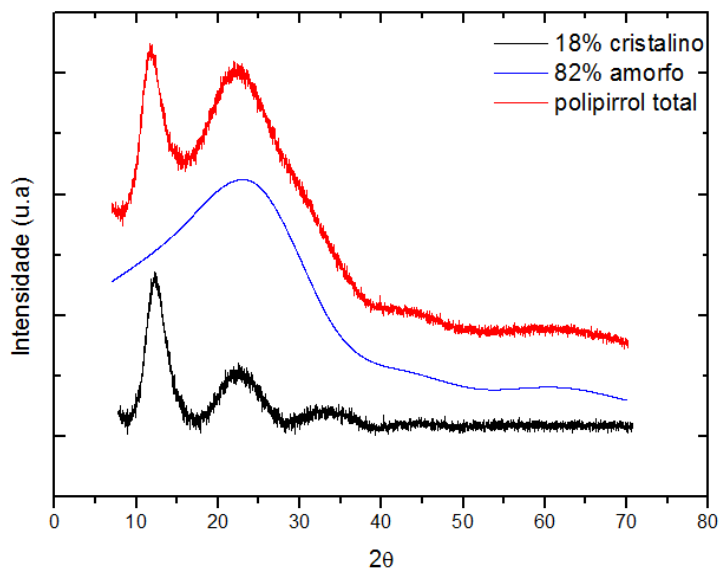


Figura 4: Decomposição do difratograma do PPI utilizando o programa *Peak Fitting Module*.

Ajuste Le Bail

O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail é uma técnica muito utilizada em amostras semicristalinas. Basicamente, ela é feita através do ajuste de um difratograma teórico sobre um difratograma experimental através de um programa computacional utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Para o refinamento, é preciso apenas parâmetros de célula razoáveis e grupo espacial adequado, para que se possa obter informação como parâmetros de célula e tamanho médio e anisotrópico de cristalitos.

A **Figura 5** mostra o resultado final do ajuste Le Bail, evidenciando o difratograma experimental (vermelho), o teórico (preto) e a diferença entre eles (azul). As barras verdes verticais representam as reflexões de Bragg. Foi possível identificar as principais reflexões da fase monoclinica do polipirrol, que formam cada um dos picos de difração, as quais estão indicadas acima dos respectivos picos e também atribuir à estrutura do PPI o sistema cristalino monoclinico. A **Tabela 1** mostra os parâmetros refinados.

Com relação à análise microestrutural, o tamanho médio dos cristalitos ficou em torno de $20 (\pm 1) \text{ \AA}$. A **Figura 6** mostra a visualização dos cristalitos do PPI nas direções [100], [010], [001], obtida através do programa GFourier.^[24] Este programa é uma interface do programa Fullprof que permite as visualizações das formas dos cristalitos, previamente calculados durante o refinamento. O método de Le Bail calcula o tamanho e a forma do cristalito através de parâmetros microestruturais relacionados com a largura dos picos de

difração (através de funções de perfil previamente selecionadas) e usa funções de esféricos harmônicos específicas para cada sistema cristalino, para propor a forma anisotrópica dos cristalitos. Os cristalitos apresentaram um tamanho da ordem de $18 (\pm 1) \text{ \AA}$ na direção $[001]$ e um outro quase equivalente ao longo de $[010]$ e $[100]$ de, respectivamente, cerca de $15 (\pm 1)$ e $21(\pm 1) \text{ \AA}$. É válido ressaltar o valor apresentado entre parênteses na **Tabela 1** para o tamanho médio dos cristalitos representa o grau de anisotropia.

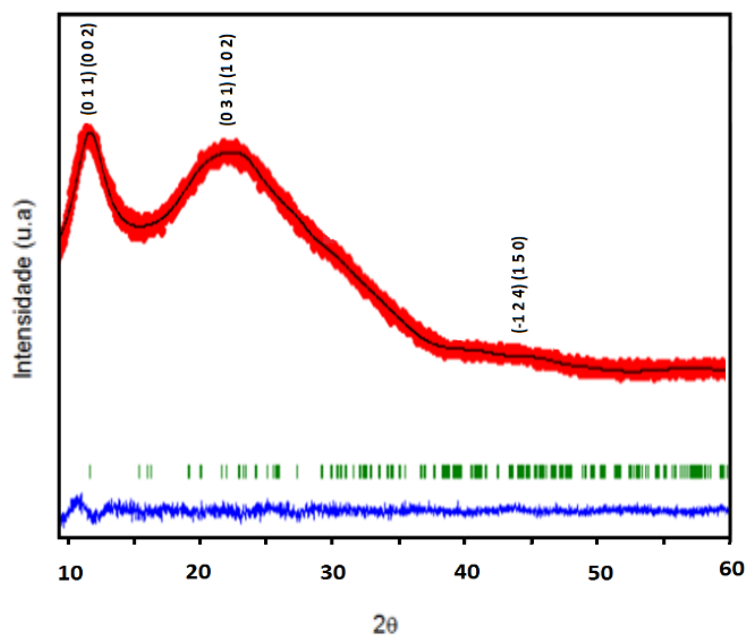


Figura 5: Ajuste LeBail do PPI utilizando o programa FullProf.

Tabela 1: Parâmetros Refinados

Parâmetros Refinados	POLIPIRROL
a (Å)	7,1499 (2)
b (Å)	13,9470 (2)
c (Å)	17,3316 (2)
α (°)	90,0000
β (°)	61,5640 (2)
γ (°)	90,0000
V (Å ³)	801,2 (0,2)
Tamanho Médio de Cristalito(Å)/[Anisotropia]	20 (1) / [3]
Tamanho de Cristalito na direção $[100]$ (Å)	21 (1)
Tamanho de Cristalito na direção $[010]$ (Å)	15 (1)
Tamanho de Cristalito na direção $[001]$ (Å)	18 (1)
R_{wp} (%)	2.74
R_p (%)	2.16

A **Figura 6** mostra a forma dos cristalitos gerados pelo Ajuste Le Bail nas direções [100],[010] e [001]. É possível notar alguma semelhança entre a morfologia dos cristalitos e a morfologia das partículas. Se observarmos a visualização do cristalito na direção [100], é possível notar alguma semelhança com a mencionada morfologia de “couve-flores” das partículas do PPI, anteriormente observadas pelo MEV.

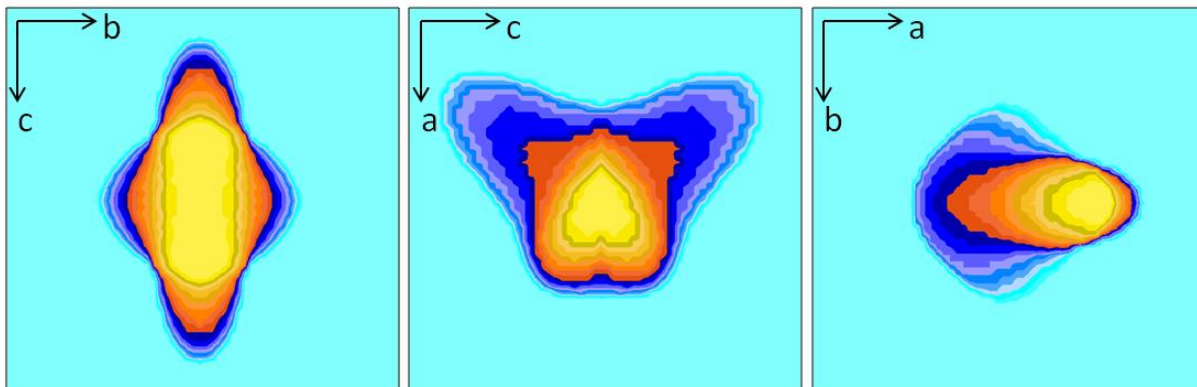


Figura 6: Visualização dos cristalitos do PPI nas direções [100], [010], [001].

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nas análises de FTIR foram observadas bandas de absorção que vão de 775 cm^{-1} a 1542 cm^{-1} as quais mostram deformações e vibrações nos planos C-H, N-H e no anel pirrol. A **Figura 6** mostra o espectro de infravermelho para o PPI.

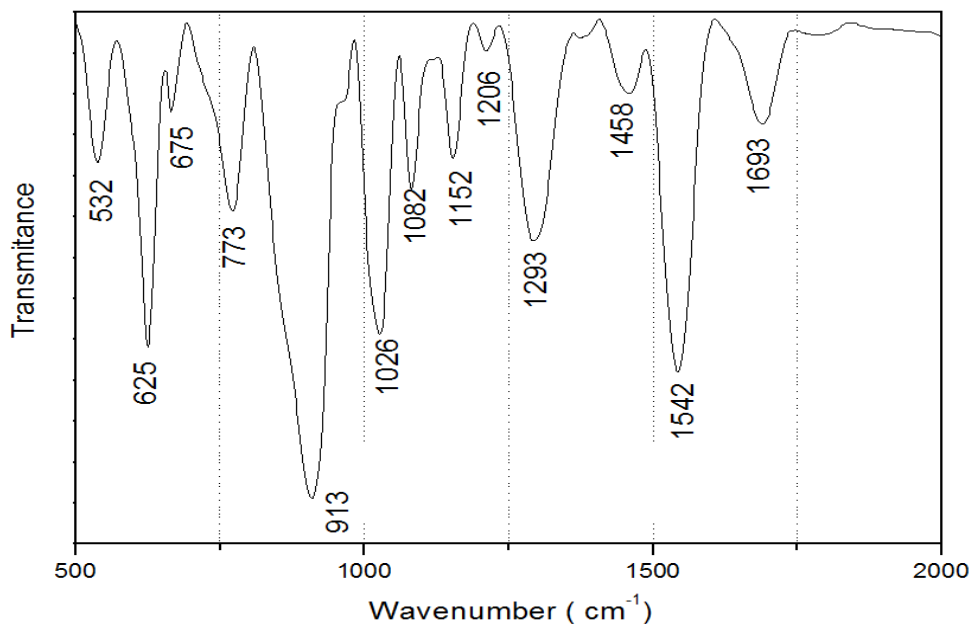


Figura 6: FTIR do PPI.

Através desta análise foi possível comprovar as principais bandas de absorção, as quais estão relacionadas com as ligações interatômicas e, conseqüentemente, com a estrutura do polímero. A **Tabela 2** mostra detalhadamente a identificação destas bandas típicas de absorção.

Tabela 2: Análise de FTIR do PPI

Bandas (cm⁻¹)	Atribuição
775	Deformação C-H fora do plano do anel.
913	Deformação C-H fora do plano.
1026	Deformação no plano =C-H.
1082	Deformação no plano N-H.
1152	Deformação no plano C-H.
1206	Vibração da banda de N-C.
1293	Ligação no plano de C-H.
1458	Estiramento C-N e vibração do anel.
1542	Vibração do anel pirrol e combinação de estiramento C=C e C-C.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica permitiram a análise da morfologia do polímero sintetizado, como mostra a **Figura 7**. As imagens permitiram a visualização de partículas com morfologia semelhantes à “couve-flores”.

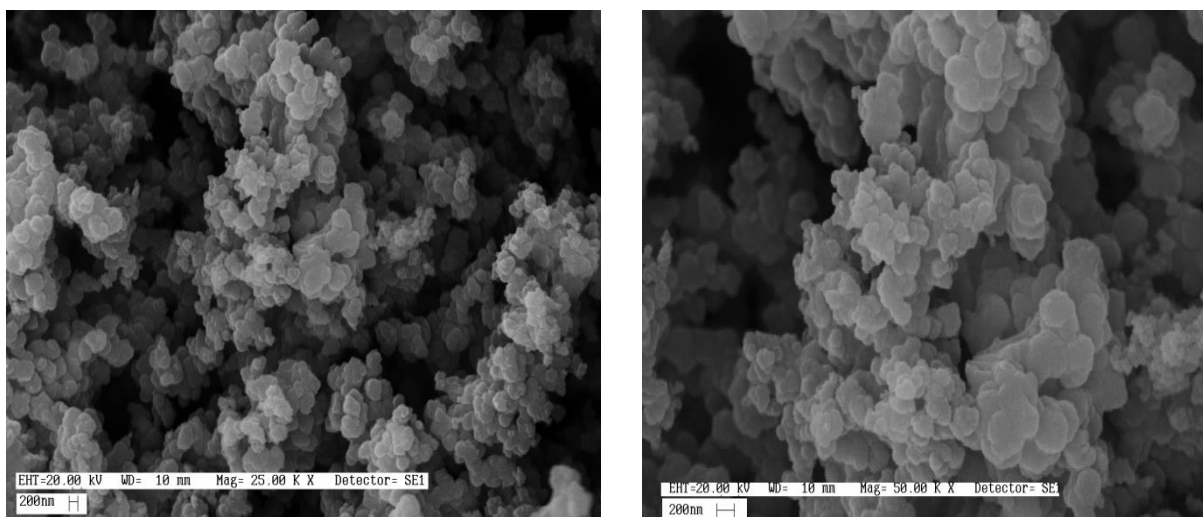


Figura 7: Imagens de MEV do PPI.

CONCLUSÃO

O estudo estrutural e morfológico do polipirrol apresentou resultados satisfatórios, contribuindo com novos dados ainda não apresentados em literatura, pois estudos estruturais e morfológicos envolvendo polipirrol são difíceis de serem encontrados. Da técnica de DRX foi observado três picos intensos, característicos do polipirrol e, com estas medidas, foi possível realizar o refinamento estrutural (Ajuste Le bail), onde foi observado que sua estrutura cristalina era monoclinica e tamanho médio do cristalito de $20 (\pm 1)$ Å. Os dados de DRX também foram usados para calcular o percentual de cristalinidade de $18 (\pm 2)\%$. Também foi possível observar através da técnica FTIR que as bandas obtidas no espectro demonstram deformações e vibrações no plano do anel pirrol. As imagens obtidas pelo MEV foram compatíveis com as descritas na literatura, semelhantes a couve-flor.

Os objetivos do presente trabalho foram alcançados com êxito, resultando em um artigo, como previsto no cronograma. O trabalho mostrou ser de grande aprendizado, permitindo que houvesse contato com técnicas não muito usuais para alunos de iniciação científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALLISTER, JR., WILLIAM D., 1940 – *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. 7 ed. Rio de Janeiro, 356.
- [2] ROCHA-FILHO, R. C.; **QUIMICA NOVA NA ESCOLA**, Novembro de 2000, Nº12.
- [3] DE PAOLI, M. A.; ZANELLI, A.; MASTRAGOSTINO, M.; ROCCO, A. M.; **J. Electroanal. Chem.** 1997, 435.
- [4] SONG, H. K.; PALMORE, G. T. R.; **Advanced Materials**, v.18, p. 1764, 2006.
- [5] KIM, J. H.; SHARMA, A. K.; LEE, Y. S.; *MATER. Lett.* 2006, 60, 1697.
- [6] GUPTA, N.; SHARMA, S.; MIR, I. A.; KUMAR, D.; **Journal of Scientific & Industrial Research** 2006, 65, 549.
- [7] CHUAN, L.Y.; HWANG, B. **Synthetic Metals**. v. 113, p. 203-207, 2000.
- [8] CHUAN LIU Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p 255-264, 2004.
- [9] EIRAS C. Eletrossíntese e propriedades ópticas e morfológicas de filmes de poli-p-fenileno e derivados. São Carlos, 2004, 148p. tese (Doutorado)-Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [10] FRIEND R. H., GYMER R. W., HOLMES A. B., BURROUGHES J. H., MARKS R.N., TALIANI C., BRADLEY D.D.C. DOS SANTOS D.A., BREDAS, J. L. LOGDLUND M., SALANECK W. **Nature**, v. 39, 1999.
- [11] FRIEND R.H. **Physics and chemistry of electrons and ions in condensed matter**. 1984, p625-651.
- [12] FURUKAWA. Y.; TASUMI, M. **Modern Polymer Spectroscopy**. New York, 1999. cap 04, p20.
- [13] MIGAHED L.D, FAHMY T., ISHRA M., BARAKAT A. **Polymer Testing**. v. 23, p361-365, 2004.
- [14] VALASKI R., AYOUB S., MICARONI L. **Thin Solid Films**. v. 388 (1-2), p171-176, 2001.
- [15] CHUAN LIU Y., HWANG B. Identification of oxidized PPY on Raman spectrum. *Synthetic Metals*. v. 113, p. 203-207, 2000.
- [16] CHUAN LIU Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 571, p 255-264, 2004.
- [17] HEEGER, A. J. (2002). **Synthetic Metals**, v. 125, n. 1, p. 23-44.
- [18] E. T. KANG, T. K. G. NEOH, Y. K. ONG, J. K. L. TAN AND B. T. G. Tad. X-ray Photoelectron Spectroscopic Studies of Polypyrrole Synthesized with Oxidative Fe(II) Salts.
- [19] PEAK fitting module. (2002). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza.
- [20] LEBAIL, A.; DUROY, H.; FOURQUET, J. L. (1998). **Materials Research Bulletin**, v. 23, n. 3, p. 447 – 452
- [21] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. (2004). **Materials Science Forum**, v. 443 – 444, n. 2, p. 123 – 126.
- [22] CANEVALORO JR., S. V. (2006). **Ciência dos polímeros**. 2.ed. São Paulo: Artliber.
- [23] LISBÃO, A. S. (2004). **Estrutura e propriedades dos polímeros**. São Carlos: EdUFSCar.
- [24] AKCEL RUD, L. (2007). **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Barueri: Manole.

CRONOGRAMA

Nº	Descrição	Ago 2012	Set	Out	Nov	De z	Jan 2013	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Revisão Bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
2	Preparação das Amostras		X										
3	Caracterização por XRD e Determinação do Percentual de Cristalinidade			X	X								
4	Ajuste Le Bail					X							
5	Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)						X	X					
6	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)								X				
7	Análise e Discussão dos Resultados			X	X	X	X	X	X	X			
8	Elaboração de Resumo e Relatório Final										X		
9	Preparação da Apresentação Final para Congresso											X	
10	Elaboração de Artigo Científico												X



Assinatura do Orientador