

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO
NANOCOMPÓSITO PANI-ES/CeO₂.

Bolsista: Jéssica Montenegro S. da Silva, FAPEAM.

MANAUS

2015

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

RELATÓRIO FINAL
PIB-E/0094/2014
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO
NANOCOMPÓSITO PANI-ES/CeO₂.

Bolsista: Jéssica Montenegro S. da Silva, FAPEAM.

Orientador: Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches

MANAUS

2015

RESUMO

As sínteses de nanocompósitos formados por polímeros condutores e óxidos estão sendo realizadas através de diferentes metodologias, resultando em materiais utilizados em diversas aplicações tecnológicas. A intenção deste trabalho era obter um nanocompósito formado por polianilina (PANI) e óxido de cério (CeO_2), através da polimerização da anilina na presença do óxido. Porém, foi observado que o material resultante desta síntese não era o esperado, mas sim uma fase identificada por uma base de dados de Difração de Raios X como cloreto de cério hepta-hidratado, $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$, devido a uma reação entre o CeO_2 e os íons cloreto presentes na estrutura polimérica. Dessa forma, realizou-se um estudo estrutural e morfológico dos materiais de partida e do material resultante. A partir dos dados de DRX foi possível estimar a cristalinidade da PANI e do $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$, resultando em 40 e 85 %, respectivamente. Os perfis de DRX também foram utilizados para a obtenção de parâmetros de cela e tamanho e forma de cristalitos através do Ajuste Le Bail. Este refinamento permitiu a comprovação das fases através dos parâmetros de cela e também mostrou que os cristalitos da PANI possuem formato prolato com tamanho médio de 21 Å. Já os cristalitos do CeO_2 se apresentaram muito maiores, com tamanhos médios da ordem de 490 Å. A Microscopia Eletrônica de Varredura mostrou que o material resultante da síntese possui uma morfologia do tipo core-shell, com as nanofibras da polianilina revestindo as partículas de $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$. Por fim, calculou-se a condutividade elétrica da PANI e do material resultante, obtendo-se valores de $1,11 \times 10^{-4}$ S/cm e $1,22 \times 10^{-4}$ S/m, respectivamente, mostrando que o material resultante possui uma condutividade aproximadamente 10 vezes maior que o polímero. Dessa forma, este trabalho abordou a investigação estrutural e morfológica de uma reação envolvendo a PANI e o CeO_2 , bem como do material resultante deste processo.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	6
3. METODOLOGIA	8
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	9
5 – CONCLUSÃO	14
REFERÊNCIAS	15

1. INTRODUÇÃO

Muitas das tecnologias existentes atualmente exigem materiais que tenham combinações raras de propriedades que dificilmente são encontradas em um material convencional. O nanocompósito é criado com o intuito de suprir esta necessidade, agregando as propriedades de dois ou mais materiais a apenas um composto, resultando em um material com um melhor desempenho em relação às que seus componentes utilizados, teriam separadamente. ^[1]

Os Polímeros Intrinsecamente Condutores (*Intrinsically Conducting Polymers – ICPs*) têm sido objeto de estudo de diversas pesquisas devido ao grande potencial em aplicações tecnológicas. ^[2,3] O baixo custo do monômero, a facilidade de síntese e de dopagem, a estabilidade química em condições ambientais e a facilidade de polimerização fazem com que a Polianilina Sal de Esmeraldina (PANI-ES) seja um dos polímeros mais estudados nos últimos anos. ^[4] Dentro da classe dos materiais cerâmicos, o Óxido de Cério (CeO_2) é um dos materiais de destaque. Trata-se de um óxido de metal raro que absorve fortemente a radiação ultravioleta, por isso é um substituto potencial do óxido de zinco e dióxido de titânio em protetores solares, já que tem menor atividade catalítica. ^[5,6]

O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes materiais tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com os compósitos convencionais. Os nanocompósitos são materiais nos quais pelo menos um de seus componentes apresenta dimensões nanométricas. A melhora nas propriedades do material ocorre devido ao fato de que as interações na interface entre matriz/reforço tendem a aumentar em escala manométrica. Os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com sua matriz, sendo nanocompósitos de matriz metálica, cerâmica ou polimérica. ^[7,8,9]

Nanocompósitos de matriz cerâmica, formados por Polianilina (PANI) e óxido de Cério (CeO_2) têm sido preparados através de vários métodos, resultando nas mais variadas aplicações tecnológicas, como materiais altamente condutores, sensores, como catalisadores, protetores de corrosão etc. As técnicas de Difração de Raios X (DRX), Cálculo do Percentual de Cristalinidade, Refinamento Estrutural pelo Método Le Bail, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas de Condutividade Elétrica foram utilizadas para realizar a caracterização estrutural e morfológica deste nanocompósito.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Materiais compósitos são formados pela união de duas ou mais fases (reforço e matriz), as quais possuem propriedades diferentes. Tanto o reforço quanto a matriz mantêm suas características físicas e químicas originais, mas quando unidos exibem uma combinação de propriedades mecânicas que não podem ser adquiridas por nenhum dos componentes atuando isoladamente, devido à presença de uma interface entre os dois.

[10] A ideia de produzir industrialmente materiais compósitos surgiu no início da década de 60 do século passado, devido ao aumento da demanda por materiais mais resistentes e rígidos, porém mais leves, para serem utilizados nos setores naval, automobilístico, na construção civil e aeronáutica. Isto naturalmente levou ao desenvolvimento do conceito de que combinando diferentes materiais em um material compósito é possível satisfazer a demanda específica dos diferentes setores industriais para uma determinada aplicação. [11]

2.1. Polianilina na forma Sal de Esmeraldina (PANI-ES)

Dentre os polímeros condutores, o que apresenta grande destaque é a polianilina (PANI), uma vez que sua forma condutora apresenta alta estabilidade química em condições ambientes, sua polimerização e dopagem pode ser feita de maneira fácil, e ainda, por seu monômero apresentar um baixo custo. Sendo assim, tais vantagens, viabilizam várias aplicações tecnológicas. A PANI é um dos Polímeros Intrinsecamente Condutores (*Intrinsically Conducting Polymers – ICPs*) mais estudados nos últimos anos devido aos valores de condutividade alcançados muito próximos aos dos metais, é um material muito utilizado em diversas aplicações tecnológicas e seu destaque é devido à grande estabilidade em condições ambientais. [12]

A oxidação química da PANI pode ser realizada com persulfato de amônio em meio aquoso ácido (ácido clorídrico) contendo anilina. A estrutura química da PANI é composta por y e $(y-1)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas, respectivamente. O valor de y pode variar entre 1 para o polímero completamente reduzido e zero, no caso do polímero completamente oxidado^[13]. A PANI forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, ou seja, o número de elétrons na cadeia polimérica se mantém inalterado. O estado de oxidação esmeraldina é a forma na qual após a dopagem a PANI alcança os maiores valores de condutividade^[14] e isso a coloca num lugar de destaque entre os polímeros condutores.

2.2. Óxido de Cério (CeO₂)

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos e não metálicos, sintetizados por meio de tratamentos térmicos em altas temperaturas a partir de matérias primas na forma de pó. Sua alta temperatura de fusão e dureza elevada são duas das características principais desses materiais, estando diretamente ligadas à sua composição química, onde as ligações interatômicas ou são totalmente iônicas ou predominantemente iônicas.

^[15] Materiais a base de cério são extensivamente utilizados como substâncias de polimento de vidros, íons condutores de oxigênio em células de combustível de óxidos sólidos, sensor de gás e suportes ou promotores catalíticos em reações de conversão para exaustão de gases e particulados resultantes da combustão automotiva. ^[16]

O óxido de cério tem se tornado um material de destaque na aplicação como catalisadores de oxidação devido ao seu efeito promotor em reações catalíticas heterogêneas, tornando-se um componente-chave no tratamento de gases de exaustão de veículos automotores e em outras aplicações industriais. ^[17,18]

2.3. Estudo Estrutural de Materiais Poliméricos

A investigação estrutural e morfológica de materiais, especialmente por programas de refinamento estrutural, continua sendo um importante tópico de pesquisa em muitas áreas, representando uma importante ferramenta para o entendimento de suas estruturas e, assim, contribuindo para aumentar seus campos de aplicações. Os compósitos, em especial, são materiais extremamente utilizados na atualidade por unirem as propriedades dos materiais que os constitui. Com relação ao nanocompósito a ser estudado, serão utilizados dois materiais muito conhecidos em aplicações tecnológicas, que são a polianilina e o óxido de cério. Assim, é intenção deste trabalho caracterizar morfológica e estruturalmente o nanocompósito formado pelo polímero Polianilina na forma Sal de Esmeraldina (PANI-ES) e Óxido de Cério (CeO₂) através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Cálculo do Percentual de Cristalinidade, Refinamento Estrutural pelo Método Le Bail, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e medidas de Condutividade Elétrica.

3. METODOLOGIA

3.1. Síntese do nanocompósito PANI-ES/CeO₂

O nanocompósito foi previamente sintetizado no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL/UFAM), conforme o método descrito por Sanches *et al.* (2013) ^[19,20].

3.2. Difração de Raios X (DRX) / Percentual de Cristalinidade

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais (LSCN-IFAM), utilizando-se um difratômetro Bruker D2 Phaser, K_αCu, operando a 50 kV, 100 mA. O percentual de cristalinidade das amostras em pó foi determinado utilizando-se o programa *Peak Fitting Module (PMF)*. ^[21]

3.3. Ajuste Le Bail

No Ajuste Le Bail, os perfis dos difratogramas obtidos foram ajustados através do programa *Fullprof* ^[22] aos dados fornecidos por modelos teóricos baseados em dados obtidos por Evain *et al.* (2002). Todos os parâmetros serão refinados pelo método dos mínimos quadrados. A análise anisotrópica do tamanho e da forma dos cristalitos foi realizada através de combinações lineares de esféricos harmônicos.

3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química da UFAM utilizando-se o equipamento BOMEM modelo MB-102, no intervalo 2000 – 400 cm⁻¹.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da marca Carl Zeiss, modelo Supra 35, existente no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP).

3.6. Medidas de Condutividade Elétrica

As medidas foram realizadas no Laboratório de Física Moderna do Departamento de Física da UFAM. Foram feitas pastilhas com diâmetros de 1,27 cm e espessura de 1,5 mm, a qual foi revestida com tinta de carbono em ambos os lados sobre os quais foram feitas conexões elétricas com fios metálicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios X (DRX) e Estimativa do Percentual de Cristalinidade

A técnica de DRX foi utilizada para determinar o perfil de difração dos materiais analisados obtendo, portanto, sua impressão digital. A **Figura 1a** mostra os difratogramas das amostras de PANI-ES, CeO_2 e do Nanocompósito. Foi observado que a polimerização da anilina hidrocloreada na presença de CeO_2 promoveu a formação de um novo material, o $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$, conforme mostra a identificação desta fase na **Figura 1b**. Portanto, o nanocompósito PANI-ES/ CeO_2 não foi obtido nesta síntese, como era o objetivo deste trabalho. A presença dos íons cloreto na anilina promoveu uma reação intermediária interna que resultou na formação deste sal hepta-hidratado. Adicionalmente, o halo amorfo do nanocompósito observado entre 5 e 35° em 2θ é referente à PANI-ES, mostrando que é constituído por duas fases.

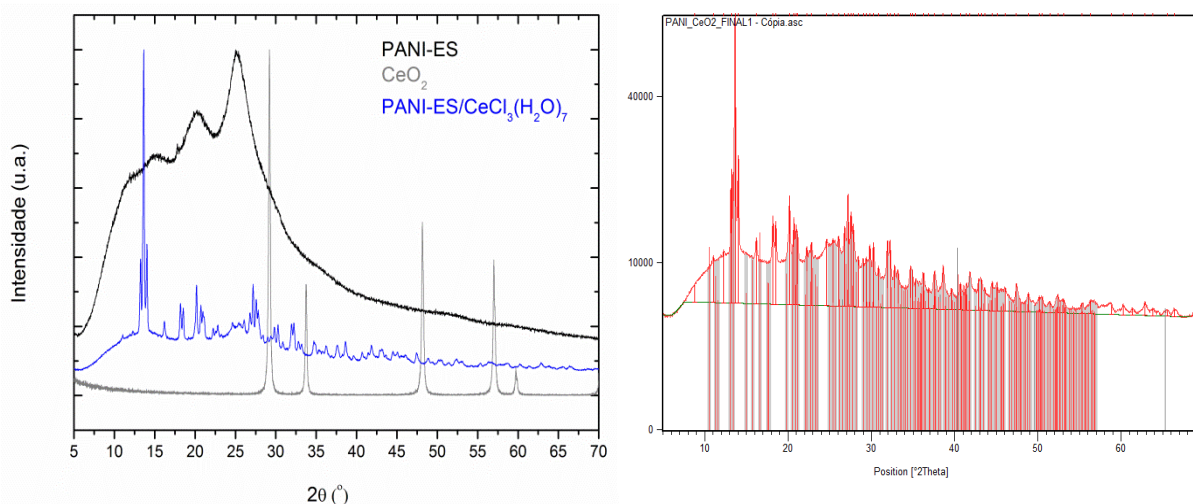


Figura 1: (a) Difratogramas da PANI-ES, CeO_2 e do nanocompósito; (b) Identificação da fase $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ presente no nanocompósito.

Sabe-se que polímeros são materiais que apresentam uma fase cristalina coexistindo com uma fase não cristalina, como é o caso da PANI-ES. O nanocompósito também apresentou essa característica: pelo DRX foi observada a coexistência de uma fase semicristalina (PANI-ES, halo amorfo entre $2\theta = 5 - 35^\circ$) e uma fase cristalina ($\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$). O percentual de cristalinidade da PANI-ES foi estimado em torno de 40%. Sabe-se que o CeO_2 é um material cristalino, com cristalinidade próxima a 100%. O nanocompósito obtido, composto por uma fase não cristalina e uma fase cristalina teve, portanto, sua cristalinidade avaliada em torno de 85%.

4.2. Ajuste Le Bail

O refinamento estrutural pelo Método de Le Bail é uma técnica muito utilizada em amostras semicristalinas. Basicamente, ele é feito 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 cela razoáveis e grupo espacial adequado, para que se possa obter informações estruturais. Neste trabalho, foram caracterizados por refinamento estrutural os materiais de partida. Os cálculos de refinamento envolvendo mais de uma fase serão objeto futuro de pesquisa, pois exige maior experiência do operador do programa. A **Figura 2** mostra o resultado final do ajuste Le Bail. As curvas em preto representam os difratogramas observados; as curvas em azul representam os difratogramas calculados; as curvas em vermelho representam as diferenças entre os observados e calculados.

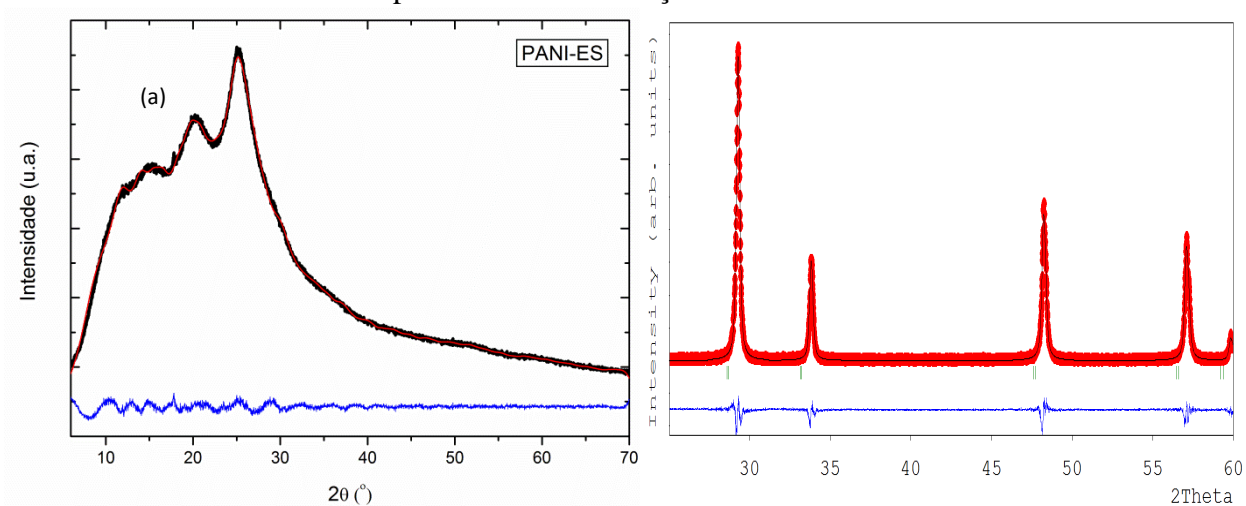
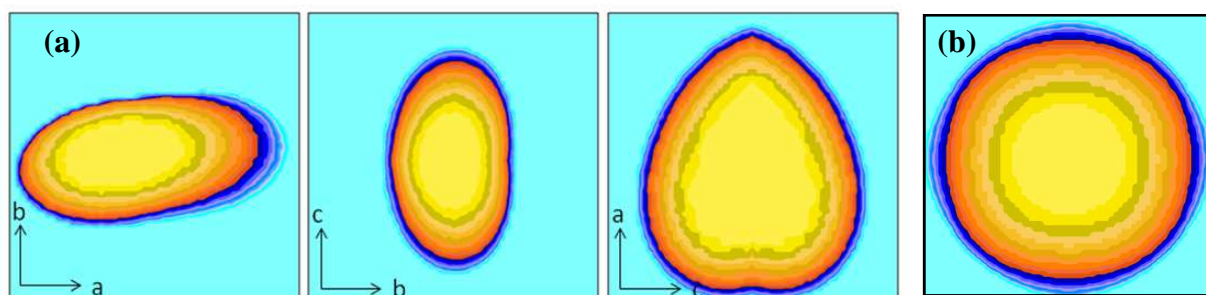


Figura 2: Ajuste Le Bail final para (a) PANI-ES e (b) CeO₂.

A **Tabela 1** mostra os parâmetros refinados para a PANI e para o CeO₂. O método de Le Bail permite o cálculo dos parâmetros de cela, e tamanho e forma de cristalitos 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. A **Figura 3a** mostra a visualização dos cristalitos da PANI-ES nas direções [100], [010], [001], os quais apresentam um formato prolato. A **Figura 3b** mostra a visualização dos cristalitos do CeO₂, com formatos esféricos. Como o sistema cristalino do CeO₂ é cúbico, trata-se de um sistema isotrópico e, por isso, os cristalitos possuem o mesmo tamanho nas direções [100], [010], [001].

Tabela 1: Parâmetros refinados para a PANI e para o CeO₂

Parâmetros Refinados	CeO ₂	PANI
a (Å)	5,4007	5,4032
b (Å)	5,4007	10,4649
c (Å)	5,4007	19,1174
α (°)	90	82,3791
β (°)	90	84,6556
γ (°)	90	89,0387
V (Å ³)	153,5	1.066,8
Tamanho Médio do Cristalito (Å) (Anisotropia)	490 (0)	21 (5)
Tamanho de Cristalito na direção [100] (Å)	490	29
Tamanho de Cristalito na direção [010](Å)	490	13
Tamanho de Cristalito na direção [001](Å)	490	23
R _{wp} (%)	11,3	1,44
R _p (%)	15,7	2,59

**Figura 3:** Forma dos cristalitos (a) da PANI-ES e (b) do CeO₂.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para analisar a morfologia da PANI, do CeO₂ e do CeCl₃(H₂O)₇. A **Figura 4a-b** mostra as imagens da PANI, sendo possível verificar a presença de nanofibras de diferentes tamanhos. Na **Figura 4c-d** estão ilustradas as imagens do CeO₂, sendo possível observar a presença de aglomerados de partículas sem um formato definido. Por fim, no produto da reação entre o polímero e o óxido, é possível observar que a PANI recobriu perfeitamente as partículas do CeO₂. É possível notar que a interação entre os dois materiais

proporcionou a formação de partículas com morfologia *core-shell*. A **Figura 4e-f** mostra a morfologia *core-shell* do material obtido após a síntese. Trabalhos futuros serão realizados para verificar se esta deposição tem caráter físico ou químico. Tal análise poderá ser feita por FTIR.

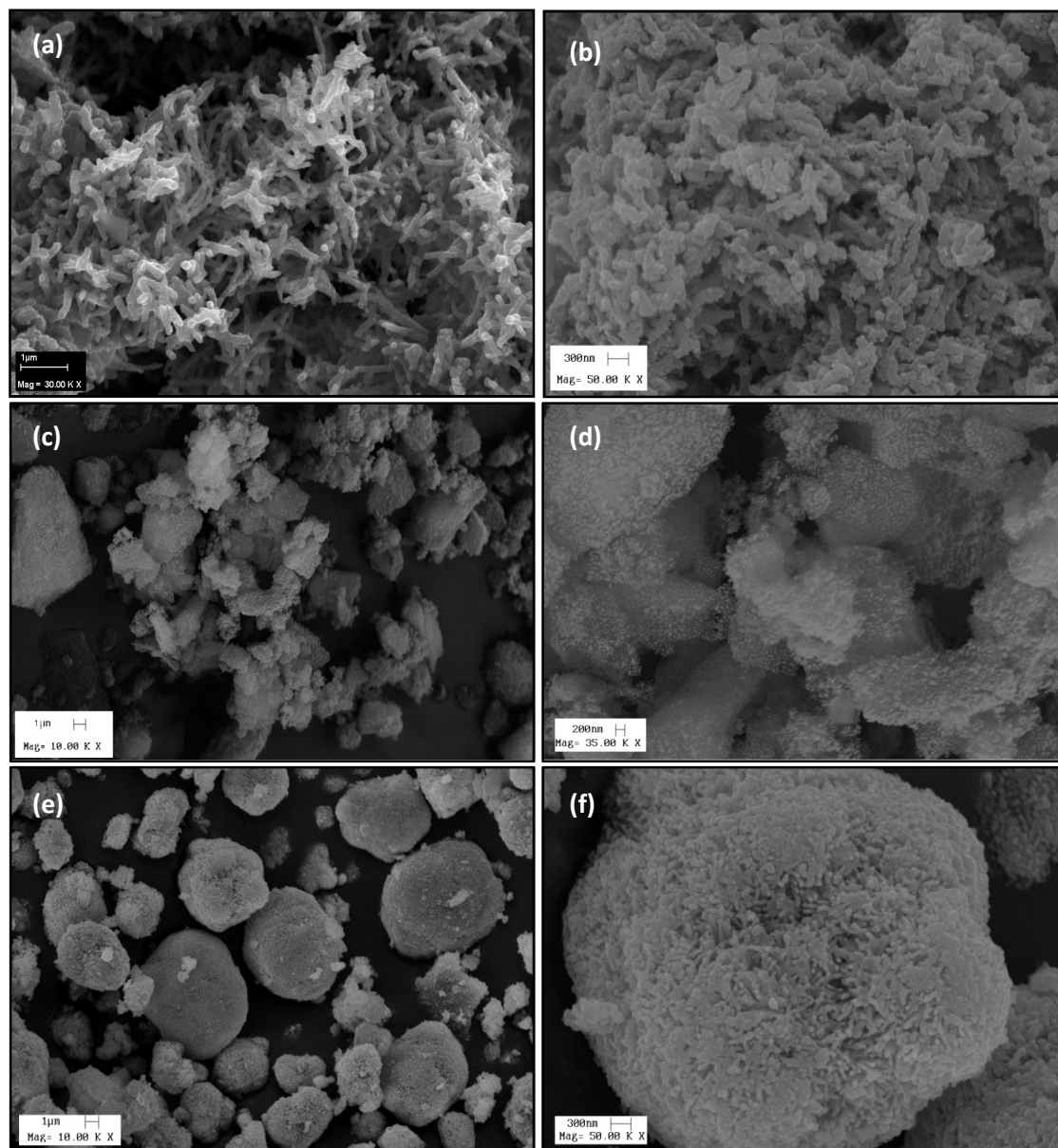


Figura 4: Imagens de MEV (a-b) da PANI-ES; (b-c) do CeO₂; (d-g) do nanocompósito.

4.5. Medidas de Condutividade Elétrica

Sabe-se que a relação entre a tensão e a corrente é dada por $V = RI$, onde R é a resistência elétrica dada em Ω . Levando em consideração as dimensões do material, R pode ser representada por $R = \rho \frac{l}{A}$, sendo l a espessura, A a área da secção reta e ρ a resistividade elétrica (geralmente dada em $\Omega \cdot \text{cm}$), como mostra a **Figura 5**.

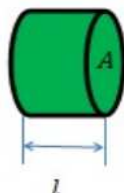


Figura 5: Secção transversal de uma amostra de comprimento l e área A .

Como a $\sigma = \frac{1}{\rho}$, teremos $\sigma = \frac{l}{RA}$, cuja a unidade é geralmente dada por $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ou S/cm , onde S é Siemens.

Sabe-se que a condutividade em ICPs está diretamente relacionada com sua cristalinidade, pois a estrutura regular e organizada permite maior fluxo de portadores de carga. A condutividade elétrica encontrada para a PANI-ES ficou em torno de $1,11 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. Já o $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ apresentou condutividade próxima a $1,22 \times 10^{-4} \text{ S/m}$. Sabe-se que o CeO_2 é um bom semicondutor, porém, por se tratar de um óxido caro e também devido a pouca quantidade de amostra, não foi possível estimar seu valor de condutividade. É possível concluir, portanto, que a síntese da PANI na presença de CeO_2 proporcionou a obtenção de um material aproximadamente 10 vezes mais condutor que o polímero puro.

5 – CONCLUSÃO

O estudo estrutural e morfológico da PANI, CeO_2 e $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$ apresentou resultados satisfatórios, contribuindo com novos dados ainda não apresentados em literatura. Através da técnica de DRX foi possível identificar todas as fases e, utilizando-se esses perfis de difração foi possível realizar o refinamento estrutural (Ajuste Le bail), sendo possível obter parâmetros estruturais importantes para estes materiais, como parâmetros de cela unitária e tamanho e forma de cristalitos. Os dados de DRX também foram usados para calcular o estimar de cristalinidade, variável importante quando se trata de materiais semicristalinos. As imagens obtidas pelo MEV forneceram resultados interessantes para o $\text{CeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_7$, mostrando que o mesmo possui uma estrutura do tipo core-shell, onde as nanofibras da PANI recobre tais partículas.

Os objetivos do presente trabalho foram alcançados com êxito e trabalhos futuros serão realizados para dar mais embasamento aos resultados já obtidos. O trabalho mostrou ser de grande aprendizado, permitindo que houvesse contato com técnicas não muito usuais para alunos de iniciação científica.

REFERÊNCIAS

-
- ¹KARAMI, H.; MOUSAVI, M. S.; SHAMSIPUR, M. A New design for dry polyaniline rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, v. 117, n. 1-2, p. 255 – 259. 2003.
- ²OKABAYASHI, K. *et al.* Electrochemical studies of polyaniline and its applications. **Synthetic Metals**, v. 18, n. 1 – 3. p. 365 – 370, 1987.
- ³MATTOSO, L. H. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 19, n. 4, p.388-398, 1996.
- ⁴KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 211-324, 1998.
- ⁵W. G. Fahrenholtz; M. J. O’Keefe; H. Zhou; J. T. Grant. Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminium alloys. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, p. 208-2013, 2002.
- ⁶B. Y. Johnson; J. Edington; A. Williams, M. J. O’Keefe. Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods. **Materials Characterization**, v. 54, p. 41-48, 2005.
- ⁷ Botan, R.; Nogueira, T. R.; Lona, L. M. F.; Wypych, F.; **Polímeros** 2011, 21, 34
- ⁸Souza, M. A.; Pessan, L. A.; Rodolfo Junior, A.; **Polímeros** 2006, 16, 257
- ⁹Nogueira, T.; Botan, R.; Wypych, F.; Lona, L.; **Composites Part A** 2011, 42, 1025.
- ⁷ KIM, J.; MAI, Y. (1998). *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*. Elsevier Science. 1.ed.
- ¹¹CHAWLA, K.K. (1987). *Composite Materials. Science and Engineering*, 1.ed., New York, Springer-Verlag.
- ¹²MATTOSO,L.H.C.Polianilina: Síntese, Estrutura e Propriedades. **Química Nova**. São Carlos, SP, Brasil. v.19, n.4, p.388-399, 1996
- ¹³GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., “Conductive polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline”, **Prog. Polym. Sci.**, v. 23, p. 1443, 1998.
- ¹⁴ÁLVARES, D. A. (2008). *Estudo da influência da morfologia sobre as propriedades elétricas da blenda de PANI com EPDM desvulcanizado por microondas, proveniente do descarte da indústria de autopeças*. Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

-
- ¹⁵ BARBIERE. R. A. (2011). Influência da Temperatura de Sintetização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul.
- ¹⁶ TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Synthesis of ultrafine ceria powders by mechanochemical processing. **Journal American Ceramic Society**, v.84, p. 1453, 2001
- ¹⁷ Martins, T. S., Cério: Propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais, Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2001-2006, 2007.
- ¹⁸ Puche, R. S.; Caro, P.; *Rare Earths - Cursos de Verano de El Escorial*, Editorial Complutense: Madrid, 1998.
- ¹⁹SANCHES, E. A.; SOARES, J. C.; MAFUD, A. C.; FERNANDES, E. G. R.; LEITE, F. L.; MASCARENHAS, Y. P. Structural characterization of Chloride Salt of conducting polyaniline obtained by XRD, SAXD, SAXS and SEM. *Journal of Molecular Structure*, v. 1036, p. 121–126, 2013.
- ²⁰ Sanches, E. A.; CAROLINO, A. S. ; SANTOS, A. L.; FERNANDES, EDSON G.R.; TRICHES, D. M.; Mascarenhas, Y.P. The Use of Le Bail Method to Analyze the Semicrystalline Pattern of a Nanocomposite Based on Polyaniline Emeraldine-Salt Form and α -Al₂O₃. *Advances in Materials Science and Engineering (Print)*, v. 2015, p. 1-8, 2015.
- ²¹ PEAK fitting module. (2002). Northampton: OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza.
- ²²RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: condensed matter*, v. 192, n. 1-2, p. 55-69.