

Ciências Exatas e da Terra



Valfrido Furtado Leite Filho

**ELETROPOLIMERIZAÇÃO
E CARACTERIZAÇÃO
DE POLIANILINA
COM INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO₂
A DIFERENTES pHs**



editora **UFOP**

ELETROPOLIMERIZAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA
COM INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2
A DIFERENTES pHs



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

Reitora

Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Hermínio Arias Nalini Jr.



editora**UFOP**

Diretor

Prof. Frederico de Mello Brandão Tavares

Coordenação Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Assessor da Editora

Alvimar Ambrósio

Diretoria

André Luís Carvalho (Coord. de Comunicação Institucional)
Marcos Eduardo Carvalho Gonçalves Knupp (PROEX)
Paulo de Tarso A. Castro (Presidente Interino do Conselho Editorial)
Sérgio Francisco de Aquino (PROPP)
Tânia Rossi Garbin (PROGRAD)

Conselho Editorial

Profa. Dra. Débora Cristina Lopez
Profa. Dra. Elisângela Martins Leal
Prof. Dr. José Luiz Vila Real Gonçalves
Prof. Dr. José Rubens Lima Jardimino
Profa. Dra. Lisandra Brandino de Oliveira
Prof. Dr. Paulo de Tarso Amorim Castro

Valfrido Furtado Leite Filho

ELETROPOLIMERIZAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE POLIANILINA
COM INCORPORAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE TiO_2
A DIFERENTES pHs

Ouro Preto
2018



© EDUFOP

Coordenação Editorial

Daniel Ribeiro Pires

Capa

Daniel Ribeiro Pires

Diagramação

Pollyanna Assis

Revisão

Ciro Mendes

Lívia Moreira

Rosângela Zanetti

Ficha Catalográfica

(Elaborado por: Elton Ferreira de Mattos - CRB6-2824, SISBIN/UFOP)

L533e Leite Filho, Valfrido Furtado.
Eletropolimerização e Caracterização de Polianilina com
Incorporação de Nanopartículas de TiO₂ a diferentes pHs /
Valfrido Furtado Leite Filho. – Ouro Preto : Editora UFOP, 2018.
128 p. : il. : color; grafs; tabs.

1. Polímeros. 2. Voltametria. 3.Eletroquímica. 4. Dióxido de
titânio I. Título.

CDU: 541.6

ISBN 978-85-288-0361-7

Todos os direitos reservados à Editora UFOP. Nenhuma parte desta obra poderá ser reproduzida, arquivada ou transmitida por qualquer meio ou forma sem prévia permissão por escrito da Editora. A originalidade dos conteúdos e o uso de imagens são de responsabilidade do autor da obra.

EDITORA UFOP

Campus Morro do Cruzeiro

Centro de Comunicação, 2º andar

Ouro Preto / MG, 35400-000

www.editora.ufop.br / editora@ufop.edu.br

(31) 3559-1463

Dedico aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A todos que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho, a minha mais sincera gratidão.

A minha orientadora, Profa. Dra. Taíse Matte Manhabosco, por sua paciência, ensinamentos e por apostar em mim para a concretização deste projeto.

A minha coorientadora, Profa. Dra. Giovanna Machado, e a toda a equipe do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), por tornarem possível a realização de caracterizações das amostras deste trabalho e por suas diversas contribuições intelectuais.

À coordenação do Programa de Mestrado em Ciências: Ênfase em Física de Materiais, nas pessoas do Prof. Dr. Antonio Claret Sabione, do Prof. Dr. Genivaldo Perpétuo e da secretária Mariana, por todo o apoio indispensável.

Ao Prof. Ronaldo Batista, por sua importante contribuição teórica em cálculos de primeiros princípios. Aos professores Dr. Thiago Cazati e Dra. Jaqueline Soares, por suas diversas contribuições no trabalho em laboratório.

A minha família, por todo o apoio, o amor e o incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis e exaustivos da realização deste trabalho. Em especial, a meus pais, Ana e Valfrido, os quais são os pioneiros na minha formação ética, moral e profissional. A meus primos, Alan e Michele, por seu suporte e incentivo inestimável, os quais eu nunca esquecerei. A minhas irmãs, Diana e Cláudia, por suas sábias palavras e pelo estímulo e apoio em muitos aspectos durante esta jornada. A minha namorada, Giseli, por seu suporte, compreensão e apoio, por meio de ações e palavras que me proporcionaram grande incentivo.

Ao meu amigo Adelson Viegas, pela ajuda material e moral, e pelos incentivos durante o trabalho em laboratório e nas horas de estudos. Além de proporcionar boas conversas na pausa para o café. Aos sábios

amigos Amauri Libério e Frederico Chaves (Fred), pelas valorosas discussões e incentivos.

Ao meu amigo Márcio Marques (Manga), pelas diversas discussões construtivas, conselhos e ajuda material e moral durante praticamente todo o curso.

A todos os meus colegas de turma e aos professores do programa que de alguma forma acrescentaram em minha formação não só conhecimento científico, mas também por adicionarem valores a minha vida pessoal.

À Universidade Federal de Ouro Preto e às agências de fomento CAPES e CNPQ, pela oportunidade e suporte financeiro.

“Para realizar grandes conquistas,
devemos não apenas agir, mas também sonhar;
não apenas planejar, mas também acreditar”.

(Anatole France)

“Sem um fim social
o saber será a maior das futilidades”

(Gilberto Freyre)

Esta obra foi selecionada pelo Programa de Pós-Graduação em Educação da Universidade Federal de Ouro Preto, a partir do Edital nº 003/2017 da Editora UFOP, para editoração eletrônica de trabalhos originados de teses e dissertações.

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação

Pró-Reitor Prof. Dr. Sérgio Francisco de Aquino

Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física de Materiais

Coordenador Prof. Dr. Thiago Cazati

Orientadora Profa. Dra. Taíse Matte Manhabosco

Comissão Editorial

Prof. Dr. Alan Barros de Oliveira (UFOP/MG)

Prof. Dr. Marco Cariglia (UFOP/MG)

Prof. Dr. Matheus Josué (UFOP/MG)

SUMÁRIO

19	PREFÁCIO
25	INTRODUÇÃO
	CAPÍTULO 1
29	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
29	1.1 Polianilina
29	1.1.1 Síntese da polianilina
32	1.1.2 Estados de oxidação da polianilina
35	1.2 Titânio
37	1.2.1 Dióxido de titânio
38	1.2.2 Propriedade fotocatalítica do TiO_2
40	1.2.3 Materiais e compósitos constituídos com TiO_2
41	1.3 Eletropolimerização
42	1.3.1 Instrumentação eletroquímica
44	1.3.2 A Célula eletroquímica
46	1.3.3 Eletropolimerização pulsada
48	1.4 Técnicas de caracterização
48	1.4.1 Voltametria
50	1.4.2 Voltametria cíclica
53	1.4.3 Espectroscopia ultravioleta-visível
53	1.4.3.1 Espectroscopia
53	1.4.3.2 Fundamentos da espectroscopia UV-Vis
55	1.4.3.3 A Natureza da excitação eletrônica
57	1.4.3.4 Lei de Lambert-Beer
59	1.4.3.5 Espectro de absorção
60	1.4.3.6 O espectrofotômetro
62	1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
65	1.4.5 Espectroscopia Raman
68	1.4.6 Difração de raios-X

CAPÍTULO 2

79	MATERIAIS E MÉTODOS
79	2.1 Descrição das amostras
79	2.1.1 <i>Preparação dos substratos</i>
80	2.1.2 <i>Solução eletrolítica</i>
81	2.2 Aparato experimental
81	2.3 Técnicas eletroquímicas
81	2.3.1 <i>Deposição potencioestática</i>
82	2.3.2 <i>Voltametria cíclica</i>
83	2.4 Espectroscopia UV-VIS
85	2.5 Microscopia eletrônica de varredura
86	2.6 Difração de raios-X
87	2.7 Espectroscopia Raman
88	2.8 Cálculos de primeiros princípios

CAPÍTULO 3

91	RESULTADOS E DISCUSSÕES
91	3.1 Influência do pH na deposição dos filmes
93	3.2 Influência da adição de TiO ₂ nos filmes depositados a diferentes pHs
98	3.3 Influência do pH nas curvas de voltametria de filmes contendo TiO ₂
98	3.4 Espectroscopia ultravioleta-visível
100	3.5 Microscopia eletrônica de varredura
103	3.6 Difração de raios-X
104	3.7 Espectroscopia Raman

CAPÍTULO 4

111	CONCLUSÃO
113	REFERÊNCIAS
127	SOBRE O AUTOR

LISTA DE FIGURAS

- 30 FIGURA 1 – Esquema ilustrativo de uma síntese química de nanofibras de polianilina
- 31 FIGURA 2 – Esquema simplificado da eletropolimerização da PANI
- 32 FIGURA 3 – Mecanismo de polimerização da anilina proposto por Jansen *et al*
- 33 FIGURA 4 – Fórmula da polianilina
- 33 FIGURA 5 – Principais estados de oxidação da polianilina
- 34 FIGURA 6 – Exemplo de esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina tratada com solução aquosa de ácido clorídrico (1,0M)
- 35 FIGURA 7 – Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina (sal de esmeraldina), com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial, vs. ECS, $V = 50\text{mV/s}$
- 36 FIGURA 8 – Martin Heinrich Klaproth e rutilo
- 36 FIGURA 9 – Willian Justin Kroll e amostras produzidas por ele em 1937
- 37 FIGURA 10 – Aspecto do dióxido de titânio
- 38 FIGURA 11 – Fases do dióxido de titânio
- 39 FIGURA 12 – Esquema de processo fotoinduzido em um semicondutor (TiO_2) / interface eletrolítica
- 42 FIGURA 13 – Ilustração do processo de eletropolimerização
- 43 FIGURA 14 – Esquema dos componentes necessários para o trabalho experimental em eletroquímica
- 43 FIGURA 15 – Configuração elétrica do sistema eletroquímico de três eletrodos
- 44 FIGURA 16 – Representação simplificada de uma célula eletroquímica contendo uma fonte de corrente externa e dois eletrodos
- 45 FIGURA 17 – Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos
- 46 FIGURA 18 – Representação do sinal de eletropolimerização potenciostática pulsada

- 47 FIGURA 19 – Imagem de um filme de polianilina polimerizado durante este trabalho sobre um substrato de ITO (óxido de índio dopado com estanho)
- 48 FIGURA 20 – Voltamograma
- 49 FIGURA 21 – Célula eletroquímica envolvendo três eletrodos
- 50 FIGURA 22 – Sinal de excitação em um experimento qualquer de voltametria cíclica
- 51 FIGURA 23 – Etapas em um ciclo do sinal de excitação
- 52 FIGURA 24 – Voltamograma típico e suas etapas
- 54 FIGURA 25 – Um feixe de radiação e sua natureza ondulatória com uma única frequência
- 55 FIGURA 26 – O espectro eletromagnético
- 56 FIGURA 27 – Esquema ilustrando os princípios do método de absorção
- 56 FIGURA 28 – Diagrama de níveis energéticos ilustrando algumas mudanças que acontecem durante a absorção da radiação infravermelha (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares
- 58 FIGURA 29 – Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente
- 59 FIGURA 30 – Espectro de absorção típico do permanganato de potássio a diferentes concentrações
- 60 FIGURA 31 – Espectrofotômetro e seus componentes básicos
- 61 FIGURA 32 – Esquema óptico dos principais componentes do espectrofotômetro
- 61 FIGURA 33 – Cubeta utilizada em espectrofotometria
- 63 FIGURA 34 – Esquema simplificado de um MEV
- 64 FIGURA 35 – Vista geral de um microscópio eletrônico Hitachi SU 9000
- 66 FIGURA 36 – Processo de espalhamento da luz em um material
- 67 FIGURA 37 – Exemplo de espectro Raman
- 69 FIGURA 38 – Produção de raios-X a nível atômico
- 70 FIGURA 39 – Relação da diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido

- 70 FIGURA 40 – Níveis atômicos de energia e as emissões de radiação
- 72 FIGURA 41 – Esquema de tubo de raios-X selado
- 73 FIGURA 42 – Feixe hipotético de raios-X incidindo em um cristal
- 74 FIGURA 43 – Feixe hipotético de raios-X incidindo em um cristal com ângulo mais rasante
- 74 FIGURA 44 – A relação entre o ângulo de incidência e a difração de raios-X
- 75 FIGURA 45 – Exemplo de difratograma do NaCl na forma de policristal
- 80 FIGURA 46 – Lâmina de vidro revestido com ITO
- 81 FIGURA 47 – Foto da célula eletroquímica utilizada e os três eletrodos que a compõem
- 82 FIGURA 48 – Sistema para Eletroquímica MQPG-P e Potenciostato MQPG-01
- 83 FIGURA 49 – Potenciostato/Galvanostato da Autolab
- 84 FIGURA 50 – Aparência do espectrofotômetro Cary 300 da Agilent Technologies
- 85 FIGURA 51 - Visão geral de um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 FEG
- 86 FIGURA 52 – Suporte para MEV, porta-amostra (stub) e suporte com alguns stubs
- 86 FIGURA 53 – Difratômetro raios-X modelo D8 ADVANCE da marca Bruker
- 88 FIGURA 54 – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba
- 91 FIGURA 55 – Curvas de voltametria cíclica para polianilina depositada a diferentes pHs
- 93 FIGURA 56 – Espectro UV-Vis para filmes de PANI a pH 1,5, 3,9 e 5,9
- 93 FIGURA 57 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI-TiO₂ depositados a pH 1,5
- 94 FIGURA 58 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI-TiO₂ depositados a pH 3,9
- 94 FIGURA 59 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI-TiO₂ depositados a pH 5,9
- 95 FIGURA 60 – Estrutura atômica da polianilina na forma sal de esmeraldina

- 95 FIGURA 61 – Estrutura de bandas relativa à geometria da Figura 60
- 96 FIGURA 62 – Estrutura atômica do TiO_2 (anatase)
- 96 FIGURA 63 – Estrutura de bandas relativa à geometria da Figura 62
- 96 FIGURA 64 – Estrutura atômica da polianilina (sal de esmeraldina) depositada sobre TiO_2 (anatase)
- 97 FIGURA 65 – Estrutura de bandas relativa à geometria mostrada na Figura 64
- 98 FIGURA 66 – Filmes depositados a pH de 1,5 com adição de TiO_2 e ciclados em solução de ácido sulfúrico a pH 1,5, 3,9 e 5,9
- 99 FIGURA 67 – Espectro UV-Vis para filmes de PANI e filmes de PANI com nanopartículas de TiO_2 adicionadas (PANI- TiO_2)
- 100 FIGURA 68 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI a pH 1,5 ampliada em 50.000x
- 101 FIGURA 69 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI- TiO_2 a pH 3,9 ampliada em 50.000x
- 101 FIGURA 70 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI a pH 5,9 ampliada em 50.000x
- 101 FIGURA 71 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI- TiO_2 a pH 5,9 ampliada em 25.000x
- 102 FIGURA 72 – Espectros EDS para PANI a pH 1,5 com e sem nanopartículas de TiO_2
- 103 FIGURA 73 – Difractogramas de raios-X de amostras depositadas a pH 1,5, com e sem adição de nanopartículas de TiO_2 , bem como o padrão de difração do substrato de ITO DRX
- 104 FIGURA 74 – Difractograma de nanopartículas de TiO_2 com planos cristalográficos
- 105 FIGURA 75 – Espectro Raman de filme de PANI depositado a pH de 3,9
- 106 FIGURA 76 – Espectro Raman de filme de PANI depositados a pH 1,5, com e sem incorporação de nanopartículas de TiO_2
- 107 FIGURA 77 – Espectro Raman de filmes depositados a pH 5,9

LISTA DE TABELAS

- 71 TABELA 1 – Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X
- 83 TABELA 2 – Parâmetros usados para a realização de voltametria cíclica de todos os filmes de PANI e PANI com TiO_2

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CE – *Counter Electrode*

CETENE – Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

DFT – *Density Functional Theory*

DRX – Difração de Raios X

EB – *Emeraldine Base*

ECS – Eletrodo de Calomelano Saturado

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy*

ES – *Emeraldine Salt*

FE – *Field Emission*

FEG – *Field Emission Gun*

ITO – *Indium Tin Oxide*

LED – *Light Emitter Diode*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PANI – Polianilina

pH – Potencial Hidrogeniônico

RE – *Reference Electrode*

Redox – Redução-Oxidação

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SIESTA – *Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms*

UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais

UV-Vis – UltraVioleta-Visível

WE – *Working Electrode*

PREFÁCIO

Antes mesmo de graduar-se em Tecnologia em Redes de Computadores, mas já como Técnico em Manutenção de Microcomputadores e Periféricos, Valfrido começou a trabalhar com recondicionamento de computadores — recuperação de equipamentos, sobretudo seus componentes eletroeletrônicos, como as placas-mãe, que aparentemente não tinham mais conserto. Ao graduar-se, retornou aos estudos de Física, a fim de se dedicar à pesquisa de materiais — a ciência dos materiais é uma área interdisciplinar que estuda as propriedades dos materiais e a sua relação com a estrutura a nível nanométrico, micrométrico ou macroscópico —, e em 2012 compôs, como aluno visitante, o grupo de pesquisa sobre o desenvolvimento de filmes de polianilina do departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Seu desempenho no grupo foi bastante elogiado, tanto pelos colegas quanto pelos professores, o que o motivou a continuar suas pesquisas, decidindo cursar o mestrado em Ciência de Materiais, na mesma universidade, em 2013.

Seu interesse, bem como seu conhecimento prático e teórico no campo de estudo da tecnologia dos materiais e suas propriedades, pode ser mensurado já na introdução da sua dissertação de Mestrado, que deu origem a esta obra, onde explica o potencial dos materiais orgânicos na produção de dispositivos elétricos e eletrônicos. Por serem menos escassos, mais baratos e menos nocivos ao meio ambiente, vêm despertando cada vez mais interesse científico e comercial, principalmente quando comparados à tecnologia baseada em materiais inorgânicos, como o silício, que é muito custosa, tanto em termos financeiros quanto ambientais. Essa compreensão do fim prático a que se destina a ciência perpassa todo o seu trabalho sobre a polianilina (PANI) e seus derivados.

A polianilina é um polímero (orgânico) condutor, isto é, “um plástico que conduz eletricidade”, que, pela facilidade de síntese e proces-

samento, e principalmente pela melhor estabilidade quando exposta ao meio ambiente, está entre as mais promissoras matérias-primas para utilização em componentes de dispositivos e aparelhos eletrônicos, entre outras inúmeras aplicações, como na Medicina. E esse potencial para múltiplas aplicações transformou a Polianilina em seu objeto de estudo.

O trabalho que ora apresentamos é resultado do estudo das propriedades e da estrutura da polianilina (PANI), após a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), a fim de obter propriedades mais aprimoradas, ainda não verificadas na literatura, e, especificamente, a fim de verificar a influência das nanopartículas nas propriedades da PANI, adquirida eletroquimicamente a diferentes pHs (1,5; 3,9; 5,9). Como consequência, foi possível aumentar a condutividade da PANI em 6 (seis) vezes, a pH menos ácido (pH 5.9), e ainda obter PANI na forma condutora, sendo que a ocorrência típica da PANI a pHs mais elevados é a PANI não dopada — a dopagem é uma técnica que transforma um material isolante em condutor de eletricidade, e consiste em injetar moléculas de ácido no polímero, o que provoca uma troca de cargas elétricas. Ao longo do texto, esta ocorrência é explicada em termos fundamentais, com ajuda de simulações de primeiros princípios.

Ou seja, o monômero anilina foi polimerizado, através da técnica de eletropolimerização pulsada, para formar filmes de polianilina sobre substrato de ITO (Indium Tin Oxide ou Óxido de Índio dopado com estanho), e depois as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) foram adicionadas aos filmes, com vistas a sua utilização, no futuro, na confecção de células solares orgânicas.

Em outras palavras, a produção e caracterização de filmes de PANI, com e sem adição de nanopartículas de TiO_2 , terá possível aplicação em células fotovoltaicas orgânicas, ou poliméricas, uma tecnologia que produz eletricidade a partir da luz solar, captada com a ajuda de polímeros semicondutores, o que hoje representa uma solução viável, econômica e ambiental, para superar nossa insegurança energética, à medida que nos tornemos menos dependentes das hidrelétricas, por exemplo.

O trabalho é, sem dúvida alguma, de excelência, pela qualidade técnica da pesquisa, pelo inegável valor científico e pelo valor socioambiental que manifesta desde as primeiras linhas.

Táise Matte Manhabosco
Ouro Preto (MG), junho de 2018

INTRODUÇÃO

Os materiais orgânicos despertam grande interesse na produção de dispositivos elétricos e eletrônicos, por serem menos nocivos ao meio ambiente, abundantes e mais baratos. Os dispositivos fotovoltaicos baseados em materiais inorgânicos, como o silício, ainda são os mais eficientes na conversão de energia solar. Porém, a sua purificação é cara, o que torna os dispositivos baseados nesta tecnologia muito custosos [1].

Em meados dos anos 80, um novo polímero condutor se destaca, a polianilina (PANI) [2-6]. Seu mecanismo de dopagem se dá por protonação da cadeia polimérica. Suas vantagens sobre os demais polímeros condutores são decorrentes da facilidade de síntese e processamento de filmes e, principalmente, da sua melhor estabilidade na presença do ar, tanto no estado não dopado quanto no dopado. Logo, a PANI e seus derivados são potenciais materiais para inúmeras aplicações, inclusive na área de dispositivos eletrônicos. [2, 5, 7, 8]

A síntese eletroquímica da PANI possui características singulares para a produção de filmes poliméricos [7, 9]. A eletropolimerização é uma técnica simples e eficiente para síntese de polímeros orgânicos e inorgânicos [10]. As vantagens da eletropolimerização são a formação reprodutível de filmes de polímeros orgânicos com resolução precisa sobre superfícies, o menor consumo de reagentes e a facilidade de síntese [11, 12].

Neste trabalho, o monômero anilina foi polimerizado através da técnica de eletropolimerização pulsada para formar filmes de polianilina sobre substrato de ITO (*Indium Tin Oxide* ou Óxido de Índio dopado com estanho). Em um segundo passo, nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) foram adicionadas aos filmes. O intuito é utilizar os filmes, em trabalhos futuros, para confecção de células solares orgânicas e testar a eficiência delas. Contudo, diodos emissores de luz (LED), dispositivos eletrocromáticos, baterias recarregáveis, entre outros, também estão na lista de aplicações viáveis para este polímero. O grande potencial da PANI para diversas aplicações desperta a atenção dos pesquisadores [12-16].

Os objetivos são a produção e caracterização de filmes de PANI com e sem a adição de nanopartículas de TiO_2 através da técnica de eletropolimerização pulsada, para possível aplicação em células fotovoltaicas orgânicas. Busca-se ainda investigar e caracterizar a estrutura dos filmes depositados a diferentes pHs, com ou sem adição de nanopartículas, através das técnicas de espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, bem como investigar o comportamento eletroquímico de todos os filmes por meio de curvas de voltametria cíclica.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

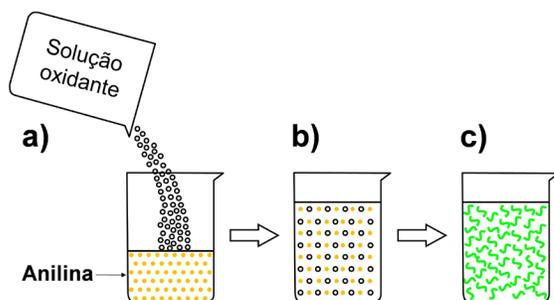
1.1 Polianilina

Polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o intuito de identificar os que apresentam melhor resposta em termos de estabilidade térmica, processabilidade, condutividade elétrica e propriedades redox interessantes [7, 17]. Nesse contexto, a polianilina (PANI) recebe grande atenção, pois se destaca entre os demais polímeros por não apresentar problemas de instabilidade e dificuldade de processamento [7, 12-14, 18-20]. Sua estabilidade química em condições ambientais, facilidade de dopagem e polimerização, processabilidade, seu baixo custo, entre outras propriedades singulares, viabilizam muitas aplicações tecnológicas [7, 12, 14, 20, 21].

1.1.1 Síntese da polianilina

A PANI é normalmente preparada pela oxidação direta da anilina usando um oxidante químico adequado ou pela oxidação eletroquímica sobre diferentes materiais [12, 22, 23,]. Para sintetizar quimicamente a PANI, pode-se utilizar uma variedade de agentes oxidantes, bem como meios ácidos inorgânicos (HCl ou H₂SO₄, por exemplo) e também ácidos funcionalizados [7, 12]. Na Figura 1, é mostrado um esquema ilustrativo de uma síntese química de PANI.

Figura 1 – Esquema ilustrativo de uma síntese química de nanofibras de polianilina



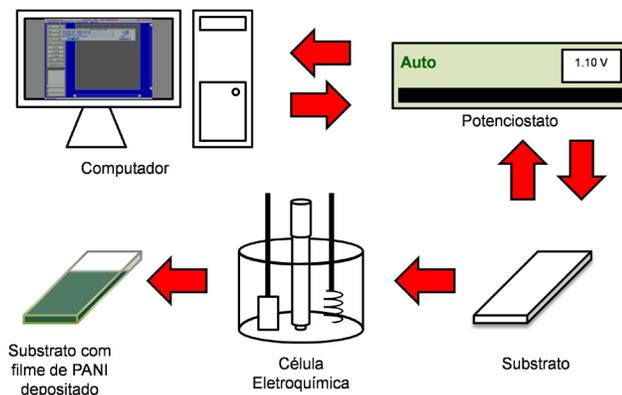
Legenda: Em (a), a solução dopante oxidante (círculos abertos) é misturada à solução de anilina (círculos laranjas); em (b), uma solução homogênea é obtida; em (c), os reagentes são consumidos durante a formação das nanofibras.

Fonte: [24].

Por outro lado, a síntese eletroquímica possui características singulares para a produção de filmes poliméricos, os quais são formados através de uma técnica denominada eletropolimerização [7, 9]. Esta técnica é simples e eficiente para a síntese de polímeros orgânicos e inorgânicos [10]. As vantagens da eletropolimerização são a formação reprodutível de filmes de polímeros orgânicos, o fato de o processo electroquímico ser frequentemente muito mais limpo e de a PANI obtida estar numa forma relativamente pura (levando em consideração que não há produtos químicos adicionais), se comparada com a obtida a partir da polimerização química [11, 12]. Além disso, o uso mínimo de reagentes químicos reduz a geração de rejeitos e, conseqüentemente, a poluição [12].

As condições de síntese eletroquímica podem mudar as características e as propriedades estruturais e morfológicas do filme formado [15]. Diversos estudos podem ser usados para se optar pelas melhores condições de síntese da PANI, de modo a aperfeiçoar a condutividade elétrica e as demais propriedades deste polímero. Na polimerização eletroquímica, o que acontece é a oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de metal inerte (o substrato), como o vidro com superfície condutora (*conductive glass*), a platina ou o ouro, como pode ser verificado através do esquema simplificado de polimerização (Figura 2).

Figura 2 – Esquema simplificado da eletropolimerização da PANI.



Legenda: O computador controla e recebe os dados do potenciostato, o qual aplica o potencial ou corrente controlados no eletrodo de trabalho (substrato).

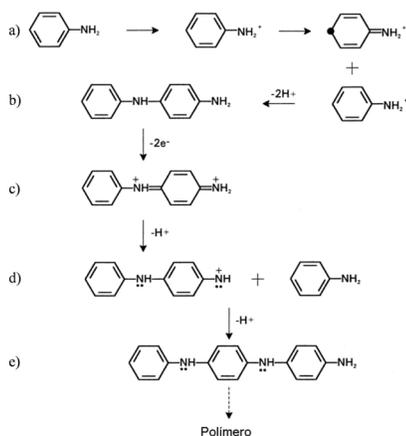
Dos métodos de eletropolimerização mais utilizados, os de corrente e potencial controlados são destaques. Ao optar por esses métodos, a formação de um filme de polianilina ocorre com potencial fixo, com um valor entre 0,7 V e 1,2 V [7]. A aplicação de um potencial pulsado também pode ser empregada para a obtenção dos filmes [25]. O eletrólito é uma solução ácida e sua concentração influenciará criticamente as propriedades (morfológicas, de condutividade ou peso molecular, por exemplo) da PANI que se formará [7].

Ainda que os métodos de síntese para produzir polianilina sejam relativamente simples, o mecanismo de polimerização e a natureza exata de sua química de oxidação são bastante complexos [14, 22, 26].

Segundo descreve Jansen *et al.* [27], a polimerização da anilina tem início na oxidação do monômero anilina para formar espécies diméricas, uma vez que o potencial de oxidação da anilina é maior que o dos dímeros, oligômeros e polímeros formados posteriormente. Veja Figura 3.

Figura 3 – Mecanismo de polimerização da anilina

proposto por Jansen *et al*



Legenda: Em (a), o monômero anilina oxida-se e transforma-se em uma estrutura intermediária, a qual se somará a um outro monômero oxidado; em (b), a nova estrutura perde dois hidrogênios para formar um dímero; em (c), o dímero oxida-se perdendo dois elétrons e um hidrogênio; em (d), o dímero se junta a outro monômero por meio de uma substituição eletrofílica aromática; em (e), um trímero é formado e o processo se repete até a produção do polímero.

Fonte: [27].

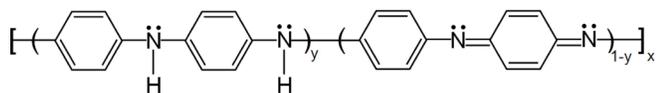
Após a formação, os dímeros são imediatamente oxidados e reagem com o monômero de anilina por meio de uma substituição eletrofílica aromática, seguida por oxidação adicional e desprotonação para proporcionar os trímeros. Este processo é repetido, levando à formação de PANI [27, 28].

1.1.2 Estados de oxidação da polianilina

Polianilina é um polímero eletroativo que pode existir em vários estados de oxidação caracterizados pela proporção de iminas e aminas [1, 23].

A classe de polímeros que as polianilinas representam é dada por uma fórmula geral do tipo exibido na Figura 4 [7]:

Figura 4 – Fórmula da polianilina

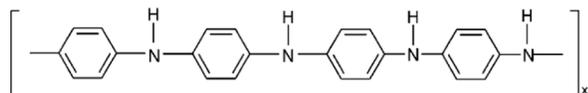


Ela define a composição química da polianilina na forma de base não dopada, a qual é composta por y unidades das espécies reduzidas e $(1-y)$ unidades de espécies oxidadas. O valor de y varia continuamente entre 0 e 1, sendo que, quanto mais próximo de zero, mais oxidado o polímero, e, de modo inverso, assumindo o valor 1, temos a polianilina completamente reduzida [26].

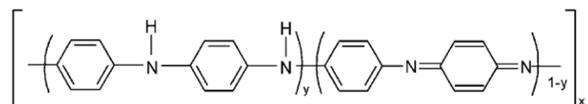
Os diferentes graus de oxidação da PANI são conhecidos pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y assume os valores 1; 0,75; 0,5; 0,25 e 0 respectivamente [7, 6, 13, 30]. Na Figura 5, são exibidas as principais formas da PANI [29, 30].

Figura 5 – Principais estados de oxidação da polianilina

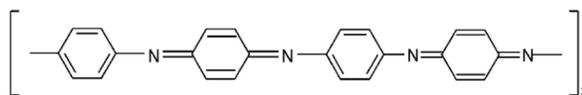
Leucoesmeraldina ($y = 1$, forma completamente reduzida. Coloração amarela)



Base Esmeraldina ($y = 0.5$)



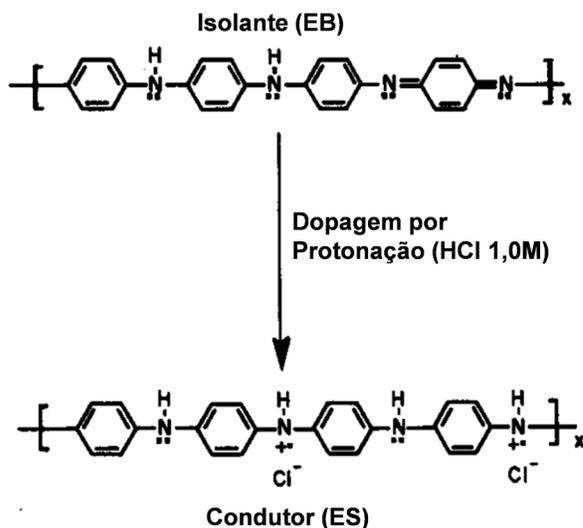
Pernigranilina ($y = 0$, forma completamente oxidada. Coloração violeta)



Fonte: (Adaptado de [26, 29])

Na forma base esmeraldina, a polianilina reage com ácidos, resultando na forma condutora sal esmeraldina. O processo se chama dopagem por protonação e está apresentado na Figura 6. É interessante mencionar que este material protonado não perde condutividade quando exposto ao ar por um longo tempo e que a protonação é reversível (desprotonação) por tratamento com solução aquosa básica [6, 7]. Além da alta condutividade elétrica, quando no estado de sal esmeraldina, a polianilina possui a curiosa propriedade de variar a cor em função do potencial e do pH (eletrocromismo) [7, 20, 30, 31].

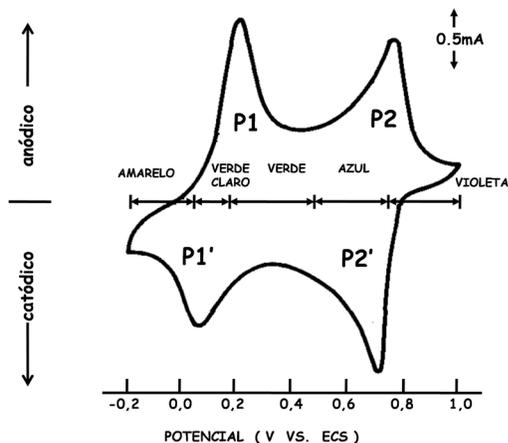
Figura 6 – Exemplo de esquema da formação da banda de condução polarônica em polianilina tratada com solução aquosa de ácido clorídrico (1,0M)



Legenda: EB=base esmeraldina; ES=sal de hidróclorato de esmeraldina.
Fonte: [7].

O acentuado eletrocromismo é uma das mais curiosas características da PANI, que muda de cor reversivelmente a partir do estado reduzido até o totalmente oxidado. Ao realizar uma eletroanálise, como a voltametria cíclica, por exemplo, é possível observar a mudança na coloração de um filme de polianilina [31, 12].

Figura 7 – Voltamograma cíclico típico de um filme de polianilina (sal de esmeraldina), com a indicação das cores observadas nas diferentes regiões de potencial, vs. ECS, $V = 50\text{mV/s}$



Fonte: [7]

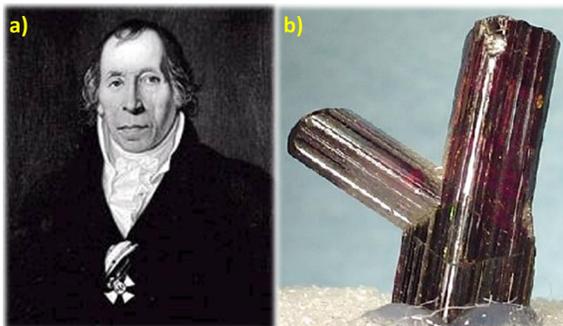
Nos estudos de voltametria cíclica, o filme depositado no eletrodo (substrato) é ciclado entre potenciais em uma solução isenta de monômero [5, 7]. Na Figura 7 está representado o voltamograma cíclico característico da PANI na forma de sal de esmeraldina em HCl 1,0 M, bem como a variação aproximada de coloração em função do potencial aplicado [6]. O primeiro par de picos redox P1 diz respeito à interconversão entre as formas leucoesmeraldina (amarelo) e esmeraldina (verde). Já o par P2 no potencial mais positivo se refere à interconversão entre as formas esmeraldina e pernigranilina (violeta) [5].

1.2 Titânio

O titânio foi descoberto pelo mineralogista inglês William Justin Gregor, a partir do mineral chamado ilmenita, em 1791. Mais tarde, o químico alemão Martin Heinrich Klaproth (Figura 8) descobriu um material idêntico ao achado por Gregor, porém, a partir do rutilo. O material recebeu o nome de titânio em 1795. Contudo, o metal puro (99,9%)

somente foi feito a partir de 1910 por Hunter, através do aquecimento do Tetracloreto de Titânio (TiCl_4) [32].

Figura 8 – Martin Heinrich Klaproth e rutilo

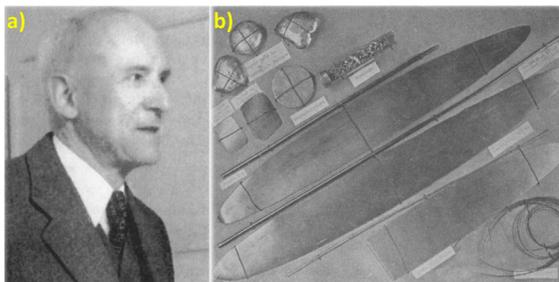


Legenda: O químico alemão Martin Heinrich Klaproth (a) descobriu o titânio a partir do rutilo (b).

Fonte: Adaptado de [33, 34].

O metal foi uma curiosidade nos laboratórios da época até que, em 1946, o metalurgista luxemburguês William Justin Kroll (Figura 9) mostrou que o titânio poderia ser produzido comercialmente pela redução de TiCl_4 com magnésio. O método ficou conhecido por Processo de Kroll [32].

Figura 9 – Willian Justin Kroll e amostras produzidas por ele em 1937



Nota: No outono de 1938, em uma visita aos Estados Unidos, em uma tentativa de vender seu processo de redução de titânio, Kroll ofereceu-o a seis das empresas líderes das indústrias de materiais não-ferrosos e elétricos. Nenhuma delas teve interesse, apesar de ele argumentar sobre a disponibilidade dos minérios, sobre as boas propriedades de corrosão do metal e sobre a resistência mecânica, comparável à dos aços inoxidáveis.

Fonte: [35].

Na sua forma metálica, é muito conhecido por ter excelente resistência à corrosão, pela grande resistência mecânica e por diversas outras qualidades interessantes para muitas aplicações, sendo inclusive considerado fisiologicamente inerte [32].

1.2.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio, conhecido também como óxido de titânio ou simplesmente TiO_2 , é um óxido encontrado na natureza. Quando puro, tem um aspecto relativamente claro (Figura 10) e um alto índice de refração com dispersão óptica maior que o diamante [32].

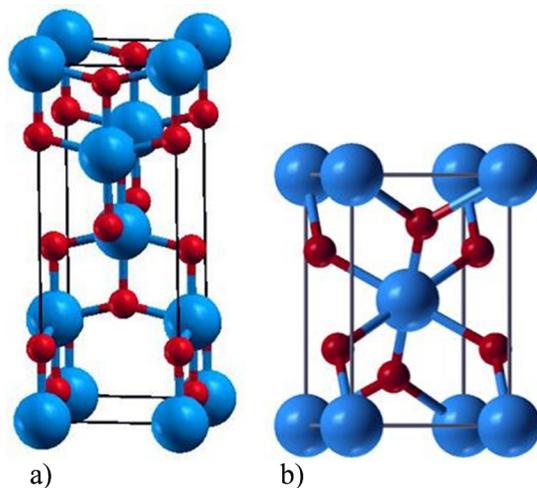
Figura 10 – Aspecto do dióxido de titânio



Nota: Quando puro, o TiO_2 tem aparência relativamente clara.
Fonte: [36].

Mesmo apresentando características mais ácidas do que básicas, ele é anfótero [32], isto é, comporta-se tanto como ácido quanto como base [37]. Também é polimorfo (Figura 11), pois existe em três formas cristalinas básicas: rutila (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico) [32, 38, 39].

Figura 11 – Fases do dióxido de titânio



Legenda: (a) Anatase; (b) Rutila.
Fonte: [40].

A fase bruquita é, em geral, instável e não desperta muito interesse [41]. A transformação de fase do TiO_2 depende da temperatura de calcinação [39]. A fase rutila é formada em temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, porém a fase anatase é formada a partir de temperaturas em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$ [41]. A estrutura cristalina da anatase é a mais desejada, devido à alta mobilidade eletrônica [38] e à maior atividade catalítica [42], e ela pode ser empregada em diversos dispositivos, por exemplo, em células solares.

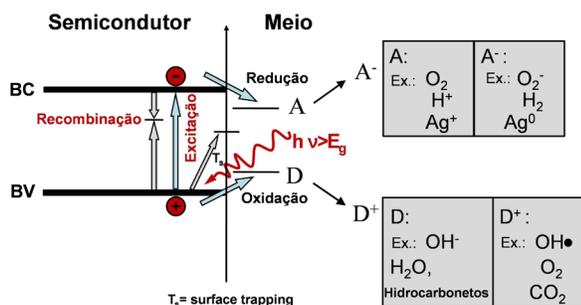
1.2.2 Propriedade fotocatalítica do TiO_2

Tecnologicamente o dióxido de titânio é um dos mais importantes materiais óxidos [43]. Uma característica que atualmente vem atraindo a comunidade científica é a reação do TiO_2 quando exposto à luz, a reação fotocatalítica. O dióxido de titânio tem um conjunto quase único de propriedades que permite a transferência direta de luz em espécies químicas [38], possui elevada estabilidade química sobre ampla escala de

pH, fotoestabilidade e potencial de ativação por luz solar [45]. Estas propriedades podem ser exploradas para enfrentar muitos desafios globais contemporâneos, tais como degradação de poluentes, síntese orgânica e quebra de moléculas de água em H_2 e O_2 (com potenciais aplicações para gerar o combustível do futuro, o hidrogênio) [38, 42, 45, 46].

Os princípios básicos em uma reação fotocatalítica estão esquematizados na Figura 12. Se luz de energia igual ou superior ao *band-gap* atinge um semicondutor como o TiO_2 , um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, criando um buraco na camada de valência [38, 45, 46].

Figura 12 – Esquema de processo fotoinduzido em um semicondutor (TiO_2) / interface eletrolítica



Legenda: A luz ($h\nu$) excita o elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O elétron e o buraco reagem com um receptor (A) e/ou um doador (D). Espécies receptoras e doadoras são reduzidas ou oxidadas, processo este conhecido como a reação fotocatalítica. O aprisionamento de elétrons e buracos (surface trapping) compete com a reação, reduzindo a eficiência fotocatalítica. Nas caixas à direita, podem ser observados os exemplos de produtos e reações típicos gerados em uma reação fotocatalítica de TiO_2 .

Fonte: [38].

Buraco e elétron difundem ou migram na sua respectiva banda para a superfície do semicondutor e reagem no meio com as espécies redox adequadas [45, 46]. No caso do TiO_2 , a energia do elétron e buraco permite não só a quebra da água (geração de H_2 e O_2) [42], mas também a formação de radicais OH^\bullet [43]. Esses radicais são capazes de

oxidar um amplo número de compostos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, para a destruição oxidativa — teoricamente — de qualquer poluente orgânico [38].

A atividade fotocatalítica depende da estrutura cristalina, do tamanho do cristal e da área superficial [42]. O dióxido de titânio é um dos melhores candidatos para funcionalizar materiais [46]. Os compósitos exibem melhoria na atividade catalítica, na bioatividade ou no desempenho de células solares, se comparado com as nanopartículas de TiO_2 puro [39]. Atualmente, a pesquisa em fotocatalise tem focado no desenvolvimento de métodos para modificar semicondutores através da incorporação de materiais que absorvam luz na região do visível para um melhor aproveitamento da radiação solar [42, 45, 46].

1.2.3 Materiais e compósitos constituídos com TiO_2

O interesse no desenvolvimento de novos compósitos orgânicos e/ou inorgânicos tem crescido nos últimos anos devido ao potencial de uso destes materiais [47] e ao aperfeiçoamento de propriedades químicas e ópticas, em comparação com seus componentes analisados individualmente [39]. Estes compósitos fazem parte de uma classe de materiais híbridos com propriedades incomuns, os quais podem ser usados em diversas áreas como óptica, iônica, eletrônica, mecânica e biológica [39, 43, 44, 47].

Uma importante classe de materiais híbridos é composta por polímeros condutores como a polianilina ou os nanocompósitos de PANI, os quais representam uma fração dos compostos orgânicos [47]. Há também tipos de nanocompósitos em que o material inorgânico representa a sua fase nanométrica, tais como as nanopartículas de TiO_2 adicionadas a PANI [47].

A síntese e caracterização de diferentes híbridos de PANI/ TiO_2 tem sido publicada em alguns trabalhos com o intuito de encontrar materiais com aplicações em dispositivos eletrocromáticos, fotoeletroquímicos,

óptica não linear e outros [42, 47]. A combinação de PANI com nanopartículas tem sido considerada como responsável por um aumento nos valores de fotocorrente da PANI, devido à ocorrência da dissociação de éxciton na sua interface [47].

Para alguns autores, um dos desafios para aumentar a eficiência catalítica é reduzir o *gap* entre bandas do TiO_2 , o qual tem valor entre 3.0 e 3.2 eV. A redução do *gap* entre bandas pode ser realizada por meio da síntese com adição de outros materiais com menor *gap* [38, 42].

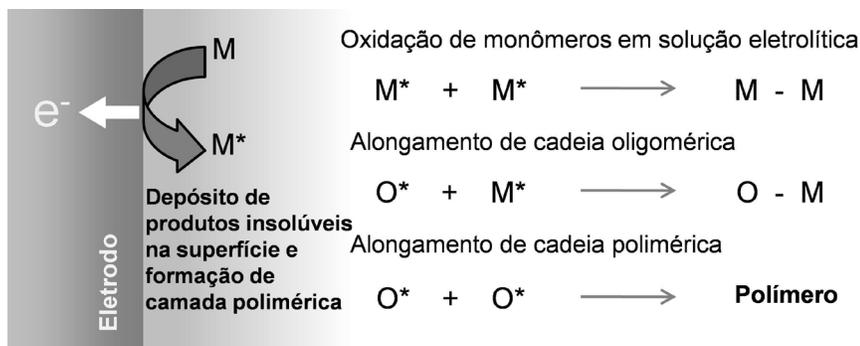
1.3 Eletropolimerização

A eletrodeposição ou deposição eletroquímica é um processo eletroquímico que permite a formação de depósitos sólidos sobre a superfície de um material condutor [48]. Estão envolvidos nas reações eletroquímicas estímulos elétricos de origem externa, os quais promovem a transferência de cargas elétricas através do meio eletrodos/eletrólito [48-51].

A deposição eletroquímica se baseia nas reações de redução-oxidação (redox), as quais ocorrem geralmente sobre a superfície de um eletrodo sólido mergulhado em uma solução eletrolítica, de tal modo que a anexação das espécies reduzidas implica na formação de uma camada depositada [48].

A polimerização eletroquímica ou eletropolimerização é similar à deposição eletroquímica de filmes metálicos [52]. Os elétrons seguem através da interface eletrodo-eletrólito quando um potencial ou corrente é aplicado a um eletrodo, como na Figura 13 [52]. Entretanto, a deposição de filmes metálicos ocorre através da redução da espécie eletroquímica em solução, ao passo que a eletropolimerização ocorre através da oxidação do monômero.

Figura 13 – Ilustração do processo de eletropolimerização



Legenda: O monômero (M) é oxidado (M*) e, unindo-se a outro monômero oxidado, forma um oligômero (O*), o qual também se une a outro monômero oxidado, formando um oligômero maior (O* + O*) e, assim, sucessivamente, resultando no polímero.

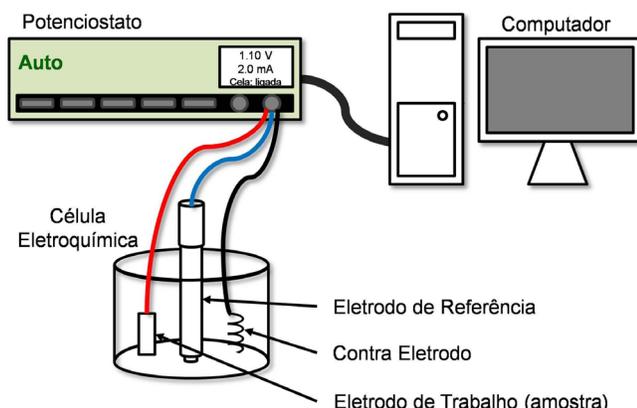
Fonte: (Adaptado de [52]).

A eletropolimerização é um dos principais métodos para o preparo de filmes de polímeros condutores. Uma das vantagens de se utilizar a eletroquímica é que a produção do filme polímero condutor na superfície do eletrodo (substrato) é feita em uma única etapa e requer uma quantidade menor de reagentes químicos. [53].

1.3.1 Instrumentação eletroquímica

A instrumentação eletroquímica geralmente consiste de um potenciostato, para aplicar um potencial controlado em um eletrodo (ou um galvanostato, para controlar a corrente), juntamente com um gerador de função, para produzir a perturbação desejada, bem como um sistema de gravação e visualização, para medir e apresentar corrente (i), potencial (E), e tempo (t) [12, 54]. O potenciostato é conectado à célula eletroquímica, a qual é tipicamente composta de três eletrodos [54], veja Figura 14.

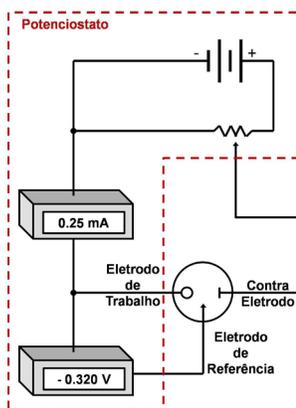
Figura 14 – Esquema dos componentes necessários para o trabalho experimental em eletroquímica



Legenda: O computador é conectado ao potenciostato, o qual é ligado à célula eletroquímica de três eletrodos. Por meio de um software é possível controlar todas as funções do potenciostato e visualizar, por exemplo, a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo.

Na instrumentação eletroquímica moderna, o potenciostato possui muitos dos circuitos ou módulos (gerador de função, voltímetro, amperímetro etc.) necessários para se realizar o trabalho experimental tanto de produção quanto de caracterização de amostras, sendo capaz de gerar, medir e apresentar as grandezas fundamentais (potencial e corrente) [54], ver Figura 15.

Figura 15 – Configuração elétrica do sistema eletroquímico de três eletrodos.

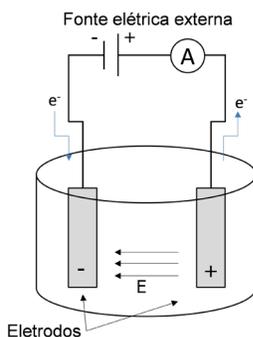


O potenciostato, os amplificadores e outros módulos utilizados para condicionar os sinais de corrente e potencial, são dispositivos analógicos construídos com amplificadores operacionais [54]. Os dispositivos analógicos são sistemas eletrônicos que manipulam sinais contínuos, tais como voltagens. O gerador de função também pode ser do tipo analógico, mas muitas vezes o sinal desejado é gerado na forma digital com um computador e, em seguida, alimentado para o potenciostato através de um conversor analógico-digital [54].

1.3.2 A Célula eletroquímica

Quando se trata de transferência de elétrons, essencialmente, todas as reações eletroquímicas são classificáveis em reações oxidantes ou redutoras [52]. Durante as reações redutoras ocorre a transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito. Diz-se então que a deposição foi catódica. Inversamente, quando acontecem as reações oxidantes, ocorre a transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo, portanto, deposição anódica. O recipiente que contém a solução e os eletrodos é chamado de célula eletroquímica, que é onde o processo eletroquímico descrito acontece, veja Figura 16.

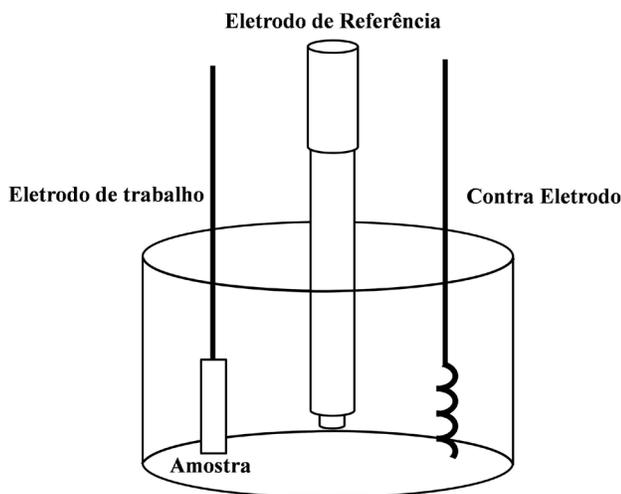
Figura 16 – Representação simplificada de uma célula eletroquímica contendo uma fonte de corrente externa e dois eletrodos



Legenda: A fonte carrega os eletrodos com cargas opostas, gerando um campo elétrico E
Fonte: [49].

A fonte externa forma um campo elétrico (E) carregando os eletrodos com cargas contrárias (Figura 16). O eletrodo positivo é chamado ânodo, e o negativo, cátodo. O campo elétrico determina o movimento dos íons presentes no eletrólito, e tal movimentação é uma corrente elétrica originando o fechamento do circuito. [48, 50, 51]. O problema é que essa configuração (célula com dois eletrodos) torna difícil manter constante o potencial no eletrodo de trabalho, devido à passagem de corrente entre ele e o contraeletrodo. Portanto, é necessário um terceiro eletrodo, o eletrodo de referência, para se ter certeza de que o potencial aplicado é o desejado (Figura 17) [54].

Figura 17 – Representação de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



Legenda: Entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo flui uma corrente (i). Entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o potencial é mantido constante. A principal função do eletrodo de referência é auxiliar o potenciostato no monitoramento do potencial na célula, mantendo-o constante em relação ao eletrodo de trabalho.

Fonte: [54].

O eletrodo de referência pode ser do tipo Ag/AgCl/KCl (prata/cloreto de prata ou *silver-silver chloride electrode*) e Hg/Hg₂Cl₂/KCl (calomelano saturado ou *saturated calomel electrode - SCE*). É comum ver na literatura potenciais identificados seguidos de “vs. Ag/AgCl”, por exem-

plo, quando este tipo de eletrodo for usado [54]. Considerando que o eletrodo de referência tem uma composição constante, o seu potencial é fixo. Portanto, quaisquer alterações na célula são atribuídas ao eletrodo de trabalho. Pode-se dizer que observar ou controlar o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência é equivalente a observar ou controlar a energia dos elétrons dentro do eletrodo de trabalho [54].

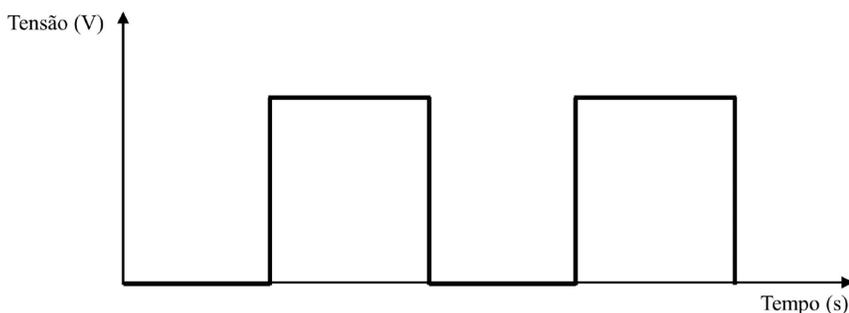
As técnicas da eletroquímica são particularmente interessantes para a manipulação química porque a extensão da modificação pode ser controlada pelo potencial eletroquímico [55].

1.3.3 Eletropolimerização pulsada

É possível realizar a deposição por potencial constante ou utilizando pulsos com uma frequência desejada. Ainda, pode-se realizar a deposição aplicando-se uma determinada corrente ao sistema eletroquímico. Estas e outras possibilidades evidenciam a versatilidade de um sistema de instrumentação eletroquímica e as diversas opções de geração de sinal [54-56].

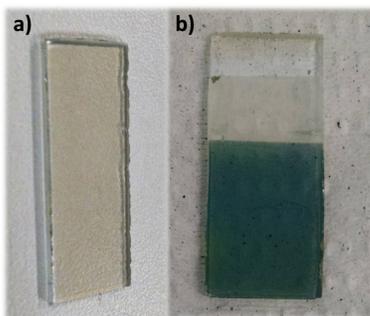
A eletropolimerização pulsada consiste na aplicação de tensão em forma de pulsos com amplitude e frequência previamente determinadas de acordo com a necessidade do trabalho que se deseja realizar (Figura 18).

Figura 18 – Representação do sinal de eletropolimerização potencioestática pulsada



Os filmes poliméricos obtidos por esta técnica apresentam, visualmente, uma aparência uniforme e sem falhas, que poderiam decorrer da formação ou adsorção de bolhas de oxigênio durante a reação de polimerização (Figura 19). É possível que a ausência de descontinuidades esteja relacionada à não nucleação de bolhas de oxigênio ou à não adsorção destas no filme polimérico, tendo em vista que, com a deposição pulsada, o oxigênio tem a possibilidade de se disseminar no período em que não há passagem de carga [57].

Figura 19 – Imagem de um filme de polianilina polimerizado durante este trabalho sobre um substrato de ITO (óxido de índio dopado com estanho)



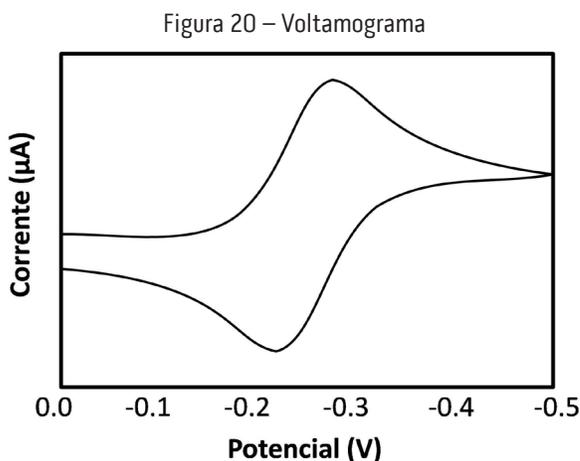
Legenda: Em (a), o substrato limpo e pronto para a deposição. Em (b), o filme de polianilina (camada verde, visualmente uniforme) foi formado após a eletropolimerização pulsada.

Estudos na literatura mostram que filmes produzidos pela eletropolimerização pulsada, seja ela potencioestática ou galvanostática, permitem a obtenção de melhores depósitos, já que a corrente descontínua elimina a polarização de concentração na interface eletrodo-solução, possibilita a aplicação instantânea de potencial (ou corrente) e permite ainda o controle da frequência de aplicação do potencial (ou corrente) [56-57].

1.4 Técnicas de caracterização

1.4.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química ou de uma superfície são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, o voltamograma (Figura 20). Essa técnica tem como base os fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a fina camada de solução próxima a essa superfície. É classificada como uma técnica dinâmica, porque a célula eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$), a qual é medida em função da aplicação de um potencial controlado [17, 61].

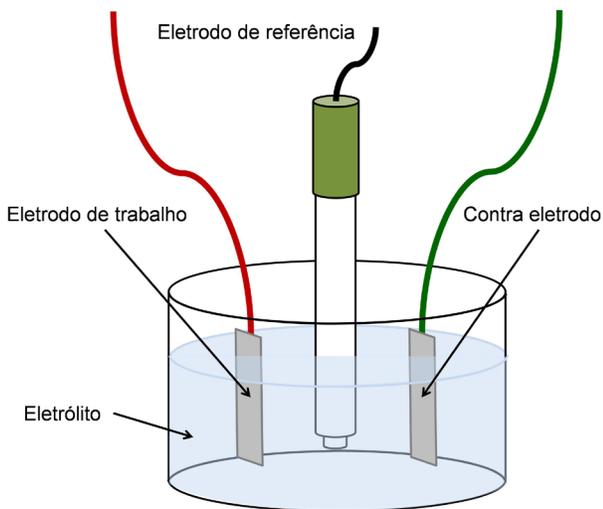


Nota: Na voltametria, o registro da corrente vs. potencial é chamado de voltamograma. A corrente é medida em função da aplicação de um potencial controlado, ou seja, aplica-se tensão e mede-se corrente.
Fonte: [61].

O voltamograma é produzido durante a eletrólise da espécie química ou varredura da superfície em uma célula eletroquímica constituída de, pelo menos, três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contraeletrodo), como pode ser visto na Figura 21.

O eletrodo de trabalho (WE - *Working Electrode*) é o terminal, normalmente feito de platina, ouro, grafite ou óxido de índio e estanho, usado para conectar a amostra adequadamente ao circuito do potenciostato. É neste eletrodo que ocorrem os processos de redução e oxidação do material a ser analisado. O contraeletrodo (CE - *Counter Electrode*), se for um eletrodo inerte, é constituído geralmente de platina ou ouro e, em relação ao eletrodo de trabalho, possibilita a passagem de corrente, que é medida e registrada. O eletrodo de referência (RE - *Reference Electrode*) tem como função fundamental manter constante o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Os tipos mais comuns de eletrodo de referência são o de prata e o de calomelano saturado [62-64], como já mencionado na seção 2.3.2.

Figura 21 – Célula eletroquímica envolvendo três eletrodos



Legenda: Entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, o potencial é mantido constante. Já entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo, pode-se observar o fluxo de elétrons.

Fonte: [61].

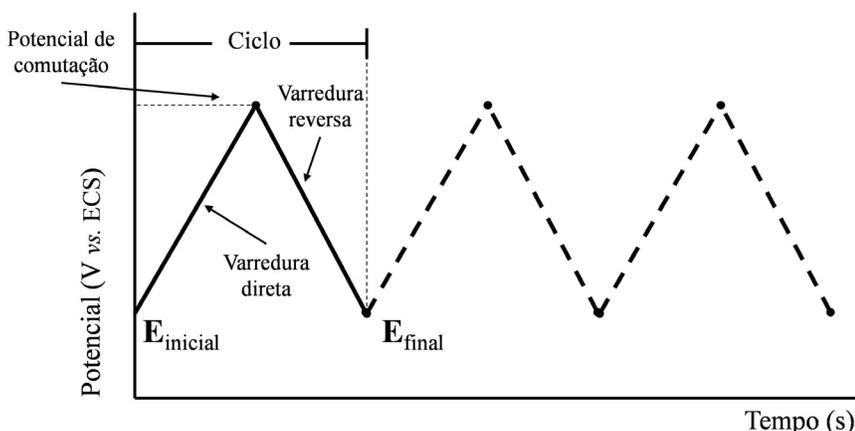
O potencial é aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, variando a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultantes deste processo são registrados simultaneamente no gráfico (voltamograma), conforme a Figura 20 [60, 64].

Há diferentes modos de aquisição desses dados ou diferentes técnicas de voltametria. A escolha de uma delas irá depender do tipo e da qualidade de informação que se quer obter sobre o analito ou sobre o processo relacionado ao eletrodo de trabalho e o analito [61]. A voltametria cíclica é uma boa opção para estudos em eletroquímica devido a sua eficiente capacidade de fornecer dados sobre a termodinâmica de processos redox, sobre a cinética de reações heterogêneas e transfêrências de elétrons e sobre reações químicas ligadas a processos adsorptivos (adesão ou acumulação de moléculas a uma superfície sólida) [62].

1.4.2 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é rotineiramente utilizada por possibilitar a obtenção de informações qualitativas a respeito de procedimentos eletroquímicos [61]. Consiste na varredura linear do potencial de um eletrodo fixo em uma solução, sem agitação, empregando uma forma de onda de potencial triangular (Figura 22). Um ou múltiplos ciclos podem ser realizados, dependendo da informação desejada [62, 65].

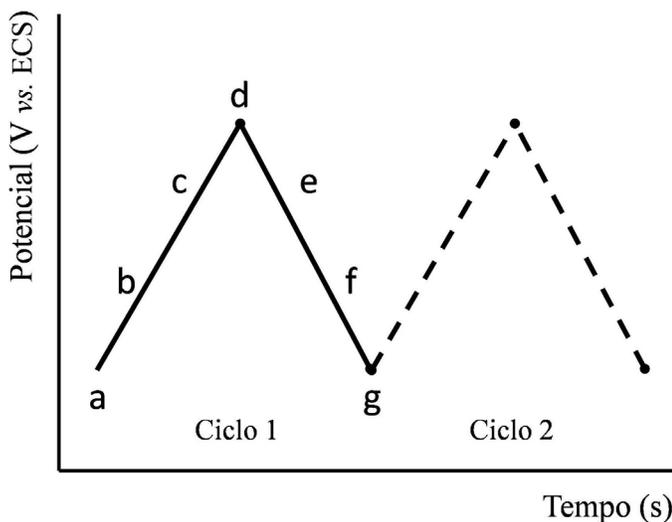
Figura 22 – Sinal de excitação em um experimento qualquer de voltametria cíclica



O sinal de excitação (Figura 22) é produzido em consequência do

potencial resultante aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esse pulso triangular varre o potencial do eletrodo entre dois valores, conhecidos por potencial inicial (E_{inicial}) e potencial final (E_{final}), percorrendo outros pontos chamados de potencial de pico anódico (E_{pa}) e potencial de pico catódico (E_{pc}). É interessante perceber que a taxa ou velocidade de varredura é dada pela inclinação ou coeficiente angular do sinal de excitação [64, 65].

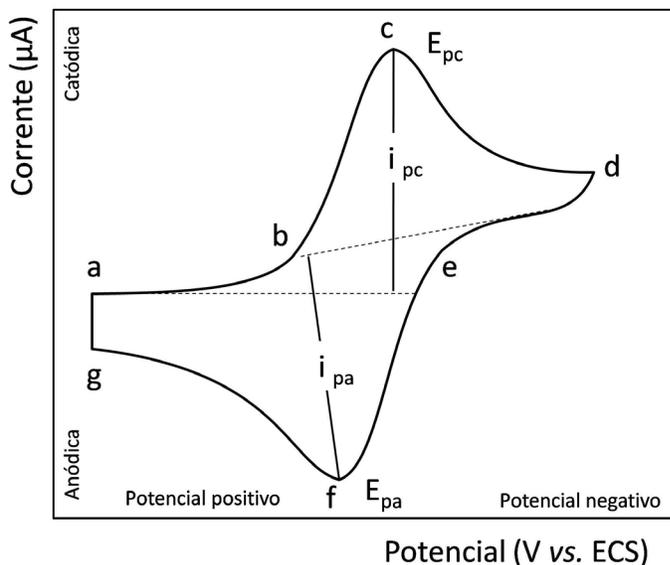
Figura 23 – Etapas em um ciclo do sinal de excitação



Legenda: (a) potencial inicial; (b) valor do potencial em que a redução do analito aumenta; (c) potencial de pico catódico; (d) potencial de comutação; (e) valor do potencial em que a oxidação aumenta; (f) potencial de pico anódico; (g) potencial final.

Na varredura direta (Figura 23), inicialmente, a varredura é feita negativamente, iniciando a partir de um potencial superior (a) e terminando em um potencial menor (d). O extremo do potencial (d) é chamado de potencial de comutação (*switching potential*) e é o ponto onde a voltagem é suficiente o bastante para ter causado uma oxidação ou redução de um analito. A varredura reversa ocorre de (d) para (g) e é onde o potencial faz a varredura positivamente [61, 65].

Figura 24 – Voltamograma típico e suas etapas



Legenda: (a) potencial inicial (E_{inicial}); (b) valor do potencial em que a redução do analito aumenta; (c) potencial de pico catódico (E_{pc}); (d) potencial de comutação, conhecido por vértice (vertex) nos potenciostatos; (e) valor do potencial em que a oxidação aumenta; (f) potencial de pico anódico (E_{pa}); (g) potencial final (E_{final}).

Fonte: [61, 66].

A Figura 24 mostra uma redução típica ocorrendo de (a) para (d) e uma oxidação ocorrendo de (d) para (g). É importante observar que alguns analitos sofrem o processo de oxidação primeiro, no caso em que o potencial inicia a varredura positivamente. Este ciclo pode ser repetido e a taxa de varredura pode ser variada [64, 65]. O voltamograma cíclico é uma função dependente do tempo e de um grande número de parâmetros físico-químicos envolvidos [62].

Para iniciar os experimentos com a técnica de voltametria cíclica, o operador deve estabelecer as condições experimentais e seus respectivos parâmetros: potencial inicial; potencial final; potencial de comutação ou vértice; velocidade de varredura (mV/s), número de ciclos (varreduras ou *scans*); e a sensibilidade de corrente. Os valores dos potenciais mencionados deverão ser considerados em volts (V) ou milivolts (mV), dependendo do equipamento ou da necessidade do experimento.

1.4.3 Espectroscopia ultravioleta-visível

1.4.3.1 Espectroscopia

Espectroscopia é a ciência da interação da matéria com a radiação eletromagnética. Dependendo da forma de interação com a matéria, a espectroscopia pode ser do tipo absorção, emissão, espalhamento, ressonância e impedância [67].

A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis) é um tipo de espectroscopia de absorção na qual a radiação empregada está na região espectral do ultravioleta-luz visível [67].

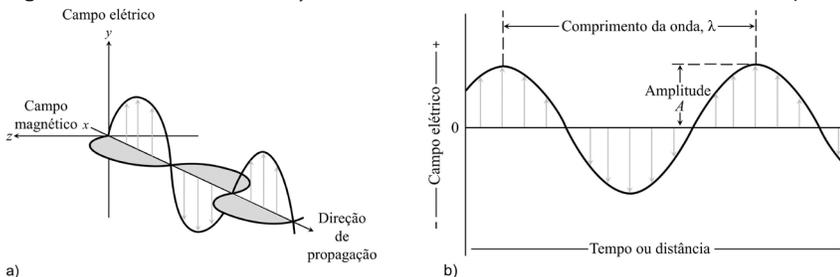
1.4.3.2 Fundamentos da espectroscopia UV-Vis

A radiação eletromagnética é uma forma de energia transmitida através do espaço a altíssimas velocidades. A luz é denominada radiação eletromagnética nas regiões do UV/visível e, algumas vezes, no infravermelho. Pode ser descrita como uma onda e, portanto, é necessário definir as suas propriedades, tais como comprimento de onda, frequência, velocidade e amplitude. Ao contrário das ondas sonoras, a luz não requer nenhum meio de suporte para a sua transmissão. Por isso, ela pode atravessar o vácuo sem problemas [67].

É conveniente lembrar que o modelo ondulatório falha quando se considera os fenômenos associados com a absorção e emissão de energia radiante. Para esses processos, a radiação eletromagnética pode ser tratada como pacotes discretos de energia ou partículas chamadas fótons ou quanta. Essas formas de abordar a radiação como partículas e como ondas são complementares, e não mutuamente excludentes [67].

Para fenômenos como a reflexão, a refração, a interferência e a difração, é apropriado modelar a radiação eletromagnética como ondas constituídas de um campo elétrico e um campo magnético oscilantes e perpendiculares entre si (Figura 25).

Figura 25 – Um feixe de radiação e sua natureza ondulatória com uma única frequência



Legenda: Em (a), é apresentada uma onda plano-polarizada propagando-se ao longo do eixo x. O campo elétrico oscila em um plano que é perpendicular ao do campo magnético. Em (b), somente as oscilações do campo elétrico são mostradas. A amplitude da onda é o comprimento do vetor de campo elétrico no ponto máximo da onda, enquanto o comprimento da onda é a distância entre dois picos sucessivos.

Fonte: [67].

O comprimento de onda (λ) é a distância entre dois picos sucessivos de uma onda. A frequência (ν) é definida como o número de ciclos completos em um segundo. O grau de oscilação das ondas é definido em função da velocidade da luz no vácuo, a qual é representada pela constante c , de valor $2,99792 \times 10^8$ m/s. De forma que:

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (1)$$

A unidade de comprimento de onda para regiões espectrais é o nanômetro (nm). O número de onda (ν') é outra forma de se descrever a radiação eletromagnética. É definido como o número de ondas por centímetro e é igual a $1/\lambda$. Por definição ν' , tem unidade de cm^{-1} [67].

É possível relacionar a energia de um fóton com seu comprimento de onda, sua frequência e seu número de onda [67], assim,

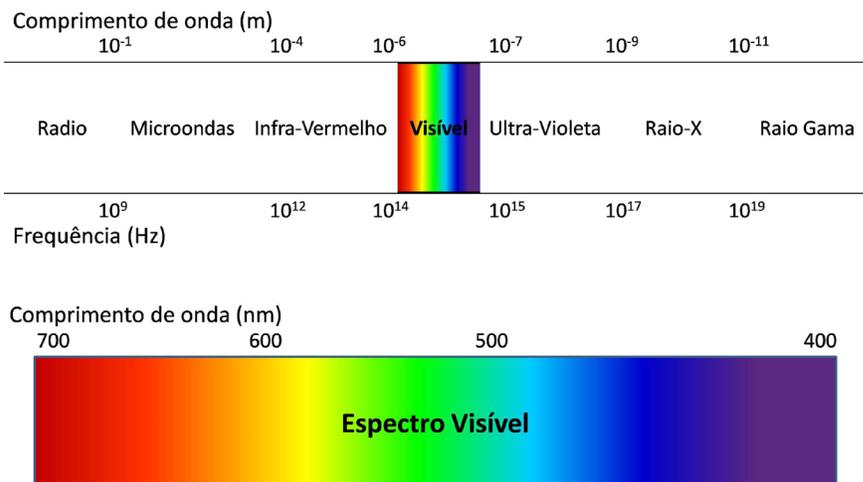
$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \nu' \quad (2)$$

h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J s). O número de onda e a frequência são diretamente proporcionais à energia do fóton. Também é possível concluir que a potência radiante de um feixe de radiação é dire-

tamente proporcional ao número de fótons por segundo [68].

O olho humano só é sensível a uma estreita parte de todo o espectro eletromagnético, que está compreendido entre 380nm e 780nm [67, 68]. Já a região do ultravioleta (o qual não é visível), tem limites que vão de 190nm a 380nm [67, 69], como pode ser observado na Figura 26.

Figura 26 – O espectro eletromagnético



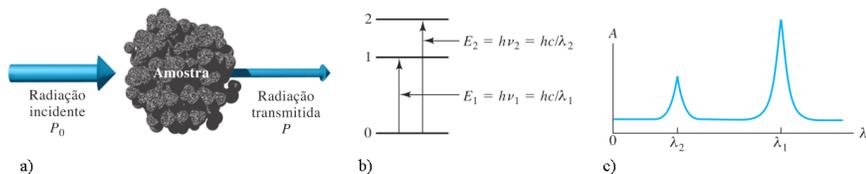
Fonte: (Adaptado de [68]).

Nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, as moléculas sofrem transições eletrônicas. Em técnicas de absorção, as transições são medidas a partir do estado fundamental para o estado excitado [64, 69].

1.4.3.3 A natureza da excitação eletrônica

Na espectroscopia de absorção, medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra.

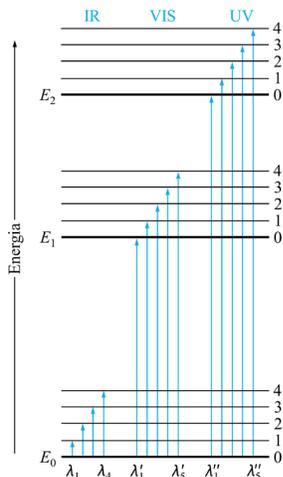
Figura 27 – Esquema ilustrando os princípios do método de absorção



Legenda: Em (a), a radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pela amostra (ou analito), resultando em um feixe transmitido de menor potência P . Para que haja absorção, a energia do feixe incidente deve ser equivalente a uma das diferenças de energia evidenciadas em (b). O espectro de absorção resultante é exposto em (c).
 Fonte: [67].

Uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado, como pode ser visto na Figura 27b. Tais excitações são impulsionadas pela absorção de fótons de radiação cujas energias ($h\nu$) são exatamente iguais às diferenças de energia entre os estados excitado e fundamental. As transições entre dois diferentes orbitais são chamadas de transições eletrônicas [67, 69].

Figura 28 – Diagrama de níveis energéticos ilustrando algumas mudanças que acontecem durante a absorção da radiação infravermelha (IR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) por espécies moleculares



Nota: Para um conjunto de moléculas, a transição de E_0 para E_1 pode requerer a radiação VIS. Com outras moléculas, a transição de E_0 para E_2 só deve ocorrer com UV, e não com a radiação visível.
 Fonte: [67].

As setas centrais na Figura 28 sugerem que as moléculas analisadas absorvem a luz visível de cinco comprimentos de onda, promovendo os elétrons para os cinco níveis vibracionais do nível eletrônico excitado E_1 . Fótons ultravioletas, que são mais energéticos, vão produzir a absorção indicada pelas cinco setas à direita. Como é possível observar ainda na Figura 28, a absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível consiste em bandas de absorção constituídas por linhas próximas entre si. Uma molécula real apresenta muito mais níveis energéticos que aqueles da Figura 28, ou seja, uma banda de absorção típica é composta por um número muito grande de linhas [69].

1.4.3.4 Lei de Lambert-Beer

A espectroscopia de absorção é baseada na medida de transmitância ou absorbância [64]. A lei de absorção, conhecida como lei de Beer-Lambert ou simplesmente como lei de Beer, a qual expressa quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção [69].

A transmitância T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como mostrado na equação 3:

$$T = P/P_0 \quad (3)$$

P é a intensidade da luz após atravessar o meio e P_0 é a intensidade da luz incidente. Além disso, T pode ser expressa como uma porcentagem denominada porcentagem de transmitância (%T) [67]:

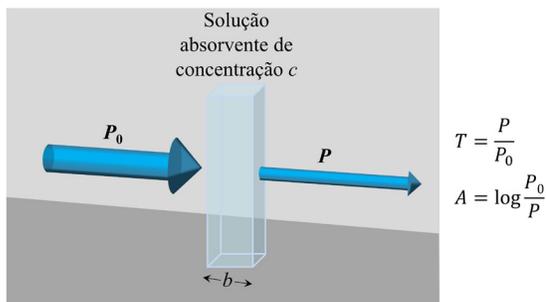
$$\%T = (P/P_0) \times 100\% \quad (4)$$

A absorbância A de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como pode ser visto na equação 5. É interes-

sante notar que, se a absorvância do material aumentar, a transmitância vai diminuir (Figura 29).

$$A = -\log T = \log(P_0/P) \quad (5)$$

Figura 29 – Atenuação de um feixe de radiação por uma solução absorvente



Legenda: A seta larga representando o feixe incidente significa maior potência radiante que aquela transmitida pela solução. O caminho óptico da solução absorvente é igual a b, e sua concentração, igual a c.

Fonte: [67].

Perdas por reflexão ou espalhamento podem ocorrer nas paredes das cubetas (ou células). Para compensar esses efeitos, a potência do feixe que atravessa a célula com a solução do analito é comparada com a potência que transpassa uma cubeta idêntica contendo somente o solvente ou isenta dos reagentes. Uma absorvância experimental muito próxima da absorvância verdadeira é então obtida [64], ou seja,

$$A = \log(P_0/P) \approx \log(P_{\text{solvente}} / P_{\text{solução}}) \quad (6)$$

As variáveis P_0 e P devem, a partir deste ponto, referir-se à potência de um feixe que tenha transpassado por uma cubeta isenta do reagente e por uma com o analito, respectivamente.

A lei de Beer diz que a absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente e ao caminho óptico do meio absorvente.

$$A = \log(P_0/P) = abc \quad (7)$$

Nesta expressão, a é a constante de proporcionalidade denominada absorptividade [64], b é caminho óptico da solução absorvente e c é a concentração da solução (Figura 29). Sabendo que a absorbância é uma grandeza adimensional, a absorptividade deve ter unidades que cancelem as unidades de b e c . Se a concentração c na equação (7) for expressa em mols por litro e a b em centímetros, a constante de proporcionalidade é chamada absorptividade molar, tendo como símbolo especial “ ϵ ”, isto é,

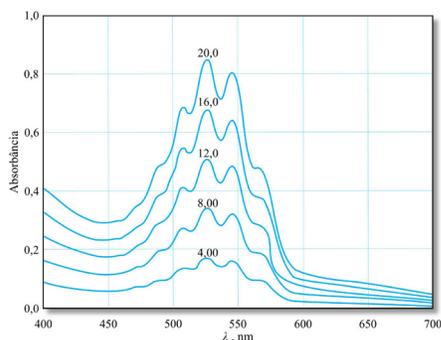
$$A = \epsilon bc \text{ (Lei de Beer [64])} \quad (8)$$

assim, ϵ possui as unidades de $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

1.4.3.5 Espectro de absorção

Um espectro de absorção é um gráfico da absorbância *versus* o comprimento de onda, como exibido na Figura 30. A absorbância também pode ser apresentada em forma de gráfico, em função do número de onda ou da frequência [67].

Figura 30 – Espectro de absorção típico do permanganato de potássio a diferentes concentrações



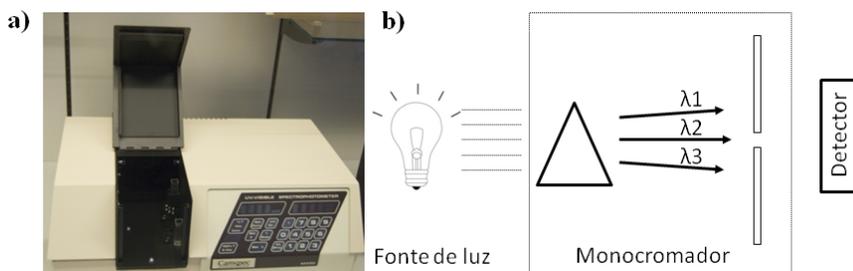
Legenda: Os números adjacentes às curvas indicam a concentração de manganês em ppm (partes por milhão). A espécie absorvente é o íon permanganato, MnO_4^- ; o caminho óptico b da célula é de 1 cm. Fonte: [67].

Vários espectrofotômetros modernos produzem os espectros de absorbância diretamente (Figura 31). Os instrumentos antigos comumente indicam a transmitância e fornecem os gráficos de T ou %T versus o comprimento de onda. [67]

1.4.3.6 O espectrofotômetro

O espectrômetro é um aparelho espectroscópico que utiliza um monocromador ou um policromador, com o auxílio de um transdutor para converter as intensidades radiantes em sinais elétricos. Os espectrofotômetros são os espectrômetros que realizam a medida da razão entre as potências de dois feixes, necessária para se medir a absorbância. Um típico espectrofotômetro UV-Vis (Figura 31a) é constituído de uma fonte de luz, um monocromador e um detector [69], como na Figura 31b.

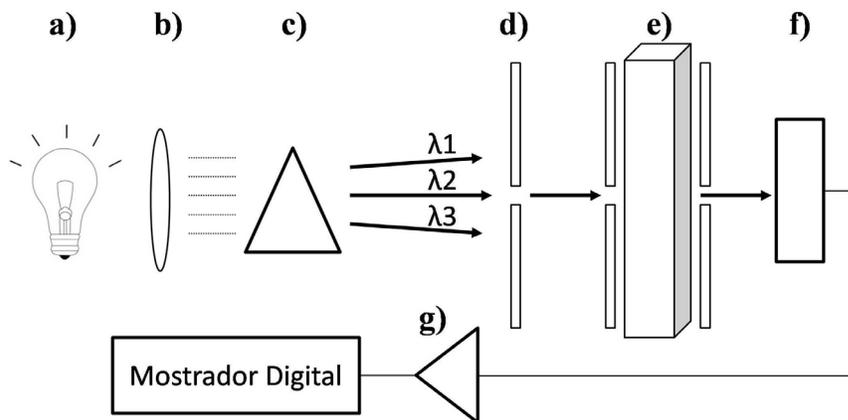
Figura 31 – Espectrofotômetro e seus componentes básicos



Legenda: (a) a aparência real de um espectrofotômetro; (b) seus componentes básicos.
Fonte: [70].

Os espectrofotômetros usam um prisma ou uma rede de difração para produzir bandas limitadas de radiação, ao passo que os fotômetros utilizam filtros para essa finalidade. As vantagens dos espectrofotômetros são a maior versatilidade e a habilidade em obter espectros inteiros. Já os fotômetros possuem as prerrogativas da simplicidade, da robustez, de um maior aproveitamento da luz e do baixo custo. [67]. Os principais componentes de um espectrofotômetro são apresentados na Figura 32.

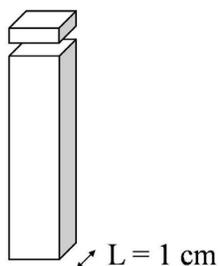
Figura 32 – Esquema óptico dos principais componentes do espectrofotômetro



Legenda: (a) fonte de luz; (b) colimador; (c) prisma ou rede de difração; (d) fenda seletora; (e) compartimento de amostras com cubeta contendo solução; (f) detector; (g) amplificador.

A fonte de luz é composta por duas lâmpadas. Normalmente a primeira lâmpada é de deutério ou halogênio. São utilizadas pelo aparelho para emitir na região do espectro ultravioleta. A segunda lâmpada é de tungstênio e é usada para a emissão de comprimentos de onda na faixa do visível. O monocromador [fenda entrada + elemento dispersador (prisma) + fenda saída] realiza a divisão da luz em seus diferentes comprimentos de onda. A cubeta (ou célula) é o compartimento no qual deve ser colocada a amostra a ser analisada [69], veja Figura 33.

Figura 33 – Cubeta utilizada em espectrofotometria



Nota: Em geral, a cubeta possui aresta de 1 cm, correspondente ao caminho do feixe de luz, com o intuito de facilitar os cálculos da Lei de Beer.

O detector é um fotodiodo de silício responsável por receber o sinal ou feixe irradiado pela amostra.

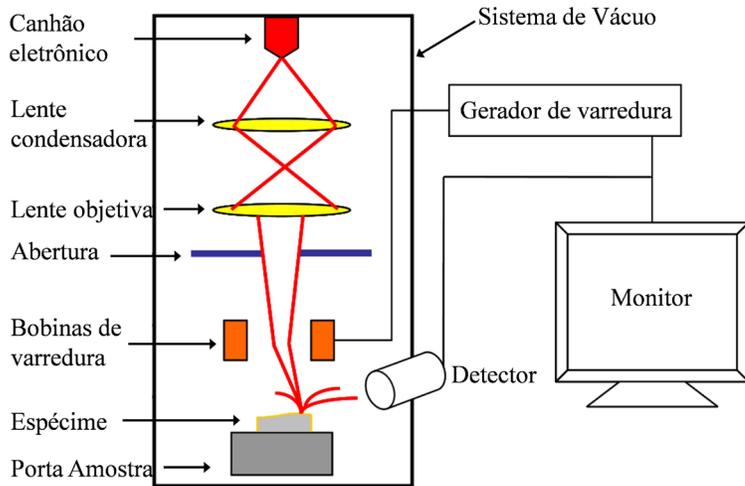
Há muitas combinações de fontes, monocromadores, sistemas de medição etc., os quais podem ser montados para formar espectrofotômetros integrados com vários níveis de precisão e capacidade para aplicações específicas. Um típico aparelho possui duplo feixe, um feixe para atravessar a amostra e outro que transpassa uma cubeta vazia (referência) para posterior comparação de radiação aplicada e transmitida [69].

O espectrofotômetro possui uma ampla faixa de aplicações em várias áreas, tais como em química, física, bioquímica e biologia molecular. Quem inventou este instrumento tão fundamental na atualidade foi o químico americano Arnold O. Beckman, em 1940. Muitos elementos químicos foram descobertos por meio da espectroscopia [67].

1.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV ou SEM - *Scanning Electron Microscopy*) tem como princípio a emissão de um feixe primário de elétrons que incide sobre a amostra e provoca uma série de emissões de sinais relacionados com a interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra. Os sinais emitidos encontram-se sob a forma de elétrons e de fótons. São captados por detectores específicos, amplificados e processados em um sistema analisador adequado para cada tipo de sinal [64, 71-73]. A técnica alcança aumentos muito superiores aos de um microscópio óptico [64]. O esquema simplificado de um MEV é exibido na Figura 34.

Figura 34 – Esquema simplificado de um MEV



Legenda: A fonte de elétrons é chamada de canhão eletrônico e é constituída basicamente por três elementos: filamento de tungstênio (W), cátodo e ânodo. O filamento é aquecido (a 2500 °C no caso de W), causando uma emissão termiônica de elétrons [64, 71, 74].

Fonte: (adaptado de [74]).

O MEV convencional possui uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo. No interior da coluna, em alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo da ordem de 1 kV a 30 kV. O feixe de elétrons incidente é concentrado, controlado e reduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas, diafragmas e bobinas. Entretanto, canhões de emissão de campo (FEG – *Field Emission Gun*) estão cada vez mais sendo usados para se obter uma maior capacidade de resolução. [71, 74, 75].

A tecnologia destes equipamentos vem sendo aprimorada. Microscópios FE-SEM (*Field Emission - Scanning Electron Microscopy*) atualmente apresentam resoluções de até 0,4 nm, possibilitando aumento de 3.000.000x [76, 77]. Na Figura 35 é mostrado um modelo comercial.

Figura 35 – Vista geral de um microscópio eletrônico Hitachi SU 9000



Nota: Este modelo de FE-SEM da Hitachi High-Technologies apresenta sistema óptico eletrônico que permite atingir 0,4 nm de resolução a uma tensão de aceleração de 30 kV, com uma ampliação utilizável de até 3 milhões de vezes. Acredita-se ser a mais alta resolução/desempenho atualmente possível em um instrumento disponível comercialmente.

Fonte: [76].

Na análise de espécimes utilizando MEV é importante considerar os seguintes aspectos [72]:

- a aceleração dos elétrons do feixe primário é determinada pela diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo no gerador de elétrons, sendo a energia do feixe gerado medida em elétron-volts;
- as amostras a serem analisadas devem estar limpas e secas;
- pode ocorrer o carregamento eletrostático da superfície da amostra não condutora a ser analisada, pois está submetida à ação do feixe de elétrons. Tal fato dificulta a emissão dos elétrons secundários e pode desviar o feixe primário da área em estudo;
- o feixe de elétrons pode danificar a amostra, devido à forte interação feixe-amostra.

Os raios-X emitidos da amostra (devido ao bombardeio de elétrons do feixe) podem ser detectados por um detector de raios-X do MEV. Dois tipos de detectores que captam raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS). O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe.

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS - *Energy Dispersive Spectroscopy*) considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde “ h ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. É possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada, o número de fótons recebidos (contagens). Através da análise dos picos obtidos no espectro, pode-se determinar os elementos presentes na amostra. Elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa, o hidrogênio (H), o lítio (Li) e o berílio (Be) não poderão ser detectados por serem leves [71].

1.4.5 Espectroscopia Raman

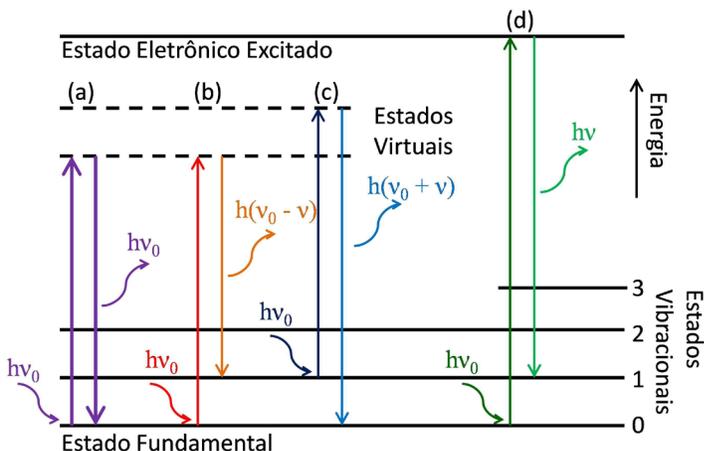
A Espectroscopia Raman (em homenagem ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman) é uma técnica espectroscópica utilizada para observar os modos de vibração, rotação e outras transições de baixa frequência em moléculas. A ideia é estudar a estrutura química da amostra [78].

É constituída de uma fonte monocromática de luz, a qual, ao atingir um objeto, é espalhada, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. Considerando o caso de energia ser a mesma, o espalhamento é chamado de elástico e não é interessante, mas na se-

gunda situação, ou seja, com espalhamento inelástico, é possível obter várias informações importantes sobre a composição química e estrutural da amostra.

O espalhamento Raman é distinguido quando a frequência da luz incidente mudar para maior ou menor frequência. Quando a radiação incidente é deslocada para uma menor frequência (menor energia), a luz espalhada é chamada de espalhamento Stokes. Similarmente, quando a radiação incidente é deslocada para uma frequência mais alta (maior energia), a luz espalhada é chamada de anti-Stokes. Essa diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na amostra estão vibrando, e essa frequência de vibração permite descobrir como os átomos estão ligados, bem como ter informação sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outros dados [78, 79].

Figura 36 – Processo de espalhamento da luz em um material.

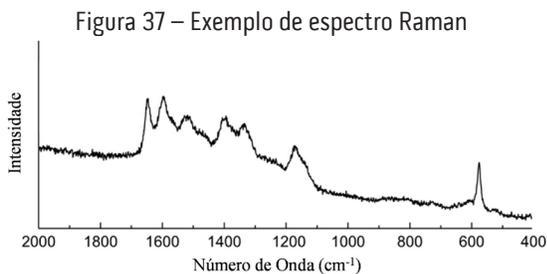


Legenda: Em (a), espalhamento Rayleigh. Em (b), espalhamento Raman Stokes e, em (c), anti-Stokes. O processo (d) é um exemplo de processo Raman ressonante. Fonte: (adaptado de [80]).

Na Figura 36 estão esquematizados os processos de espalhamento. Nela, podem ser observadas as transições de estados eletrônicos e

vibracionais de uma molécula hipotética. O processo (a) corresponde ao espalhamento Rayleigh, no qual as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons ($h\nu$) incidentes e passam a um estado intermediário virtual para, em seguida, decaírem de volta ao estado fundamental, emitindo (espalhando) fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos (b) e (c) da Figura 36, a luz absorvida também conduz o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual. Porém, quando o sistema decai, ele não volta para o mesmo estado vibracional inicial, e a energia emitida é diferente da absorvida. São estes os processos que caracterizam o efeito Raman. O processo (b) corresponde ao espalhamento Stokes. Nele, o sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. Em (c), o sistema já está num estado vibracional excitado e, quando absorve um fóton incidente, muda para o estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia. Este é o processo anti-Stokes.

Frequentemente a energia da luz incidente ou espalhada coincide com um *gap* eletrônico do sistema em estudo. Neste caso, os estados intermediários virtuais mostrados na Figura 36 correspondem a estados eletrônicos, e o espalhamento Raman é amplificado, chegando a ser 10^5 vezes maior que no espalhamento Raman convencional [81]. Este fenômeno de intensificação é conhecido por efeito Raman ressonante e está representado Figura 36 pelo processo (d).



Legenda: Polianilina preparada em ácido acético.
Fonte: (adaptado de [82]).

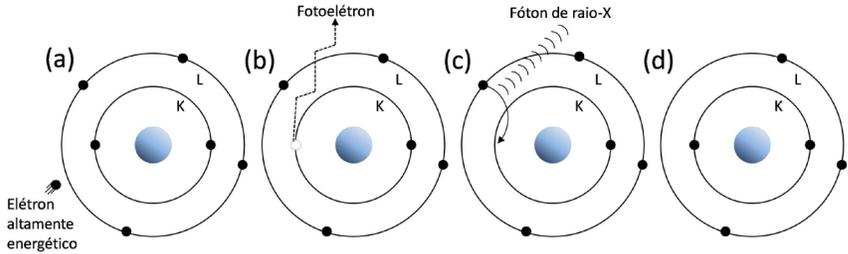
Considerando que, de modo geral, as espécies químicas são complexas, não há apenas um tipo de vibração, e a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes componentes espectrais ou frequências, as quais precisam ser separadas e ter sua intensidade medida. O gráfico que representa a intensidade da radiação espalhada em função de sua energia é chamado de espectro Raman (Figura 37). A energia é dada em número de onda (cm^{-1}). Cada espécie química fornece um espectro, que é como sua impressão digital. Isso possibilita a identificação indubitável do material analisado ou, ainda, a detecção de alterações químicas derivadas da interação com outras substâncias ou com a luz. A análise por espectroscopia Raman é feita sem necessidade de preparações ou manipulações especiais, ou seja, a amostra pode ser inserida no equipamento diretamente pelo operador [83, 84].

1.4.6 Difração de raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wihelm Conrad Röntgen. O nome raios-X foi empregado devido a sua natureza ainda desconhecida na época. Hoje, em muitas línguas, os raios-X ainda são conhecidos como raios de Röntgen ou radiação de Röntgen [85, 86]. O fenômeno da difração de raios-X de cristais foi descoberto em 1912 por Max von Laue. A difração em sua forma matemática, atualmente conhecida como lei de Bragg, foi formulada por Lawrence Bragg no mesmo ano [85].

Os raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia, gerado no cátodo do tubo catódico, colida com um alvo metálico (ânodo) [86].

Figura 38 – Produção de raios-X a nível atômico



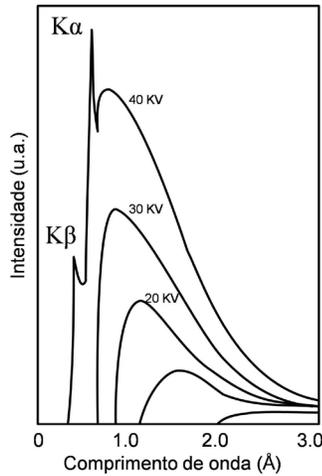
Legenda: Um elétron altamente energético atinge o alvo (a), um elétron do material é liberado na forma de fotoelétron (b), outro elétron mais externo passa à camada inferior (c), liberando energia na forma de um fóton de raio-X (d).

Fonte: (Adaptado de [87]).

Na Figura 38 a produção de raios-X é apresentada a nível atômico. Quando um elétron atinge o alvo (Figura 38a), um elétron da camada K de um átomo do material é liberado na forma de fotoelétron (Figura 38b), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar o espaço deixado por esse elétron, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K (Figura 38c), liberando energia na forma de um fóton de raio-X (Figura 38d). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas [88].

Durante os primeiros estudos sobre a geração de raios-X, foi percebido que, ao aumentar a diferença de potencial entre o cátodo e ânodo, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo, como pode ser visto na Figura 39.

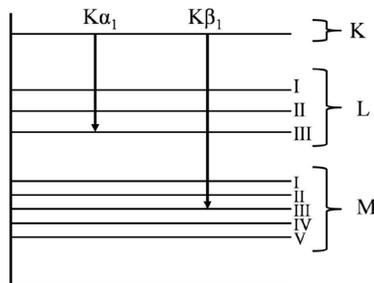
Figura 39 – Relação da diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo do tubo e as intensidades de cada comprimento de onda produzido



Fonte: (Adaptado de [87]).

Observando a Figura 39, pode-se notar que, para voltagens superiores, são produzidos determinados comprimentos de onda em intensidades bem mais altas que as demais, as quais são conhecidas como radiação característica do alvo. Os demais comprimentos de onda são chamados de radiação branca, pois, semelhante à luz branca e ao ruído branco, é formada por vários comprimentos de onda. Quanto maior a diferença de potencial, mais a radiação característica se destaca em relação à radiação contínua, possibilitando a utilização de um comprimento de onda pré-determinado [86].

Figura 40 – Níveis atômicos de energia e as emissões de radiação



Fonte: (Adaptado de [87]).

O comportamento do espectro de raios-X pode ser explicado através das transições de níveis atômicos de energia (Figura 40). Para cada diferente transição, um comprimento de onda diferente é emitido. A radiação $K\alpha_1$ é produzida quando um elétron transita da camada L_{III} para a camada K, enquanto que a radiação $K\beta_1$ é gerada quando o elétron transita da camada M_{III} para K [86].

Conforme já mencionado, a energia do fóton emitido equivale à diferença de energia entre as duas camadas. Para a radiação $K\alpha_1$, a energia do fóton é

$$E_{\text{fóton}} = \varphi_K - \varphi_{L_{III}} \quad (9)$$

φ_K é a energia na camada K e $\varphi_{L_{III}}$ é a energia na camada L_{III} . Assim, pode-se obter o comprimento de onda através da equação

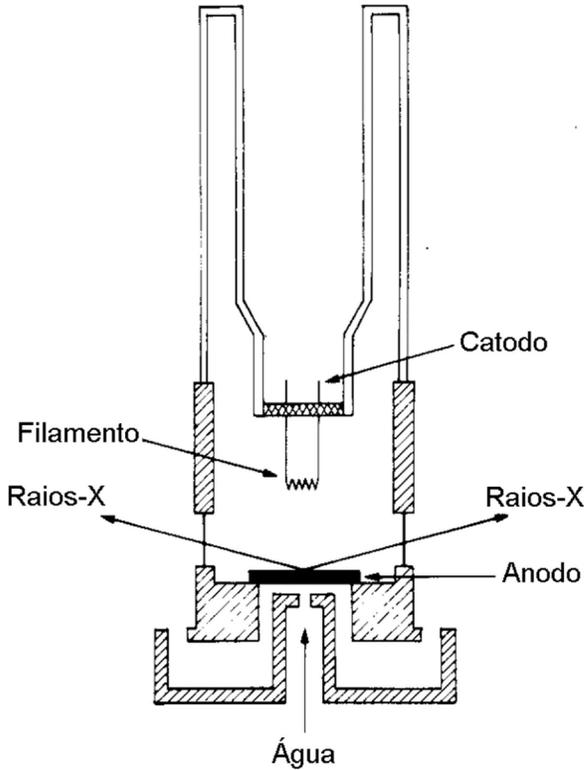
$$\lambda = hc / (\varphi_K - \varphi_{L_{III}}) \quad (10)$$

Tabela 1 – Radiações características dos principais materiais utilizados em tubos de raios-X.

Elemento	$K\alpha_1$ (Å)	$K\beta_1$ (Å)
Cu	1,54056	1,39221
Mo	0,70930	0,63228
Cr	2,28970	2,08487
Co	1,78896	1,62079
W	0,20901	0,184437
Ni	1,65791	1,50013
Fe	1,93604	1,75661

Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico que constitui o alvo, cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. A Tabela 1 mostra os comprimentos de onda para os materiais mais utilizados em tubos de raios-X.

Figura 41 – Esquema de tubo de raios-X selado



Fonte: [89].

Na Figura 41 é exibido o esboço de um tubo de raios-X selado. O tubo consiste de um cátodo com um filamento que pode emitir elétrons, os quais são acelerados por alta tensão aplicada entre o ânodo e o cátodo, sob vácuo. Os elétrons atingem o ânodo fixo, feito de um metal cujo espectro característico tem um feixe $K\alpha$ de comprimento de onda adequado para o experimento de difração de raios-X [89].

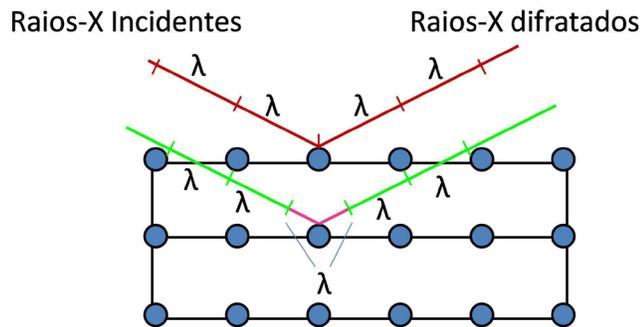
O espalhamento e a consequente difração de raios-X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. No mais básico deles, há o espalhamento de raios-X por um elétron. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente; Trata-se de uma colisão elástica. Já no espalhamento incoerente,

a onda espalhada não tem direção definida. Ela não mantém a fase nem a energia (Efeito Compton). A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura (vibração do átomo).

Para que haja interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que a seguinte condição seja obedecida: $\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$, em que θ é o ângulo de incidência do feixe [86].

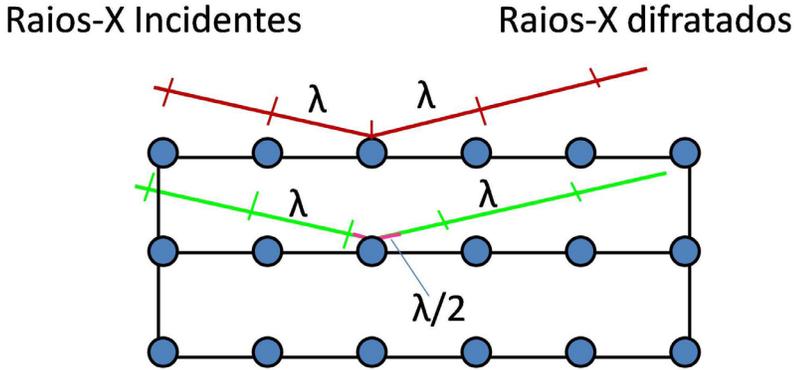
Para compreender melhor esta condição, faz-se necessário supor que um feixe de raios-X hipotético incide sobre um cristal, como na Figura 42. O espaçamento entre os átomos do cristal tem um valor comparável com o comprimento de onda do raio-X. O feixe será refletido nos planos dos átomos como em um espelho.

Figura 42 – Feixe hipotético de raios-X incidindo em um cristal



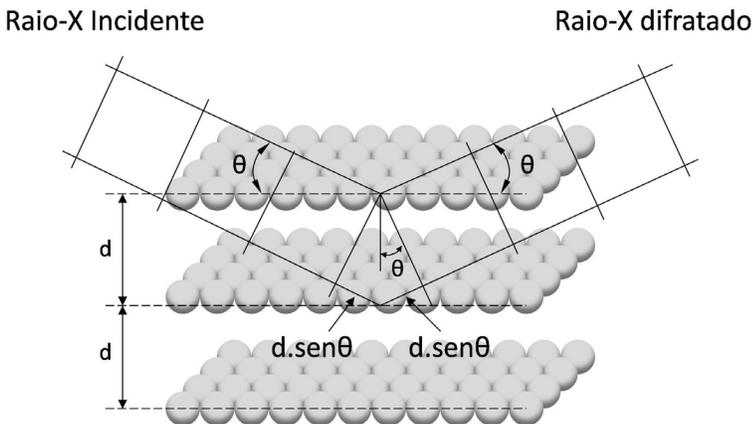
Na Figura 42, os máximos (picos) de cada onda estão marcados com tracinhos. Um raio (feixe verde) incide no plano inferior e percorre uma distância um pouco maior que o outro feixe (vermelho). A diferença entre os dois caminhos é mostrada na trajetória do raio verde, com uma cor rosa. Para este exemplo, essa diferença é exatamente de um comprimento de onda. Portanto, os raios refletidos saem em fase e terão interferência construtiva. Isso só acontece para um ângulo de incidência bem determinado.

Figura 43 – Feixe hipotético de raios-X incidindo em um cristal com ângulo mais rasante.



Na Figura 43 é apresentada uma situação na qual um feixe incide em um ângulo mais rasante. Nesse caso, a diferença de caminhos é menor. O desenho foi feito de tal modo que a diferença de caminho entre os feixes é de exatamente meio comprimento de onda. Agora os raios difratados estão defasados um em relação ao outro. Haverá interferência destrutiva e os dois raios se anularão. Isto é, nessa direção, não haverá raios-X refletidos.

Figura 44 – A relação entre o ângulo de incidência e a difração de raios-X



Legenda: θ é o ângulo entre a direção dos raios-X e o plano de átomos do cristal.
Fonte: [adaptado de 86].

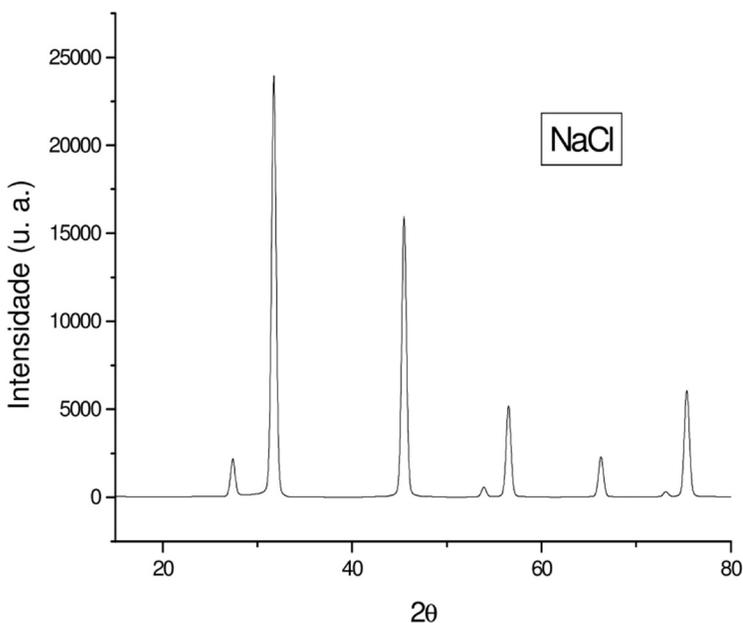
Agora, analisando a Figura 44, é possível perceber que a diferença de caminhos é $2.d.\text{sen}(\theta)$. A interferência será construtiva e, portanto, haverá um feixe difratado apenas no caso em que essa diferença de caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda do raio-X. Assim:

$$2.d.\text{sen}(\theta) = n.\lambda \quad (11)$$

d é a distância interplanar, n um número inteiro e λ o comprimento de onda. Esta expressão é conhecida como lei de Bragg [85, 89].

A estrutura em nível atômico do material pode ser determinada por análise do padrão de difração [85]. Se o feixe em ângulos variáveis incide em uma amostra e essas intensidades forem colocadas em função do ângulo de espalhamento 2θ (ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada), um difratograma (padrão de difração) é obtido (Figura 45).

Figura 45 – Exemplo de difratograma do NaCl na forma de policristal



CAPÍTULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Descrição das amostras

Neste trabalho experimental, filmes de PANI e PANI com TiO_2 (nanopartículas da forma anatase STS-100) foram produzidos por eletrodeposição pulsada a diferentes pHs (1,5; 3,9; e 5,9), utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Como contraeletrodo, foi utilizado um fio de platina em espiral e, como eletrodo de referência, o eletrodo de calomelano (Hg_2Cl_2) saturado. Os substratos para deposição dos filmes de PANI eram de vidro (*boro-aluminosilicate glass*), com uma das superfícies recoberta com ITO (*Indium Tin Oxide* ou óxido de índio dopado com estanho) transparente de resistividade entre 4 e 8 Ω . Os substratos foram adquiridos comercialmente da empresa Delta Technologies. Cada filme de polímero depositado foi eletropolimerizado por 15 minutos.

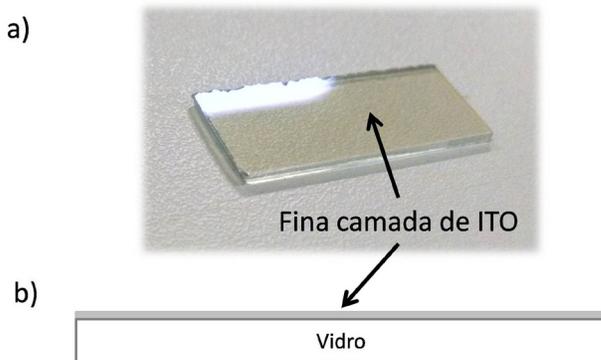
2.1.1 Preparação dos substratos

A limpeza das lâminas de ITO é um processo indispensável para a produção das amostras de PANI, devido à possibilidade de contaminações orgânicas, inorgânicas ou por qualquer contaminante que esteja agregado à superfície da peça. Uma possível consequência ao se negligenciar esta etapa é a baixa aderência dos filmes de PANI sobre a superfície do ITO e a formação de depósitos irregulares.

As lâminas (Figura 46) foram pré-limpas em solução (10% v/v) de detergente líquido para laboratórios (marca Aquet) a 25 °C, enxaguadas em água destilada e secas com gás nitrogênio. Em seguida, foi feita uma nova limpeza com acetona, álcool e água destilada a 90 °C. Posteriormente, as lâminas foram colocadas em solução (20% v/v) de

etanolamina (marca Vetec) a 80 °C por 20 minutos, enxaguadas com água destilada a 90 °C e secas com gás nitrogênio.

Figura 46 – Lâmina de vidro revestido com ITO



Legenda: Em (a), a imagem de uma lâmina de vidro revestido com ITO (óxido de índio dopado com estanho), de dimensões 24mm x 10mm x 1,1mm, usada como substrato para a eletropolimerização dos filmes. Note que a camada de ITO é praticamente transparente. Em (b), um desenho da lâmina, do ponto de vista lateral, ilustrando como a camada de ITO está disposta.

2.1.2 Solução eletrolítica

Para cada pH analisado foi utilizada uma solução eletrolítica (100mL), mantida a 20 °C, composta de 0,92 mL (0,1 M) do monômero anilina (Sigma Aldrich) e diferentes concentrações de ácido sulfúrico (Synth): 0,01 mL, 0,25 mL e 0,54 mL, para obter, respectivamente, uma solução com pH 5,9, pH 3,9 e pH 1,5. O monômero anilina foi previamente destilado sob vácuo e armazenado a temperaturas entre 3 e 5 °C, protegido de qualquer incidência de luz, e foi utilizado dentro do prazo de 72 h.

Em outro passo, foram adicionados 0,2g (0,025 M) de TiO₂ (para cada 100mL de solução), a fim de verificar a influência das nanopartículas nas propriedades da PANI e também verificar a influência do pH quando a PANI contém nanopartículas.

2.2 Aparato experimental

Foi utilizada uma célula eletroquímica composta por um ânodo (ITO), um cátodo (platina) e um eletrodo de referência (calomelano saturado) imersos em uma solução eletrolítica contendo o monômero anilina (Figura 47). Cabe lembrar que o processo de eletropolimerização é um processo de oxidação do monômero anilina.

Figura 47 – Foto da célula eletroquímica utilizada e os três eletrodos que a compõem



Legenda: À direita, o eletrodo de trabalho (substrato); à esquerda, o contraeletrodo (o fio de platina); ao centro, o eletrodo de referência (calomelano (Hg_2Cl_2) saturado).

2.3 Técnicas eletroquímicas

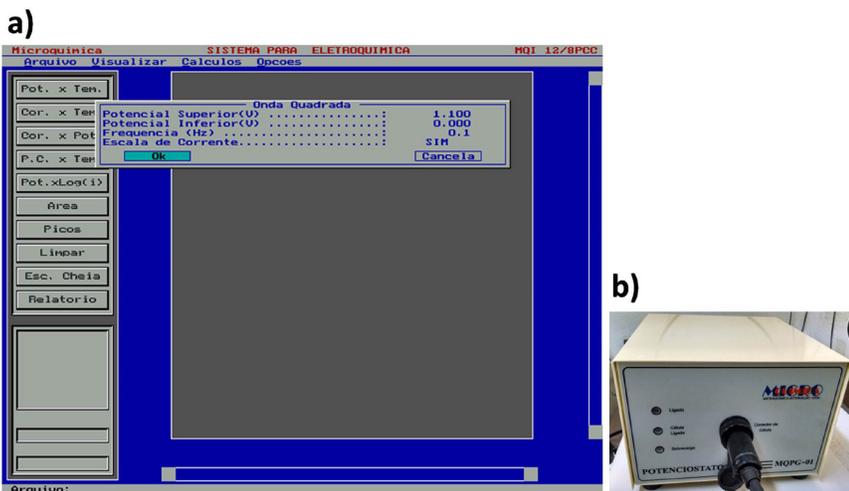
As curvas de voltametria e a eletropolimerização dos filmes foram realizadas no laboratório do Grupo de Filmes e Superfícies, nas dependências do Departamento de Física da UFOP.

2.3.1 *Deposição potencioestática*

O processo de eletropolimerização foi realizado com um potencios-tato da Micro Química modelo MQPG-01 controlado por computador (Figura 48), em modo de operação onda quadrada.

O software *Sistema para Eletroquímica MQPG-P* foi utilizado para controlar e monitorar todo processo de deposição (Figura 48). Foi mantido fixo o potencial de $1,1V_{ECS}$ (eletrodo de calomelano saturado) e a frequência de 0,1 Hz durante a eletrodeposição pulsada de todas as deposições.

Figura 48 – Sistema para Eletroquímica MQPG-P e Potenciostato MQPG-01



Legenda: Em (a), reprodução de uma tela do software (baseado na plataforma Microsoft Windows) Sistema para Eletroquímica MQPG-P, utilizado para controle do potenciostato, pronto para iniciar a eletropolimerização dos filmes de PANI e PANI com TiO_2 , com a caixa de diálogo “Onda Quadrada” aberta. É possível parametrizar os potenciais superior e inferior em volts, bem como a frequência dos pulsos aplicados. Em (b), Vista frontal do Potenciostato MQPG-01 utilizado durante o projeto. Ele é totalmente controlado por computador.

2.3.2 Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico dos filmes foi avaliado através de curvas de voltametria cíclica em solução ácida ($0,1 M H_2SO_4$) isenta do monômero. Como eletrodo de referência utilizou-se o de calomelano saturado e, como contraeletrodo, um fio de platina em espiral. A realização das curvas foi feita com auxílio do potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128N da Metrohm-Autolab, controlado computacionalmente (Figura 49). Em todos os filmes foi realizado um ciclo de voltametria.

Figura 49 – Potenciostato/Galvanostato da Autolab



Fonte: [90].

Para controle e monitoramento do potenciostato/galvanostato foi usado o software NOVA versão 1.10 (em língua inglesa), instalado em plataforma Microsoft Windows. Utilizou-se o procedimento *staircase cyclic voltammetry potentiostatic* com os parâmetros da Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros usados para a realização de voltametria cíclica de todos os filmes de PANI e PANI com TiO₂

Comando	Parâmetro
Start Potential (V)	-0,400
Upper vertex potential (V)	0,800
Lower vertex potential (V)	-0,400
Stop Potential	-0,400
Number of stop crossings	2
Scan rate (V/s)	0,020

Neste equipamento, para parametrizar o número de ciclos, é preciso mudar o valor do comando *number of stop crossings*, o qual corresponde ao número de vezes que o potencial vai passar pelo potencial final (*stop potential*) para encerrar a varredura. Contudo, se o potencial final é igual ao potencial inicial (*start potential*), o número de ciclos é o quociente do valor inserido no comando *number of stop crossings* dividido por 2.

2.4 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos no CENENE utilizando-se o espectrofotômetro Cary 300 (versão

12.00) da Agilent Technologies (Figura 50). A versão do *software* de varredura é a 3.00(303).

Figura 50 – Aparência do espectrofotômetro Cary 300 da Agilent Technologies



Fonte: [91].

Para todos os filmes submetidos à análise (a pH 1,5, pH 3,9 e pH 5,9, com e sem nanopartículas de TiO_2), foram utilizados os seguintes parâmetros: comprimento de onda inicial 900 nm e final 200 nm; troca da fonte de luz em 350 nm e taxa de varredura de 600 nm/min.

O estudo da Ebg (Energia de *bandgap*) pode ser realizado utilizando os espectros de absorção através do modelo proposto por Tauc, que relaciona o coeficiente de absorção (α) com a energia do fóton incidente (E_f). O coeficiente α foi obtido pela relação [92],

$$\alpha = 2,303A/L \quad (12)$$

em que A é a absorbância e L é o caminho óptico do feixe (cm).

A energia do fóton incidente é calculada pela fórmula:

$$E_f = 1240/\lambda \quad (13)$$

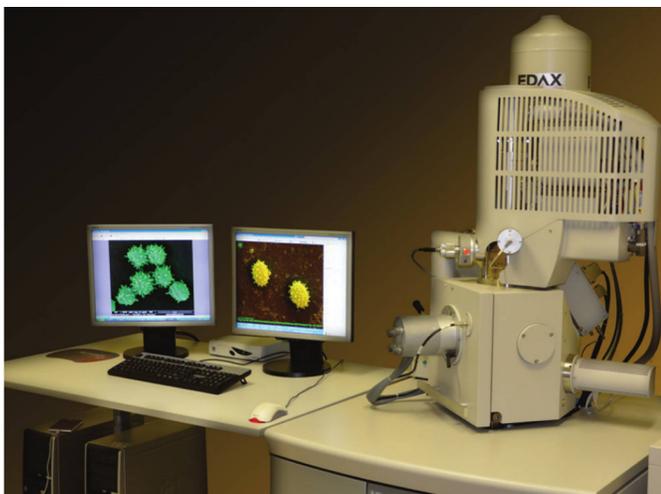
na qual λ é o comprimento de onda dado em nanômetros (nm).

A Ebg pode ser determinada pela extrapolação do trecho linear da curva [93, 94] no gráfico E_f versus $(\alpha \cdot E_f)^2$.

2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia dos filmes de PANI foi analisada por meio de imagens de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Quanta 200 FEG (Figura 51), obtidas no laboratório de microscopia do CETENE.

Figura 51 – Visão geral de um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 FEG



Nota: As principais características deste equipamento são: resolução entre 1,2 nm e 3,0 nm em 30 kV, magnificação de 10x até 300.000x, voltagem de aceleração de 0,2 kV a 30 kV, canhão de emissão de campo, aquecimento de amostra até 1500°C, alto e baixo vácuo e modo ambiental.

Fonte: [95].

Neste tipo de análise é necessário um cuidado especial com os espécimes antes de começar o trabalho no microscópio. As amostras foram inicialmente fixadas, com auxílio de fitas de carbono dupla face, em um porta-amostra (*stub*) para microscopia (Figura 52) contendo tinta prata nas laterais do depósito, para melhorar a condutividade. Posteriormente as amostras foram metalizadas.

Figura 52 – Suporte para MEV, porta-amostra (stub) e suporte com alguns stubs.



Legenda: À direita, suporte para MEV sem porta-amostra. No centro, um porta-amostra (stub). À esquerda, suporte com alguns stubs. As amostras devem ser fixadas com fita de carbono e, de preferência, ocupar no máximo a área da superfície do stub.
Fonte: [94].

Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) também foram realizadas com o objetivo de confirmar a presença de elementos que constituem as amostras.

2.6 Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos no CETENE por meio de um difratômetro de raios-X modelo D8 ADVANCE, da marca Bruker (Figura 53), com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), em uma faixa de varredura de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, com passo angular de $0,02^\circ/\text{s}$ a cada 2 s.

Figura 53 – Difratômetro raios-X modelo D8 ADVANCE da marca Bruker



Fonte: [97].

A técnica foi utilizada com a finalidade de determinar as fases cristalinas do semicondutor TiO_2 e o tamanho dos cristalitos. O pó de TiO_2 passou por processo de secagem (36 horas em estufa a temperatura ambiente), foi moído, pesado e em seguida armazenado, para posteriormente ser caracterizado.

A partir da intensidade de um feixe difratado obtém-se uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o tamanho da partícula. A fórmula de Scherrer (equação 12) relaciona essas grandezas [94].

$$\varepsilon = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta \quad (14)$$

ε é o tamanho médio do cristalito, K o fator forma (o valor adotado foi 0,94), λ o comprimento de onda (igual a $\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$), β a largura integral das linhas de difração em radianos (0,349) e θ o ângulo de difração (pico em 54°).

2.7 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman, na UFMG, sob coordenação do Professor Marcos Pimenta, utilizando-se o espectrômetro T64000 da Horiba (Figura 54) e laser com comprimento de onda 514 nm. A potência incidente na amostra foi de 1,6 mW. A lente objetiva foi ajustada para 80 \times , com abertura numérica (N.A.) de 0,75. O tempo de acumulação foi 120 segundos e 2 acumulações.

Figura 54 – Espectrômetro Raman T64000 da Horiba



Fonte: [98].

Esta análise foi realizada sem necessidade de preparo prévio ou manipulação especial, ou seja, não foi preciso, por exemplo, cortar, limpar, adaptar as amostras ou utilizar qualquer suporte.

2.8 Cálculos de primeiros princípios.

As estruturas de bandas mostradas nas Figuras 61, 63 e 65 foram obtidas utilizando uma metodologia baseada na teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) e na aproximação de pseudopotenciais, tal como implementado no programa SIESTA, que usa uma combinação linear de orbitais atômicos para representar as funções de onda de uma partícula. No parágrafo seguinte os detalhes técnicos dos cálculos são apresentados para fins de reprodução.

A qualidade da base empregada foi Double-Zeta, cujo alcance foi determinado por uma energia de confinamento de 0,015 Ry. A qualidade das integrais numéricas foi determinada pelo parâmetro meshcutoff igual a 200 Ry. Foram empregados pseudopotenciais de norma conservada de Troullier e Martins. A geometria de equilíbrio foi obtida através do algoritmo do Gradiente Conjugado com forças inferiores a 0,05 eV/Å. A qualidade malha do espaço recíproco foi determinada pelo parâmetro KgridCutoff igual a 20 Å.

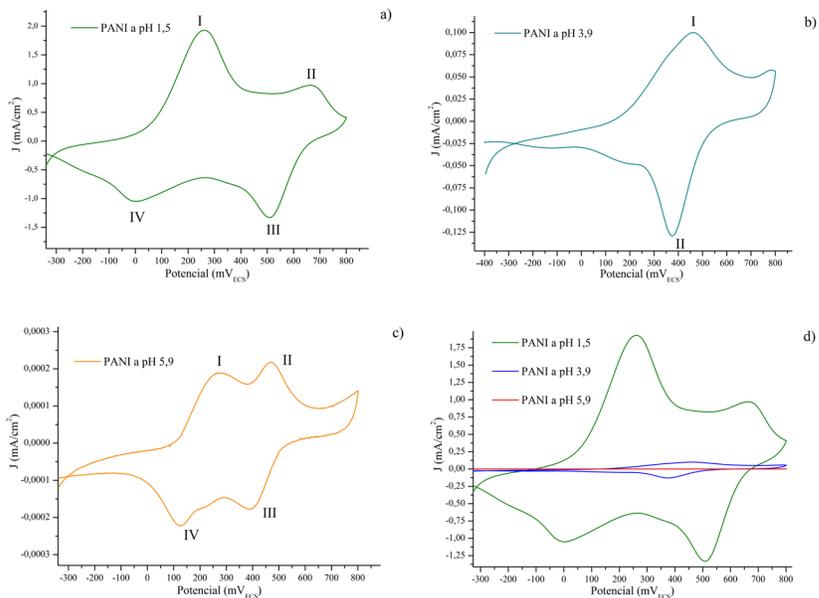
CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Influência do pH na deposição dos filmes

Curvas de voltametria cíclica foram realizadas para verificar o comportamento eletroquímico dos filmes realizados. A Figura 55 apresenta as curvas de voltametria cíclica de filmes depositados a pH de 1,5, 3,9 e 5,9 e ciclados em solução de ácido sulfúrico 0,1 M. Filmes depositados a pH 1,5 e ciclados em solução de ácido sulfúrico apresentam quatro processos redox (I, II, III e IV).

Figura 55 – Curvas de voltametria cíclica para polianilina depositada a diferentes pHs



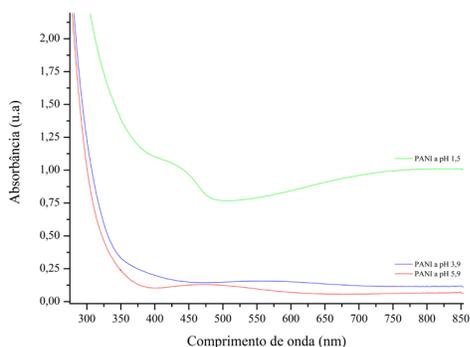
Legenda: Curvas de voltametria cíclica para polianilina depositada a diferentes pHs: 1,5 (a); 3,9 (b); 5,9 (c); e todas as curvas juntas para comparação (d).

Na varredura anódica da Figura 55a verificamos um primeiro pico de oxidação localizado em 260 mVECS que corresponde à transformação da anilina na forma reduzida (leucoesmeraldina) para a forma semioxidada (esmeraldina), com a conseqüente formação de cátions radicais (pó-larons), segundo Focke *et al.* [23]. Na seqüência, um segundo pico de oxidação está localizado em aproximadamente 660 mV_{ECS} e corresponde à transformação da esmeraldina para a forma completamente oxidada da polianilina, a pernigranilina. Fazendo a varredura no sentido inverso, varredura catódica, detectamos um pico de redução em aproximadamente 500 mV_{ECS}, correspondente à redução da pernigranilina à esmeraldina e, sequencialmente, uma banda representando a redução da esmeraldina à forma mais reduzida do polímero, a leucoesmeraldina.

Filmes depositados a maiores pHs (pH 3,9 e 5,9) apresentam menores densidades de corrente, possivelmente devido à diminuição da condutividade do filme e à menor quantidade de material depositado, o que foi confirmado por espectroscopia UV-Vis (Figura 56). Na Figura 56, pode-se observar que os polímeros depositados a pH 1,5 apresentam maior absorção, o que está relacionado à espessura do filme.

Filmes depositados a pH de 3,9 apresentam um único pico anódico, indicando a não estabilidade de cátions radicais devido à desprotonação. Filmes depositados a pH de 5,9 apresentam dois picos de oxidação que parecem fundir, o que também indica a desestabilidade dos cátions radicais, já que o polímero encontra-se na forma mais desprotonada.

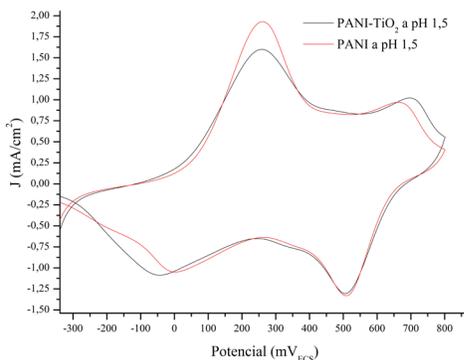
Figura 56 – Espectro UV-Vis para filmes de PANI a pH 1,5, 3,9 e 5,9



3.2 Influência da adição de TiO_2 nos filmes depositados a diferentes pHs

Nanopartículas de TiO_2 foram adicionadas aos filmes depositados a diferentes pHs e sua influência foi verificada por voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico 0,1 M, conforme mostram as Figuras 57, 58 e 59. Segundo a Figura 57, filmes de PANI com TiO_2 depositados a pH de 1,5 apresentaram o mesmo comportamento na voltametria cíclica em comparação ao filme de PANI puro.

Figura 57 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI- TiO_2 depositados a pH 1,5



Filmes de PANI com TiO_2 depositados a pH de 3,9 e 5,9 apresentam um aumento na densidade de corrente se comparados a filmes depositados sem a adição das nanopartículas, como mostram as Figuras 58 e 59. No entanto, os filmes a pH 5,9 apresentam maior densidade de corrente entre os pHs aqui testados (1,5; 3,9 e 5,9).

Figura 58 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI- TiO_2 depositados a pH 3,9

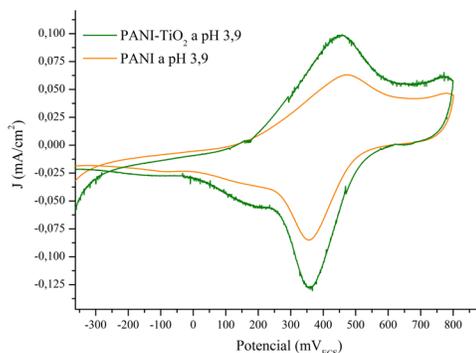
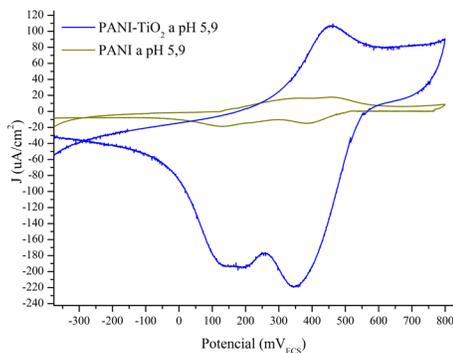
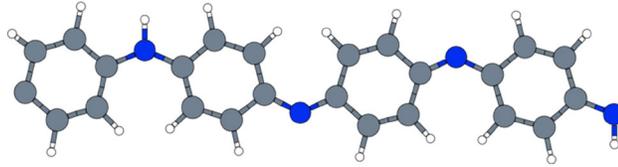


Figura 59 – Curvas de voltametria de filmes de PANI e PANI- TiO_2 depositados a pH 5,9



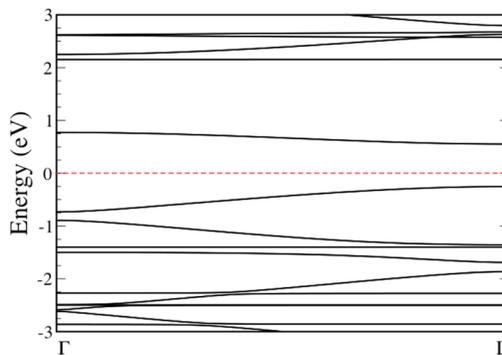
Para tentar explicar estes resultados, cálculos de primeiros princípios foram realizados. A polianilina na forma de sal de esmeraldina (a sua estrutura atômica está apresentada na Figura 60) é conhecida por ser semicondutora [99].

Figura 60 – Estrutura atômica da polianilina na forma sal de esmeraldina



De fato, os cálculos de primeiros princípios mostram que a polianilina é um semicondutor com *gap* de aproximadamente 1,0 eV, como pode ser visto na estrutura de bandas apresentada na Figura 61.

Figura 61 – Estrutura de bandas relativa à geometria da Figura 60



Nota: O nível de Fermi foi transladado para zero.

O óxido de titânio na forma anatase é um semicondutor do tipo n com estrutura atômica apresentada na Figura 62. A estrutura de bandas da anatase está apresentada na Figura 63, onde pode ser visto um *gap* de 2,8 eV. Estes valores são 13% menores que o valor experimental. Isto ocorre devido a aproximações intrínsecas da metodologia aplicada.

Figura 62 – Estrutura atômica do TiO_2 (anatase)

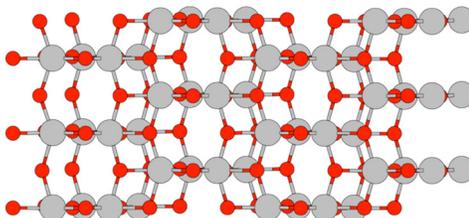
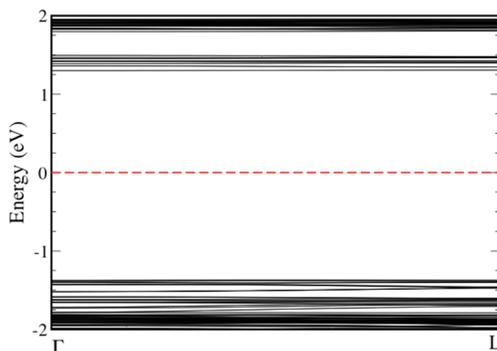


Figura 63 – Estrutura de bandas relativa à geometria da Figura 62



Nota: O nível de Fermi foi transladado para o zero.

Simulando a polianilina depositada sobre TiO_2 (Figura 64) — considerando que cada mero de PANI é muito menor que a nanopartícula de TiO_2 e, por isso, podemos desprezar os efeitos de curvatura — temos a estrutura de bandas apresentada na Figura 65.

Figura 64 – Estrutura atômica da polianilina (sal de esmeraldina) depositada sobre TiO_2 (anatase).

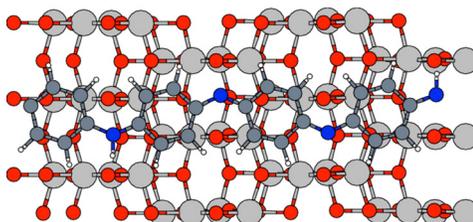
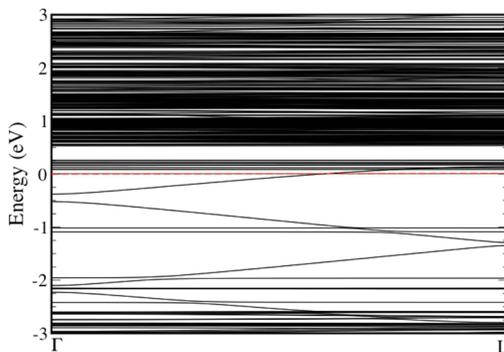


Figura 65 – Estrutura de bandas relativa à geometria mostrada na Figura 64



Nota: O nível de Fermi foi transladado para o zero.

Verifica-se que a união de polianilina com TiO_2 forma uma estrutura com comportamento metálico, sem *gap*. Neste caso, os níveis de “condução” da nanopartícula estão abaixo dos níveis de valência da PANI. Assim, a interface de contato entre a PANI e a nanopartícula formam uma junção sem *gap*. Os mesmos cálculos de primeiros princípios também mostram que uma junção sem *gap* ocorre quando um nanotubo semiconductor é depositado sobre diamante, neste caso, a previsão teórica foi confirmada por experimentos de AFM [100].

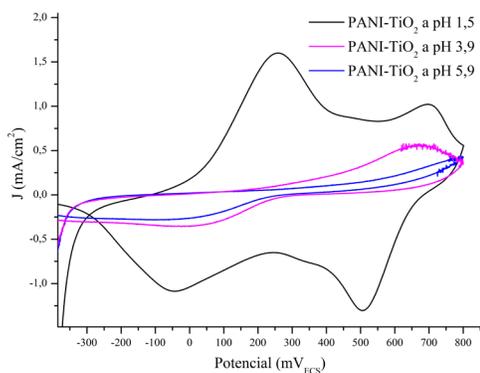
Considerando os resultados de primeiros princípios, era de se esperar que todos os filmes depositados com adição de nanopartículas apresentassem sempre aumentos nas densidades de corrente, uma vez que a interface nanopartícula/PANI é condutora. Porém, o que se observa é que filmes depositados a um pH de 1,5 não apresentam aumento na densidade de corrente após a adição das nanopartículas. Uma possível explicação seria que, a este pH, a condução por pólarons é dominante, sendo que, neste caso, a condução por elétrons se torna desprezível. Já a pH de 3,9 a condução por pólarons é diminuída, devido à desprotonação, tornando-se a condução por elétrons significativa. A pH 5,9 a condução por pólarons é ainda mais reduzida, e a contribuição por elétrons torna-se mais significativa.

Estes cálculos e simulações foram realizados pelo Professor Dr. Ronaldo Junio Campos Batista, colaborador neste trabalho.

3.3 Influência do pH nas curvas de voltametria de filmes contendo TiO_2

Filmes depositados a pH de 1,5 com adição de TiO_2 e ciclados em solução de ácido sulfúrico a pH 3,9 e 5,9 apresentam densidades de corrente menores que os depositados a pH 1,5 e ciclados em solução 0,1 M de ácido sulfúrico (pH 1,5), devido à desprotonação do polímero à medida que o pH aumenta (Figura 66). A curva de voltametria realizada a pH 3,9 não apresenta dois picos de oxidação: o primeiro pico de oxidação parece fundir com o segundo, indicando que a estabilidade dos cátions radicais é diminuída. A pH 5,9, nenhum pico de oxidação é observado, não há significativa protonação que torne a polianilina eletroquimicamente ativa. O polímero a este pH encontra-se na sua forma de pernigranilina, que é isolante.

Figura 66 – Filmes depositados a pH de 1,5 com adição de TiO_2 e ciclados em solução de ácido sulfúrico a pH 1,5, 3,9 e 5,9

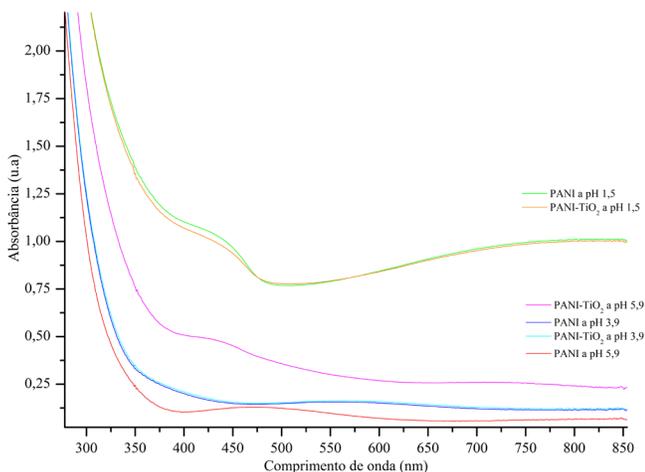


3.4 Espectroscopia ultravioleta-visível

Espectroscopia UV-Vis foi utilizada para examinar os estados de oxidação dos filmes recém-depositados (Figura 67). Filmes depositados a um pH de 1,5 apresentam duas bandas características de um filme

sal de esmeraldina (estado parcialmente oxidado), uma localizada em 410-460 nm e outra localizada em comprimentos de onda maiores que 800 nm. A banda localizada em 410-460 nm é atribuída ao cátion radical (pólaron) na matriz de polianilina, ao passo que a banda em 800 nm é atribuída à banda eletrônica de carregadores livres (cátion radical deslocalizado) [101]. Filmes depositados a um pH de 3,9 apresentam uma única banda em 550-600 nm, que é atribuída a transição de Peierls [102]. Filmes com esta característica são representativos de polímero completamente oxidado (pernigranilina). Filmes depositados a pH de 5,9 apresentam uma única banda localizada em 450-550 nm, a qual pode representar a transição de Peierls. A banda está deslocada para menores comprimentos de onda possivelmente devido ao estado de oxidação do polímero, sendo que polímeros mais oxidados tendem a apresentar a transição de Peierls a menores comprimentos de onda. Observa-se que filmes depositados a pH de 1,5 possuem uma absorbância maior, o que indica que filmes depositados a este pH possuem uma quantidade maior de material depositado [57], como já discutido.

Figura 67 – Espectro UV-Vis para filmes de PANI e filmes de PANI com nanopartículas de TiO_2 adicionadas (PANI- TiO_2)



Filmes depositados a pH de 1,5 e 3,9 com adição de TiO_2 não apresentaram mudanças no espectro UV-Vis, ou seja, a adição de TiO_2 não provocou nenhuma mudança no estado de oxidação do polímero. Já a adição de TiO_2 a filmes depositados a um pH de 5,9 promoveu mudança no estado de oxidação dos filmes, que passaram a apresentar uma banda em 410-460 nm — o que é característico de filmes dopados (sal de esmeraldina). Estes resultados indicam que a anatase influencia nas propriedades do filme a pHs mais elevados.

3.5 Microscopia eletrônica de varredura

As Figuras 68, 69 e 70 apresentam filmes crescidos por eletrodeposição potencioestática pulsada obtidos a diferentes pHs. Pode-se verificar que o pH influencia na morfologia dos depósitos. A pHs bastante ácidos (pH de 1,5), filmes apresentam um crescimento randômico, resultando em filmes bastante rugosos. A pH de 3,9 e 5,9 os filmes são bastante mais planos e com morfologia similar. Os filmes depositados a estes pHs apresentaram visualmente uma menor quantidade de material depositado se comparados aos filmes depositados a pH 1,5, corroborando com os dados de espectroscopia UV-Vis (Figura 67). A mudança de morfologia em função do pH ocorre porque diferentes pHs afetam a termodinâmica e cinética de polimerização [103].

Figura 68 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI a pH 1,5 ampliada em 50.000x

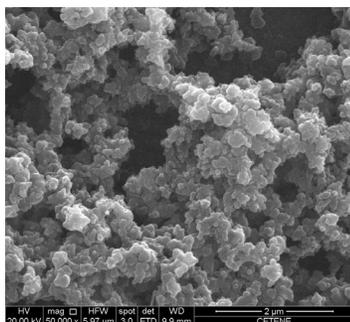


Figura 69 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI-TiO₂ a pH 3,9 ampliada em 50.000x

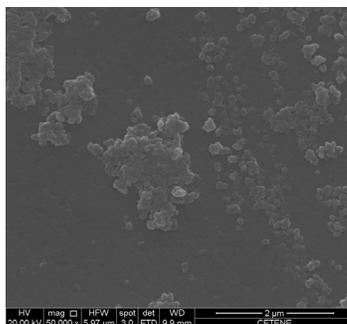
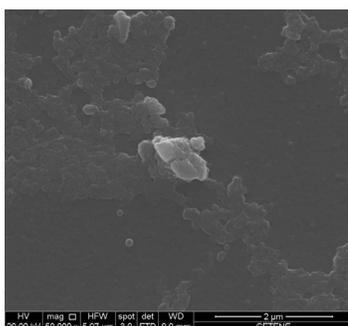
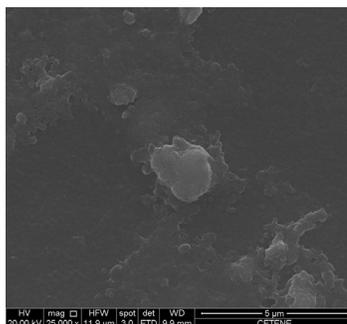


Figura 70 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI a pH 5,9 ampliada em 50.000x



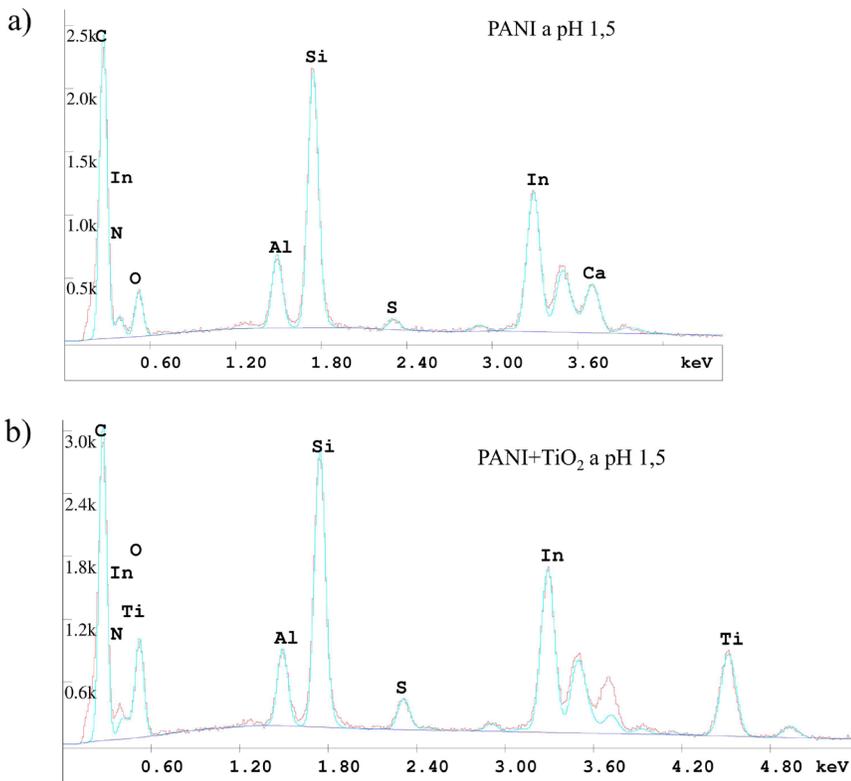
A adição de nanopartículas não promoveu mudança na morfologia dos filmes, como pode ser visto na Figura 71. As nanopartículas de TiO₂, com tamanho de 7-10nm, não puderam ser identificadas, pois estão no limite de resolução da técnica de MEV.

Figura 71 – Imagem MEV da superfície do filme de PANI-TiO₂ a pH 5,9 ampliada em 25.000x



A Figura 72 apresenta a análise EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) realizada para a amostra de pH 1,5 sem (Figura 72a) e com adição de TiO_2 (Figura 72b). Verifica-se a existência de elementos que constituem a PANI e o TiO_2 . A análise foi utilizada para verificar a presença de nanopartículas de TiO_2 a diferentes pHs.

Figura 72 – Espectros EDS para PANI a pH 1,5 com e sem nanopartículas de TiO_2



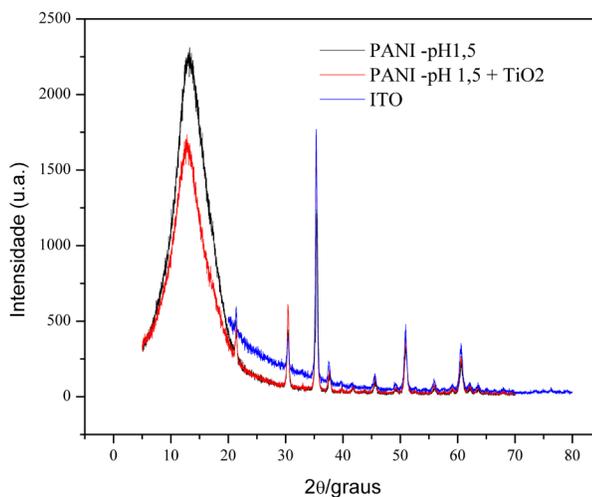
Legenda: Em (a), PANI sem as nanopartículas. Em (b), é possível confirmar a presença de titânio na amostra de PANI com nanopartículas de TiO_2 .

Os elementos silício (Si) e índio (In) podem ser atribuídos ao substrato de ITO que é constituído de vidro e óxido de índio dopado com estanho. O enxofre (S) verificado na Figura 72 provavelmente deve referir-se a resíduos de ácido sulfúrico usado na eletropolimerização.

3.6 Difração de raios-X

A Figura 73 apresenta a difração de raios-X de amostras depositadas a pH 1,5 com e sem adição de nanopartículas, bem como o padrão de difração do substrato de ITO. Verifica-se nas amostras de PANI que os picos cristalinos apresentados são devidos à presença do substrato. As amostras de PANI apresentam um pico alargado em baixos ângulos (13°), indicando que o polímero depositado nas condições de 1,1 V e potencial pulsado é amorfo, ou seja, as cadeias de polímero não apresentam ordem de longo alcance.

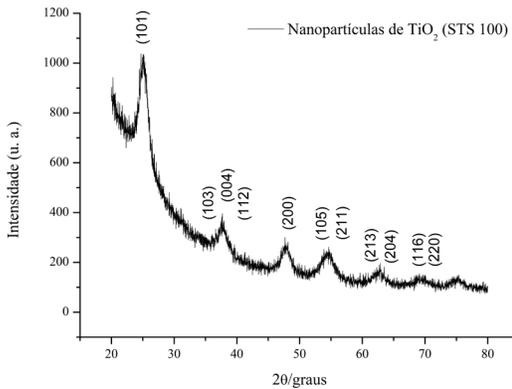
Figura 73 – Difratogramas de raios-X de amostras depositadas a pH 1,5, com e sem adição de nanopartículas de TiO_2 , bem como o padrão de difração do substrato de ITO DRX



Nas amostras com incorporação de TiO_2 não se pôde observar a presença dos picos de TiO_2 , pois as nanopartículas estão dispersas na matriz e em baixa concentração.

Filmes depositados a pH 3,9 e 5,9 também apresentam um pico alargado em baixos ângulos, o que indica que o polímero formado também é amorfo.

Figura 74 – Difratoograma de nanopartículas de TiO_2 com planos cristalográficos.



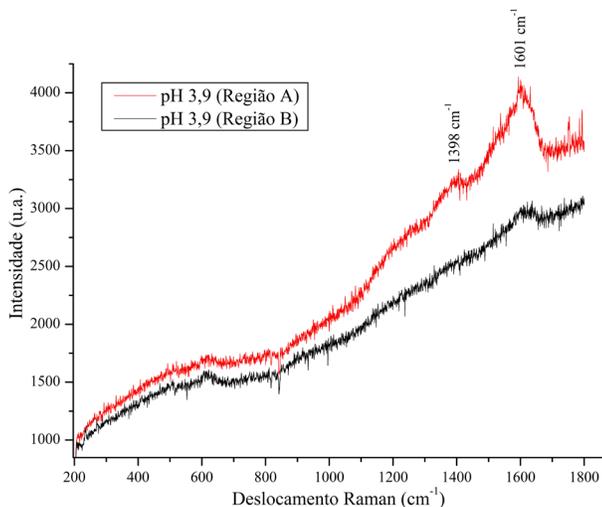
Foi realizada a difração de raios-X das nanopartículas de TiO_2 para confirmar a presença da fase anatase. A Figura 74 apresenta o difratograma obtido para as nanopartículas. Os planos cristalográficos e os picos de difração puderam ser identificados com a ficha catalográfica JCPDS número 21-1272, que corresponde à fase anatase.

A partir do difratograma da Figura 74 o tamanho médio das nanopartículas foi estimado através da fórmula de Scherrer em aproximadamente 7 nm.

3.7 Espectroscopia Raman

Espectros Raman foram obtidos em diferentes regiões do filme. Como pode ser visto na Figura 75, espectros obtidos a pH 3,9 apresentam diferentes curvas para diferentes regiões, o que indica uma não uniformidade nos filmes. Entretanto, a natureza das excitações é a mesma, e podemos identificar picos similares nos diferentes espectros. Filmes depositados a pH de 1,5 e 5,9 também apresentaram diferença quando medidos em diferentes regiões.

Figura 75 – Espectro Raman de filme de PANI depositado a pH de 3,9

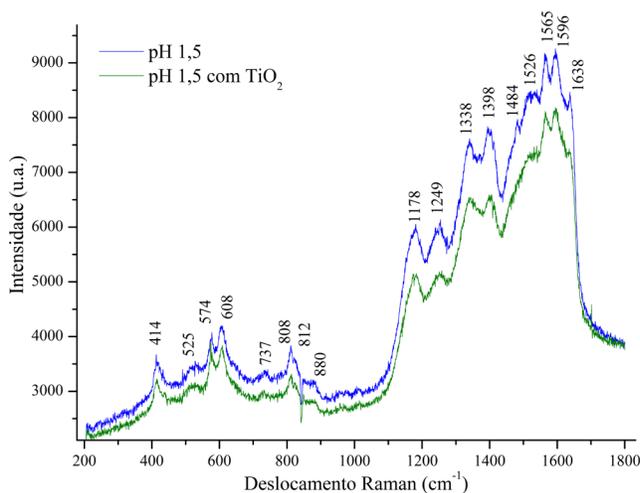


Legenda: Região A e B são as diferentes regiões do filme onde o espectro foi obtido.

Filmes depositados a pH 1,5 com e sem incorporação de nanopartículas de TiO₂ possuem espectro Raman apresentado na Figura 76. Verifica-se a presença de picos bem definidos, que podem ser atribuídos à PANI no estado dopado (sal esmeraldina). Os picos localizados em 414, 574, 608 e 808 cm⁻¹ podem ser atribuídos à deformação de anel [104]. O pico localizado em aproximadamente 525 cm⁻¹ é atribuído à deformação no plano da amina [105]. O pico em 812 cm⁻¹ é atribuído à flexão C-N-C [104], ao passo que o pico em aproximadamente 880 cm⁻¹ é atribuído à deformação de anel [106] e o pico em 1178 cm⁻¹ equivale à flexão C-H do anel quinóide [107]. Os picos em 1249 e 1338 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao estiramento C-N em unidades polarônicas e ao estiramento C-N⁺ de cátions radicais [104], respectivamente. Em 1484 cm⁻¹ um pico aparece devido aos segmentos quinóides desprotonados [104], e a banda em 1526 cm⁻¹ é atribuída aos modos de estiramento nos anéis C-C. Em 1565 cm⁻¹ temos o estiramento C-C de estruturas intermediárias entre as estruturas quinóide e semiquinóide [104]. Em 1596 cm⁻¹ temos um

pico relativo aos modos de estiramento C-C de unidades semiquinóides [104] e o pico localizado em 1638 cm^{-1} pode ser atribuído a segmentos fenazino, safranina ou fenoxazina [108]. Os picos localizados em 737 e 1398 cm^{-1} não foram atribuídos a modos de vibração existentes na literatura. Nesses filmes a pH 1,5, acrescentar nanopartículas não favorece alterações no espectro.

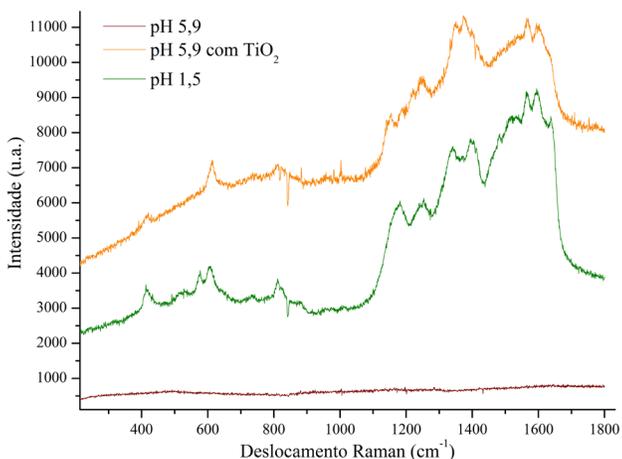
Figura 76 – Espectro Raman de filme de PANI depositados a pH 1,5, com e sem incorporação de nanopartículas de TiO_2



Filmes depositados a pH 3,9 apresentam o espectro Raman da Figura 75. Pode-se verificar a presença de picos mais acentuados em duas regiões, um em 1398 cm^{-1} e outro em 1601 cm^{-1} . De acordo com Bernard e Goff [109] o laser de comprimento de onda 514 nm é mais adequado para amostras na forma de base e na forma de sal de esmeraldina. Considerando que o filme formado a pH 3,9 está na forma pernigranilina, o laser utilizado não é o mais adequado para a verificação dos picos [109].

Assim como no caso dos filmes depositados a pH 1,5 (Figura 76), a adição de nanopartículas não promoveu mudanças no espectro.

Figura 77 – Espectro Raman de filmes depositados a pH 5,9



Nota: O espectro de filme a pH 1,5 sem nanopartículas é apresentado para fins de comparação.

A Figura 77 apresenta os espectros de filmes depositados a pH 5,9, com e sem adição de nanopartículas. O espectro de filme depositado a pH 1,5 é apresentado para fins de comparação. Verifica-se que, a pH 5,9, os filmes apresentam espectro com picos muito pouco acentuados, possivelmente por se tratar de pernigranilina, como confirmado por espectros UV-Vis. Ao adicionar nanopartículas, filmes depositados a pH 5,9 apresentam grande mudança no espectro, sendo o espectro similar àquele obtido em deposições a pH 1,5. As nanopartículas promovem mudança no polímero obtido e, conseqüentemente, em suas propriedades, como também confirmado por UV-Vis.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

Neste trabalho, filmes de polianilina foram sintetizados pela técnica eletroquímica de polimerização potencioestática pulsada a diferentes pHs com e sem a incorporação de nanopartículas de dióxido de titânio. Os filmes foram caracterizados por diferentes técnicas com o intuito de se averiguar suas propriedades físico-químicas. Um estudo teórico computacional também foi realizado para fins de fundamentação dos resultados experimentais.

Curvas de voltametria cíclica realizadas para verificar o comportamento eletroquímico dos filmes apresentaram variações no processo redox da PANI a diferentes pHs, confirmando a influência do pH na deposição dos filmes. Amostras produzidas em soluções mais ácidas apresentaram maiores densidades de corrente que filmes depositados a pHs menos ácidos. A quantidade de material depositado também é menor para filmes produzidos com pH menos ácido, como evidenciaram os espectros UV-Vis.

Nanopartículas de TiO₂ foram adicionadas aos filmes depositados a diferentes pHs e sua influência foi verificada por voltametria cíclica. As curvas de voltametria cíclica evidenciaram que filmes depositados a pHs menos ácidos e com incorporação de TiO₂ apresentam aumento na densidade de corrente se comparados àqueles depositados a mesmo pH sem a adição das nanopartículas.

Cálculos de primeiros princípios demonstram que nanopartículas em contato com o mero de PANI formam uma junção metálica. Contudo, as voltametrias cíclicas evidenciam que o aumento de corrente ocorre somente para pHs maiores e, quanto maior o pH, maior o aumento da densidade de corrente.

Segundo a espectroscopia UV-VIS, filmes de PANI depositados a pH 5,9 mudam o estado de oxidação quando neles são incorporadas nanopartículas de TiO₂. Filmes depositados a pH 1,5 e 3,9 não apresentaram

mudança no estado de oxidação do filme de PANI. Estes resultados corroboram os de espectroscopia Raman.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram feitas e pôde-se verificar que o pH influencia na morfologia dos depósitos. A pHs bastante ácidos, por exemplo, os filmes apresentam um crescimento aleatório, resultando em filmes bastante rugosos, em contraste com o aspecto dos filmes a pHs 3,9 e 5,9, que apresentam morfologia mais plana.

REFERÊNCIAS

1. LUQUE, A.; HEGEDUS, S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Wiley, 2003. Chapter 5, p. 154-202.
2. ONMORI, R. K.; MATTOSO, L. H. C.; FARIA, R. M. Transistor por Efeito de Campo e Fotocondutor de Poli(O-etoxianilina). Polímeros: Ciência e Tecnologia, 1998. p.38-45.
3. MACDIARMID, A. G. *et al.* Polyaniline: Electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries, 1987.
4. SALANECK, W. R. *et al.* Electronic Structure of Some Polyanilines. Synthetic Metals, 1987. 18, p.291-296.
5. HUANG, Wu-Song; HUMPHREY, B. D. and MACDIARMID, A. G. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1986. 82, 2385-2400.
6. MACDIARMID, A. G. Polyaniline: A New Concept In Conducting Polymers 1987.
7. MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. Revista Química Nova, São Paulo, 1996. v.19, n.4, p. 388-399.
8. PERENTO, J. Inherently Conductive Polyaniline for Electronic Application. Polymers in Electronics 2007. Munich, Germany. Session 2, paper 5. 2007.

9. MATTOSO, L. H. C.; BULHÕES, L. O. S.; MACDIARMID, A. G. Influence of Electropolymerization Conditions on the Molecular Weight of Polyaniline. *Polymer*, 1994. V. 35 n.23, p.5104-5108.
10. ARCHER, R. D. *Inorganic and Organometallic Polymers*. 1st ed. 2001
11. BAUR, J. *et al.* Immobilization of biotinylated biomolecules onto electropolymerized poly(pyrrole-nitrilotriacetic acid)-Cu²⁺ film. 2010.
12. BHADRA, S. *et al.* Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 2009. 34, p. 783-810.
13. SANCHES, E. A. *et al.* Structural Characterization of Emeraldine-Salt Polyaniline/Gold Nanoparticles Complexes. *Journal of Nanomaterials*, 2011.
14. OKAMOTO, H. and KOTAKA, T. Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization. I: Effect of pH in electrochemical polymerization media on the primary structure and acid dissociation constant of product polyaniline films. *Polymer*, 1998. v. 39, n. 18, p. 4349-4358.
15. CAGLAR, M. *et al.* A spectroelectrochemical study on single-oscillator model and optical constants of sulfonated polyaniline film. *Spectrochimica Acta Part A* 71, 2008. p. 621–627.
16. MACDIARMID, A. G. *The Polyanilines: A Novel Class Of Conducting Polymers*. *Conjugated Polymers and Related Materials*: Oxford Scientific Press, 1992. n.35, p1-28.
17. JAMADADE, V. S.; DHAWALE, D. S.; LOKHANDE, C. D. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline

forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synthetic Metals*, 2010. n.160, p.955–960.

18. VALENTOVÁ H.; STEJSKAL J. Mechanical properties of polyaniline. *Synthetic Metals*, 2010. n.160, p. 832–834.

19. SANCHES, E. A. *et al.* Nanostructured Polyaniline Emeraldine-Base form (EB-PANI): a Structural Investigation for Different Neutralization Times. *J. Mol. Struct.* 2014.

20. SARAVANAN, S. *et al.* Studies on the optical band gap and cluster size of the polyaniline thin films irradiated with swift heavy Si ions. *Vacuum*, 2008. 82, p. 56–60.

21. MIRA, M. C.; BARBERO, C.; HAAS, O. Preparation of Polyaniline by Electrochemical Polymerization of Aniline in Acetonitrile Solution 1991

22. GENIES, E. M. *et al.* Polyaniline: A historical survey 1990

23. FOCKE, W. W.; WNEK, G. E.; WEI, Y. Influence of Oxidation State, pH and Counterion on the Conductivity of Polyaniline. *J. Phys. Chem.* 1987. 91, p.5813-5818.

24. HUANG, J. and KANER, R. B. The intrinsic nanofibrillar morphology of polyaniline. 2005.

25. XIAO, Y. Enhanced performance of low-cost dye-sensitized solar cells with pulse-electropolymerized polyaniline counter electrodes. *Electrochimica Acta*, 2013. v.90, p.468-474.

26. JANGID, N. K. *et al.* A Review: Conducting Polymers and Their Applications. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 2014. 5(3), p. 383.

27. JANSEN, S. A. *et al.* Evolution of the Electronic States of Polyaniline: an Ab Initio Analysis of the Orbital States of PANi Synthons. *Synthetic Metals*, 1999. v.105, p.107-113.

28. GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN, L. Conducting Polymers Prepared by Oxidative Polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.*, 1998, v.23, p.1443–1484

29. GOTO, H. *et al.* Preparation of Conducting Polymers by Electrochemical Methods and Demonstration of a Polymer Battery. *Journal of Chemical Education*, 1067, 2008.

30. PUD, A. *et al.* Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Prog. Polym. Sci.* 2003. n.28, p.1701–1753.

31. WANG, B.; TANG, J. and WANG, F. The Effect of Anions of Supporting Electrolyte on the Electrochemical Polymerization of Aniline and the Properties of Polyaniline. *Synthetic Metals*, 1986. 13, p. 329-334.

32. LIDE, D. R. *CRC Handbook Of Chemistry and Physics*. 87^a ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2007. sec. 4, p.38.

33. Martin Heinrich Klaproth – pioneer of analytical chemistry. Disponível em: <<http://www.worldofchemicals.com/66/chemistry-articles/martin-heinrich-klaproth-pioneer-of-analytical-chemistry.html>> Acesso em: fev. 2015.

34. LAVINSKAY, Rob. Rutile. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Rutile#/media/File:Rutile-122157.jpg>> Acesso em: fev. 2015.

35. KROLL, W. J. How Commercial Titanium and Zirconium Were Born. *Journal of the Franklin Institute* Volume 260, Issue 3, September 1955, p. 169–192.

36. Titanium(IV) oxide. Disponível em <[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titanium\(IV\)_oxide.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Titanium(IV)_oxide.jpg)>. Acesso em: mar. 2015.
37. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
38. PARAMASIVAM, I. *et al.* A Review of Photocatalysis using Self-organized TiO₂ Nanotubes and Other Ordered Oxide Nanostructures. *Small*, 2012, 8, n. 20, p. 3073–3103.
39. DHIMAN, N.; SINGH, B. P. and GATHANIA, A. K. Synthesis and characterization of dye-doped TiO₂-SiO₂ core-shell composite microspheres. *Journal of Nanophotonics*, Vol. 6, 2012.
40. Fases do TiO₂. Disponível em <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Fases_TiO2.jpg> Acesso em: fev. 2015.
41. COSTA, A. C. F. M. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. São Paulo, Cerâmica, 2006. v.52, p.255-259.
42. FEIL, A. F. Growth of TiO₂ Nanotube Arrays with Simultaneous Au Nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, Vol. 21, No. 7, p.1359-1365.
43. GINDRI, I. M. *et al.* Preparation of TiO₂ Nanoparticles Coated with Ionic Liquids: A Supramolecular Approach. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014, 6, p.11536–11543.
44. DALACQUA, N. *et al.* Photocatalytic Nanostructured Self-Assembled Poly(allylamine hydrochloride)/Poly(acrylic acid) Polyelectrolyte Films Containing Titanium Dioxide–Gold Nanoparticles for Hydrogen Generation. *J. Phys. Chem. C*. 2013, 117, p.23235–23243.

45. DALACQUA, N. *et al.* Characterization and Application of Nanostructured Films Containing Au and TiO₂ Nanoparticles Supported in Bacterial Cellulose. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, p.340–349.
46. FARIA, A. C. R. *et al.* Preparation, Characterization and Application of Polyelectrolytes/TiO₂/CdSe Self-Assembled Films. *Thin Solid Films.* 2013, 551, p. 79–85.
47. SCHNITZLER, D. C. and ZARBIN, A. J. G. Organic/Inorganic Hybrid Materials Formed From TiO₂ Nanoparticles and Polyaniline. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 15, No. 3, 378-384, 2004.
48. PASA, A. A.; MUNFORD, M. L., Electrodeposition. *Encyclopedia of Chemical Processing.* New York: Dekker Encyclopedias, 2006. v.2, p.821-832.
49. BOCKRIS. and Reddy. *Modern Electrochemistry*, 2002. v.1.p.421-424.
50. SOUZA, D. A. R. Eletrodeposição e Caracterização de Camadas Magnéticas de Magnetita. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
51. MOUTINHO, J. D. F. Produção de Filmes Finos Multicamada Al/Ni por Eletrodeposição. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2011.
52. OSAKA, T.; KOMABA, S.; MOMMA, T. Conductive Polymers: Electroplating of Organic Films. *Modern Electroplating*, 2010. 5th ed. Edited by Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, p. 421-432.

53. SUN, Sam-Shajing; DALTON, L. R. Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices. CRC Press, 2009. p.174-185.
54. BARD, A. and FAULKNER, L. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2001. p.632.
55. BALASUBRAMANIAN, K. and MARKO B. and KLAUS K. Carbon Nanotubes: Electrochemical Modification. Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Second Edition, 2009. c. 59, p. 620-629.
56. NATTER, H. and HEMPELMANN, R. Nanocrystalline Copper by Pulsed Electrodeposition: The Effects of Organic Additives, Bath Temperature, and pH. J. Phys. Chem. 1996, 100, p. 19525-19532.
57. YOSHIOKA, N. A. *et al.* Eletropolimerização Pulsada para Confecção de Camadas Transportadoras de Cargas Foto-Geradas em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos. Revista Polímeros, 2014. vol. 24, n. 1, p. 88-93.
58. SCHUHMANN, W. *et al.* Pulse technique for the electrochemical deposition of polymer films on electrode surfaces. Biosensors & Bioelectronics, 1997. v. 12, n.12, p. 1157-1167.
59. ZOLOTUKHINA, E. V.; BEZVERKHYY, I. S. and VOROTYNTSEV, M. A. One-stage periodical anodic-cathodic double pulse deposition of nanocomposite materials. 2014
60. ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Chemkeys, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2003. p.1-40

61. PACHECO, W. F., *et al.* Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. *Revista Virtual de Química*, Niterói, 2013. v.5, n.4, p. 516-537.
62. WANG, J. *Analytical Electrochemistry*, Second Edition. Wiley, 2001. p.28-39; p. 100-131
63. BOTT, A. W. *Practical Problems in Voltammetry 3: Reference Electrodes for Voltammetry*. *Current Separations*, 1995. 14:2, p.64-68.
64. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUNCH, S. R. *Principals of Instrumental Analises*. Thomson Learning , 6th ed. p. 336-390; 481-494; 609-614; 716-747.
65. KISSINGER, P. T., HEINEMAN, W. R., “Cyclic Voltammetry,” *Journal of Chemical Education*, 1983. n. 60, 702.
66. NOVA 1.10 Metrohm Autolab. *Cyclic Voltammetry Tutorial*, 2013. p. 1-11.
67. SKOOG, D. A. *et al.* *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Thomson Learning, 8th ed., p. 710-810.
68. HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. *Fundamentos de Física*, volume 4: óptica e física moderna. 8ª Ed. cap.33, p.2-5; 186-188.
69. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*. Thomson Learning, 3th ed. p.353-385.
70. BETTA, C. Everystockphoto. Disponível em: <<http://s3.amazonaws.com/everystockphoto/fspid30/50/76/93/3/london-science-museum-5076933-o.jpg>> Acesso em: fev 2015.

71. DEDAVI, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras. EdIPUCRS, 2007. p.15-18.
72. MANSUR, H. S. Biomateriais. Laboratório de Análise e Caracterização de Superfícies e Materiais – Universidade Federal de Minas Gerais, 2014. cap.7.
73. MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. Laboratório de Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina. cap. 2, p.06-24.
74. UBIC, R. Introduction to Electron Microscopy. College of Engineering, Boise State University. p.1-15
75. FEI Company. The Quanta FEG 200, 400, 600 User's Operation Manual. 1st Edition, 2003. Chapter 2, p. 1-4.
76. Hitachi Launches World's Highest Resolution FE-SEM. Nanotech Now. 31 May 2011. <http://www.nanotech-now.com/news.cgi?story_id=42612>. Acesso 8 fev. 2015.
77. Customer Service. Inquiry: Ultra-high Resolution Scanning Electron Microscope SU9000. <<http://www.hitachi-hitec.com/global/em/fe/su9000.html>>. Acesso 8 fev. 2015.
78. HERTEL, I. V.; SCHULZ, Claus-Peter. Atoms, Molecules and Optical Physics II, Spectroscopy and Collisions. Springer, 2015. p.334-348.
79. BANWELL, C. N. The Fundamentals of Molecular Spectroscopy, McGRAW-Hill, third edition. c.4, p.124-153.

80. GUIMARÃES, L. M. Perfis de Espalhamento Raman Ressonante em Estruturas Unidimensionais de Carbono: Cadeias Lineares e Nanotubos Quiralmente Enriquecidos. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
81. FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2003. Second edition, p. 1-94.
82. SEDENKOVÁ, I.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies. *Polymer Degradation and Stability*, 2008. 93, p. 2147-2157.
83. FARIA, D. L. de; MASSABNI, A. C. Entenda o que é Espectroscopia Raman. São Paulo, Laboratório de Espectroscopia Molecular, Instituto de Química – Universidade de São Paulo, 2011.
84. FARIA, D. L. A. de; SANTOS, L. G. C; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. *Química Nova*, 1996. v.20, n.3, p.319-323.
85. HE, Bob B. *Two-dimensional X-ray Diffraction*. Wiley, 2009. p.1-2.
86. CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1956. p.1-23; 78-84.
87. BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios X em Cristais*. Universidade Federal do Ceará, 2000. p. 4-6.
88. GLUSKER, J. P.; LEWIS, M.; ROSSI, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. Wiley, 1994. p.225-233.
89. GIACOVAZZO, C. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford, 2000. p. 154-155; 229-241.

90. Potenciostato PGSTAT 128N: Entrada ao nível de modularidade. <<http://www.metrohm.com.br/Produtos/Laboratorio/Eletoquimica/PGS-TAT128N.html>> Acesso em fev. 2015
91. Molecular Spectroscopy. Cary 300 UV-Vis. Disponível em: <<http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Molecular-Spectroscopy/Cary-300-UV-Vis/Pages/default.aspx>> Acesso em: mar 2015.
92. FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determination of the Band Energy Diagram and Absorption Fundamental Edge in SnO₂, Deposited via Sol-Gel, on Quartz. *Cerâmica*, 2009. 55, p. 88-93.
93. KUMAR, V. *et al.* Band Gap Determination in Thick Films from Reflectance Measurements. *Optical Materials*, 1999. 12, p.115–119.
94. GIRIJA, K.; THIRUMALAIRAJAN, S.; MOHAN, S. M. Structural, Morphological and Optical Studies of CdSe Thin Films from Ammonia Bath. *Chalcogenide Letters*, 2009. v.6, n.8, p. 351-357.
95. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Disponível em: <<https://www.cetene.gov.br/pdf/mev.pdf>> Acesso em: mar. 2015.
96. SEM Pin Mount Specimen Holders for Scanning Electron Microscopy. Disponível em: <https://www.tedpella.com/SEMmod_html/SEMspec-cl.htm> Acesso mar. 2015.
97. Brucker D8 ADVANCE. Disponível em: <<https://rba.az/wp-content/uploads/2017/12/3-1-1.jpg>> Acesso jun. 2018.
98. Raman spectrometer T64000 da Horiba. Disponível em: <<http://www.directindustry.com/prod/horiba-scientific/raman-spectrometer-25366-1272759.html>> Acesso em: mar. 2015.

99. SAPURINA, I. Y.; SHISHOV, M. A. Oxidative Polymerization of Aniline: Molecular Synthesis of Polyaniline and the Formation of Supramolecular Structures, 2012. p.251-312.
100. Barboza, A. P. M. *et al.* Controlling the Electrical Behavior of Semiconducting Carbon Nanotubes via Tube Contact. *Small* (Weinheim. Print), 2012. v. 8, p. 220-224.
101. STILWELL, D. E.; PARK, S. Electrochemistry of conductive polymers, *J. Electrochem. Soc* 136 (1989) 427-433
102. ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M.; MASTERS, J. G.; MACDIARMIDA, A. G. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synth. Met*, 113 (2000) 19-22.
103. PENG, X. Y.; LUAN, F.; LIU, X. X.; DIAMOND, D.; LAU, K. T. pH-controlled morphological structure of polyaniline during electrochemical deposition, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6172-6177.
104. JAIN, M.; ANNAPOORNI, S. Raman Study of Polyaniline Nanofibers Prepared by Interfacial Polymerization. *Synthetic Metals*, 2010. 160, p. 1727–1732.
105. MAZEIKIENE, R. *et al.* Raman Spectroelectrochemical Study of Polyaniline and Sulfonated Polyaniline in Solutions of Different pH. *Vibrational Spectroscopy*, 2007. 44, p.201–208.
106. LINDFORS, T.; IVASCA, A. Raman Based pH Measurements with Polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005. 580, p.320–329.

107. YAN, X. B. *et al.* NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007. v.123, p.107-113.

108. TRCHOVÁ, M. *et al.* The conversion of polyaniline nanotubes to nitrogen-containing carbon nanotubes and their comparison with multi-walled carbon nanotubes

109. BERNARD, M. C.; GOFF, A. H. Quantitative Characterization of Polyaniline Films Using Raman Spectroscopy I: Polaron Lattice and Bipolaron.

SOBRE O AUTOR

Valfrido Furtado Leite Filho é professor e servidor público, Mestre em Ciências, com ênfase em Física de Materiais, pela Universidade Federal de Ouro Preto (MG), e graduado em Tecnologia em Redes de Computadores pela Faculdade de Tecnologia UNIBRATEC, no Recife (PE). Coursou Licenciatura plena em Física pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), onde começou a se interessar por física de materiais, e recebeu menção honrosa do ITA (Instituto Tecnológico da Aeronáutica) pelo trabalho “Eletrodeposição e Caracterização de Polianilina com Incorporação de TiO_2 a diferentes pHs”, apresentado durante o 9º Encontro de Física do ITA, em julho de 2014. A presente publicação está entre as suas mais importantes.

"Este livro foi desenvolvido com as fontes *Berkeley Oldstyle*
e *Pill Gothic*, conforme Projeto Gráfico aprovado pela
Diretoria da Editora UFOP em 2014."



editora **UFOP**

