

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAS PARA ENGENHARIA

Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata

Paula Cristina de Oliveira Braga

Itajubá, Agosto de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAS PARA ENGENHARIA**

Paula Cristina de Oliveira Braga

Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Metais

Orientador: Dr. Demétrio Artur Werner Soares

Co-Orientador: Dra. Maria Elena Leyva González

Agosto de 2012

Itajubá

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Mauá –
Bibliotecária Margareth Ribeiro- CRB_6/1700

B730s

Braga, Paula Cristina de Oliveira

Síntese e caracterização de nanohíbridos de polianilina e nanopartículas de prata / Paula Cristina de Oliveira Braga. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2012.

93 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Elena Leyva González.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Polímeros condutores. 2. Nanopartículas de prata. 3. Nano_
híbridos - caracterização. I. Soares, Demétrio Artur Werner,
orient. II. González, Maria Elena Leyva, coorient. III. Universida_
de Federal de Itajubá. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAS PARA ENGENHARIA

Paula Cristina de Oliveira Braga

Síntese e Caracterização de Nanohíbridos de Polianilina e Nanopartículas de Prata

Dissertação aprovada por banca examinadora em 27 de agosto de 2012, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca Examinadora:

Prof. Demétrio Artur Werner Soares (Orientador)

Prof^a. Maria Elena Leyva González (Co-Orientadora)

Prof^a Ana Helena de Almeida Bressiani

Prof. Rossano Gimenes

Itajubá

2012

Àquele que sempre esteve ao meu lado, e que foi a minha força e apoio nos momentos mais difíceis: Pedro, este trabalho é dedicado a você...

Agradecimentos

Ao professor Dr. Demétrio Artur Werner Soares pela orientação, amizade, pelo apoio nas horas de dúvida, pela paciência e oportunidade de trabalho, e pela grande contribuição em minha formação profissional.

À professora Dra. Maria Elena Leyva González pela co-orientação, pela amizade, pela confiança, pelo apoio e por tudo que sempre fez para contribuir com este trabalho.

Ao professor Dr. Filiberto González pela destilação da anilina.

Ao professor Dr. Élcio Rogério Barrak pela análise termogravimétrica.

Ao professor Dr. Rossano Gimenes pela contribuição na preparação das amostras para microscopia eletrônica de varredura.

Ao laboratório de análises de raios X do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) pela difração de raios X das amostras.

À professora Dra. Daniela Sachs pela amizade sempre presente e pela força nos momentos críticos.

Aos meus pais José Carlos e Adailza pelas oportunidades dadas, pelo apoio, pela presença, pelo amor e por tudo que fizeram e que me permitiu sempre crescer como ser humano e profissionalmente. Vocês são a minha base!

Ao Pedro pelo amor, pela amizade, companheirismo, cumplicidade e por tudo o que fez por mim em todos os momentos, além de ainda contribuir diretamente com este trabalho, fazendo as figuras que nele se encontram presentes. Te amo demais!

Ao meu irmão, que nas madrugadas de estudo me perturbava com seu violão, mas eu devo confessar: sempre gostei disso. *You rock!*

A toda a minha família, em especial à minha avó Marina, ao meu avô José Antônio (*in memoriam*) e às minhas tias Adalgisa e Selma que sempre me apoiaram e torceram por meu sucesso.

Aos meus amigos, verdadeiros irmãos de estrada: Juliana, Maria Fernanda, Glauber, Rogéria, Vania e Carla. À Márcia pela companhia e longas conversas no laboratório. Em especial às minhas duas irmãs de “casa”, Charlene e Lidiane: meninas, obrigada pelo apoio, pela força, pela amizade, e principalmente pela companhia sempre presente nestes dois anos. Vocês são super!

Aos Sr. Benedito pelo café, pelas conversas e pela amizade demonstrada. À Inês e Sônia por não me expulsarem do laboratório quando eu transitava para lá e para cá, atrapalhando o trabalho delas. Adoro vocês, meninas!

Aos professores do mestrado pela contribuição à minha formação acadêmica.

Aos meus professores do Ensino Fundamental, Anézio Baião e Tarcísio Paes, responsáveis por eu gostar tanto de Matemática e Ciências.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram direta e indiretamente com este trabalho, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XIV
Lista de Abreviaturas	XV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. POLÍMEROS CONDUTORES	5
3.1 Introdução	5
3.2 Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores	9
3.3 Polianilina	11
3.3.1 Transição Metal-Isolante na Polianilina	13
4. MATERIAIS HÍBRIDOS	16
4.1 Introdução	16
4.2 Nanopartículas de Prata	19
4.3 Materiais Híbridos Baseados em Polianilina e Prata	20
4.4 Mecanismos de Condução Elétrica em Compósitos: a Teoria da Percolação	21
4.4.1 Percolação por Sítios	23
4.4.2 Percolação por Ligações	25
5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	27
5.1 Determinação da Resistividade Elétrica DC pelo Método de Quatro Pontas	27
5.1.1 O Sistema com Eletrodos em Linha	28
5.2 Espectroscopia de Impedância	31
5.2.1 A Técnica de Espectroscopia de Impedância	33
5.2.2 Circuitos Equivalentes	34
6. MATERIAIS E MÉTODOS	40
6.1 Reagentes e Solventes	40
6.2 Equipamentos	41
6.3 Síntese dos Nanohíbridos Metalopolímero	42
6.3.1 Síntese Química da Polianilina	42
6.3.2 Síntese dos Nanohíbridos Polianilina-Prata	42
6.4 Caracterização dos Nanohíbridos Polianilina-Prata	43

6.4.1	Análise Termogravimétrica	43
6.4.2	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível	44
6.4.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	45
6.4.4	Difração de Raios X	46
6.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	47
6.4.6	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	47
6.4.7	Determinação da Resistividade Elétrica DC pelo Método de Quatro Pontas	48
6.4.8	Espectroscopia de Impedância	50
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
7.1	Análise Termogravimétrica	52
7.2	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível	56
7.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier	59
7.4	Difração de Raios X	61
7.5	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	66
7.6	Determinação da Condutividade Elétrica DC	69
7.7	Espectroscopia de Impedância	71
8.	CONCLUSÕES	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

Lista de Figuras

Figura 3.1 Estruturas químicas dos principais polímeros condutores na forma neutra.....	6
Figura 3.2 Comparação entre a condutividade elétrica (S/cm) de alguns polímeros intrinsecamente condutores, como o poliacetileno (PA), a PANI, o poli(p-fenileno) (PP) e o polipirrol (PPi), e alguns materiais [17].....	7
Figura 3.3 Esquema demonstrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores em função de suas propriedades [17].....	8
Figura 3.4 Esquema de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição dos orbitais sp^2 forma a ligação σ , ligação esta direcional e forte. A ligação π é formada entre os orbitais p_z de átomos de carbono vizinhos.	9
Figura 3.5 Estrutura química da PANI. Os estados oxidados e reduzidos e seus derivados são representados pelo índice de y (unidades reduzidas) e $1-y$ (unidades oxidadas); x é o grau de polimerização.	12
Figura 3.6 Principal método de síntese da polianilina.....	13
Figura 3.7 Esquema da PANI na forma EB dopada com ácido protônico: (a) cadeia antes da protonação, de (b) a (d) após 50% de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica.	15
Figura 4.1 O grifo, ser mitológico com corpo de leão e asas e cabeça de águia. É um dos mais antigos registros da existência de híbridos da história [51].	16
Figura 4.2 Curva clássica da teoria da percolação, relacionando a condutividade de uma mistura versus a fração volumétrica do aditivo condutor. A região A é denominada região não percolativa, e sua condutividade é aquela da matriz polimérica. A região B, chamada região de percolação, é a região onde a condutividade sofre uma variação brusca com o aumento do aditivo condutor. Na região C, o aumento do aditivo condutor não mais altera a condutividade da mistura, e a condutividade é próxima da condutividade do aditivo condutor puro.....	23
Figura 4.3 Percolação por sítios em uma rede quadrada. Os pequenos círculos representam sítios ocupados para três diferentes concentrações: $p = 0,2$; $0,59$ e $0,8$. Regiões com primeiros vizinhos ocupados são mostradas através de ligações entre os círculos, indicando o que se denomina conjunto. Círculos preenchidos são conjuntos finitos, que não formam um caminho entre lados opostos da rede por onde a corrente possa fluir. Os círculos não	

<i>preenchidos compreendem estruturas chamadas grupos infinitos. Um grupo infinito é aquele onde um caminho é formado entre os lados opostos da rede bidimensional [63].</i>	24
Figura 4.4 <i>Exemplo da percolação por ligações em uma rede bidimensional. Aqui, as ligações entre os sítios da rede são feitas através de resistores, em várias concentrações: (a) a concentração de resistores é menor do que o limiar de percolação, e a corrente não atravessa a rede; (b) a concentração de resistores é igual ao limiar de percolação, criando o primeiro caminho condutor entre lados opostos da rede, e (c) a concentração de resistores é maior do que o limiar de percolação, e o material conduz a corrente elétrica.</i>	25
Figura 5.1 <i>Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas em linha. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.</i>	28
Figura 5.2 <i>Esquema mostrando o contato de uma sonda com quatro pontas colineares sobre uma amostra de dimensões semi-infinitas.</i>	30
Figura 5.3 <i>Representação da impedância no plano complexo, nas coordenadas retangulares e polares.</i>	33
Figura 5.4 <i>Circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância (a) e (c), assim como as curvas de impedância (b) e (d) de cada circuito, respectivamente.</i>	34
Figura 5.5 <i>Gráfico no plano complexo da representação da impedância.</i>	36
Figura 5.6 <i>Modelo elétrico proposto para sistemas com perda.</i>	38
Figura 6.1 <i>Sonda utilizada para medidas de condutividade pelo método de quatro pontas. Nela, as pontas são dispostas em linha, e são equidistantes entre si.</i>	48
Figura 6.2 <i>Montagem experimental para caracterização elétrica DC. Os terminais I, II, III e IV do sistema de chaveamento Keithley 7001 são conectados ao dispositivo de quatro pontas de modo linear (consecutivo).</i>	49
Figura 6.3 <i>Os terminais da sonda de quatro pontas tocam a amostra posicionada sobre substrato não condutor. Uma corrente determinada passa pelos terminais externos da sonda, enquanto a tensão é medida nos terminais internos.</i>	49
Figura 6.4 <i>Amostras preparadas para caracterização AC por espectroscopia de impedância. A face superior da amostra (à esquerda) é pintada de forma que seja feito um anel de guarda. A superfície inferior da amostra (à direita) é totalmente pintada.</i>	50
Figura 6.5 <i>Equipamentos utilizados para caracterização elétrica AC. A amostra é colocada entre os eletrodos da caixa de teste (à esquerda), que é acoplada ao medidor LCR (à direita).</i>	51
Figura 7.1 <i>Termograma da EB obtido entre as temperaturas de 25 e 850°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio.</i>	53

Figura 7.2 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 0,01 e (b) PANI.Ag 0,05 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.....	54
Figura 7.3 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 0,10 e (b) PANI.Ag 0,20 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.....	54
Figura 7.4 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 0,50 e (b) PANI.Ag 1,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.....	55
Figura 7.5 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 2,00 e (b) PANI.Ag 5,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.....	55
Figura 7.6 Termograma da amostra PANI.Ag 10,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.....	55
Figura 7.7 Espectro na região do ultravioleta-visível para amostra de EB em solução de NMP.....	57
Figura 7.8 Espectro na região do ultravioleta-visível para amostras de nanohíbridos PANI.Ag comparativamente ao espectro do polímero puro, em solução de NMP.	58
Figura 7.9 Espectros FTIR da EB e nanohíbridos PANI.Ag.	59
Figura 7.10 Difrátograma de raios X para a amostra de EB.....	62
Figura 7.11 Difrátograma de raios X para amostra PANI.Ag 0,01, comparativamente ao difrátograma da EB.....	63
Figura 7.12 Difrátograma de raios X para amostra PANI.Ag 0,10, comparativamente ao difrátograma da EB.....	63
Figura 7.13 Difrátograma de raios X para amostra PANI.Ag 10,00, comparativamente ao difrátograma da EB.....	64
Figura 7.14 Difrátograma das amostras de EB e nanohíbridos PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 10,00.....	66
Figura 7.15 Micrografia da amostra EB.....	67
Figura 7.16 Micrografias das amostras PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e PANI.Ag 2,00 (à direita).....	67
Figura 7.17 Micrografias das amostras PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e PANI.Ag 2,00 (à direita).....	68
Figura 7.18 Espectro de energia dispersiva de raios X da amostra PANI.Ag 0,10, obtidos no intervalo de energia de 0 a 15 keV.....	68
Figura 7.19 Micrografia de um aglomerado da amostra PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e mapeamento da amostra em relação à prata para a mesma região da micrografia (à direita).....	69

Figura 7.20 <i>Condutividade das amostras analisadas em função da fração volumétrica de prata nas mesmas.</i>	71
Figura 7.21 <i>Módulo da impedância total no domínio da frequência para a amostra EB.</i>	72
Figura 7.22 <i>Componente real da impedância em função da frequência para amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,05 e PANI.Ag 0,10.</i>	73
Figura 7.23 <i>Componente real da impedância em função da frequência para amostras EB, PANI.Ag 0,20, PANI.Ag 0,50, PANI.Ag 1,00, PANI.Ag 2,00, PANI.Ag 5,00 e PANI.Ag 10,00.</i>	73
Figura 7.24 <i>Diagramas de Nyquist das amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,05 e PANI.Ag 0,10.</i>	74
Figura 7.25 <i>Diagramas de Nyquist das amostras EB, PANI.Ag 0,20, PANI.Ag 0,50, PANI.Ag 1,00 e PANI.Ag 2,00.</i>	75
Figura 7.26 <i>Diagrama de Nyquist para amostra PANI.Ag 5,00.</i>	75
Figura 7.27 <i>Diagrama de Nyquist para amostra PANI.Ag 10,00.</i>	76
Figura 7.28 <i>Relação entre o tempo de relaxação das amostras e a fração volumétrica de prata.</i>	79

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 <i>Os estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina (semicondutora e condutora) e pernigranilina. * Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima [18].</i>	12
Tabela 4.1 <i>Aplicações da teoria da percolação.</i>	22
Tabela 6.1 <i>Razão molar dos nanohíbridos PANI.Ag sintetizados e massa de nitrato de prata e EB utilizados em reação para cada nanohíbrido.</i>	43
Tabela 7.1 <i>Porcentagem de massa não degradada para amostras EB e nanohíbridos PANI.Ag ao atingir a temperatura de 850°C.</i>	56
Tabela 7.2 <i>Bandas de absorção das amostras de EB e nanohíbridos PANI.Ag.</i>	58
Tabela 7.3 <i>Atribuições das bandas vibracionais das amostras do polímero puro e nanohíbridos PANI.Ag.</i>	60
Tabela 7.4 <i>Razão entre as intensidades das bandas de vibração das ligações C=C dos anéis quinóides e benzóides (I_Q/I_B) do polímero puro e para os nanohíbridos PANI.Ag.</i>	61
Tabela 7.6 <i>Condutividade das amostras analisadas.</i>	70
Tabela 7.6 <i>Parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de Nyquist.</i>	77
Tabela 7.7 <i>Valores dos elementos do circuito equivalente para cada amostra.</i>	78

Lista de Abreviaturas

AC – corrente alternada (*alternating current*)

ATR – refletância total atenuada (*attenuated total reflectance*)

CPE – elemento de fase constante (*Constant Phase Element*)

DC – corrente contínua (*direct current*)

EB – esmeraldina base

EDS – espectroscopia de energia dispersiva

ES – sal de esmeraldina

FTIR – infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared*)

LED – diodo emissor de luz (*light-emitting diode*)

MEV – microscópio eletrônico de varredura

NMP – N-metil-2-pirrolidona

PA – poliacetileno

PANI – polianilina

PANI.Ag – polianilina-prata

PP – poli(p-fenileno)

PPi – polipirrol

PT – politiofeno

TGA – análise termogravimétrica (*thermogravimetric analysis*)

UV-Vis – ultravioleta-visível

RESUMO

BRAGA, P. C. O. *Síntese e caracterização de nanohíbridos de polianilina e nanopartículas de prata*. 2012. Dissertação (Mestrado em Materiais para Engenharia) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.

Os polímeros condutores têm sido largamente investigados nos últimos anos devido às suas propriedades promissoras. Dentre estes polímeros, a polianilina (PANI) desperta grande interesse devido sua estabilidade térmica e química, e propriedades elétricas e ópticas adequadas para diversas aplicações. A PANI e nanopartículas metálicas têm sido utilizadas na preparação de materiais nanohíbridos que são empregados em diversas aplicações, como em dispositivos de memória, sensores químicos e biológicos, dentre outros.

Neste trabalho os nanohíbridos formados com a PANI e nanopartículas de prata, com diferentes teores, foram obtidos pela redução do nitrato de prata utilizando a esmeraldina base (EB). As propriedades da PANI e dos nanohíbridos foram investigadas pelas técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopias de absorção no UV-Vis e FTIR, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, de caracterização elétrica DC e AC. Verificou-se que a estabilidade térmica dos nanohíbridos é maior que a estabilidade térmica do polímero. As técnicas espectroscópicas no UV-Vis e FTIR revelaram que o estado de oxidação do polímero é compatível àquele da EB. Para os nanohíbridos, os espectros UV-Vis indicaram a oxidação parcial da matriz polimérica. Não foram observadas alterações significativas nas posições das bandas vibracionais dos espectros FTIR dos nanohíbridos comparativamente ao polímero. O difratograma da PANI revelou picos de difração para os ângulos de 15,00; 20,30 e 25,32°, característicos do polímero na forma sal de esmeraldina e indicou a presença de íons cloreto na estrutura polimérica. Os difratogramas das amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10 revelaram a presença de picos relativos aos planos de difração (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) do cloreto de prata CFC. Este resultado confirmou a presença de íons cloreto na matriz polimérica. Para a amostra PANI.Ag 10,00, além da formação do cloreto de prata, foram identificados picos relativos aos planos de difração (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) da prata metálica CFC. A polianilina e os nanohíbridos apresentaram uma morfologia granular não uniforme, com formação de aglomerados. Os espectros EDS confirmaram a presença de prata nas amostras nanohíbridas. O valor da condutividade DC da EB obtido foi igual a 0,072 S/cm, superior ao encontrado na literatura para este material (10^{-9} a 10^{-6} S/cm), o que

confirmou ter sido incompleta a remoção dos íons cloreto do polímero. A inserção de baixas concentrações de prata na EB resultou na diminuição da condutividade nos nanohíbridos, que foi atribuída à oxidação parcial do polímero. Para altos teores de prata, a condutividade cresceu significativamente, de 0,013 até 0,529 S/cm, seguindo o modelo proposto pela teoria da percolação. Da caracterização elétrica AC, obteve-se que os tempos de relaxação das amostras obedecem a uma função de distribuição compatível com a presença de um elemento de fase constante nos circuitos elétricos equivalentes, conforme modelo de Cole-Cole. Para baixas concentrações de nanopartículas de prata, os tempos de relaxação têm baixa dispersão; para amostras com altas concentrações de prata, observou-se uma maior dispersão na distribuição de tempos de relaxação ($\alpha < 1$).

Palavras-chave: polímeros condutores, nanopartículas de prata, nanohíbridos, caracterização.

ABSTRACT

BRAGA, P. C. O. *Synthesis and characterization of polyaniline and silver nanoparticles nanohybrids*. 2012. Dissertation (Master in Materials Engineering) – Federal University of Itajubá, Itajubá, 2012.

Conducting polymers have been extensively investigated in recent years due to their promising properties. Among these polymers, polyaniline (PANI) arouses great interest because of its thermal and chemical stability, and electrical and optical properties suitable for various applications. PANI and metal nanoparticles have been used in the preparation of nanohybrids materials, which are employed in various applications, such as memory devices, chemical and biological sensors, among others.

In this work nanohybrids formed with PANI and silver nanoparticles with different concentrations were obtained by reduction of silver nitrate using the emeraldine base (EB). The properties of PANI and nanohybrids were investigated by thermogravimetric analysis, UV-Vis and FTIR spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, DC and AC electrical characterization. It was found that the thermal stability of nanohybrids is higher than the thermal stability of the polymer. UV-Vis and FTIR spectra showed that the oxidation state of the polymer is compatible to that of EB. Nanohybrids UV-Vis spectra indicated the partial oxidation of the polymer matrix. There were no significant shifts in the vibrational bands in the FTIR spectra of nanohybrids compared to the polymer. The XRD patterns of PANI showed diffraction peaks to the angles of 15.00, 20.30 and 25.32°, which are characteristic of the polymer in the form of emeraldine salt and indicated the presence of chloride ions in the polymer structure. The XRD patterns of PANI.Ag 0.01 and PANI.Ag 0.10 samples showed the presence of peaks representing the diffraction planes (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) and (2 2 2) of CFC silver chloride. This result confirmed the presence of chloride ions in the polymer matrix. For PANI.Ag 10.00 sample, besides the formation of silver chloride, it have been identified peaks representing the diffraction planes (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) and (3 1 1) of CFC metallic silver. Polyaniline and nanohybrids showed a non-uniform granular morphology, with clusters formation. EDS spectra confirmed the presence of silver in the nanohybrids samples. The obtained value of the DC conductivity of EB was equal to 0.072 S/cm, which is higher than that found in the literature for this material (10^{-9} to 10^{-6} S/cm), which confirmed the incomplete removal of chloride ions from the polymer. The insertion of low

concentrations of silver in EB resulted in decreased conductivity in nanohybrids, which was attributed to partial oxidation of the polymer. For high levels of silver, the conductivity increased significantly, from 0.013 to 0.529 S/cm, following the model proposed by the percolation theory. In AC electrical characterization, it was found that the relaxation times of the samples obey a distribution function compatible with the presence of a constant phase element in the electrical circuit equivalent, as Cole-Cole model. For low concentrations of silver nanoparticles, the relaxation times have low dispersion; for samples with higher silver concentrations, there was a greater dispersion in the distribution of relaxation times ($\alpha < 1$).

Keywords: conducting polymers, silver nanoparticles, nanohybrids, characterization.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias está intimamente atrelado à pesquisa de materiais com propriedades inovadoras e promissoras, propriedades estas que não são encontradas nos materiais convencionais. Isto leva ao surgimento de uma nova classe de materiais: os compósitos. Os compósitos são formados pela mistura de dois ou mais materiais de diferentes propriedades e características, resultando em um material com propriedades complementares ou intensificadas, que não se encontram nos seus componentes isoladamente [1]. Os compósitos podem ser formados pela combinação de materiais orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico ou ainda orgânico-inorgânico. Além deste fator, pode ocorrer que ao menos um de seus componentes esteja em escala nanométrica. Aos compósitos formados pela união de materiais orgânico-inorgânicos, onde a combinação de seus componentes ocorre em nível molecular, atribui-se a denominação material híbrido [2]. Quando ao menos um dos componentes do material híbrido se encontra em escala nanométrica, dá-se a este material a denominação de nanohíbrido.

Os materiais híbridos despertam um crescente interesse entre pesquisadores de todo o mundo devido às suas propriedades mecânicas, físicas, elétricas e ópticas. Materiais híbridos utilizando polímeros condutores como um de seus componentes têm sido alvo de inúmeras pesquisas. Sabe-se que os polímeros, em geral, possuem propriedades isolantes, e estão entre os materiais mais usados no mundo moderno. Entretanto, foi descoberto que alguns polímeros possuem propriedades condutoras elétricas. Tais materiais aliam a processabilidade dos polímeros com características condutoras dos metais ou dos semicondutores [3], uma combinação de propriedades com potencial em aplicações, tais como em armazenamento de energia, blindagem de interferência eletromagnética, dispositivos optoeletrônicos, entre outros [4]. O início da pesquisa envolvendo polímeros condutores se deu acidentalmente, com a descoberta de que o poliacetileno tinha sua condutividade elétrica aumentada em até dez ordens de grandeza em condições específicas [5]. Esta descoberta ocorreu em 1976 pelo grupo de pesquisa liderado por Hideki Shirakawa, no Japão.

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem sido largamente pesquisada, devido sua facilidade de síntese, ótima estabilidade ambiental, condutividade elétrica passível de alteração e baixo custo de seu monômero [6,7]. Este polímero se apresenta em três estados de oxidação: a forma leucoesmeraldina, isolante e totalmente reduzida, a forma esmeraldina

(base e sal, respectivamente no regime da semicondução e condução), parcialmente oxidada, e a pernigranilina, forma isolante e totalmente oxidada do polímero, dentre os quais a forma esmeraldina é a mais estável. A propriedade da esmeraldina de atuar como agente redutor ou oxidante de sais de metais nobres tem sido empregada no desenvolvimento de sensores, baterias, supercapacitores e outras aplicações [8].

Nos últimos anos, a PANI tem sido largamente utilizada na preparação de materiais compósitos, em especial na preparação de híbridos formados entre este polímero e nanopartículas de metais nobres. Os híbridos formados por polímeros condutores e metais nobres são de interesse na produção de materiais com alta condutividade elétrica aliada à processabilidade dos polímeros [9]. Nanopartículas de metais nobres possuem propriedades físicas, químicas e biológicas únicas quando comparadas ao metal correspondente em escala macroscópica, e têm sido usadas em aplicações tais como catálise, em dispositivos eletrônicos e ópticos e na medicina. Na literatura, encontram-se muitos estudos e pesquisas acerca das propriedades de híbridos formados entre a PANI e nanopartículas de prata. A prata exibe a maior condutividade térmica e elétrica dentre os metais, além de possuir propriedades bactericidas [10]. A inserção de nanopartículas de prata em diferentes matrizes poliméricas ocasiona melhorias significativas nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e condutoras da matriz, resultando em uma classe de materiais tecnologicamente importantes, adequados para aplicações em dispositivos de memória, sensores químicos e biológicos, e outros [11].

Os híbridos de PANI e prata podem ser obtidos de diferentes formas: pela síntese da PANI na presença de nanopartículas de prata, utilizando a PANI na forma esmeraldina como agente redutor de sais de prata ou pela oxidação da anilina na presença de sais de prata. A obtenção de híbridos de PANI e prata se dá, de forma geral, pela redução de sais de prata na presença da PANI previamente sintetizada [7,12].

Neste trabalho, propôs-se a obtenção de nanohíbridos de PANI e nanopartículas de prata (PANI.Ag) utilizando a PANI na forma esmeraldina base (EB) como agente redutor do nitrato de prata (AgNO_3). Após a obtenção dos nanohíbridos, técnicas de caracterização térmicas, elétricas, espectroscópicas, morfológicas e estruturais foram empregadas para avaliação da contribuição das nanopartículas de prata nas propriedades físicas e químicas do polímero. Em especial, o estudo das propriedades elétricas dos nanohíbridos, em comparação àquelas do polímero puro, são objetivo central deste trabalho. Ao final deste trabalho, foi verificado se as propriedades dos nanohíbridos PANI.Ag obtidos são adequados para aplicação em dispositivos biossensores.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho de dissertação tem por objetivo obter um material nanohíbrido que se preste à aplicação como componente de um dispositivo biossensor, utilizando como matriz a polianilina, um polímero no qual as propriedades condutoras elétricas são dependentes do seu estado de oxidação. A esta matriz foi adicionada prata em dimensões nanométricas em diferentes concentrações, através da redução do nitrato de prata pela polianilina no estado de oxidação denominado esmeraldina base. Os nanohíbridos sintetizados foram caracterizados para estudo de suas propriedades elétricas, térmicas, espectroscópicas, estruturais e morfológicas, em comparação às propriedades do polímero puro. Como objetivo final, foi verificada a possibilidade de aplicação dos nanohíbridos polianilina-prata em dispositivos biossensores.

2.2 Objetivos Específicos

- Dominar a técnica de síntese química dos nanohíbridos de polianilina-prata, através da redução do nitrato de prata utilizando esmeraldina base.
- Estudar a contribuição das nanopartículas de prata na estabilidade térmica da matriz polimérica através da análise termogravimétrica.
- Identificar o estado de oxidação da matriz polimérica por técnicas espectroscópicas de absorção no ultravioleta-visível e no infravermelho por transformada de Fourier.
- Determinar o grau de cristalinidade do polímero e identificar fases cristalinas nos nanohíbridos através da difração de raios X.
- Estudar a morfologia da polianilina e dos nanohíbridos através da microscopia eletrônica de varredura, e identificar a presença de prata nas amostras nanohíbridas utilizando a espectroscopia de energia dispersiva de raios X.

- Estudar os mecanismos de condução das amostras híbridas, comparativamente ao polímero puro, e avaliação da condutividade elétrica das amostras através da caracterização elétrica da polianilina e dos nanohíbridos em corrente contínua e corrente alternada por medidas de resistividade pelo método da sonda de quatro pontas e espectroscopia de impedância, respectivamente.

3. POLÍMEROS CONDUTORES

3.1 Introdução

A palavra polímero vem do grego, *polumeres*, cujo significado se traduz por “muitas partes” (*poli*, muitas e *meros*, partes). Isto é devido ao fato de que o polímero é uma substância cuja estrutura é formada pela repetição de unidades menores, denominadas *meros*. Os polímeros são representados por um grande número de substâncias, tanto de ocorrência natural como sintética, sendo que esta última teve seu desenvolvimento no início do século XX, em bases ainda empíricas. Foi apenas às vésperas da Segunda Guerra Mundial que os polímeros começaram a ser sintetizados e os conceitos que envolvem estes materiais começaram a ser estudados.

Ao avaliar o histórico dos materiais poliméricos, conclui-se que uma das propriedades mais importantes nestes materiais é o seu alto potencial como isolante de eletricidade [13,14,15,16], tanto em altas frequências quanto para altas tensões [17]. Por volta dos anos 50, foram incorporadas cargas condutoras nos polímeros (tais como negro de fumo, fibras metálicas e fibras de carbono), visando associar suas propriedades mecânicas às propriedades elétricas dos metais. Estes polímeros foram conhecidos como “polímeros condutores extrínsecos”, uma vez que a carga condutora era adicionada ao material isolante [18,19]. Recentemente, uma nova classe de polímeros, conhecidos por “polímeros condutores intrínsecos” vem sendo estudada e desenvolvida. Sua principal característica provém do fato de estes materiais serem condutores elétricos sem a necessidade de incorporação de cargas condutoras [13,18], sendo de grande interesse nas mais diversas áreas, como química sintética, eletroquímica, física do estado sólido, ciências dos materiais, ciências dos polímeros, engenharia elétrica e eletrônica [15].

A descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores ocorreu em 1976, de forma acidental, no laboratório de Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, Japão. Na ocasião, um estudante de iniciação científica utilizou uma quantidade 1000 vezes maior que a necessária de um catalisador na síntese do poliacetileno. Ao invés do pó preto comumente obtido, tal estudante produziu um filme prateado lustroso, similar a uma folha de alumínio. Já em 1977, Shirakawa, em colaboração com Alan MacDiarmid e Alan Heeger, da Universidade da Pensilvânia, nos Estados Unidos, verificou que o poliacetileno dopado com

iodo torna o filme prateado flexível em uma folha metálica dourada, e sua condutividade elétrica era aumentada, chegando a alcançar níveis metálicos [14,18,20]. A descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger lhes conferiram o Prêmio Nobel em Química no ano de 2000, confirmando o grande interesse por estes materiais nos últimos anos [20,21].

Após a descoberta da condutividade do poliacetileno, foi constatado que outros polímeros apresentam a mesma propriedade condutora, sendo os mais importantes o polipirrol, politiofeno, poli(*p*-fenileno) e a PANI [17,21,22], que vêm sendo investigados como matrizes condutoras em aplicações eletrocatalíticas [21]. A Figura 3.1 traz um esquema representativo das estruturas químicas dos mais importantes polímeros condutores na forma neutra (não dopada).

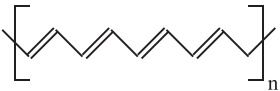
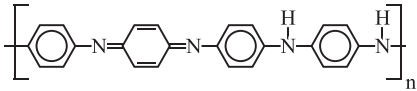
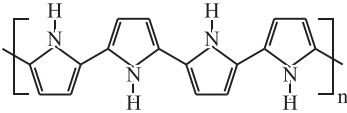
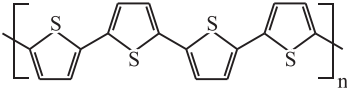
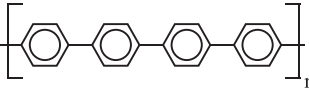

Polímero condutor	
	Poliacetileno
	Polianilina
	Polipirrol
	Politiofeno
	Poli(<i>p</i> -fenileno)
	Poli(<i>p</i> -fenileno vinileno)

Figura 3.1 Estruturas químicas dos principais polímeros condutores na forma neutra.

Os polímeros condutores emergiram como uma nova classe de materiais de grande interesse para pesquisadores de todo o mundo, aliando as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas de metais e semicondutores com as vantagens de processamento e parâmetros mecânicos dos polímeros convencionais [13,23,24,25], sendo de grande interesse na indústria

eletroeletrônica, devido à facilidade e baixo custo de preparação (em comparação aos semicondutores e metais) [13]. Através de uma dopagem adequada, estes polímeros podem passar do estado semicondutor para o regime metálico, apresentando um novo mecanismo de condução de carga [25]. Esta característica faz destes materiais atraentes para a fabricação de componentes de dispositivos microeletrônicos e baterias [26]. A Figura 3.2 mostra comparativamente o intervalo de condutividade alcançado pelos polímeros condutores, indo desde o estado isolante, passando por semicondutores, até próximo à condutividade do cobre, da ordem de 10^6 S/cm [13].

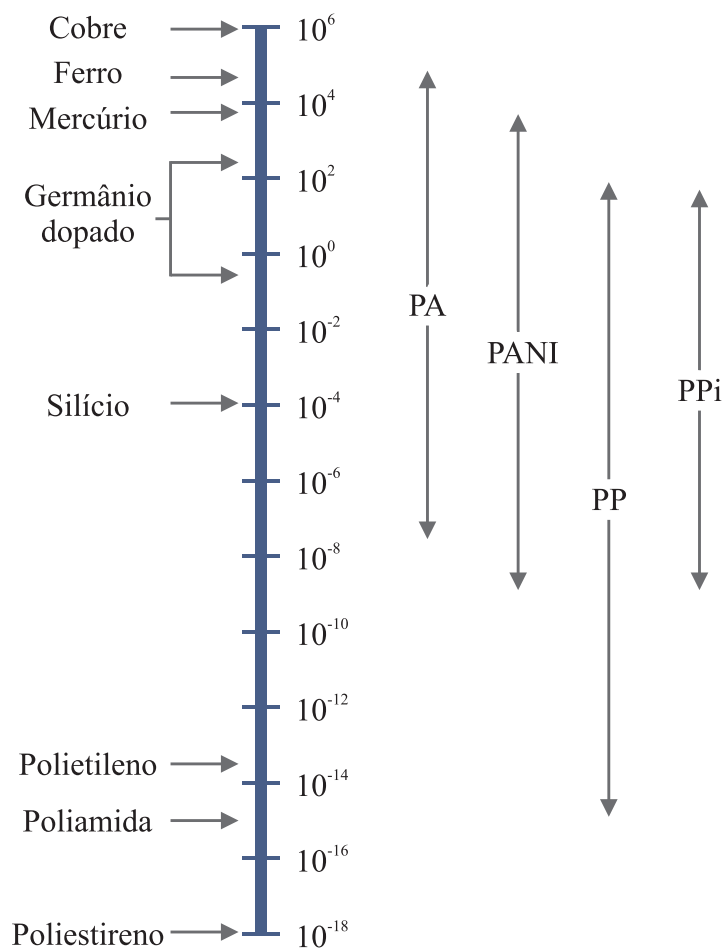


Figura 3.2 Comparação entre a condutividade elétrica (S/cm) de alguns polímeros intrinsecamente condutores, como o poliacetileno (PA), a PANI, o poli(*p*-fenileno) (PP) e o polipirrol (PPI), e alguns materiais [17].

O grande interesse em se estudar os polímeros condutores se dá devido a enorme gama de aplicações tecnológicas que esses materiais apresentam. Algumas de suas aplicações incluem o desenvolvimento de diodos emissores de luz, sensores moleculares, membrana de

separação de gás, proteção contra corrosão, eletrodos e sensores químicos, tintas condutivas, janelas inteligentes, entre outros [13,27,28]. Sua proeminente posição em uma grande lista de materiais de origem orgânica e inorgânica permitiu a estes materiais serem considerados como materiais estratégicos, sendo objeto de intensa investigação em meios acadêmicos e laboratórios industriais [17,28]. Algumas aplicações são mostradas na Figura 3.3. Para serem úteis nas mais diversas aplicações apontadas, os polímeros condutores devem ser altamente processáveis e quimicamente estáveis por um longo período de tempo [27]. A PANI e o polipirrol (PPi) são os polímeros condutores mais estudados pela sua facilidade de síntese, boa condutividade e excelente estabilidade ambiental [29]. Porém, aplicações práticas utilizando PPi, PANI e politiofeno (PT) são limitadas particularmente pelas propriedades mecânicas destes materiais [20].

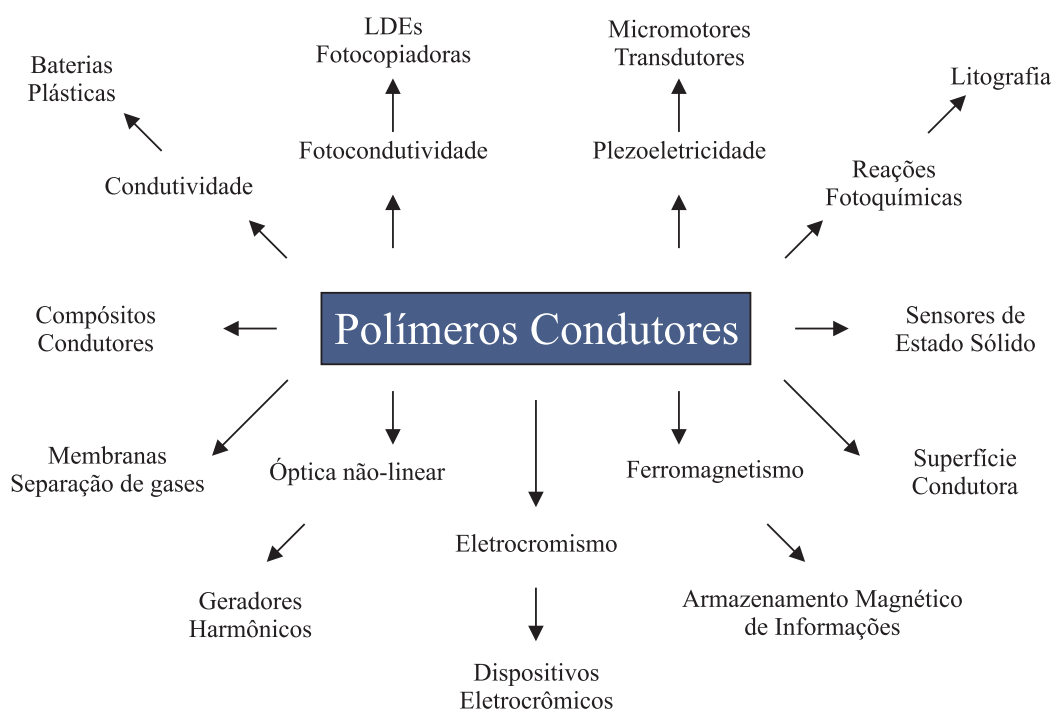


Figura 3.3 Esquema demonstrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores em função de suas propriedades [17].

Os polímeros condutores podem ser sintetizados por três métodos de polimerização: química, eletroquímica e fotoeletroquímica, sendo a síntese química mais utilizada e industrialmente mais vantajosa, possibilitando a produção de grandes quantidades de material. Algumas rotas de síntese são muito simples e podem ser adaptadas para escala piloto ou industrial. Outras requerem ambientes isentos de umidade [18].

3.2 Mecanismo de Condução em Polímeros Condutores

A principal característica dos polímeros condutores é a presença de ligações duplas conjugadas ao longo de sua cadeia. Em outras palavras, as ligações entre carbonos na cadeia polimérica são alternadamente simples e dupla, permitindo a criação de um fluxo de elétrons em condições específicas [30].

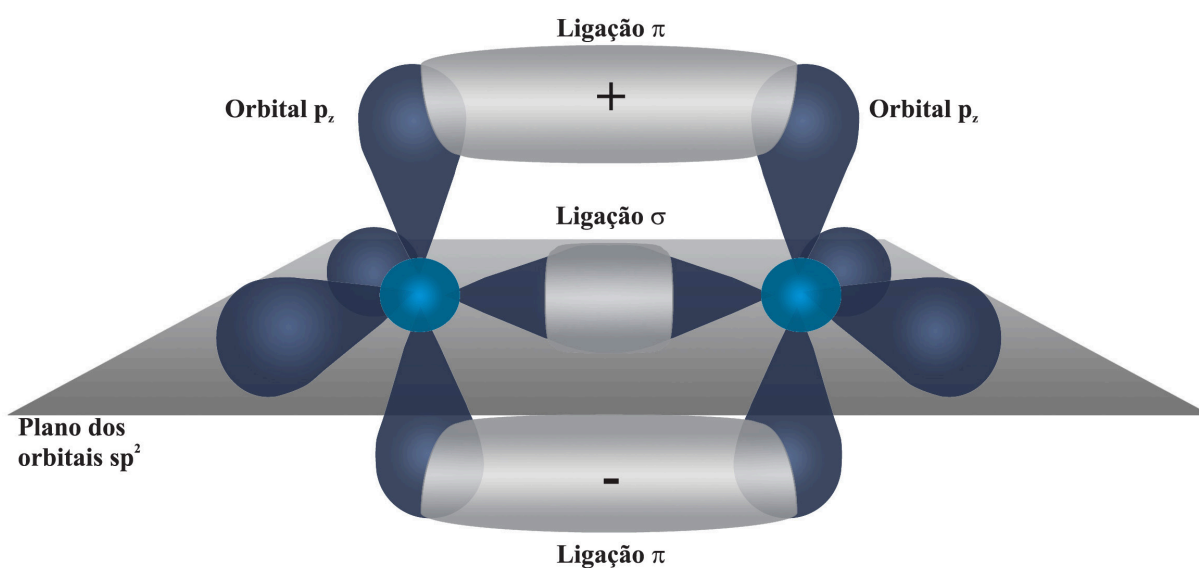


Figura 3.4 Esquema de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. A sobreposição dos orbitais sp^2 forma a ligação σ , ligação esta direcional e forte. A ligação π é formada entre os orbitais p_z de átomos de carbono vizinhos.

A configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental é $1s^2 2s^2 2p^2$. Porém, nos polímeros condutores, os orbitais de valência dos átomos de carbono presentes na estrutura do polímero apresentam uma configuração do tipo $sp^2 p_z$, que apresenta três orbitais híbridos sp^2 (com três elétrons por átomo), cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros, e um orbital p_z , perpendicular ao plano definido pelos demais orbitais, como visto na Figura 3.4. A ortogonalidade entre os orbitais sp^2 e p_z leva à separação dos estados eletrônicos, conhecidos como σ e π . Os níveis π correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos que, contrárias às ligações σ (ligações direcionais e fortes), são espacialmente deslocalizadas, se estendendo por todo o esqueleto molecular [31,32]. Os estados π apresentam menor energia de ligação comparados aos estados σ , sendo os estados π os responsáveis pelas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros condutores [32].

Para que um polímero se torne condutor, entretanto, não basta que este possua ligações duplas em sua cadeia. É preciso que este passe por um processo de dopagem. A dopagem ocorre através da dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia polimérica, havendo alteração do estado de oxidação do polímero, sem que ocorra alteração em sua cadeia. A dopagem, no caso dos polímeros condutores, é efetuada por agentes de transferência de cargas, doadores ou aceitadores de elétrons (agentes redutores e oxidantes, respectivamente), convertendo o polímero do estado isolante para o estado condutor ou semicondutor. Esta mudança de estados de condução é acompanhada de um aumento na condutividade elétrica por várias ordens de grandeza. O valor da condutividade pode ser controlado pela concentração dos agentes de transferência de cargas, sendo este um processo reversível, ou seja, havendo a possibilidade de dopagem e desdopagem do material. Aos agentes de transferência de cargas dá-se o nome de agentes dopantes, em analogia à dopagem que ocorre em semicondutores [33,34,35].

Inicialmente foi proposto que as propriedades elétricas dos polímeros condutores pudessem ser descritas pelo modelo de bandas, analogamente aos semicondutores inorgânicos, modelo este para o qual a redução ou oxidação da cadeia polimérica acarretaria na adição de elétrons na banda de condução ou na remoção de elétrons da banda de valência, respectivamente. Porém, o modelo de bandas foi abandonado ao se descobrir que a condutividade dos polímeros intrinsecamente condutores não é causada por elétrons desemparelhados, e sim por portadores de carga de spin zero [33,35].

Para explicar o mecanismo de condução elétrica nos polímeros condutores, foi proposto um modelo baseado em portadores de cargas, sendo estes os sólitons, os polarons e os bipolarons. Estes portadores podem se mover pela cadeia polimérica, levando a alterações geométricas (deformações localizadas) na cadeia. A formação de sólitons, polarons e bipolarons é dependente da natureza do estado fundamental do sistema. Estados fundamentais degenerados armazenam cargas injetadas na cadeia polimérica via dopagem, excitação térmica ou fotoexcitação na forma de sólitons ou polarons, como ocorre para o poliacetileno. O sóliton é uma deformação da cadeia polimérica que difere do polaron por não possuir spin. Para estados fundamentais não degenerados, a injeção de cargas é armazenada na forma de polarons e bipolarons, o que ocorre para a PANI e outros polímeros cíclicos [30,34,35,36]. O processo de condução na PANI, polímero condutor alvo de estudo desta dissertação, será abordado na próxima sessão.

3.3 Polianilina

A PANI é um polímero condutor formado por unidades monoméricas de anilina, uma substância utilizada ao longo da história como um corante azul intenso. Ela foi sintetizada pela primeira vez em 1862 por H. Letheby, mas foi apenas após a descoberta dos polímeros condutores que este material ganhou destaque no universo das pesquisas científicas [5]. Dentre os polímeros intrinsecamente condutores, a PANI tem sido a mais pesquisada nos últimos anos. Isto se deve às suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas, ótima estabilidade ambiental, química e térmica, baixo custo do monômero e facilidade de síntese [7,20,21,23,25,37,38,39,40,41]. Além disso, sua condutividade elétrica é passível de alteração devido aos seus diferentes estados de oxidação [6,7,21,27,42,43,44,45]. Devido a estes fatores, este polímero possui potencial para aplicação nas mais diversas áreas, como em tintas anticorrosivas e antiestáticas, sensores biológicos e químicos, eletrodos para diodos emissores de luz (LED), baterias, células solares, blindagem eletromagnética, dispositivos eletrônicos, entre outros. Nanoestruturas de PANI, tais como nanotubos e nanofibras, têm sido largamente investigadas, oferecendo um aumento no desempenho de suas propriedades [38].

Os vários estados de oxidação da PANI diferem na condutividade elétrica e também na cor. A forma mais importante deste polímero, o sal de esmeraldina (ES), é verde e eletricamente condutora, sendo produzida diretamente da polimerização oxidativa da anilina em meio ácido aquoso. Ao tratar o ES em solução alcalina, este se converte para a EB, forma semicondutora, de cor azul [46].

A estrutura molecular da PANI consiste de unidades reduzidas e oxidadas alternadas, sendo estas os grupos amina (ou benzóides) e imina (quinóides), respectivamente. Os estados oxidados e reduzidos da PANI e seus derivados são representados pelo índice de y (unidades reduzidas) e $1 - y$ (unidades oxidadas), como indicado em sua estrutura química (Figura 3.5), onde x é o grau de polimerização. A forma completamente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina, é obtida quando $1 - y = 0$; a forma oxidada, quando $1 - y = 1$, é chamada pernigranilina. A forma esmeraldina corresponde ao estado intermediário, onde $1 - y = 0,5$ [8,20,29,43,47].

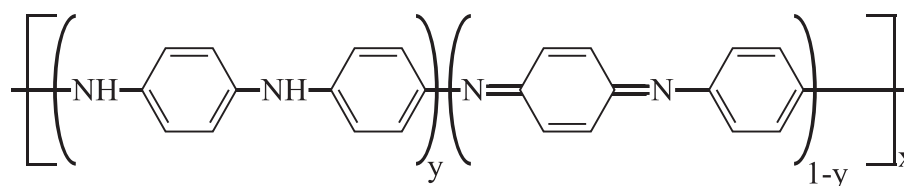


Figura 3.5 Estrutura química da PANI. Os estados oxidados e reduzidos e seus derivados são representados pelo índice de y (unidades reduzidas) e $1-y$ (unidades oxidadas); x é o grau de polimerização.

O sal de esmeraldina é a forma mais estável da PANI (quando protonada exibe alta condutividade elétrica), e tem sido mais frequentemente estudado. Entretanto, o valor real do grau de oxidação da PANI é geralmente desconhecido [47]. Uma das formas de se obter empiricamente o grau de oxidação da PANI é através da técnica de espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). Os diferentes estados de oxidação da PANI apresentam picos de absorção da radiação UV-Vis característicos, podendo uma amostra do polímero de estado de oxidação desconhecido ser caracterizado. A Tabela 3.1 mostra os estados de oxidação da PANI, assim como os respectivos picos de absorção no UV-Vis, e características como estrutura química, cor e propriedade condutora.

Tabela 3.1 Os estados de oxidação da PANI: leucoesmeraldina, esmeraldina (semicondutora e condutora) e pernigranilina. * Os valores numéricos referem-se ao comprimento de onda (em nanômetros) onde a absorção é máxima [18].

Estado de oxidação	Estrutura	Cor*	Característica
Leucoesmeraldina		amarela 310	isolante completamente reduzida
Sal de esmeraldina		verde 320, 420, 800	condutora parcialmente oxidada
Base esmeraldina		azul 320, 620	semicondutora parcialmente oxidada
Pernigranilina		púrpura 320, 530	isolante completamente oxidada

O espectro de absorção no UV-Vis da EB é dominado por dois picos de absorção: o primeiro, a 320 nm, designado pela transição $\pi - \pi^*$ na estrutura benzóide; o segundo, a 620 nm, é atribuído à excitação de formação dos anéis quinóides [48].

A PANI é de fácil síntese tanto por métodos químicos, na forma de pó, utilizando oxidantes químicos apropriados, quanto eletroquímicos, na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes. A síntese química da polianilina pode ser realizada com o uso de vários oxidantes, incluindo peroxidissulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, dicromato de potássio $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, iodato de potássio (KIO_3) , cloreto férrico (FeCl_3) , peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e bromato de potássio/brometo de potássio $(\text{KBrO}_3/\text{KBr})$, que têm sido usados na polimerização oxidativa da anilina na presença de um ácido [49]. O método mais empregado na síntese da PANI ocorre da oxidação química da anilina com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ em meio ácido aquoso, e obtido como sal de esmeraldina (a reação de síntese se encontra na Figura 3.6). A capacidade da esmeraldina de atuar como agente redutor ou oxidante de sais de metais tem sido usada no desenvolvimento de sensores, baterias, supercapacitores, entre outros [8]. A esmeraldina pode convenientemente ser usada como um redutor de sais de metais nobres para os metais correspondentes, sendo, ao mesmo tempo, oxidada para a forma pernigranilina [29].

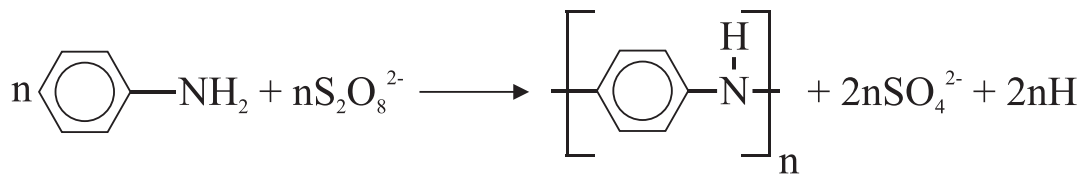


Figura 3.6 Principal método de síntese da polianilina.

3.3.1 Transição Metal-Isolante na Polianilina

A PANI é um polímero condutor que apresenta estado fundamental não degenerado, e seu processo de dopagem está associado à formação de polarons e bipolarons. Além disso, ela difere dos demais polímeros condutores, pois sua dopagem é devido à protonação (oxidação) da cadeia polimérica (dopagem do tipo *p*) [47]. Durante o processo de oxidação, ocorre a transferência de cargas da cadeia polimérica para o agente dopante, causando uma distorção na cadeia devido a uma redistribuição espacial de curto alcance dos átomos no polímero. Isto acarreta a formação de uma carga positiva $+e$ e spin $1/2$. Esta distorção é denominada polaron positivo, e corresponde a um radical cátion na cadeia polimérica. A remoção de um segundo elétron pode ocorrer de duas formas: pode-se retirá-lo da cadeia polimérica, ocasionando a formação de um segundo estado polarônico, ou o elétron é removido do polaron já existente. No segundo caso, ocorre a formação de um bipolaron, uma espécie com carga $+2e$ e de spin

zero. A formação do bipolaron é favorecida em relação à formação de um segundo polaron, uma vez que o ganho de energia decorrente da interação de duas cargas com a cadeia polimérica é maior do que a repulsão coulombiana entre as cargas de mesmo sinal [33,35].

O par isolado “*lone pair*” dos átomos de nitrogênio se constitui no sítio preferencial para a protonação cada cadeia polimérica. Existem dois sítios de nitrogênio na forma EB da PANI, resultando em duas configurações de ligação para os sítios de nitrogênio, sendo estes os nitrogênios amina ($-NH-$) e imina ($-N=$). No caso dos nitrogênios amina (estado de hibridização sp^3), os elétrons “*lone pair*” ocupam um orbital $2p_z$, perpendicular ao plano do hidrogênio e aos dois átomos de carbono adjacentes. Diferentemente, os nitrogênios imina ocupam um orbital hibridizado do tipo sp^2 com um elétron no orbital ortogonal $2p_z$, formando uma ligação π com um átomo de carbono no anel benzeno e um par de elétrons livres no orbital σ no plano do nitrogênio. O par isolado é, portanto, mais ativo como sítio preferencial para a protonação nos nitrogênios imina. Na leucoesmeraldina, que possui apenas nitrogênios amina, o tratamento com ácidos não provoca aumento significativo na condutividade da PANI, contrário ao observado para a esmeraldina. O comportamento metálico da esmeraldina protonada é explicado mediante o modelo da rede polarônica (Figura 3.7), que se baseia em uma transição em duas etapas dos bipolarons isolados (formados inicialmente no processo de tratamento ácido pela protonação dos nitrogênios imina vizinhos aos anéis quinóides) para a rede polarônica.

Seja a cadeia polimérica uma cadeia extensa estruturalmente desordenada, onde a distribuição das unidades reduzidas e oxidadas está presente em igual proporção (esmeraldina) e de forma aleatória. Desta forma, a protonação inicial de dois nitrogênios imina dá origem a um bipolaron duplamente carregado. A estrutura bipolarônica, Figura 3.7(b), se dissocia espontaneamente para formar um par de polarons (cátions radicais), como na Figura 3.7(c). Na segunda etapa, os polarons se separam para gerar uma rede polarônica, Figura 3.7(d). Esta rede se assemelha à forma totalmente reduzida da PANI, a leucoesmeraldina.

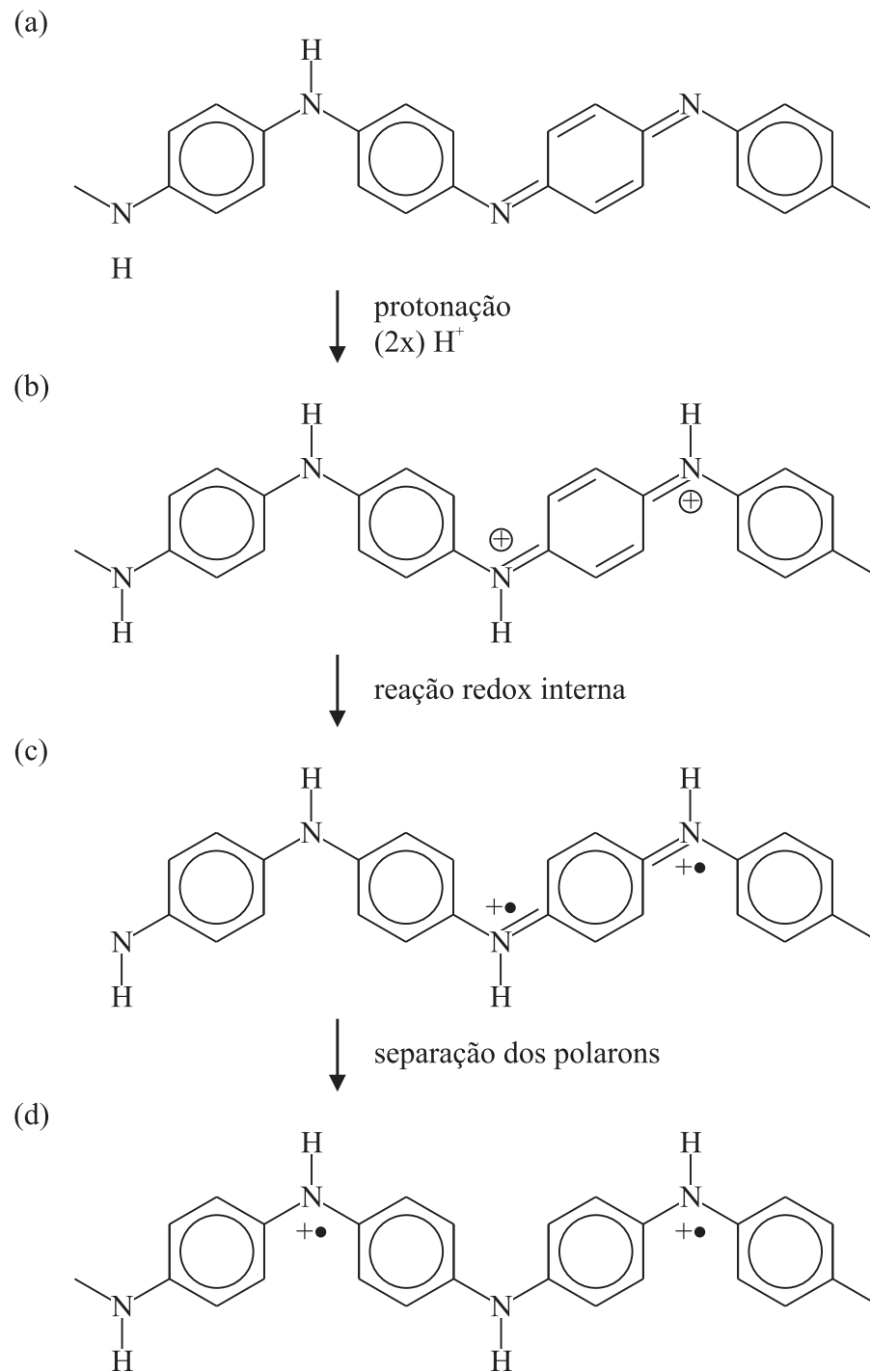


Figura 3.7 Esquema da PANI na forma EB dopada com ácido protônico: (a) cadeia antes da protonação, de (b) a (d) após 50% de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica.

4. MATERIAIS HÍBRIDOS

Neste capítulo é apresentada a definição de materiais híbridos, uma classificação específica dentro do universo dos materiais compósitos. É apresentado também um breve resumo sobre híbridos formados entre polímeros condutores e nanopartículas metálicas, em especial os híbridos formados entre a PANI e nanopartículas de prata. Finalizando o capítulo, foi feita uma abordagem sobre o mecanismo de condução aplicado aos materiais compósitos condutores, por meio da teoria da percolação, discussão esta necessária para compreensão da condutividade elétrica em híbridos PANI. Ag em função da concentração da fase metálica nas amostras sintetizadas.

4.1 Introdução

Um dos mais antigos registros históricos da existência de híbridos aparentemente surgiu no Oriente Médio, sendo representado em pinturas e esculturas feitas por babilônios, assírios e persas em 3.300 antes de Cristo. O grifo (representado na Figura 4.1), um monstro mitológico com corpo de leão e cabeça e asas de águia, aliava a força pertinente ao leão à perspicácia e capacidade de voar representada pela águia. Seres como o grifo povoavam a imaginação da humanidade nos tempos antigos [50].



Figura 4.1 O grifo, ser mitológico com corpo de leão e asas e cabeça de águia. É um dos mais antigos registros da existência de híbridos da história [51].

São encontrados na natureza materiais compostos como a madeira, constituída por fibras de celulose e uma resina denominada lignina. Assim como a madeira, os ossos, os

dentes e o nacre (revestimento das pérolas) também são exemplos de materiais compostos encontrados na natureza [50]. Estes compostos possuem em sua constituição dois ou mais materiais de diferentes características, objetivando a melhoria de suas propriedades em relação aos seus constituintes isolados. Da natureza foi tirada a inspiração para a investigação desta nova classe de materiais, com a tentativa de se reproduzir as suas propriedades. Através do estudo da combinação dos materiais já conhecidos e exaustivamente investigados, pesquisadores das mais diversas áreas ligadas à ciência dos materiais obtiveram novos materiais, com propriedades superiores às aquelas conhecidas em seus componentes.

À junção de dois ou mais materiais com propriedades diferentes e complementares para a construção de um novo material dá-se o nome de compósito. O termo tem origem na expressão inglesa *composite materials*, usado para definir a conjugação de diferentes materiais com o objetivo de se obter um novo material com propriedades melhoradas. Neste caso, o termo compósito é utilizado como sinônimo de material conjugado. Podem-se definir os compósitos como qualquer material obtido por mistura física, dispersão ou reação química entre dois ou mais materiais diferentes. O objetivo é a obtenção de um material com propriedades únicas, impossíveis de serem encontradas em seus componentes individuais [2,13,52]. Quando pelo menos uma das fases do material resultante se encontra em escala nanométrica, este se denomina nanocompósito. Estes podem ser formados pela combinação de materiais de diferentes tipos, como orgânico-orgânico, inorgânico-inorgânico e orgânico-inorgânico. Estes últimos são conhecidos como materiais híbridos [13,52].

Nascido em 1994, o conceito de materiais híbridos surgiu para atender às exigências no desenvolvimento de novos materiais com aplicações tecnológicas. Eles são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos, que geralmente apresentam propriedades complementares, dando origem a materiais com propriedades distintas daquelas encontradas em seus constituintes.

Nos híbridos, a combinação de dois ou mais materiais ocorre em nível molecular, gerando um material macroscopicamente homogêneo, onde os tamanhos das fases constituintes variam da escala nanométrica à micrométrica. O resultado é um material com tamanho de fases reduzido. Um dos mais antigos híbridos provém da indústria de tintas, onde pigmentos inorgânicos tais como o dióxido de titânio, TiO_2 , eram suspensos em misturas orgânicas. Porém, nesta época, o termo “híbrido orgânico-inorgânico” ainda não era mencionado [2,13].

Os termos “materiais compósitos” e “materiais híbridos” têm sido utilizados erroneamente na literatura como sinônimos. Além de diferirem entre si nas dimensões e na

dispersão de seus componentes, os materiais compósitos não necessariamente são formados entre compostos orgânico-inorgânicos [2].

O estudo de materiais híbridos é um campo recente e frutífero. Estes materiais apresentam a interface entre dois universos químicos geralmente antagônicos, com propriedades que resultam em vantagens e limitações [1]. As propriedades finais de um material híbrido são determinadas predominantemente em função da natureza da interface interna entre as fases orgânico-inorgânica [2,13]. Essa característica permite classificar os híbridos em três classes distintas:

- Classe 1: aquelas em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão homogeneamente dispersos, existindo apenas ligações fracas entre eles, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofílicas e hidrofóbicas;
- Classe 2: aquela em que os componentes orgânicos e inorgânicos estão fortemente ligados através de ligações químicas covalentes ou iônicas;
- Classe 3: híbridos onde há a combinação dos dois tipos de interação das Classes 1 e 2.

Além da natureza das interações químicas na interface do material híbrido, as suas propriedades são também função das contribuições individuais de cada constituinte, e pelo tamanho ou dimensão das fases. Estas características são predominantes no comportamento térmico, reológico, morfológico e na estabilidade do material híbrido. Desta forma, a escolha dos componentes orgânicos e inorgânicos é essencial na definição das propriedades do híbrido final [2,13].

Através da vasta possibilidade de combinações possíveis entre materiais orgânicos e inorgânicos, os híbridos podem ser facilmente preparados e modificados, resultando nas mais diversas contribuições nas propriedades do material resultante. Isto faz com que esses materiais tenham um grande potencial nas mais diversas aplicações, como no desenvolvimento de sensores químicos, em aplicações ópticas, como biomateriais, em catálise, revestimentos, aplicações cromatográficas, preparação de membranas e materiais compósitos. A exploração de novas técnicas de síntese, a combinação de diferentes materiais e a preocupação com aplicações industriais são os principais objetivos no estudo dos materiais híbridos [52].

Encontra-se na literatura uma grande quantidade de trabalhos descrevendo a preparação de materiais híbridos onde a fase orgânica é um polímero condutor. Geralmente, o objetivo da preparação de híbridos com polímeros condutores é a obtenção de um material que apresente comportamentos sinérgicos (comportamento este onde um segundo composto potencializa o efeito de um primeiro composto utilizado, sendo este efeito superior à soma dos

efeitos individuais dos compostos) ou complementares entre o polímero e a fração inorgânica [13,52,53]. A incorporação de nanopartículas inorgânicas (de dimensões que variam de 1-500 nm) em matrizes poliméricas condutoras origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica e propriedades ópticas, magnéticas e elétricas superiores. O interesse na aplicação de nanopartículas como cargas se dá pelo fato dessas nanopartículas diferirem nas propriedades em comparação aos materiais macrocristalinos quimicamente análogos.

4.2 Nanopartículas de Prata

As nanopartículas de metais nobres, tais como ouro, prata, platina, paládio e ródio, possuem propriedades físicas, químicas e biológicas únicas comparadas às propriedades de metais em macro escala. Devido a essas propriedades, as nanopartículas metálicas têm sido usadas em aplicações tais como catálise, em dispositivos eletrônicos e ópticos, na medicina e proteção ambiental [10].

Dentre os metais, a prata exibe a mais alta condutividade elétrica e térmica, sendo a sua condutividade elétrica igual a $6,3 \cdot 10^5$ S/cm a 20°C [8,10,39]. Além disso, a prata é também conhecida pela sua propriedade bactericida [10,54]. Em particular, as nanopartículas de prata mostram atividade catalítica, fenômenos fotônicos e optoeletrônicos, além de propriedades ópticas únicas, que dependem da forma e do tamanho das nanopartículas. Devido a essas propriedades, as nanopartículas de prata têm sido usadas nas mais diversas aplicações, tais como nanodispositivos ópticos e elétricos e nanossensores, e também em catálise, tintas condutoras e atividade anticancerígena [10,11,54,55].

A prata é o metal mais estudado na preparação de híbridos contendo nanopartículas metálicas e polímeros condutores devido seu baixo custo e disponibilidade em comparação a outros metais nobres [8,39]. Quando inseridas em matrizes poliméricas, as nanopartículas de prata causam grande melhoria nas propriedades térmicas, ópticas, mecânicas e condutoras, resultando numa classe de materiais tecnologicamente importantes, com aplicações em dispositivos de memória, sensores, entre outros [11].

4.3 Materiais Híbridos Baseados em Polianilina e Prata

A introdução de nanopartículas de metais nobres em matrizes poliméricas condutoras não apenas combinam as propriedades vantajosas dos metais e polímeros, como também exibem novas características que os materiais isoladamente não possuem [10,24]. O interesse no desenvolvimento desses híbridos cresceu rapidamente devido a larga possibilidade de aplicação que estes materiais possuem [37]. A incorporação de partículas de metais nobres como o ouro, a platina e o paládio na matriz de PANI aumentam a sua atividade catalítica e outras propriedades [39].

Os polímeros condutores despertam grande interesse dos pesquisadores na preparação de híbridos devido suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas. Nanohíbridos de polímeros condutores têm atraído atenção especial para aplicações em sistemas de liberação controlada de fármacos, transistores plásticos e em componentes de micro-ondas [24,37].

Muitas técnicas têm sido utilizadas para a preparação de híbridos de polímeros condutores e nanopartículas metálicas. Tais procedimentos incluem a mistura física dos componentes, a técnica sol-gel, polimerização química *in situ* em solução aquosa na presença do monômero e partículas inorgânicas, emulsão, entre outros [24,39]. Na síntese de híbridos de PANI e metais nobres, os íons metálicos são frequentemente reduzidos na presença da PANI pré-sintetizada. Este fato foi observado especialmente para a prata, o paládio, a platina e o ródio [8]. Nanohíbridos derivados de nanopartículas de prata e ouro dispersas em polianilina são de importância particular, devido à sua excelente propriedade eletrocatalítica, e aplicações como sensores e células a combustível [54]. A polimerização da anilina na presença de nanopartículas metálicas também leva à formação de nanohíbridos PANI-metal. Recentemente foi relatado que nanohíbridos PANI-metal podem ser preparados pela polimerização química oxidativa da anilina utilizando sais de metais como oxidante. Foi demonstrado que a polimerização oxidativa da anilina usando tetracloroaurato, que atua tanto como agente oxidante e como uma fonte de átomos de metal, resultou em híbridos PANI-ouro com nanopartículas de ouro dispersas na matriz do polímero [7,12,56,57]. Gupta *et al* [44] reportaram a introdução de nanopartículas de zircônio na matriz polimérica de PANI através da polimerização química oxidativa da anilina. A oxidação da anilina com acetato de paládio similarmente resultou em híbridos de paládio como nanopartículas dispersas na matriz polimérica. A prata é outro metal nobre utilizado em combinação com a polianilina [12].

Híbridos de PANI e prata são de grande interesse na preparação de materiais com propriedades elétricas superiores às apresentadas pelos polímeros condutores, e dotados da processabilidade pertencente aos polímeros, não presente na prata isoladamente. Tanto a PANI sozinha, em forma de coloides ou depositada em fibras de celulose têm sido usadas como redutores de nitrato de prata. Este processo, no entanto, pode ocasionar diminuição da condutividade da matriz polimérica devido à oxidação da esmeraldina para pernigranilina para baixas concentrações de nanopartículas de prata. Porém, a partir de uma concentração determinada da fração inorgânica, a condutividade dos híbridos PANI.Ag se torna superior àquela obtida para o polímero puro [12,29,58]. A síntese de nanohíbridos PANI.Ag também é obtida através da redução do nitrato de prata durante a polimerização oxidativa da anilina em meio aquoso.

Neste trabalho, a síntese de nanohíbridos PANI.Ag se dá pela redução do nitrato de prata utilizando pó de PANI na forma EB, sendo a reação realizada em meio aquoso, como descrito por Bouazza *et al* [59]. Os nanohíbridos obtidos possuem diferentes teores de prata, e a avaliação das propriedades térmicas, elétricas, morfológicas e espectroscópicas destes materiais foi realizada através de várias técnicas de caracterização descritas no Capítulo 6.

4.4 Mecanismos de Condução Elétrica em Compósitos: a Teoria da Percolação

Os nanohíbridos PANI.Ag são materiais onde uma fase condutora (prata metálica) se encontra dispersa em uma matriz semicondutora (PANI na forma EB). A prata metálica se faz presente nas amostras nanohíbridas na forma de “ilhas metálicas”, e a condutividade elétrica dos nanohíbridos é estabelecida pela criação de um caminho condutor entre essas “ilhas”, a partir de uma determinada concentração da fase condutora dispersa na matriz. Este fenômeno é conhecido como percolação. Assim, para que se explique a condutividade dos nanohíbridos PANI.Ag em relação ao polímero puro, o estudo dos princípios básicos acerca da teoria da percolação se faz necessária. A teoria da percolação, entretanto, não se aplica apenas ao estudo da condutividade em materiais híbridos, sendo válida para outros compósitos condutores.

Um fluido pode atravessar um meio desordenado de duas formas diferentes: pela difusão e pela percolação [31]. Os dois fenômenos, no entanto, diferem em sua ênfase: na

difusão, a aleatoriedade pertence ao fluido, enquanto que na percolação, a ênfase se dá na aleatoriedade do meio por onde um fluido trafega [60].

Os conceitos básicos acerca da teoria da percolação foram propostos em 1957 pelos pesquisadores ingleses Hammersley e Broadbent para descrever a passagem de um fluido em um meio desordenado, com caminhos aleatoriamente bloqueados [31,60,61]. Esta teoria é utilizada na compreensão de um grande número de fenômenos de transição, principalmente das propriedades físicas e químicas de sistemas. A Tabela 4.1 apresenta algumas situações de diversos campos da ciência onde a teoria da percolação se faz presente [31].

A teoria da percolação descreve fenômenos pertencentes aos chamados “fenômenos críticos”, caracterizados por um “ponto crítico”, nos quais algumas propriedades de um determinado sistema mudam de maneira drástica neste ponto. O “ponto crítico” é o limiar entre dois comportamentos distintos do sistema [31].

Tabela 4.1 Aplicações da teoria da percolação.

<i>Fenômeno ou Sistema</i>	<i>Transição</i>
<i>Comunicação ou rede de resistores</i>	<i>Desconectado/Conectado</i>
<i>Mistura entre condutor e isolante</i>	<i>Isolante/Metal</i>
<i>Mistura entre supercondutor e metal</i>	<i>Condução Metálica/Supercondutividade</i>
<i>Quarks no núcleo atômico</i>	<i>Confinamento/Não Confinamento</i>
<i>Vulcanização</i>	<i>Líquido/Gel</i>
<i>Transição vítrea em polímeros</i>	<i>Líquido/Estado Vítreo</i>

A teoria da percolação é uma ferramenta puramente estatística [31,60], e pode ser usada somente na descrição de sistemas heterogêneos onde as partículas são distribuídas estatisticamente, e as interações entre as fases dos constituintes do sistema não são significativas [31].

A Figura 4.2 apresenta um fenômeno de percolação para um sistema onde partículas condutoras são adicionadas a uma matriz polimérica convencional. No “ponto crítico”, chamado limiar de percolação, ocorre uma variação brusca na condutividade da mistura. Para baixas concentrações da fase condutora, a condutividade do material composto é essencialmente aquela da matriz polimérica, e a região é denominada não percolativa. Ao aumentar a concentração da fase condutora, atinge-se o limiar de percolação. A partir deste ponto, há uma mudança brusca da condutividade do material devido ao aumento da fase

condutora na matriz polimérica. A esta região de aumento de condutividade dá-se o nome de região de percolação. Com o aumento contínuo da fase condutora na matriz polimérica, atinge-se um valor máximo de condutividade, sendo este um valor próximo ao da condutividade da fase condutora. Qualquer aumento de concentração da fase condutora além deste limite não ocasiona aumentos na condutividade do material composto [31].

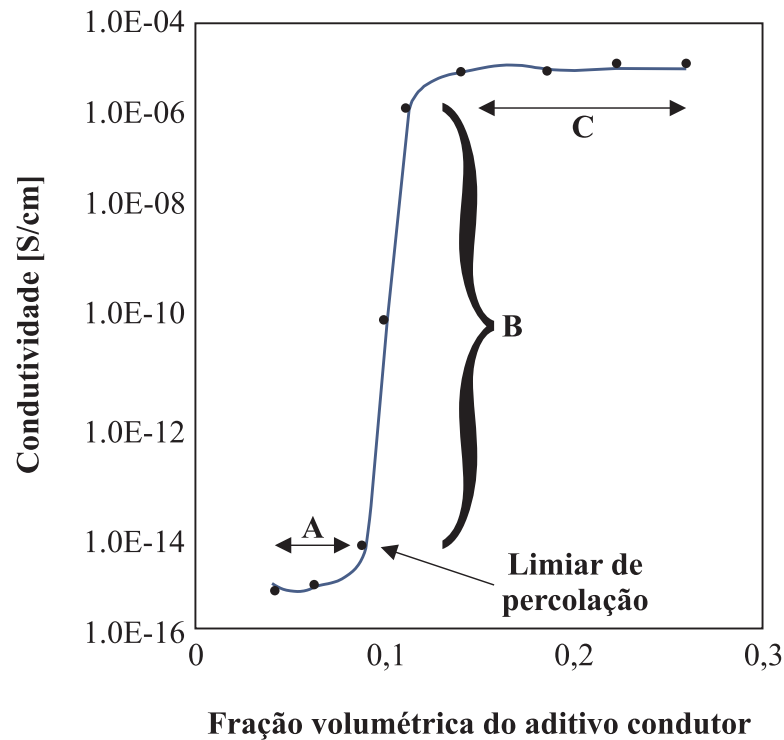


Figura 4.2 Curva clássica da teoria da percolação, relacionando a condutividade de uma mistura versus a fração volumétrica do aditivo condutor. A região A é denominada região não percolativa, e sua condutividade é aquela da matriz polimérica. A região B, chamada região de percolação, é a região onde a condutividade sofre uma variação brusca com o aumento do aditivo condutor. Na região C, o aumento do aditivo condutor não mais altera a condutividade da mistura, e a condutividade é próxima da condutividade do aditivo condutor puro.

A teoria da percolação pode ser estudada a partir de dois modelos: a percolação por sítios e a percolação por ligações [62].

4.4.1 Percolação por Sítios

Seja uma rede quadrada, conforme a Figura 4.3, onde cada sítio é ocupado aleatoriamente com probabilidade p , ou é vazio, com probabilidade $1-p$. Define-se que sítios

vazios e ocupados tenham propriedades diferentes. Para ilustração, sejam os sítios ocupados condutores elétricos; sítios vazios representam isolantes. Aplica-se uma diferença de potencial entre os lados opostos da rede bidimensional. Adicionalmente, é estabelecido que a corrente elétrica só possa fluir entre sítios condutores que sejam vizinhos.

Para uma baixa concentração p , os sítios condutores estão isolados, ou formam pequenos grupos de vizinhos mais próximos. Dois sítios condutores pertencem ao mesmo grupo se eles estão ligados por um caminho formado por vizinhos mais próximos, e a corrente pode fluir entre eles. Para pequenos valores de p , a mistura é um isolante, uma vez que nenhum caminho condutor entre os lados opostos da rede existem. Por outro lado, para altos valores de p , muitos caminhos condutores entre os lados opostos da rede podem existir, podendo a corrente fluir por estes caminhos. Neste caso, a mistura é um condutor. Existe uma determinada concentração p para o qual o material, antes isolante, se torne condutor. Esta concentração crítica, p_c , é o limite para o qual o primeiro caminho condutor entre as faces opostas da rede é criado, já definido anteriormente como o limiar de percolação [63].

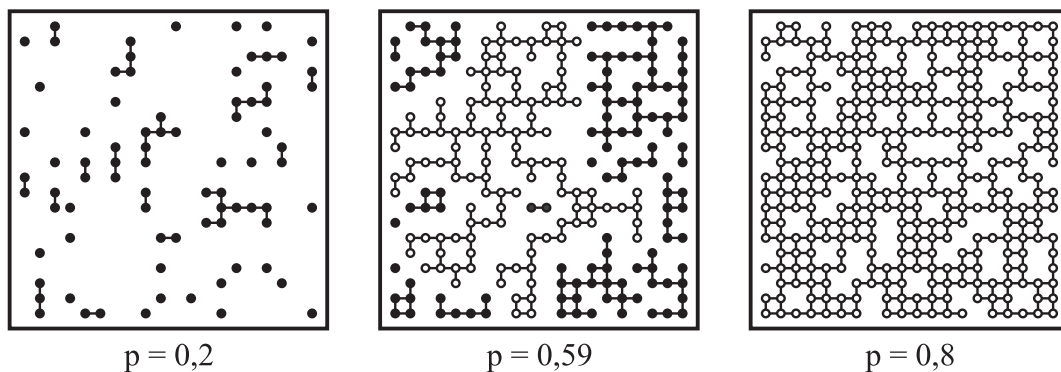


Figura 4.3 Percolação por sítios em uma rede quadrada. Os pequenos círculos representam sítios ocupados para três diferentes concentrações: $p = 0,2$; $0,59$ e $0,8$. Regiões com primeiros vizinhos ocupados são mostradas através de ligações entre os círculos, indicando o que se denomina conjunto. Círculos preenchidos são conjuntos finitos, que não formam um caminho entre lados opostos da rede por onde a corrente possa fluir. Os círculos não preenchidos compreendem estruturas chamadas grupos infinitos. Um grupo infinito é aquele onde um caminho é formado entre os lados opostos da rede bidimensional [63].

Em contraste com as transições térmicas de fases, onde a transição entre duas fases de um mesmo sistema ocorre a uma temperatura crítica, a percolação descreve uma transição de fase geométrica, que é distinguida pelas características geométricas dos aglomerados na concentração crítica. Abaixo da concentração crítica, existem apenas grupos finitos, que não fazem um caminho condutor entre lados opostos da rede bidimensional. Quando a

concentração da fase condutora é aumentada, o tamanho médio dos aglomerados também aumenta. Na concentração crítica, um grande aglomerado conecta as bordas opostas da rede, formando um caminho percolativo [62,63].

4.4.2 Percolação por Ligações

O que difere o modelo de percolação por ligações do modelo anteriormente descrito é que, no presente caso, os sítios da rede quadrada bidimensional são conectados por ligações. Por exemplo, sejam estas ligações feitas por resistores com resistência R , como na Figura 4.4, e que o sistema conduza apenas se a concentração de ligações p (resistores) for igual ou maior que o limiar de percolação p_c [62].

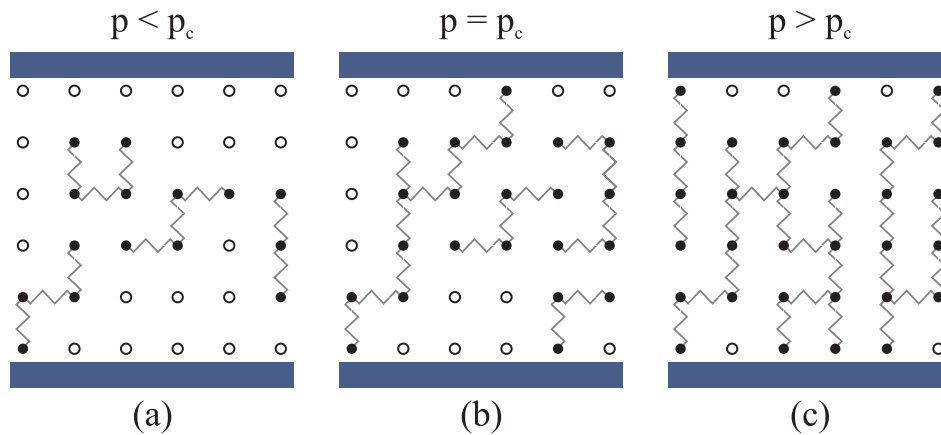


Figura 4.4 Exemplo da percolação por ligações em uma rede bidimensional. Aqui, as ligações entre os sítios da rede são feitas através de resistores, em várias concentrações: (a) a concentração de resistores é menor do que o limiar de percolação, e a corrente não atravessa a rede; (b) a concentração de resistores é igual ao limiar de percolação, criando o primeiro caminho condutor entre lados opostos da rede, e (c) a concentração de resistores é maior do que o limiar de percolação, e o material conduz a corrente elétrica.

Os híbridos formados entre a PANI e nanopartículas de prata podem ser descritos pelos dois sistemas, levando-se em consideração a concentração de prata nas amostras. A princípio, para baixas concentrações das nanopartículas metálicas, o modelo de percolação por ligações (resistências) pode ser considerado, uma vez que as nanopartículas de prata estão dispersas em uma matriz semicondutora. Para altas concentrações da fase metálica, o modelo de percolação por sítios pode ser considerado, uma vez que há a conexão através de contatos diretos (formação de um caminho condutivo através dos aglomerados de prata).

O limiar de percolação de um sistema heterogêneo pode ser determinado a partir das equações clássicas da teoria da percolação. Para o cálculo da condutividade de um composto heterogêneo, onde a matriz é a PANI no regime da semicondução (EB) e a fase condutora é caracterizada por nanopartículas metálicas (prata), tem-se que a condutividade σ do composto é relacionada à fração volumétrica do metal, f , pela equação:

$$\sigma = \sigma_c (f - f_p)^t \quad (4.1)$$

para $f > f_p$, onde σ_c é a condutividade da fase condutora, f_p a fração volumétrica da fase condutora no limiar de percolação e t o expoente crítico. O expoente crítico representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação, com valores entre 1 e 1,5 para sistemas bidimensionais e de 1,5 a 2 para sistemas tridimensionais [31,62].

A linearização da equação 4.1, através da aplicação do logaritmo (equação 4.2), permite a determinação empírica da concentração do aditivo condutor (no presente caso, a prata) f_p correspondente ao limiar de percolação, o expoente crítico t e a condutividade da fase condutora σ_c do sistema.

$$\log \sigma = \log \sigma_c + t \log (f - f_p) \quad (4.2)$$

O próximo capítulo apresenta um breve resumo das técnicas de caracterização elétrica empregadas na análise da condutividade das amostras híbridas comparativamente à condutividade do polímero puro. Dentre estas técnicas, a determinação da resistividade DC utilizando o método da sonda de quatro pontas foi empregada para avaliar se o sistema PANI.Ag obedece à teoria da percolação.

5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Neste capítulo são descritos os conceitos básicos acerca das técnicas de caracterização elétrica empregadas na análise das amostras sintetizadas. Duas técnicas foram empregadas, e estas diferem no estímulo elétrico aplicado: a primeira fez uso da corrente contínua (DC, do inglês, *direct current*), sendo esta a técnica de determinação da resistividade DC de materiais pelo método da sonda de quatro pontas; na segunda técnica, uma corrente alternada (AC, do inglês, *alternating current*) foi utilizada, sendo esta a técnica de espectroscopia de impedância. O emprego destas técnicas consiste na avaliação da contribuição das nanopartículas de prata nas propriedades elétricas dos nanohíbridos PANI.Ag em comparação ao polímero puro.

5.1 Determinação da Resistividade Elétrica DC pelo Método de Quatro Pontas

As propriedades elétricas de um determinado sistema são de grande importância para pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais para aplicações tecnológicas. Dentre as propriedades elétricas, a resistividade DC é uma grandeza física essencial na caracterização de materiais, uma vez que esta é uma propriedade física específica de cada material. Em especial, a condutividade elétrica de filmes, lâminas e de superfícies condutoras é de grande importância quando da utilização destes materiais em aplicações elétricas e eletrônicas [64,65].

Dentre as técnicas utilizadas na caracterização da resistividade DC de materiais, têm-se o método de duas pontas, onde se obtém diretamente a resistividade elétrica de uma amostra ao medir a diferença de potencial entre dois pontos da amostra e a corrente que flui através de uma seção transversal da mesma, e o método da sonda de quatro pontas, este último o mais largamente utilizado para a caracterização da resistividade DC de materiais. Nesta técnica medem-se os valores de tensão e corrente em eletrodos independentes, e a resistividade do material pode ser obtida em função da geometria da amostra para o caso da sonda de quatro pontos em linha [64,65].

O método de quatro pontas foi proposto por Frank Wenner em 1915 para medir a resistividade elétrica da terra (solo), porém, foi adotado em 1954 por Valdes para medição da resistividade de materiais semicondutores, sendo usado até hoje como um método analítico para medidas de resistividade elétrica em sólidos, principalmente em semicondutores. É uma técnica útil para medidas de rotina que requerem rapidez e precisão nos resultados [65].

5.1.1 O Sistema com Eletrodos em Linha

O sistema de quatro pontas é constituído de um sensor formado por quatro eletrodos verticais, cujas pontas são coplanares (em linha), regularmente espaçadas, e usualmente montadas em um suporte especial (Figura 5.1). Neste sistema, dois eletrodos estão acoplados a uma fonte de corrente e os outros dois a um voltímetro. De modo geral, os eletrodos externos servem como injetores e coletores de corrente, enquanto a diferença de potencial é medida nos eletrodos internos. No entanto, outras disposições geométricas podem ser utilizadas neste tipo de medida (como a sonda de quatro pontas no formato quadrado), assim como a injeção de corrente através dos eletrodos internos [64,65].

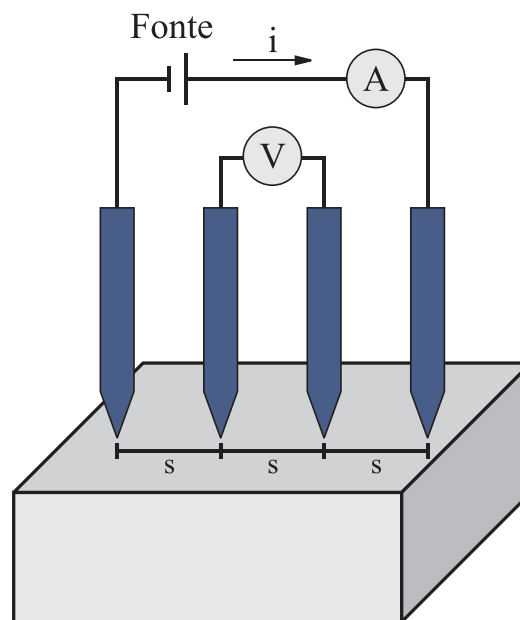


Figura 5.1 Arranjo para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas em linha. A letra "s" representa a distância entre as pontas, que deve ser conhecida.

Para a utilização correta do método da determinação da resistividade pela sonda de quatro pontas se faz necessária a utilização de fatores de correção apropriados às dimensões e

ao formato das amostras. Estes fatores são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas, utilizadas para o cálculo do campo elétrico estabelecido na amostra, sendo uma importante ferramenta no estudo da eletrodinâmica [65].

A resistividade das amostras analisadas por esta técnica é medida quando o sensor entra em contato com a superfície da amostra. Os contatos entre os eletrodos e a amostra são controlados por um sistema de molas controladoras de pressão que garantem a qualidade dos contatos.

O método da determinação da resistividade pela sonda de quatro pontas baseia-se na aplicação de uma corrente constante entre dois eletrodos e na medida da diferença de potencial entre os outros dois eletrodos. A diferença de potencial entre as duas pontas pode ser avaliada, supondo-se que as pontas metálicas dos eletrodos por onde flui a corrente se comportam como duas fontes de cargas pontuais $+Q$ e $-Q$ (considerando os eletrodos como pontas metálicas de dimensões infinitesimais).

A diferença de potencial V entre dois pontos separados por uma distância s , onde num dos pontos há um eletrodo que injeta uma corrente i no material de resistividade elétrica ρ é dada pela equação 5.1.

$$V = \frac{\rho i}{2\pi s} \quad (5.1)$$

Seja considerado um material de dimensões semi-infinitas, no qual a corrente é injetada pela sonda de número 1 e coletada pela sonda de número 4, como na Figura 5.2. Nesta situação, a diferença de potencial se torna aquela da equação 5.2.

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (5.2)$$

Aqui, s_1 e s_3 são as distâncias dos pontos 1 e 4, respectivamente, em relação aos pontos 2 e 3, onde é medida a tensão V . Determinando-se o valor de V para os eletrodos 2 e 3, tem-se:

$$V_2 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (5.3)$$

$$V_3 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (5.4)$$

Desta forma, a diferença de potencial total, $V = V_2 - V_3$, é dada pela equação 5.5.

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (5.5)$$

Rearranjando a equação 5.5 de forma a obter a resistividade elétrica, tem-se:

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right)} \quad (5.6)$$

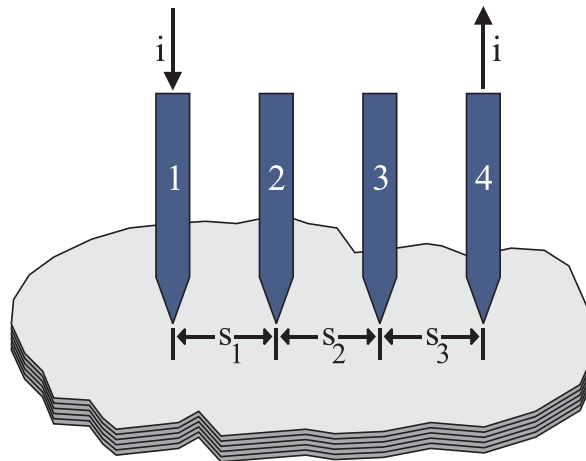


Figura 5.2 Esquema mostrando o contato de uma sonda com quatro pontas colineares sobre uma amostra de dimensões semi-infinitas.

Considerando uma sonda de quatro pontas onde os eletrodos sejam equidistantes entre si, ou seja, $s_1 = s_2 = s_3 = s$, tem-se que a equação 5.6 se resume à equação 5.7.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} \quad (5.7)$$

Adaptando a equação 5.7 à nossa realidade, ou seja, à medida de uma amostra de dimensões finitas, esta deve ser corrigida, de forma que contenha um fator relacionado às dimensões da amostra. Para uma amostra de dimensões arbitrárias, a resistividade elétrica é dada pela equação 5.8, na qual F é o fator de correção dependente do aspecto físico, como a forma geométrica e as dimensões da mesma, além de depender do substrato onde a amostra é arranjada para realização das medidas.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{i} F \quad (5.8)$$

As amostras sintetizadas (PANI e nanohíbridos PANI.Ag) foram preparadas para as medidas de resistividade pelo método de quatro pontas, sendo prensadas a frio, obtendo o formato de pastilhas circulares de dimensões conhecidas (diâmetro d e espessura w), cujas espessuras possuem dimensões menores do que $4/10$ de s . Além disso, a amostra é colocada sobre um substrato não condutor. Neste caso, o fator de correção adotado é tal qual aquele da equação 5.9 [65].

$$F = \frac{\pi}{\ln 2 + \ln \left\{ \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 + 3 \right] / \left[\left(\frac{d}{s} \right)^2 - 3 \right] \right\}} \quad (5.9)$$

Outros fatores podem influenciar as medidas da resistividade das amostras, ocasionando erros na leitura. Estes erros incluem a tensão espúria causada pelo efeito fotovoltaico quando da incidência de luz na superfície da amostra, e outros fatores, como a temperatura, efeito termoelétrico, correntes induzidas, corrente injetada, tensão aplicada, entre outros fatores [65].

5.2 Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de grande utilidade em ciência dos materiais na caracterização do comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores ou mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos, utilizada na

compreensão dos diferentes processos de condução elétrica [62,66]. Nos últimos anos, esta técnica vem sendo muito utilizada em fundamentos e aplicações em ciências dos materiais, particularmente na eletroquímica, sendo bastante vantajosa na observação de uma grande variedade de processos microscópicos que ocorrem ao se aplicar um estímulo elétrico a um sistema [31].

A espectroscopia de impedância lida diretamente com quantidades complexas, e sua história se inicia com a introdução da impedância em engenharia elétrica por Oliver Heaviside nos anos 80. Seu trabalho foi logo estendido por A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz para incluir diagramas de vetores e representações complexas [67]. Esta técnica de caracterização elétrica desenvolveu-se rapidamente, em grande parte causada pela disponibilidade de novos equipamentos de medição, mais rápidos e precisos [67], sendo um método relativamente novo e poderoso de caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores [66].

A técnica de medida consiste em dispor a amostra do material entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. O estímulo mais comum nesta técnica é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência [31,66]. O espectro de impedância é composto pelos gráficos das partes real e imaginária da impedância em função da frequência. Os equipamentos comerciais atualmente disponíveis permitem que as medidas sejam feitas automaticamente numa faixa de frequência que vai desde 10 μ Hz até 32 MHz, sendo estes equipamentos facilmente acoplados a microcomputadores [66].

Várias propriedades intrínsecas que influenciam a condutividade do sistema material-eletrodo podem ser estudadas fazendo uso da espectroscopia de impedância, sendo estas propriedades divididas em duas categorias: aqueles pertinentes ao material e que o caracterizam, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade, concentração de equilíbrio e taxa de geração/recombinação de cargas; e aqueles pertinentes à interface entre o material e o eletrodo, como a capacitância na região da interface, coeficientes de difusão, injeção e acumulação de carga, entre outros [31].

Os resultados obtidos nesta técnica podem ser analisados ou interpretados baseando-se em diversos modelos, como os circuitos equivalentes, avaliação do ponto de vista macroscópico, e ainda relacionando as propriedades e comportamentos observados com os mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou nas suas interfaces.

5.2.1 A Técnica de Espectroscopia de Impedância

Ao se aplicar um sinal monocromático $V(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$ a uma amostra entre dois eletrodos, obtém-se uma corrente estacionária $I(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$, onde θ é a diferença de fase entre a diferença de potencial aplicada e a corrente medida. A partir desta corrente pode-se definir uma grandeza denominada impedância elétrica dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (5.10)$$

A impedância pode ser representada na forma complexa $Z = a + ib$, onde o número imaginário $i \equiv \sqrt{-1} \equiv \exp(i\pi/2)$ representa uma rotação anti-horária de $\pi/2$ relativa ao eixo x . As constantes a e b representam as partes real e imaginária da equação, respectivamente. Desta forma, a impedância $Z = Z' + iZ''$ é uma grandeza vetorial e pode ser representada no plano complexo nas coordenadas retangulares e polares, como na Figura 5.3.

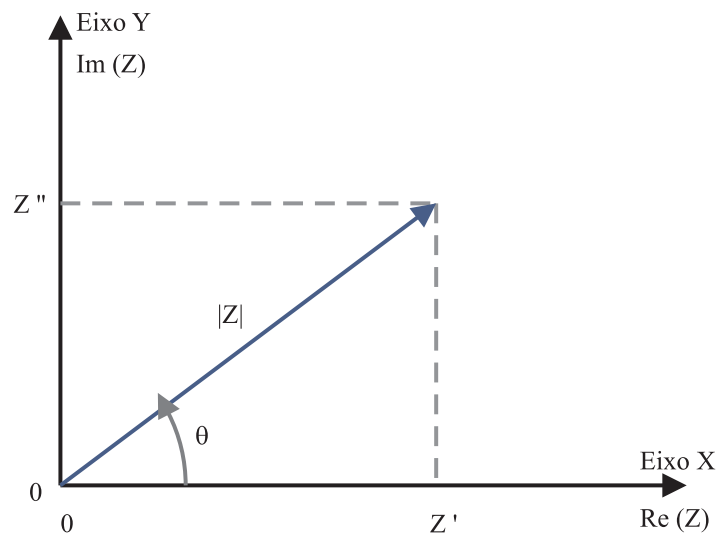


Figura 5.3 Representação da impedância no plano complexo, nas coordenadas retangulares e polares.

Da Figura 5.3, temos que:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \theta \quad (5.11)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{sen} \theta \quad (5.12)$$

O ângulo de fase θ e o módulo $|Z|$ são dados respectivamente pelas equações 5.13 e 5.14.

$$\theta = \arctan \frac{Z''}{Z'} \quad (5.13)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5.14)$$

5.2.2 Circuitos Equivalentes

As respostas obtidas em medidas utilizando a espectroscopia de impedância podem ser analisadas construindo-se um gráfico de $-Z''$ em função de Z' , conhecido como diagrama de Nyquist. Esta análise faz uso de circuitos equivalentes para interpretação das medidas obtidas. A Figura 5.4 apresenta dois tipos de circuito RC muito utilizados em espectroscopia de impedância, assim como as respostas típicas da impedância no plano complexo.

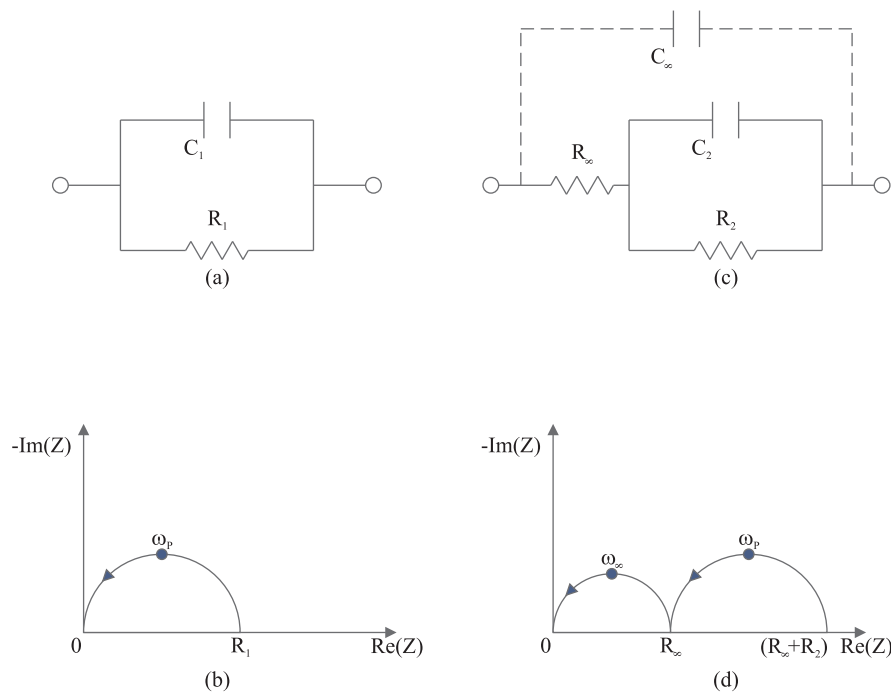


Figura 5.4 Circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância (a) e (c), assim como as curvas de impedância (b) e (d) de cada circuito, respectivamente.

O circuito equivalente da Figura 5.4(a) é comumente usado para descrever sólidos e líquidos cujo espectro de impedância seja aquele dado pela Figura 5.4(b). Um sistema eletrodo-amostra de uma célula de medição possui uma capacitância geométrica $C_g = C_I$ e uma resistência volumétrica $R_v = R_I$ em paralelo. Neste circuito equivalente, o tempo de relaxação dielétrica do material é tal que $\tau_D = R_I C_I$. Muitas vezes, o tempo de relaxação é tão pequeno (da ordem de 10^{-7} s), que para altas frequências angulares, ω_{max} , o produto $\omega_{max} \tau_D$ é muito menor do que 1, e apenas parte da curva de impedância é observada nas medidas. Uma vez que a frequência de pico do semicírculo da Figura 5.4(b), ω_p , satisfaz à relação $\omega_p \tau_D = 1$, apenas quando $\omega_{max} \tau_D \gg 1$ será obtido um semicírculo completo.

Frequentemente tem-se R_I e C_I paralelos, cuja resposta está associada a uma reação heterogênea no eletrodo. Desta forma, tem-se a resistência da reação, $R_I = R_R$, e a capacitância na região próxima aos eletrodos, $C_I = C_R$. No circuito da Figura 5.4(c), tem-se uma combinação de dois casos: a capacitância geométrica, $C_g = C_I = C_\infty$, a resistência volumétrica, $R_v = R_I = R_\infty$, $R_2 = R_R$ e $C_2 = C_R$. A resposta apresentada na Figura 5.4(d) só é obtida quando $R_\infty C_\infty \ll R_2 C_2$, e os dois arcos aparecem distintos um do outro. A resposta relativa à R_∞ e C_∞ na Figura 5.4(d) está tracejada, destacando que esta é frequentemente obtida em frequências muito altas (a seta nos planos complexos indica a direção onde ocorre aumento da frequência).

As impedâncias dos circuitos das Figuras 5.4(a) e 5.4(c) serão:

$$Z_a = \frac{R_I}{1 + i\omega R_I C_I} \quad (5.15)$$

$$Z_d = \frac{(R_2 + R_\infty) + i\omega C_2 R_2 R_\infty}{(1 - \omega^2 R_2 C_2 R_\infty C_\infty) + i\omega(R_\infty C_\infty + R_2 C_2 + R_2 C_\omega)} \quad (5.16)$$

Os valores estimados para R_I , C_I , tempo de relaxação, capacitância de contato e outros parâmetros são extraídos da análise dos dados experimentais obtidos, produzindo um semicírculo completo no plano complexo, como na Figura 5.4(b). Na prática, porém, os dados experimentais raramente produzem um arco de semicírculo completo com seu centro no eixo real do plano complexo, o que pode ser ocasionado por três perturbações possíveis:

1. O arco não passa pela origem, ou porque existem outros arcos em regiões de frequências maiores e/ou porque $R_\infty > 0$ (Figura 5.5).

$$Z - R_\infty \equiv Z_{ZARC} \equiv (R_0 - R_\infty)I_Z \quad (5.17)$$

onde:

$$I_Z \equiv [1 + (i\omega\tau_R)^\alpha]^{-1} \equiv [1 + (is)^\alpha]^{-1} \quad (5.18)$$

Aqui, $s = \omega\tau_R$ é uma variável de frequência normalizada, e I_Z é a forma adimensional de Z_{ZARC} normalizada. A expressão Z_{ZARC} implica em uma impedância localizada somente entre os pontos R_0 e R_∞ da curva da Figura 5.5.

Quando $\alpha = 1$, X_0 é igual a Y_0 e o círculo tem seu centro no eixo real, indicando que nenhuma das três perturbações anteriormente citadas ocorreu.

Da Figura 5.5 pode-se obter o valor máximo da componente imaginária da impedância, que corresponde a Y_0 . A partir da frequência correspondente a Y_0 , f_{max} (frequência para o qual a componente imaginária da impedância é máxima), pode-se determinar o tempo de relaxação τ_R de acordo com a expressão:

$$\omega_{max} \tau_R = 1 \quad (5.19)$$

no qual $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$.

A abscissa de Y_0 , X_0 , é o centro do arco de impedância no eixo real, e tem-se:

$$Z' - R_\infty = X_0 \equiv \frac{R_R}{2} \quad (5.20)$$

Pelo gráfico da Figura 5.5, pode-se estimar os valores de X_0 , R_R e τ_R . Também é possível obter o valor de θ para se encontrar a posição do centro do círculo. Ainda da Figura 5.5, nota-se que W , r e X_0 são os lados de um triângulo retângulo que contém os ângulos θ e χ . A relação desses ângulos se dá pelas equações:

$$\chi = \frac{\pi}{2} - \theta = \frac{\pi}{2} \alpha \quad (5.21)$$

$$\frac{Y_0}{X_0} = \tan\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (5.22)$$

Quando $\alpha < 1$, $X_0 \neq Y_0$ e o tempo de relaxação da amostra apresenta uma dispersão possivelmente causada pela não homogeneidade do material e pela presença de elementos de impedância distribuídos pelo material. Desta forma, o centro do semicírculo se encontrará deslocado para baixo do eixo real e τ_R deve ser expresso como:

$$\tau_R^\alpha = A_0 R_0 \quad (5.23)$$

onde A_0 é um valor de capacitância próximo do valor da capacitância real da amostra.

Não é possível a definição de um capacitor ideal, C_R , que reflita a dispersão provocada por elementos de impedância distribuídos ao longo do material analisado. Desta forma, o modelo de circuito equivalente apresentado na Figura 5.4(a) é alterado, de forma a incluir um elemento de fase constante (CPE, do inglês, *Constant Phase Element*) (Figura 5.6). Este elemento tem como função manter a tensão e a corrente defasadas por um ângulo constante bem definido. Para um capacitor ideal, este ângulo é sempre igual a 90° , porém, o CPE pode ter esse ângulo fixado em qualquer valor entre zero e 90° . A resposta elétrica deste elemento pode caracterizar tanto efeitos de perdas ôhmicas quanto efeitos de polarização.

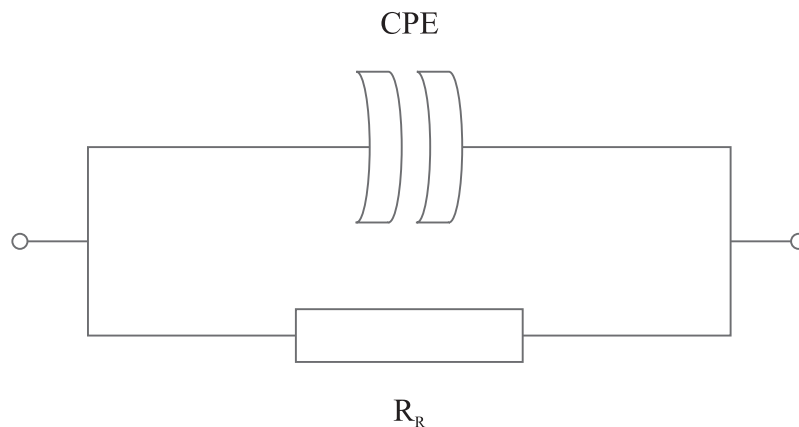


Figura 5.6 Modelo elétrico proposto para sistemas com perda.

O elemento indicado como CPE possui uma impedância empírica do tipo:

$$Z_{CPE}^{-1} = A_0 (i\omega)^\alpha \quad (5.24)$$

Nota-se que, se $\alpha = 1$ e $A_0 = C_R$, Z_{CPE} se resume a uma reatância capacitiva, ou seja, $Z = 1/i\omega C$, e se $\alpha = 0$, a impedância Z_{CPE} representa uma grandeza real associada diretamente a um termo dissipativo.

Um aspecto importante da caracterização do sistema é a relação dos parâmetros obtidos a partir das curvas de impedância no plano complexo, como R_R , C_R , τ_R , A_0 e α , com as grandezas físicas de interesse, tais como condutividade, tempos de relaxação e energias de ativação.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e equipamentos utilizados para síntese da polianilina e dos nanohíbridos polianilina-prata, bem como a preparação das amostras e a metodologia seguida na caracterização. As amostras foram sintetizadas e caracterizadas no Centro de Investigação e Inovação de Materiais Funcionais Avançados da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), a exceção da difração de raios X, sendo esta realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

6.1 Reagentes e Solventes

A seguir são relacionados a procedência e a pureza dos reagentes e solventes empregados no trabalho experimental:

- Ácido clorídrico (HCl); procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Água destilada (H₂O).
- Anilina (C₆H₅NH₂); procedência: Merck; grau de pureza: P.A, destilada a vácuo e armazenada em frasco âmbar em geladeira.
- Persulfato de amônio (peroxidissulfato de amônio) [(NH₄)₂S₂O₈]; procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, utilizado como recebido.
- Hidróxido de amônio (NH₄OH) 24%/25%; procedência: Carlo Erba; grau de pureza: comercial, utilizado como recebido.
- Nitrato de prata (AgNO₃); procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- N-metil-2-pirrolidona (NMP) (C₅H₉NO); procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Acetona [CH₃(CO)CH₃]; procedência: Vetec Química Fina; grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Cola prata condutora; procedência: Sigma-Aldrich, usado como recebido.
- Polímero Kapton em folhas; procedência: Dupont; usado como recebido.
- Esmalte Base Cetim; procedência: Colorama; usado como recebido.

6.2 Equipamentos

Além das aparelhagens habituais usadas no laboratório, tais como almofariz, filtro de papel e vidrarias, foram utilizados os seguintes aparelhos:

- Balança eletrônica de precisão Metra modelo 5002N.
- Agitador digital IKA modelo RW20.
- Estufa Venticell modelo LSIS-B2V/VC55.
- Agitador magnético IKA modelo RH-KT/C.
- Balança eletrônica de precisão Marte modelo AY220.
- Analisador termogravimétrico PerkinElmer, modelo TGA-7.
- Espectrômetro de Ultravioleta-Visível Varian Cary 50 Scan.
- Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer modelo Spectrum 100, com acessório de refletância total atenuada.
- Difratorômetro de Raios X Rigaku modelo multiflex com radiação CuK α .
- Sonicador Sonics & Materials USA modelo VCX750.
- IC-50 *ion coater* Shimadzu.
- Microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS 550 acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva.
- Prensa hidráulica de bancada Marconi, modelo MA 098.
- Paquímetro Mitutoyo Dial Calipers, com precisão de 0,01mm.
- Unidade fonte medidora Keithley 237.
- Eletrômetro Keithley 6512.
- Multímetro Keithley 2001.
- Sistema de chaveamento Keithley 7001 com *Hall Effect Card* integrada, modelo 7065.
- Sonda de quatro pontas.
- Medidor LCR de precisão Agilent Technologies HP4284A.
- Caixa de teste *Dielectric Test Fixture* Agilent Technologies modelo 16451B.
- Microcomputador com placa GPIB para aquisição de dados.
- Software LabView para controle e operação dos equipamentos via interface IEEE-448 padrão.

6.3 Síntese dos Nanohíbridos Metalopolímero

6.3.1 Síntese Química da Polianilina

A primeira etapa do trabalho experimental se deu pela síntese da PANI, que foi posteriormente utilizada na síntese do nanohíbrido baseado em PANI e prata (PANI.Ag).

Foram pesados 72,96 g de persulfato de amônio, que foi dissolvido em 1,25 mol/l de HCl 1M. Essa solução foi colocada em um funil de adição. Em um becker com capacidade para 2000 ml foram colocados 800 ml de HCl 1M e 120 ml de anilina, sendo este então acoplado ao agitador digital a 500 rotações/min. A solução contida no funil de adição (persulfato de amônio dissolvido em ácido clorídrico) foi gradativamente adicionada à solução do becker, e a mistura foi agitada a temperatura ambiente por um período de 24 horas. O precipitado resultante foi filtrado e lavado com água destilada utilizando filtro de papel acomodado em um funil de vidro. Após este procedimento, o material remanescente no filtro foi colocado para secar em estufa a 70°C por 24 horas. O polímero sintetizado, PANI na forma sal de esmeraldina (ES), foi triturado fazendo uso de um almofariz, até que o material obtivesse o aspecto de um pó fino.

Para a remoção do dopante (íons cloreto) do ES foi preparada uma solução de NH_4OH 1M utilizando 9,3 ml de hidróxido de amônio 24/25% em 500 ml de água destilada. O material sintetizado foi adicionado a esta solução, que foi agitada por duas horas utilizando agitador magnético. Após as duas horas, a solução foi filtrada e lavada utilizando água destilada, e o material remanescente no filtro de papel foi seco em estufa a 70°C por 24 horas, obtendo ao fim do processo PANI na forma EB.

6.3.2 Síntese dos Nanohíbridos Polianilina-Prata

Nesta etapa ocorreu a redução do nitrato de prata pelo pó da EB. No procedimento adotado, a EB foi dispersa em 200 ml água destilada. A esta dispersão foi adicionado 200 ml de uma solução aquosa de nitrato de prata, que foi agitada em agitador digital durante 24 horas, sendo após isso filtrada, lavada com água destilada e seca em estufa a 70°C por 24 horas. A razão molar (número de mols de nitrato de prata dividido pelo número de mols de EB) dos nanohíbridos foi variada de acordo com a Tabela 6.1. Nesta tabela encontram-se os valores das massas de nitrato de prata e EB utilizados na obtenção dos nanohíbrido PANI.Ag.

Tabela 6.1 Razão molar dos nanohíbridos PANI.Ag sintetizados e massa de nitrato de prata e EB utilizados em reação para cada nanohíbrido.

<i>Amostra</i>	<i>Razão Molar</i>	<i>AgNO3 (g)</i>	<i>EB (g)</i>
<i>PANI.Ag 0,01</i>	<i>0,01</i>	<i>0,0188</i>	<i>2,0000</i>
<i>PANI.Ag 0,05</i>	<i>0,05</i>	<i>0,0939</i>	<i>2,0000</i>
<i>PANI.Ag 0,10</i>	<i>0,10</i>	<i>0,1868</i>	<i>2,0000</i>
<i>PANI.Ag 0,20</i>	<i>0,20</i>	<i>0,3750</i>	<i>1,9938</i>
<i>PANI.Ag 0,50</i>	<i>0,50</i>	<i>0,9375</i>	<i>2,0015</i>
<i>PANI.Ag 1,00</i>	<i>1,00</i>	<i>1,8719</i>	<i>1,9990</i>
<i>PANI.Ag 2,00</i>	<i>2,00</i>	<i>3,7468</i>	<i>1,9989</i>
<i>PANI.Ag 5,00</i>	<i>5,00</i>	<i>9,3699</i>	<i>1,9981</i>
<i>PANI.Ag 9,00</i>	<i>9,00</i>	<i>4,2234</i>	<i>0,5060</i>
<i>PANI.Ag 10,00</i>	<i>10,00</i>	<i>18,7293</i>	<i>2,0083</i>

A amostra PANI.Ag 9,00 foi sintetizada em menor escala apenas para avaliação do limiar de percolação dos nanohíbridos. Ao final de todo o processo, onze amostras foram obtidas, sendo o polímero puro na forma EB e dez nanohíbridos PANI.Ag.

6.4 Caracterização dos Nanohíbridos Polianilina-Prata

6.4.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica, do inglês *thermogravimetric analysis* (TGA), é uma técnica de caracterização térmica onde a variação de massa de uma amostra é monitorada durante o aquecimento (ou resfriamento) a uma taxa constante de temperatura. Esta técnica permite identificar eventos como a evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás na amostra analisada, sendo importante no estudo da estabilidade térmica de materiais. Neste trabalho, esta técnica foi empregada para se ter conhecimento do comportamento térmico dos nanohíbridos PANI.Ag em comparação ao comportamento térmico do polímero puro. A partir das curvas TGA (termogramas) obtêm-se informações relativas à temperatura de decomposição da fase polimérica do nanohíbrido, e também se pode quantificar o resíduo metálico desta decomposição.

Os termogramas foram obtidos, com a colaboração do professor Dr. Élcio Rogério Barrak, em analisador termogravimétrico PerkinElmer TGA-7, utilizando-se o modo dinâmico. As amostras foram submetidas a uma velocidade de aquecimento controlada e a variação de massa foi monitorada em função da temperatura. Nesta análise, as amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 25 a 850°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂); foi utilizada uma massa de amostra de 4 a 6 mg, sem a necessidade de tratamento prévio. Todas as amostras sintetizadas, a exceção da amostra PANI.Ag 9,00, foram caracterizadas termicamente.

6.4.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

A espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) faz uso da radiação na região do visível e do ultravioleta próximo, região esta onde as moléculas sofrem transições eletrônicas. As moléculas que contém elétrons π ou elétrons não ligados absorvem energia na forma de luz ultravioleta ou visível, excitando estes elétrons para orbitais eletrônicos de maior energia. Os picos no espectro obtido estão correlacionados à estrutura molecular de um composto, permitindo a determinação de grupos funcionais da amostra analisada.

A técnica de espectroscopia de absorção no UV-Vis é utilizada no estudo de soluções e filmes poliméricos, sendo muito utilizada no estudo de polímeros condutores na pesquisa relacionada à estrutura química (forma redox) destes polímeros. Neste trabalho, a espectroscopia de absorção no UV-Vis foi utilizada na caracterização do polímero e dos nanohíbridos sintetizados. Primeiramente, determinou-se o grau de oxidação da PANI. Posteriormente, comparou-se o grau de oxidação dos nanohíbridos PANI.Ag sintetizados com respeito ao grau de oxidação do polímero nos mesmos.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram registrados utilizando espectrômetro Varian Cary 50 Scan na faixa de 190 a 1000 nm. Previamente à coleta dos espectros, foi coletado o espectro do solvente utilizado na preparação das amostras (branco). Para a caracterização da EB foi preparada uma solução de 0,0180 g de EB em 5ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP). A amostra foi deixada para dissolução em NMP durante 24 horas, e então filtrada. A solução foi previamente diluída (0,5 ml de solução para 3,5 ml de NMP) antes da obtenção do espectro. Para a caracterização dos nanohíbridos PANI.Ag foram igualmente preparadas soluções das amostras em NMP, e realizou-se um procedimento

semelhante ao descrito anteriormente. Todas as amostras foram caracterizadas por esta técnica, a exceção da amostra PANI.Ag 9,00.

6.4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho faz uso da radiação no infravermelho do espectro eletromagnético, e pode ser usada na identificação de compostos ou na investigação da composição de uma amostra. As ligações químicas presentes nas moléculas possuem frequências de vibração específicas, que correspondem aos níveis de energia da molécula (níveis vibracionais). Nesta técnica, a amostra a ser analisada recebe a radiação na forma de um feixe de luz infravermelha. Se a amostra recebe radiação com exatamente a mesma energia da vibração da molécula, haverá a absorção da radiação, que será lida no espectro como um pico.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier transform infrared*) é um aprimoramento da técnica de espectroscopia no infravermelho, onde o espectro é colhido mais rapidamente. A diferença se encontra no fato de que na técnica FTIR, todos os comprimentos de onda da luz infravermelha são utilizados, ao invés de um feixe monocromático. A luz infravermelha é guiada através de um interferômetro, e após atravessar a amostra, obtém-se um interferograma; a transformada de Fourier é então realizada sobre o sinal obtido, resultando em um espectro idêntico àquele da espectroscopia no infravermelho convencional.

A espectroscopia FTIR é muito utilizada na caracterização estrutural de polímeros. Neste trabalho, a técnica FTIR foi utilizada na caracterização do polímero puro, assim como na avaliação da estrutura do polímero presente nos nanohíbridos. Através do cálculo das áreas dos picos característicos das estruturas quinóides e benzóides presentes no espectro da PANI, pôde-se também avaliar o grau de oxidação do polímero. As análises foram realizadas utilizando um espectrômetro FTIR com acessório de refletância total atenuada (ATR). O acessório de ATR usado é constituído por um cristal misto diamante/ZnSe. O uso desta técnica permite realizar a caracterização direta das amostras, sem nenhuma preparação preliminar, permitindo assim caracterizar amostras na forma de líquidos, pastas e pós, que não podem ser analisados pelos métodos normais, como as soluções e filmes. A amostra é posicionada sobre o cristal com alto índice de refração. Para amostras na forma de filmes ou

pó, é necessária a aplicação de uma pressão para que haja o máximo contato entre a amostra e o cristal.

As amostras foram analisadas em espectrômetro modelo Spectrum 100 PerkinElmer pela técnica FTIR-ATR utilizando-se um cristal de seleneto de zinco (ZnSe) 45° como elemento óptico de reflexão interna. O material de referência (calibração) utilizado para a análise por ATR é o próprio cristal (ZnSe). Previamente à realização das análises, o cristal ZnSe é limpo e seu espectro é coletado (background). Para a análise das amostras foi utilizada varredura de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras sintetizadas, a exceção da amostra PANI.Ag 9,00 foram caracterizadas por esta técnica.

6.4.4 Difração de Raios X

A difração é um fenômeno tipicamente ondulatório, onde uma onda sofre um desvio na sua trajetória ao atravessar um obstáculo cuja dimensão seja da mesma ordem de grandeza que a onda que o atravessa. O processo de difração tornou possível determinar o comprimento de onda dos raios X, e concluiu-se que este é da mesma ordem de grandeza que o tamanho de um átomo. Raios X de comprimento de onda bem definidos podem ser usados na análise da estrutura cristalina de uma amostra, através do fenômeno da difração. Ao incidir um feixe de raios X em uma amostra desconhecida, este difrata, e a medida dos ângulos de difração dos raios emergentes permite determinar a distância entre os planos atômicos da amostra, assim como a sua estrutura cristalina.

A aplicação da técnica de difração de raios X em materiais poliméricos é eficiente para a determinação do grau de cristalinidade dos mesmos, principalmente para polímeros semicristalinos, onde o grau de cristalinidade muda durante o processamento. Entretanto, no presente trabalho, utilizou-se a difração de raios X para determinar a estrutura cristalina das nanopartículas de prata precipitadas na superfície da matriz do polímero.

A caracterização por difração de Raios X foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Para esta análise foram escolhidas as amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 10,00 com a utilização de difratômetro de Raios X Rigaku, modelo multiflex com radiação de $\text{CuK}\alpha$, com $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, e com varreduras entre 10 a 60° para as amostras EB, PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10 e com varredura entre 10 e 80° para a amostra PANI.Ag 10,00. As amostras foram utilizadas sem tratamento prévio (em pó).

6.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de microscopia que possibilita a produção de imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. As imagens geradas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), denominadas micrografias, possuem aparência tridimensional, e são valiosas na avaliação da estrutura da superfície de uma amostra.

Para o estudo da morfologia das amostras sintetizadas foram selecionadas três amostras dentre todas as sintetizadas, sendo elas EB, PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 2,00. A preparação das amostras foi feita com a colaboração do professor Dr. Rossano Gimenes. As amostras foram dispersas em acetona e colocadas em sonicador ultrassônico com intensidade de 25% por seis minutos. A dispersão do material em acetona foi gotejada, utilizando-se uma micropipeta, em pedaços de filme polimérico Kapton. Os filmes foram colados ao suporte de alumínio do microscópio utilizando esmalte base. O suporte com as amostras foi então seco a vácuo e metalizado com ouro utilizando equipamento IC-50 *ion coater* marca Shimadzu.

Para investigação da morfologia das amostras foi utilizado microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS 550 acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva, operando com um feixe de elétrons de 15 kV.

6.4.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Ao associar um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) a um microscópio eletrônico de varredura, torna-se possível a análise química de uma amostra através da medida de energia e da distribuição da intensidade do sinal de raios X, gerado por um feixe de elétrons focado. Esta técnica caracteriza um material através da detecção de raios X que são produzidas pela amostra quando um feixe de elétrons incide na mesma. Os elétrons do feixe excitam os átomos da amostra, que posteriormente produzem raios X para liberar o excesso de energia. A energia dos raios X é característica dos átomos que a produziram, formando picos no espectro. Através da comparação dos resultados com um banco de dados, é possível realizar a análise química da amostra.

A escolha das amostras para a análise por EDS, a preparação das mesmas, assim como os equipamentos utilizados são os mesmos descritos para a caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

6.4.7 Determinação da Resistividade Elétrica DC pelo Método de Quatro Pontas

Para a caracterização elétrica da EB e dos nanohíbridos, tanto em técnicas utilizando corrente contínua ou corrente alternada, foram preparadas amostras de 20,20 mm de diâmetro, utilizando prensa hidráulica Marconi MA 098 durante 10 minutos com pressão equivalente à 92 MPa. As pastilhas possuem espessura variando entre 0,75 a 1,55mm, e foram tratadas até que suas superfícies fossem planas e as faces paralelas entre si, utilizando uma lixa de granulometria 600. As amostras foram limpas utilizando algodão.

A sonda utilizada nesta análise está de acordo com a Figura 6.1, que consiste em quatro pontas montadas sobre um suporte, de modo que as pontas sejam dispostas em linha reta e equidistantes entre si. Neste método, duas pontas transportam corrente elétrica, enquanto as duas outras monitoram a tensão aplicada. O multímetro é conectado às pontas internas para medir a queda de tensão entre estes pontos. A tensão monitorada pelo multímetro é a tensão que é originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da corrente entre as pontas externas.

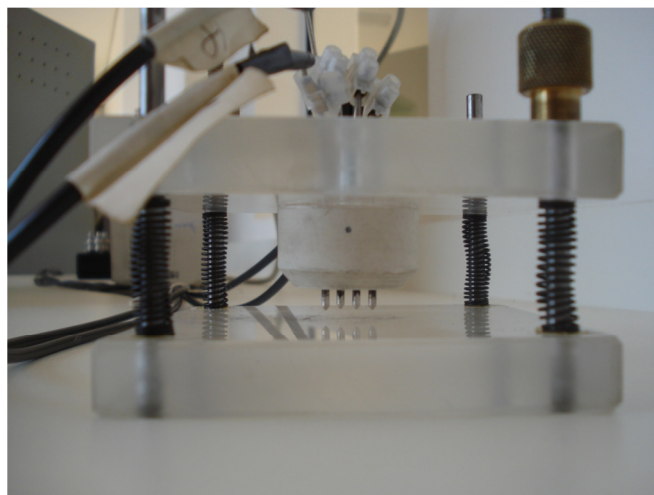


Figura 6.1 Sonda utilizada para medidas de condutividade pelo método de quatro pontas. Nela, as pontas são dispostas em linha, e são equidistantes entre si.

Para medidas de resistividade pelo método de quatro pontas são utilizados uma unidade fonte medidora Keithley 237, um eletrômetro Keithley 6512, um multímetro Keithley 2001 e um sistema de chaveamento Keithley 7001 com *Hall Effect Card* integrada, modelo 7065; os equipamentos são acoplados a um microcomputador e controlados pela plataforma LabView, que realiza o cálculo da resistividade pelo método quatro pontas em linha pelo

método de Van der Pauw. Para isso foram necessários informar as dimensões da amostra (espessura e diâmetro), a corrente desejada, o tempo de espera para a medida da tensão e o tipo de medida utilizado (alta ou baixa resistividade).

Para a execução das medidas deve-se fazer a montagem experimental como na Figura 6.2. Nesta montagem, os terminais I, II, III e IV do sistema de chaveamento Keithley 7001 são conectados ao dispositivo de quatro pontas de modo linear (consecutivo). A amostra é posicionada de forma que os quatro terminais da sonda toquem a amostra, como na Figura 6.3. Então, uma corrente determinada passa pelos terminais externos da sonda, e a tensão é medida nos terminais internos.

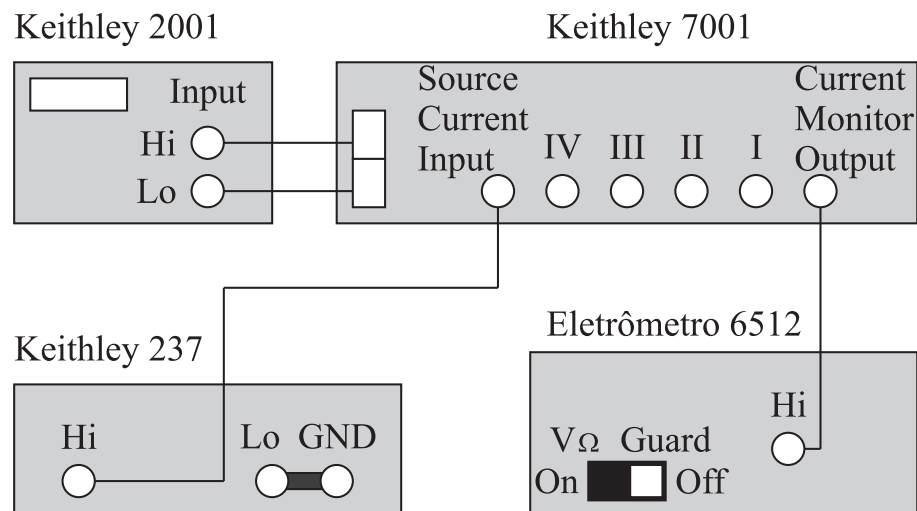


Figura 6.2 Montagem experimental para caracterização elétrica DC. Os terminais I, II, III e IV do sistema de chaveamento Keithley 7001 são conectados ao dispositivo de quatro pontas de modo linear (consecutivo).

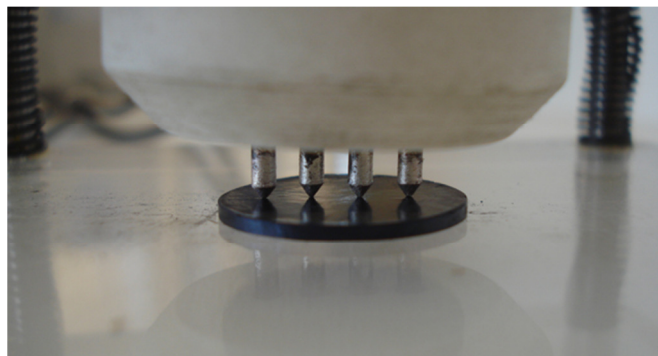


Figura 6.3 Os terminais da sonda de quatro pontas tocam a amostra posicionada sobre substrato não condutor. Uma corrente determinada passa pelos terminais externos da sonda, enquanto a tensão é medida nos terminais internos.

As medidas foram feitas passando-se pelas amostras uma corrente de $10 \mu\text{A}$, a temperatura ambiente. A aquisição de dados é feita pela plataforma LabView, que fornece os dados da resistividade da amostra, dimensões (espessura e diâmetro), módulo da tensão e a corrente fornecida.

6.4.8 Espectroscopia de Impedância

Para esta caracterização, as amostras já prensadas sofreram um segundo processo de preparação. Sobre uma face de cada amostra foi colado um adesivo em forma de anel, e o restante desta face, assim como a outra face completa, foram pintadas utilizando cola prata (apenas as faces são pintadas, não sendo pintadas as bordas das amostras). Após a secagem das amostras, o adesivo é removido, resultando em amostras em cuja superfície superior há um anel de guarda, como na Figura 6.4. A utilização do anel de guarda é feita para que se anule a corrente de superfície que flui pelas bordas da amostra (chamados efeitos de borda).



Figura 6.4 Amostras preparadas para caracterização AC por espectroscopia de impedância. A face superior da amostra (à esquerda) é pintada de forma que seja feito um anel de guarda. A superfície inferior da amostra (à direita) é totalmente pintada.

A espectroscopia de impedância elétrica é um método utilizado na caracterização de materiais que permite medidas de impedância desconhecida dentro de um intervalo de frequência desejado. Neste sistema, um sinal de tensão foi aplicado à amostra por meio de dois eletrodos. Assim, mede-se o ângulo de defasagem θ e a amplitude $|Z|$ da impedância. As componentes real e imaginária da impedância são calculados através das equações 6.1 e 6.2 respectivamente.

$$\text{Re}(Z) = |Z| \cos \theta \quad (6.1)$$

$$\text{Im}(Z) = |Z| \sin \theta \quad (6.2)$$

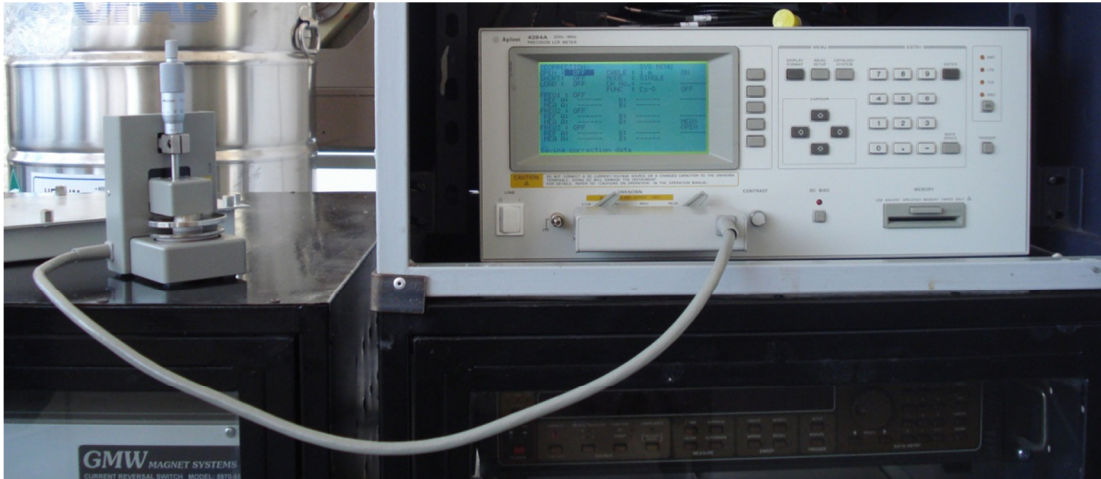


Figura 6.5 Equipamentos utilizados para caracterização elétrica AC. A amostra é colocada entre os eletrodos da caixa de teste (à esquerda), que é acoplada ao medidor LCR (à direita).

Para esta técnica de caracterização foi utilizado medidor LCR de precisão Agilent HP4284A, utilizando o software LabView para a operação do mesmo. Também foi utilizada uma caixa de teste Agilent 16451B onde a amostra é colocada entre dois eletrodos. A montagem é mostrada na Figura 6.5.

A caracterização foi feita em temperatura ambiente variando a frequência de 20 Hz a 1 MHz, com passo de 20 Hz (a plataforma LabView é programada para alterar o passo automaticamente). Os dados da frequência de medida, o ângulo de defasagem, a impedância total (módulo da impedância) e as componentes real e imaginária da impedância são fornecidos após a medida.

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização térmicas, espectroscópicas, estruturais, morfológicas e elétricas empregadas na análise físico-química dos nanohíbridos PANI.Ag comparativamente ao polímero puro. Os resultados foram discutidos e comparados àqueles encontrados na literatura por pesquisadores em diversas áreas envolvendo o estudo de materiais híbridos formados entre a PANI e nanopartículas metálicas.

7.1 Análise Termogravimétrica

A Figura 7.1 traz o termograma obtido para uma amostra de EB no intervalo de temperaturas entre 25 e 850°C. A primeira perda de massa ocorre no intervalo de temperaturas entre 25 e 105°C, correspondendo à evaporação de moléculas de água presentes na estrutura do polímero, com perda aproximada de 10% de massa. Uma segunda perda de massa ocorre entre as temperaturas de 180 e 450°C, podendo ser atribuída à degradação de fragmentos de baixo peso molecular do polímero [16,49,68], com perda de massa estimada em 20%; então, uma perda de massa ocorre entre as temperaturas de 450 e 625°C, que corresponde à degradação da cadeia polimérica [16,24,43,44,68,69], com perda aproximada de 22% de massa. O resíduo final (40,2% da massa total analisada) corresponde ao polímero não degradado, com formação de compostos reticulados poliaromáticos. Comportamento semelhante (incompleta degradação da cadeia polimérica) foi relatado nos trabalhos de Ghorbani [24] e Afzal [69] e seus colaboradores. No primeiro caso, após atingir a temperatura de 600°C, aproximados 20% de massa do polímero não havia sido degradado; no segundo caso, após atingir a temperatura de 850°C, um percentual de massa equivalente a 50% do polímero não havia se degradado.

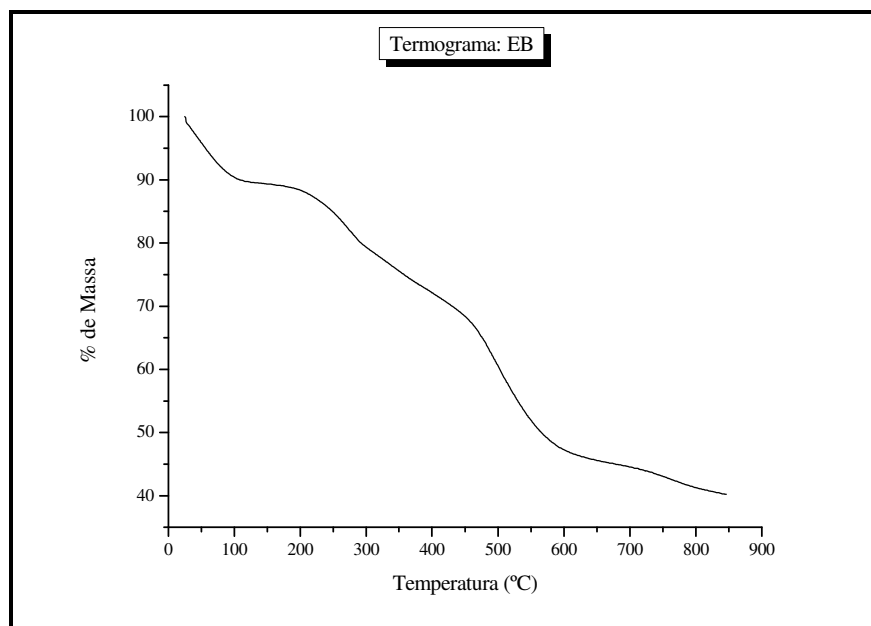


Figura 7.1 Termograma da EB obtido entre as temperaturas de 25 e 850°C, com taxa de aquecimento de 10°C por minuto, sob atmosfera de nitrogênio.

Os termogramas obtidos para as amostras nanohíbridas PANI.Ag comparativamente ao termograma obtido para a EB se encontram nas Figuras 7.2 a 7.6. Na Figura 7.2 (a) são apresentados os termogramas das amostras EB (em preto) e PANI.Ag 0,01 (em azul). Pode-se notar que o comportamento de ambas as curvas é bastante semelhante, onde os eventos de perdas de massa são os mesmos descritos para a EB. A diferença entre as duas curvas se encontra na porção de massa não degradada (40,2% para a EB e 43,5% para o nanohíbrido PANI.Ag 0,01), que para a EB corresponde ao polímero não degradado e para a PANI.Ag 0,01 corresponde à matriz polimérica não degradada somada às nanopartículas de prata adicionadas à matriz. As nanopartículas de prata presentes nesta amostra não modificaram as propriedades térmicas da matriz polimérica de forma significativa. Um pequeno aumento na quantidade de nanopartículas de prata no nanohíbrido acarreta uma modificação no perfil de degradação da matriz polimérica, como se pode observar na Figura 7.2 (b). A brusca queda de massa relativa à degradação do polímero puro (em preto) entre 450 e 625°C não é igualmente pronunciada para a degradação da matriz polimérica na amostra PANI.Ag 0,05 (em azul). Para este nanohíbrido, a perda de massa relativa à degradação da matriz polimérica ocorre quase linearmente com a variação de massa atribuída à perda de fragmentos de baixo peso molecular observada entre 180 e 450°C para ambas as amostras (EB e PANI.Ag 0,05).

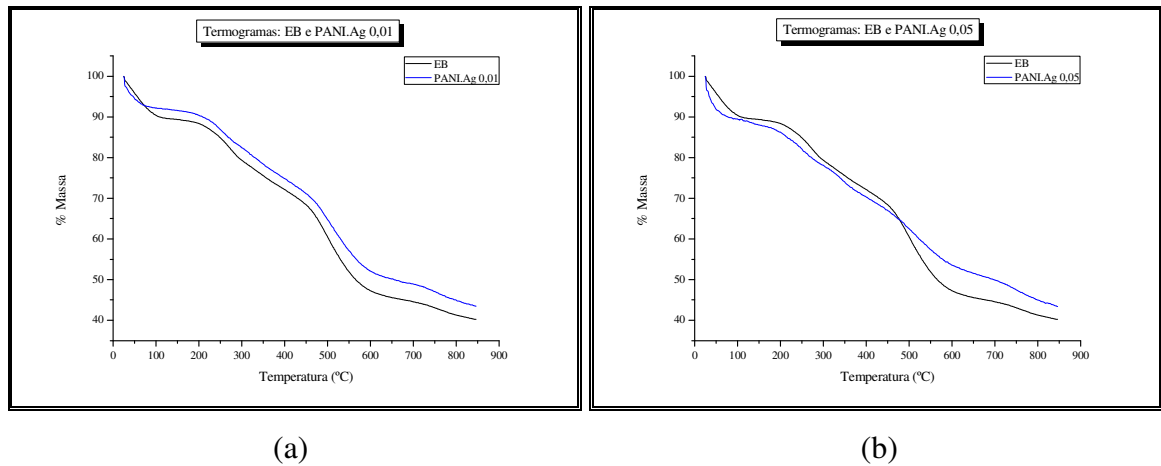


Figura 7.2 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 0,01 e (b) PANI.Ag 0,05 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.

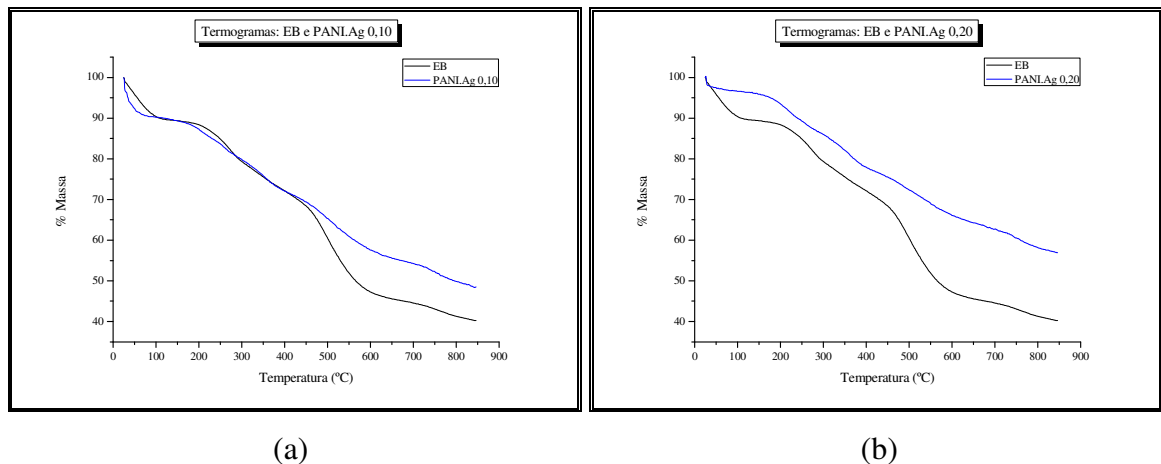


Figura 7.3 Termogramas das amostras (a) PANI.Ag 0,10 e (b) PANI.Ag 0,20 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.

Um novo aumento na fração de nanopartículas de prata na matriz polimérica (PANI.Ag 0,10) faz com que a curva de degradação da cadeia polimérica, na faixa de 450 à 625°C, seja ainda mais branda em relação à EB, como mostrado na Figura 7.3 (a), e também em relação ao nanohíbrido PANI.Ag 0,05. Porém, as perdas de massa tanto para o polímero puro (em preto) quanto para o nanohíbrido (em azul) na faixa de temperaturas de 25 a 450°C possuem comportamentos semelhantes (a proximidade das curvas faz com que elas se sobreponham neste trecho). Com os gradativos aumentos de nanopartículas de prata na matriz polimérica, os termogramas dos nanohíbridos PANI.Ag se afastam cada vez mais da curva de degradação do polímero puro, à exceção do termograma do nanohíbrido PANI.Ag 1,00, onde a região de perda de massa até 450°C é equivalente à perda de massa na mesma faixa de temperatura para o polímero puro.

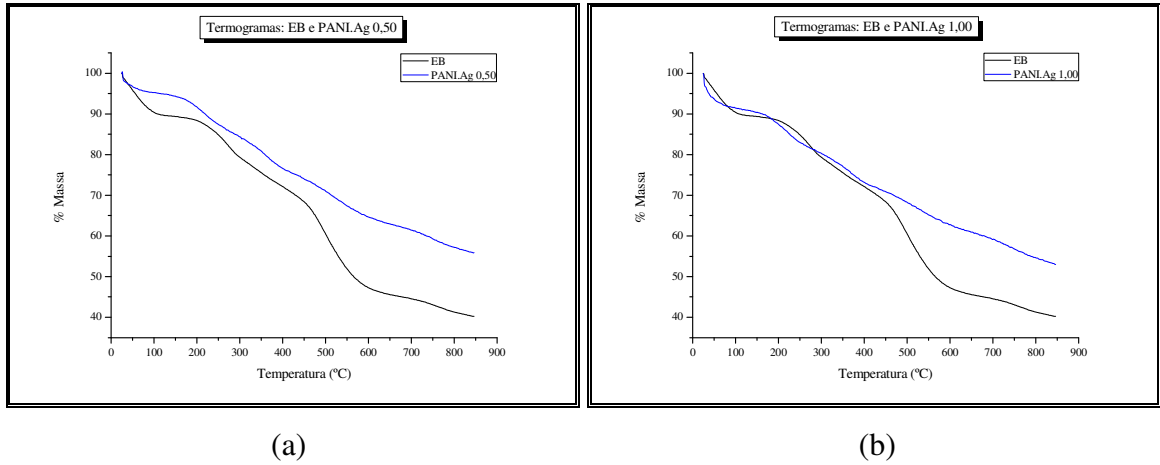


Figura 7.4 Termogramas das amostras (a) PANI:Ag 0,50 e (b) PANI:Ag 1,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.

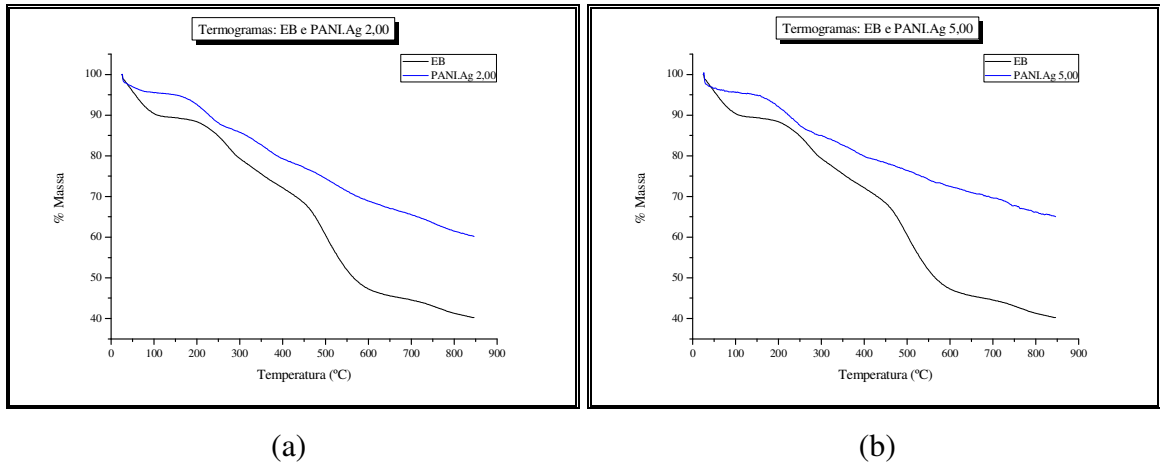


Figura 7.5 Termogramas das amostras (a) PANI:Ag 2,00 e (b) PANI:Ag 5,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.

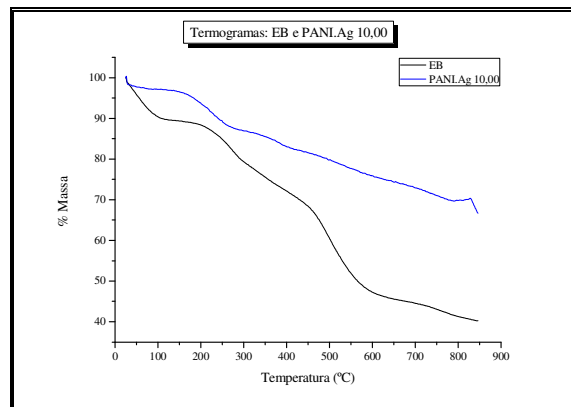


Figura 7.6 Termograma da amostra PANI:Ag 10,00 em comparação ao termograma obtido para a amostra de EB.

Uma vez que a degradação da fase polimérica é menor para os nanohíbridos PANI.Ag em comparação à degradação da PANI pura, pode-se concluir que a adição de nanopartículas de prata à PANI melhora a estabilidade térmica do polímero [16,24,49,68,69,70]. Da literatura, temos que a adição de outras nanopartículas metálicas na matriz de PANI melhora a estabilidade térmica do polímero, como nanopartículas de zircônio [44] e platina [49]. Na Tabela 7.1 são apresentados os percentuais de massa não degradada para as amostras de EB e nanohíbridos PANI.Ag ao atingir a temperatura de 850°C, de onde se nota a maior estabilidade térmica dos nanohíbridos PANI.Ag em comparação ao polímero puro.

Tabela 7.1 *Porcentagem de massa não degradada para amostras EB e nanohíbridos PANI.Ag ao atingir a temperatura de 850°C.*

<i>Amostra</i>	<i>Massa Não Degradada (%)</i>
<i>EB</i>	40,2
<i>PANI.Ag 0,01</i>	43,5
<i>PANI.Ag 0,05</i>	43,3
<i>PANI.Ag 0,10</i>	48,5
<i>PANI.Ag 0,20</i>	56,9
<i>PANI.Ag 0,50</i>	55,9
<i>PANI.Ag 1,00</i>	53,0
<i>PANI.Ag 2,00</i>	60,2
<i>PANI.Ag 5,00</i>	65,0
<i>PANI.Ag 10,00</i>	66,7

7.2 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

A Figura 7.7 traz o espectro de absorção obtido na região do ultravioleta-visível para a amostra do polímero puro (EB) em solução de NMP. A amostra apresenta dois picos de absorção, sendo o primeiro em torno de 350 nm atribuída à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides, e o segundo, em torno de 598 nm, atribuída à transferência de cargas dos anéis benzóides para os anéis quinóides. Este resultado está de acordo com a literatura para a esmeraldina base [6,11,16,48,71,72], e confirma a polimerização da anilina.

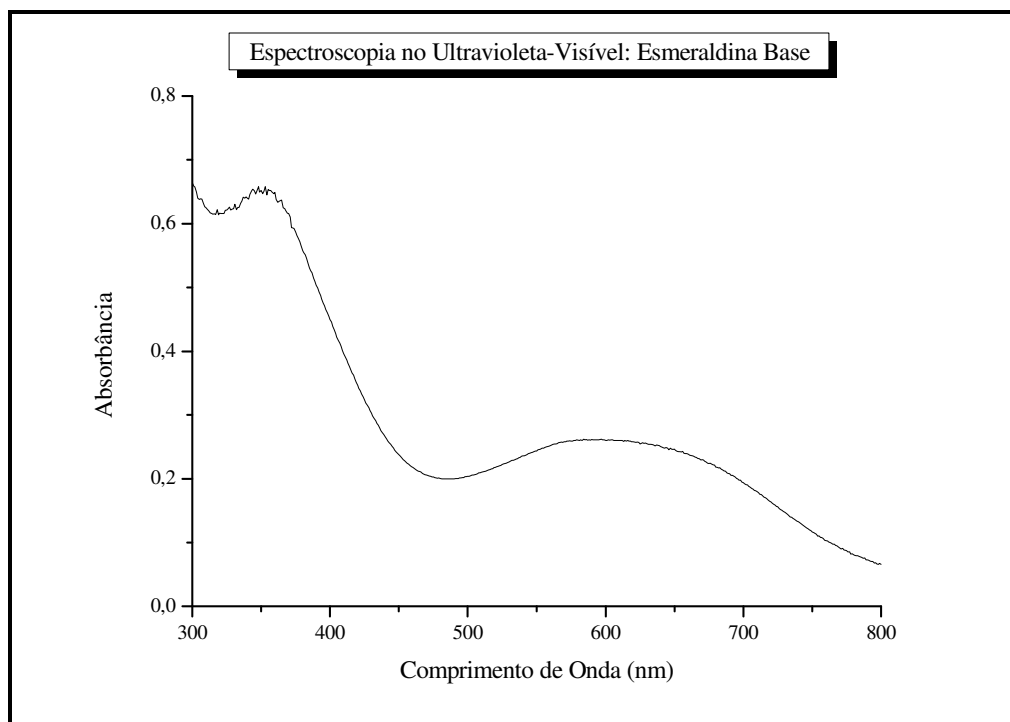


Figura 7.7 Espectro na região do ultravioleta-visível para amostra de EB em solução de NMP.

Os espectros de absorção no UV-Vis dos nanohíbridos PANI.Ag possuem um perfil similar ao espectro de absorção do polímero puro, como pode ser visto na Figura 7.8. Assim como para a EB, para as amostras nanohíbridas, o pico de absorção em torno de 350-367 nm é atribuído à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides; o pico de absorção em torno de 558-598 nm é atribuído à transferência de cargas dos anéis benzóides para os anéis quinóides.

Nota-se da Figura 7.8 que o pico de absorção relacionada à transição $\pi - \pi^*$ nos anéis benzóides presente no espectro da EB não sofre grande alteração quando da adição de prata à matriz polimérica. Porém, o pico de absorção relacionado à transferência de cargas dos anéis benzóides para os quinóides sofre um desvio para menores comprimentos de onda, como pode ser notado na Tabela 7.2. Estes desvios para menores comprimentos de onda estão relacionados com a oxidação parcial do polímero durante a redução do nitrato de prata. Quando em reação, a EB reduz o Ag^+ . Nesta redução, a PANI se oxida parcialmente, passando do estado intermediário EB para o estado oxidado caracterizado pela pernigranilina, que apresenta um pico de absorção em torno de 530 nm atribuído à transferência de cargas dos anéis benzóides para os anéis quinóides.

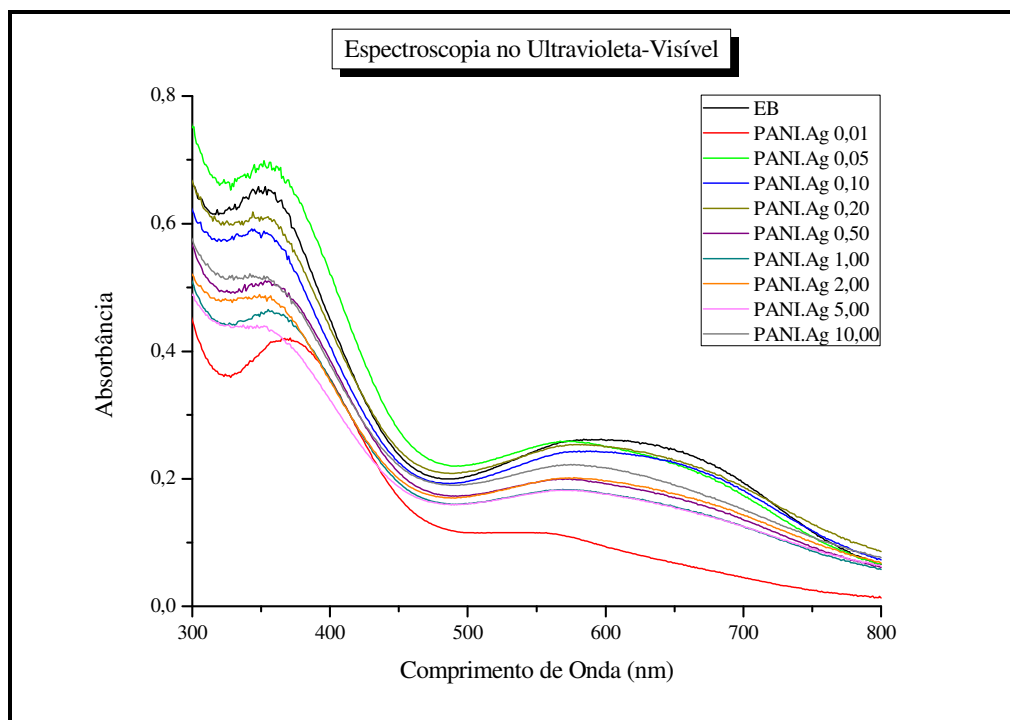


Figura 7.8 Espectro na região do ultravioleta-visível para amostras de nanohíbridos PANI.Ag comparativamente ao espectro do polímero puro, em solução de NMP.

Tabela 7.2 Bandas de absorção das amostras de EB e nanohíbridos PANI.Ag.

<i>Amostra</i>	<i>Banda de Absorção π-π^* dos Anéis Benzóides (nm)</i>	<i>Banda de Absorção de Transferência de Cargas dos Anéis Quinóides para os Benzóides (nm)</i>
<i>EB</i>	350	598
<i>PANI.Ag 0,01</i>	367	558
<i>PANI.Ag 0,05</i>	355	571
<i>PANI.Ag 0,10</i>	350	589
<i>PANI.Ag 0,20</i>	355	581
<i>PANI.Ag 0,50</i>	357	570
<i>PANI.Ag 1,00</i>	355	570
<i>PANI.Ag 2,00</i>	352	571
<i>PANI.Ag 5,00</i>	350	570
<i>PANI.Ag 10,00</i>	353	571

7.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 7.9 traz os espectros na região do infravermelho para as amostras nanohíbridas comparativamente ao espectro do polímero puro. Para a EB, pode-se observar uma banda de pequena intensidade em 3223 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações N–H [69,73]. As bandas de vibração em 1561 cm^{-1} e 1483 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides e benzóides respectivamente [6,69,74]. As bandas em 1292 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e 795 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C–N das aminas aromáticas secundárias [6,37,69,73,74,75], ao estiramento das ligações C=N [37,69], à flexão das ligações C–H no plano e fora do plano [38,75], respectivamente. A banda em 690 cm^{-1} é típica da esmeraldina base [75]. Nota-se, da Tabela 7.3, que as bandas de vibração não sofrem deslocamentos significativos no número de onda quando da adição da prata à matriz polimérica.

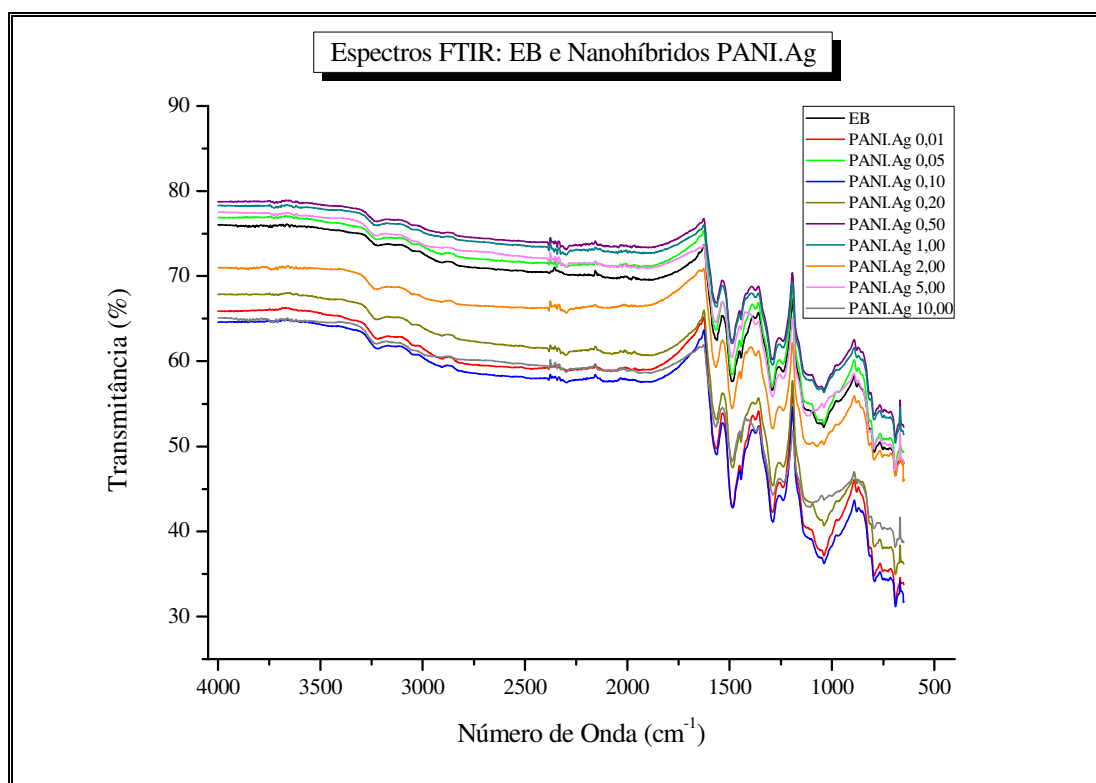


Figura 7.9 Espectros FTIR da EB e nanohíbridos PANI.Ag.

Tabela 7.3 Atribuições das bandas vibracionais das amostras do polímero puro e nanohíbridos PANI.Ag.

Banda EB	Banda PANI.Ag	Atribuição
3223 cm^{-1}	3224 cm^{-1}	Estiramento das ligações N–H
1561 cm^{-1}	1564-1568 cm^{-1}	Estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides
1483 cm^{-1}	1484-1490 cm^{-1}	Estiramento C=C dos anéis benzóides
1292 cm^{-1}	1287-1291 cm^{-1}	Estiramento C–N das aminas aromáticas secundárias
1239 cm^{-1}	1239-1240 cm^{-1}	Estiramento das ligações C=N
1040 cm^{-1}	1039-1040 cm^{-1}	Flexão das ligações C–H no plano
795 cm^{-1}	792-797 cm^{-1}	Flexão das ligações C–H fora do plano
691 cm^{-1}	690-692 cm^{-1}	Banda de vibração típica da esmeraldina base

Além da identificação das bandas vibracionais das amostras, e conseqüentemente os grupos funcionais das mesmas, a análise por FTIR permite avaliar o grau de oxidação do polímero puro, assim como da fase polimérica nas amostras híbridas. A determinação do grau de oxidação da PANI nas amostras se dá a partir da razão entre a intensidade das bandas em torno de 1560 cm^{-1} e 1490 cm^{-1} , anteriormente identificadas como o estiramento das ligações C=C dos anéis quinóides (unidades oxidadas) e benzóides (unidades reduzidas), respectivamente. Para a esmeraldina, esta razão é teoricamente igual a 1 (valor idealizado), uma vez que a esmeraldina corresponde ao polímero parcialmente oxidado (mesmo número de segmentos quinóides e benzóides). Para o estado oxidado da PANI, a pernigranilina, esta razão é superior a 1 (maior quantidade de segmentos quinóides). Por fim, para seu estado reduzido, a leucoesmeraldina, este valor é inferior a 1 (maior quantidade de segmentos benzóides). Os valores encontrados para as amostras analisadas por FTIR (Tabela 7.4) variam entre 1,07 e 1,16, estando próximos a 1 (valor idealizado para a EB). Desta forma, conclui-se que o polímero presente nas amostras, tanto na forma pura quanto como matriz nos nanohíbridos, se caracteriza pela esmeraldina.

Tabela 7.4 Razão entre as intensidades das bandas de vibração das ligações C=C dos anéis quinóides e benzóides (I_Q/I_B) do polímero puro e para os nanohíbridos PANI.Ag.

<i>Amostra</i>	<i>Razão I_Q/I_B</i>
<i>EB</i>	<i>1,09</i>
<i>PANI.Ag 0,01</i>	<i>1,16</i>
<i>PANI.Ag 0,05</i>	<i>1,09</i>
<i>PANI.Ag 0,10</i>	<i>1,15</i>
<i>PANI.Ag 0,20</i>	<i>1,12</i>
<i>PANI.Ag 0,50</i>	<i>1,07</i>
<i>PANI.Ag 1,00</i>	<i>1,07</i>
<i>PANI.Ag 2,00</i>	<i>1,09</i>
<i>PANI.Ag 5,00</i>	<i>1,07</i>
<i>PANI.Ag 10,00</i>	<i>1,08</i>

7.4 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras analisadas se encontram nas Figuras 7.10 a 7.14. O primeiro difratograma apresentado (Figura 7.10) pertence ao polímero puro, e mostra três picos largos em $2\theta = 15,00$, $20,30$, e $25,32^\circ$, sendo o pico em $2\theta = 25,32^\circ$ atribuído ao fraco paralelismo entre as cadeias da PANI [39]. Este resultado é similar ao encontrado na literatura para a esmeraldina no estado dopado (sal de esmeraldina). A PANI na forma EB possui características de um polímero amorfo, enquanto a forma ES é semicristalina, apresentando os picos no difratograma de raios X para os mesmos valores encontrados para a amostra analisada. Isto nos indica que a remoção do dopante (íons cloreto) não foi completamente realizada quando do tratamento do ES em solução de hidróxido de amônio.

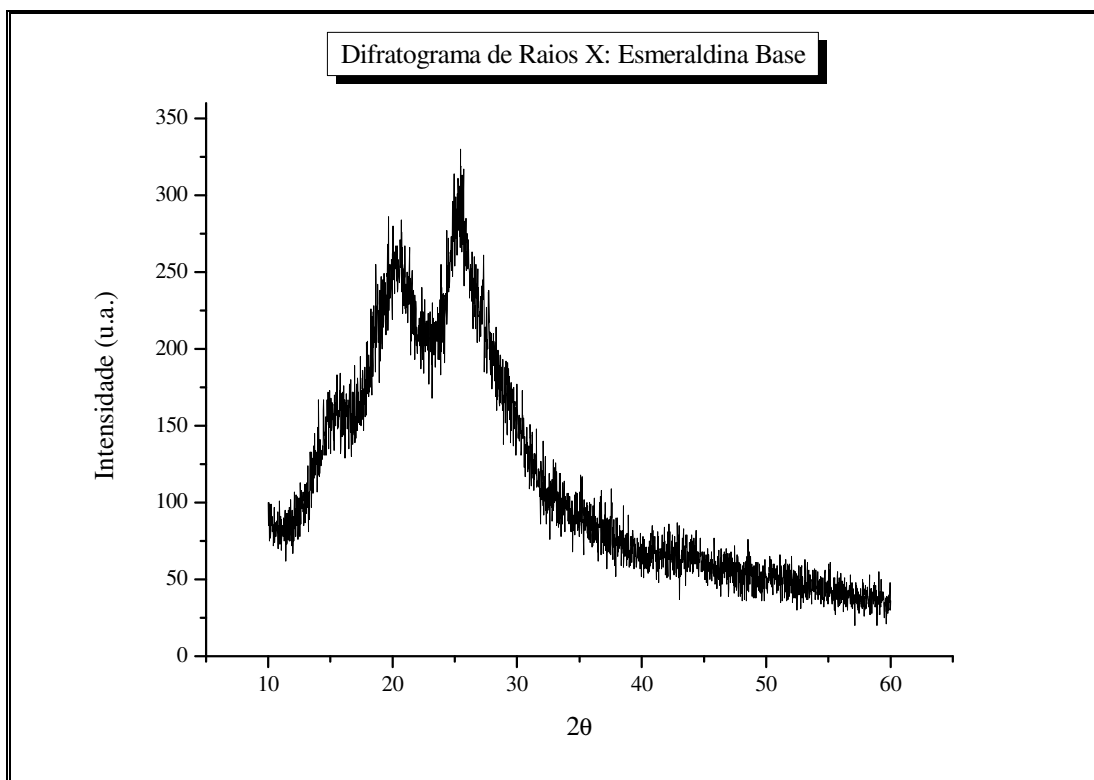


Figura 7.10 Difratograma de raios X para a amostra de EB.

As Figuras 7.11 e 7.12 trazem os difratogramas de raios X das amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10, respectivamente, comparativamente ao difratograma da EB. Estas duas amostras apresentam os mesmos picos que aqueles para a amostra do polímero puro, porém com menor intensidade nos nanohíbridos. Além dos picos caracterizados pela matriz polimérica, os nanohíbridos PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10 apresentam picos de difração para os valores de $2\theta = 27,64; 32,20; 46,20; 54,90$ e $57,58^\circ$, que correspondem aos planos de difração (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2), respectivamente, relativos ao cloreto de prata (AgCl) [76,77,78], que forma uma estrutura cúbica de face centrada.

A presença de cloreto de prata nas amostras comprova o resultado obtido na difração de raios X para o polímero puro, que indica que a desdopagem do sal de esmeraldina não foi totalmente realizada. Além disto, a formação de cloreto de prata causa diminuição dos picos de difração relativos à matriz polimérica, uma vez que o dopante residual contido na cadeia polimérica se une à prata na formação do cristal.

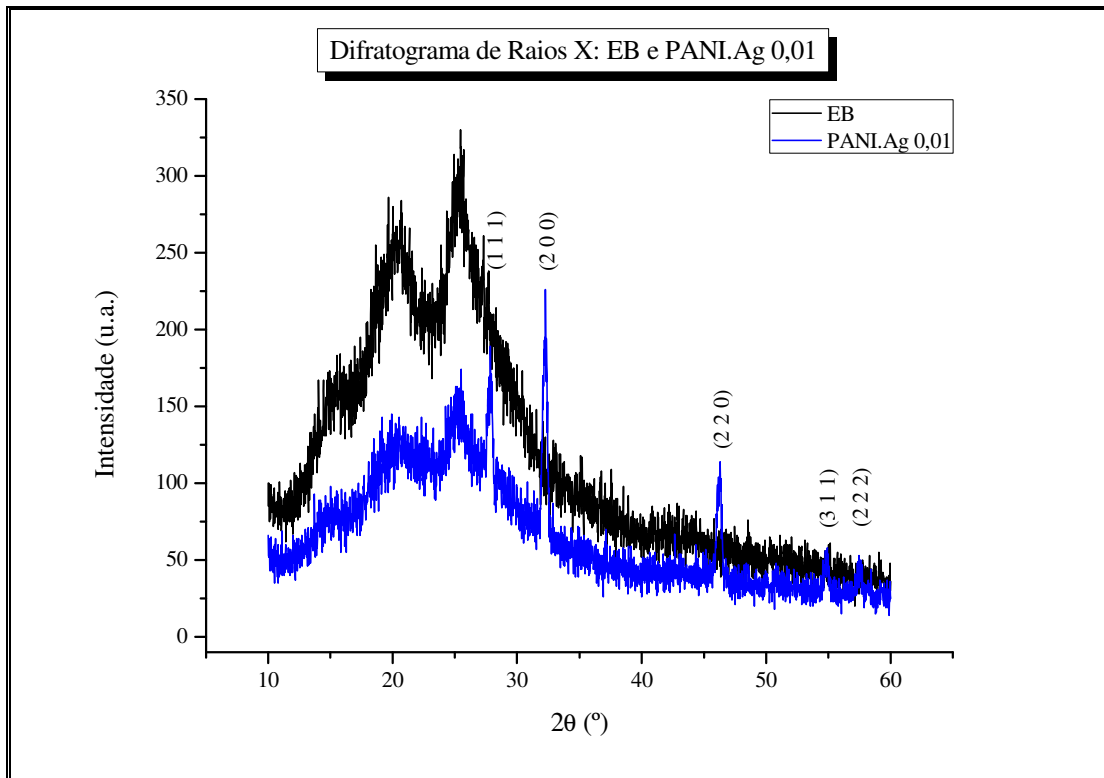


Figura 7.11 Difratograma de raios X para amostra PANI.Ag 0,01, comparativamente ao difratograma da EB.

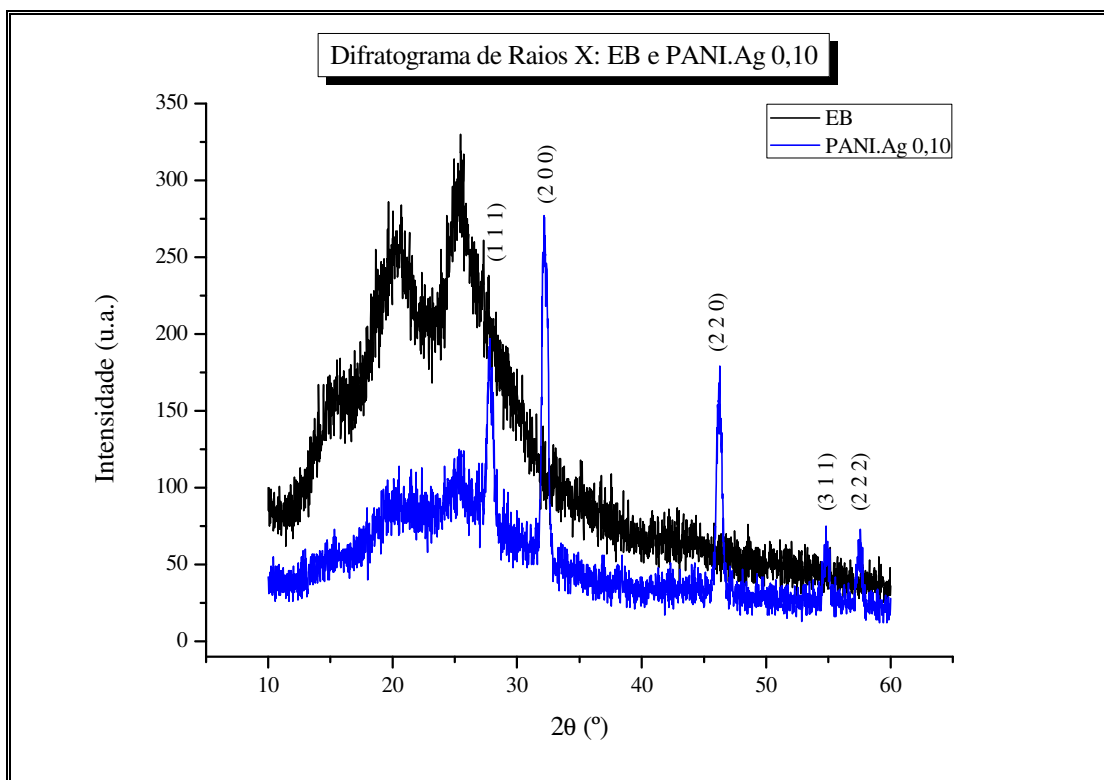


Figura 7.12 Difratograma de raios X para amostra PANI.Ag 0,10, comparativamente ao difratograma da EB.

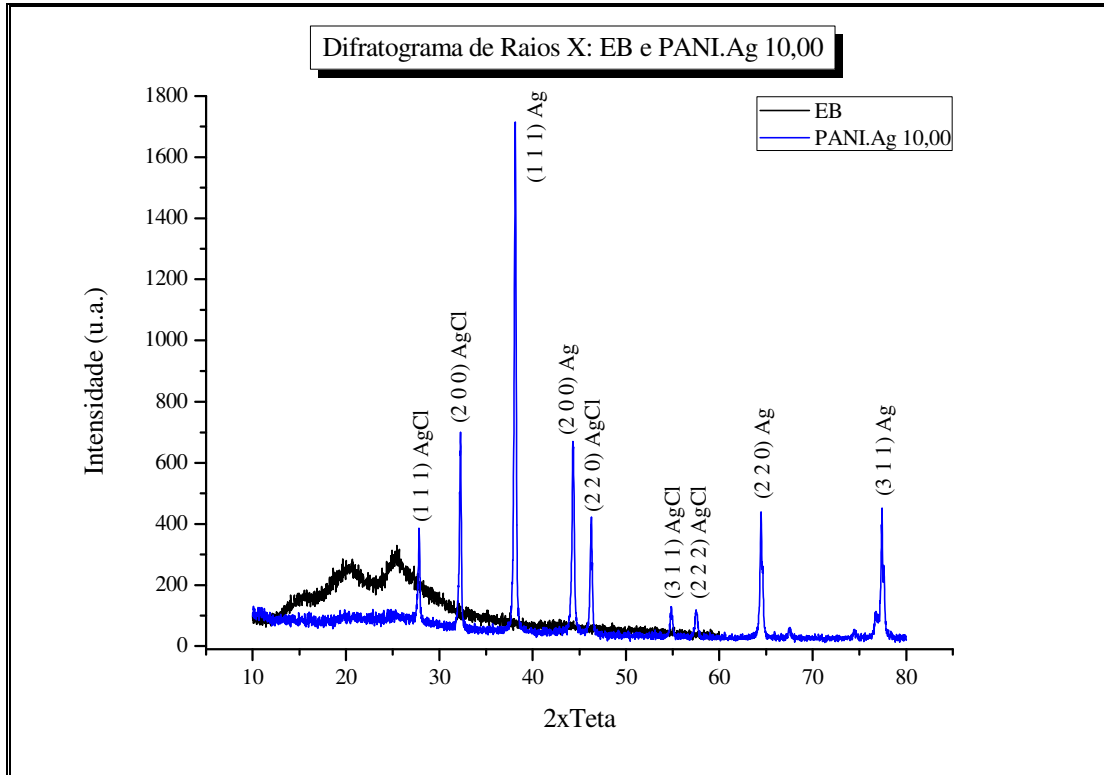


Figura 7.13 Difratograma de raios X para amostra PANI.Ag 10,00, comparativamente ao difratograma da EB.

A Figura 7.13 traz o difratograma de raios X para a amostra nanohíbrida PANI.Ag 10,00 comparativamente ao difratograma do polímero puro. Para a amostra PANI.Ag 10,00, os picos identificados em $2\theta = 15,00; 20,30$ e $25,32^\circ$ relativos à matriz polimérica tem intensidade diminuída com relação ao polímero puro. Também os picos de difração relativos ao AgCl encontrados para as amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10 se encontram presentes na amostra PANI.Ag 10,00. Além destes picos, entretanto, a amostra PANI.Ag 10,00 traz picos de difração para os valores de $2\theta = 38,12; 44,34; 64,42$ e $77,40^\circ$, relativos aos planos de difração (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) da prata metálica [10,16,24,39,54,59,70,74,79]. A prata forma uma estrutura cúbica de face centrada, com parâmetro de rede igual a $4,06 \text{ \AA}$, e consequentemente um raio atômico de $1,44 \text{ \AA}$, sendo este o valor para o raio da prata encontrado na literatura. O parâmetro de rede da estrutura cúbica de face centrada, assim como o raio atômico da prata foram calculados, respectivamente, pelas equações 7.1 e 7.2.

$$\frac{\sin \theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (7.1)$$

$$r = a\sqrt{\frac{1}{8}} \quad (7.2)$$

Aqui, θ é o ângulo para o qual a difração ocorre, h , k e l são os índices de Miller do plano cristalino, λ o comprimento de onda dos raios X utilizado, a o parâmetro de rede da estrutura cristalina e r o raio atômico para uma estrutura cúbica de face centrada.

Além de identificar os planos de difração das fases cristalinas das amostras, a difratometria de raios X permite identificar o tamanho das partículas de prata presentes na amostra PANI.Ag 10,00, utilizando a equação de Scherrer (equação 7.3).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7.3)$$

onde D é o tamanho das partículas, β é a largura a meia altura do pico mais intenso em radianos, $\cos \theta$ é o ângulo de Bragg em graus, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X utilizado e k é o fator de forma das partículas. O valor de k depende de vários fatores, incluindo os índices de Miller do plano de reflexão e do formato do cristal. Para parâmetros desconhecidos, k possui o valor de 0,89 [24]. Para a amostra em questão, o pico mais intenso relativo à prata metálica se dá para o valor de $2\theta = 38,12^\circ$ e tem intensidade igual a 1715 (unidade arbitrária). A largura a meia altura deste pico é $4,4 \cdot 10^{-3}$ rad; o comprimento de onda utilizado na análise é de $1,5418 \text{ \AA}$. Desta forma, pode-se calcular a dimensão das partículas de prata utilizando-se a equação 7.3. Como resultado, temos que o tamanho das partículas de prata presentes na amostra PANI.Ag 10,00 é da ordem de 33 nm. A literatura mostra amplamente que a síntese de nanopartículas de metais a partir da redução de seus compostos (sais) usando como agente redutor uma matriz polimérica é uma técnica altamente eficiente para a obtenção de nanopartículas. Diferentes fatores que influenciam na cinética da reação redox permitem a obtenção de nanopartículas, de onde se podem destacar dois fatores: o primeiro, a menor força do agente redutor (polímero), que influencia na velocidade da reação (nucleação-crescimento), e o segundo, a estabilidade que a matriz polimérica confere à nanopartícula, impedindo a aglomeração macroscópica.

A Figura 7.14 apresenta os difratogramas das amostras nanohíbridas analisadas comparativamente ao difratograma da EB. Nota-se que a diminuição da intensidade dos picos relativos à matriz polimérica ocorre paralelamente com o aumento da intensidade dos picos relativos ao cloreto de prata, conforme explanado anteriormente.

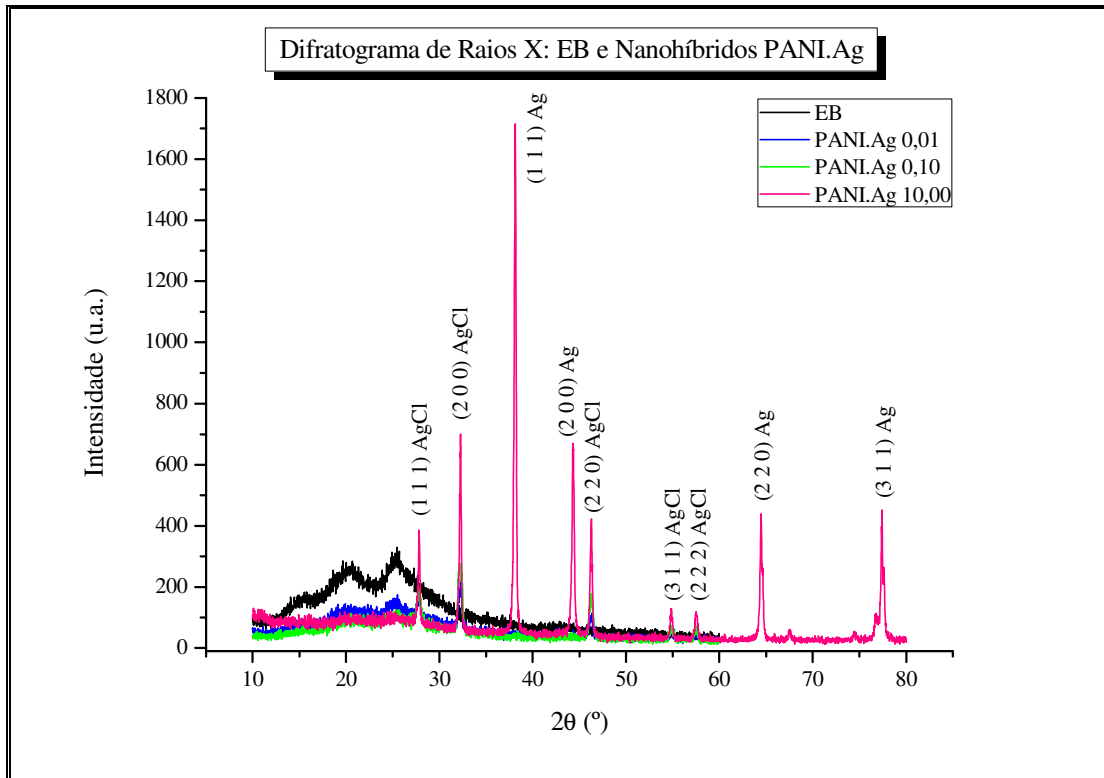


Figura 7.14 Difratograma das amostras de EB e nanohíbridos PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 10,00.

7.5 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A Figura 7.15 apresenta a micrografia para a amostra do polímero puro, obtida com aumento de 1000 vezes. A EB se apresenta com uma morfologia granular não uniforme. Pode-se observar ainda que o polímero forma aglomerados de forma não homogênea. Estes aglomerados podem ser mais bem observados na Figura 7.16, que apresenta as micrografias para as amostras nanohíbridas PANI.Ag 0,10 (aumento de 6000 vezes) e PANI.Ag 2,00 (aumento de 2000 vezes).

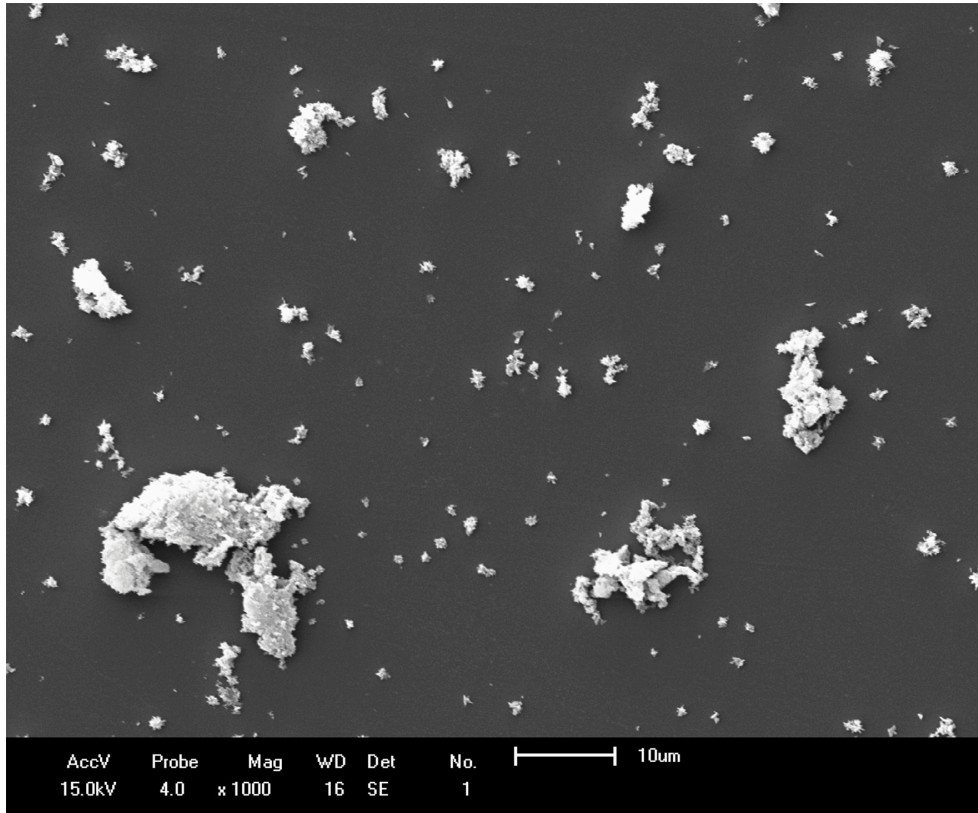


Figura 7.15 *Micrografia da amostra EB.*

As Figuras 7.16 e 7.17 representam as micrografias das amostras nanohíbridas PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 2,00. As micrografias da Figura 7.16 foram tomadas de aglomerados das amostras, nas quais é possível perceber uma morfologia rugosa. A Figura 7.17 traz regiões maiores das amostras nanohíbridas, de onde se pode notar a formação de grânulos sem uniformidade.

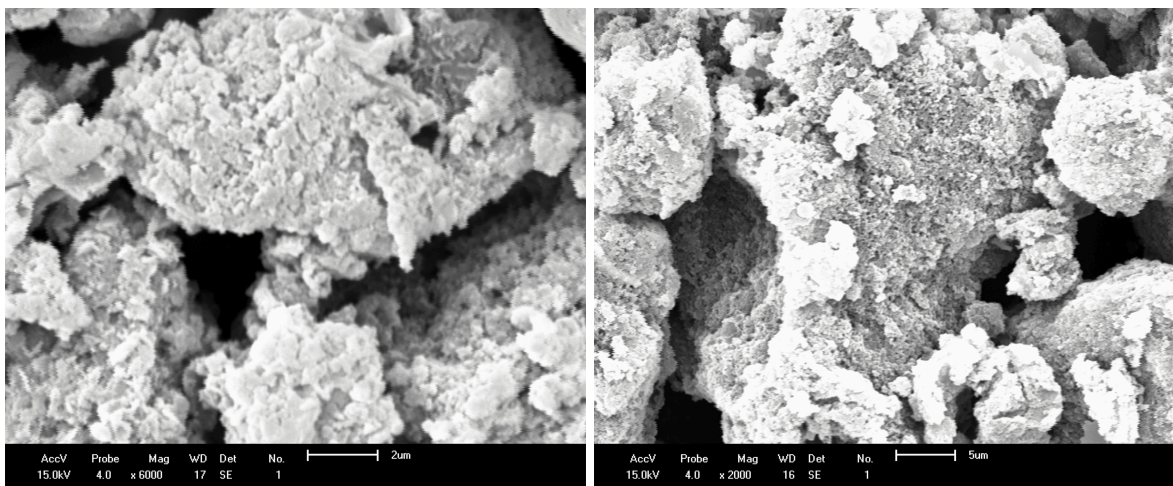


Figura 7.16 *Micrografias das amostras PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e PANI.Ag 2,00 (à direita).*

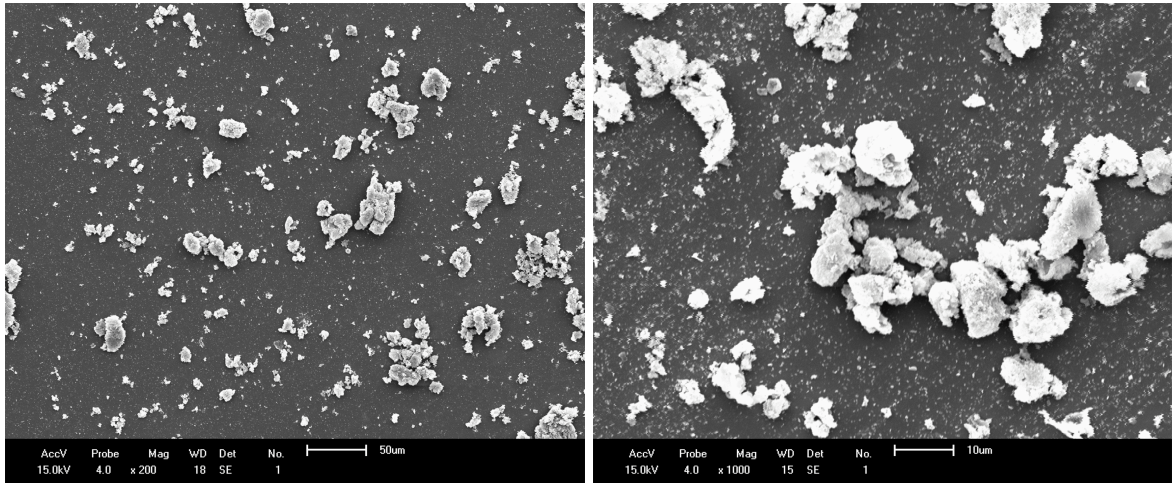


Figura 7.17 Micrografias das amostras PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e PANI.Ag 2,00 (à direita).

As Figuras 7.18 e 7.19 correspondem aos resultados da análise utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X para a amostra PANI.Ag 0,10. Na Figura 7.18 observamos o espectro EDS, onde se puderam identificar os picos de emissão de raios X relativos ao carbono, ao ouro e à prata. A presença de ouro nas amostras se dá pela deposição deste metal nas mesmas durante a preparação para obtenção das micrografias. Nota-se do espectro que a prata se faz presente nas amostras, resultado este buscado nesta análise.

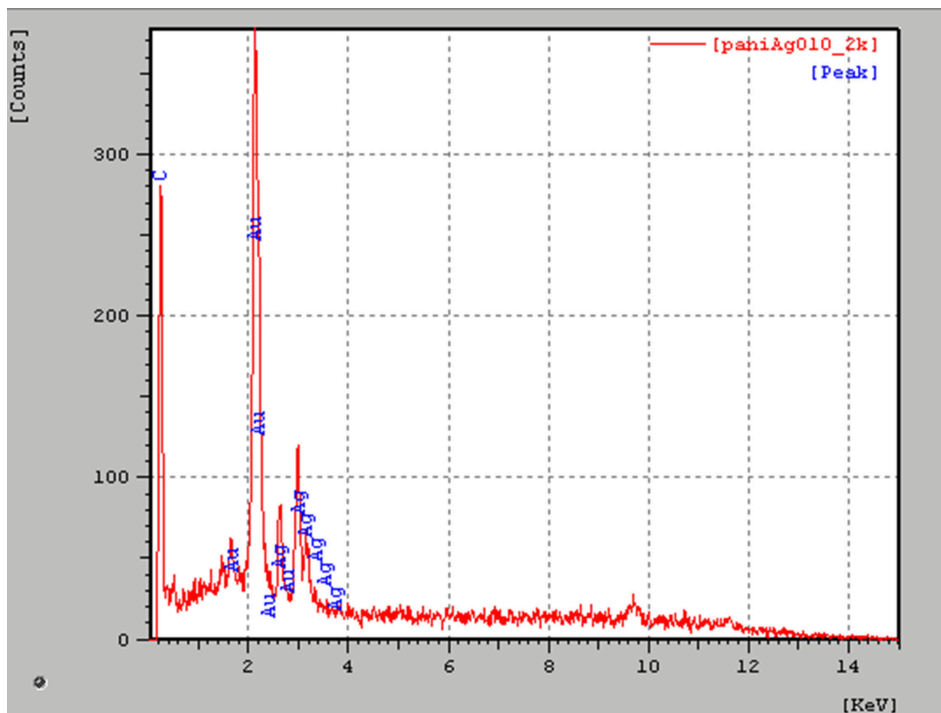


Figura 7.18 Espectro de energia dispersiva de raios X da amostra PANI.Ag 0,10, obtidos no intervalo de energia de 0 a 15 keV.

Além do espectro, foi realizado um mapeamento EDS com o objetivo de observar a presença da prata na amostra, como mostra a Figura 7.19. Temos, à esquerda, a micrografia de uma região da amostra PANI.Ag 0,10. À direita, temos, para a mesma região da micrografia, o mapeamento das nanopartículas de prata presentes na amostra. As nanopartículas de prata se encontram dispersas por toda a matriz polimérica devido à forte afinidade da prata pelo nitrogênio da estrutura da PANI [24].

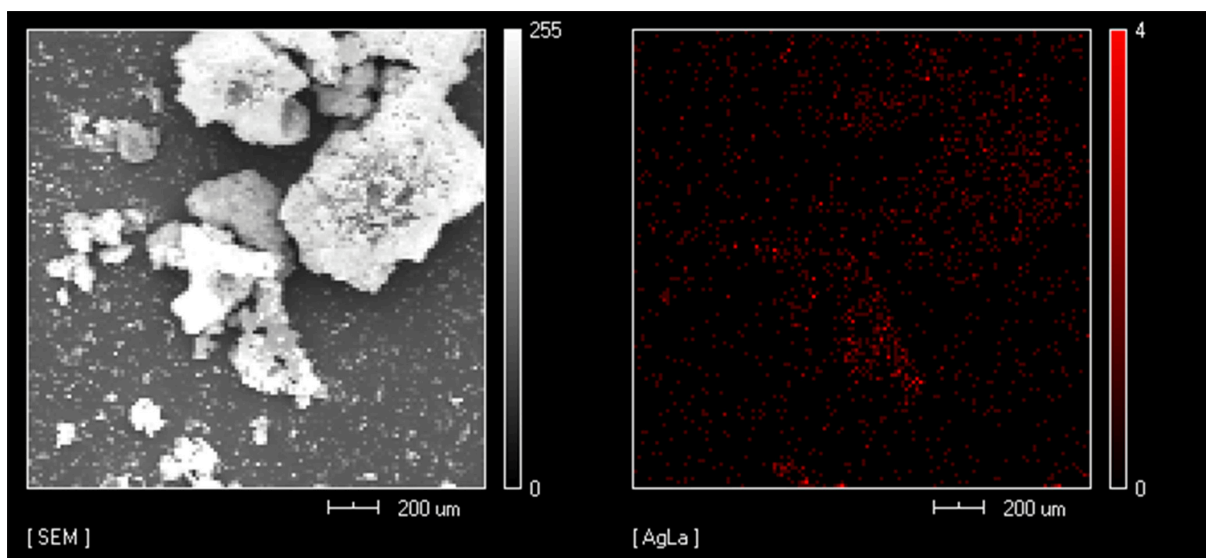


Figura 7.19 Micrografia de um aglomerado da amostra PANI.Ag 0,10 (à esquerda) e mapeamento da amostra em relação à prata para a mesma região da micrografia (à direita).

7.6 Determinação da Condutividade Elétrica DC

A condutividade das amostras EB e dos nanohíbridos PANI.Ag foi obtida através das medidas pelo método de quatro pontas. Os valores destas condutividades encontram-se na Tabela 7.6. Notamos que a condutividade obtida para a EB é superior àquela obtida na literatura para este material, da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} S/cm [80,81]. Este valor de condutividade pode ser devido à incompleta remoção de dopante do polímero (íons cloreto), como evidenciado pela análise de difração de raios X (presença de picos largos relativos ao sal de esmeraldina), além da presença de água na cadeia polimérica (evidenciado pela análise termogravimétrica).

A inserção de nanopartículas de prata na matriz de PANI através da redução do nitrato de prata pela EB sintetizada ocasiona a oxidação da cadeia polimérica, como foi evidenciado pela análise UV-Vis. Isto causa a redução da condutividade nas amostras PANI.Ag 0,01 a

PANI.Ag 2,00 (em relação à PANI), condutividade esta que varia entre 0,013 e 0,026 S/cm. Estes valores são inferiores àqueles observados para o polímero puro, indicando que os íons cloreto (presentes na cadeia polimérica, como observado da difratometria de raios X) são removidos da cadeia polimérica, ocorrendo a formação de cloreto de prata, como observado na análise por difração de raios X das amostras nanohíbridas. Porém, a partir da amostra PANI.Ag 5,00, notamos um aumento na condutividade das amostras, condutividade esta devida à maior concentração de prata nos nanohíbridos.

Tabela 7.5 Condutividade das amostras analisadas.

<i>Amostra</i>	<i>Fração Volumétrica de Prata (%)</i>	<i>Condutividade (S/cm)</i>	<i>Desvio Padrão (S/cm)</i>
<i>EB</i>	0,00	0,072	0
<i>PANI.Ag 0,01</i>	0,08	0,023	0
<i>PANI.Ag 0,05</i>	0,40	0,017	$4,71.10^{-4}$
<i>PANI.Ag 0,10</i>	0,78	0,024	0
<i>PANI.Ag 0,20</i>	1,57	0,023	0
<i>PANI.Ag 0,50</i>	3,81	0,026	$4,71.10^{-4}$
<i>PANI.Ag 1,00</i>	7,35	0,024	$4,71.10^{-4}$
<i>PANI.Ag 2,00</i>	13,70	0,013	0
<i>PANI.Ag 5,00</i>	28,42	0,047	0
<i>PANI.Ag 9,00</i>	41,41	0,183	$9,57.10^{-3}$
<i>PANI.Ag 10,00</i>	44,12	0,529	$8,16.10^{-4}$

A Figura 7.20 apresenta o gráfico da variação da condutividade elétrica das amostras em função da fração volumétrica de prata nas mesmas. A fração volumétrica de prata foi calculada levando-se em consideração as massas teóricas de prata (calculada a partir do nitrato de prata) e PANI envolvidos em reação, assim como as densidades do polímero e do metal encontrados na literatura. Nota-se que a curva da condutividade das amostras em função da fração volumétrica de prata tem característica similar à curva clássica do fenômeno da percolação: para baixas concentrações do aditivo condutor, a condutividade tem valor próximo àquela da matriz polimérica. A partir de uma determinada concentração do aditivo condutor, a condutividade das amostras aumenta bruscamente. Observando a Figura 7.20, notamos que a fração volumétrica crítica de prata está em torno de 40%. Não foi atingido o

patamar de condutividade, como o mostrado na curva clássica de percolação (região *C* da Figura 4.2). Este patamar se caracteriza pela condutividade para a qual qualquer aumento da fração do aditivo condutor não altera a condutividade da amostra, sendo esta condutividade próxima àquela da fração condutora. Para que fosse alcançado o patamar de condutividade, seria necessária a preparação de amostras nanohíbridas com teores de prata superiores às obtidas, porém, não houve interesse em alcançar o patamar de condutividade, uma vez que objetivava-se avaliar a influência da prata em baixas concentrações no nanohíbrido PANI.Ag.

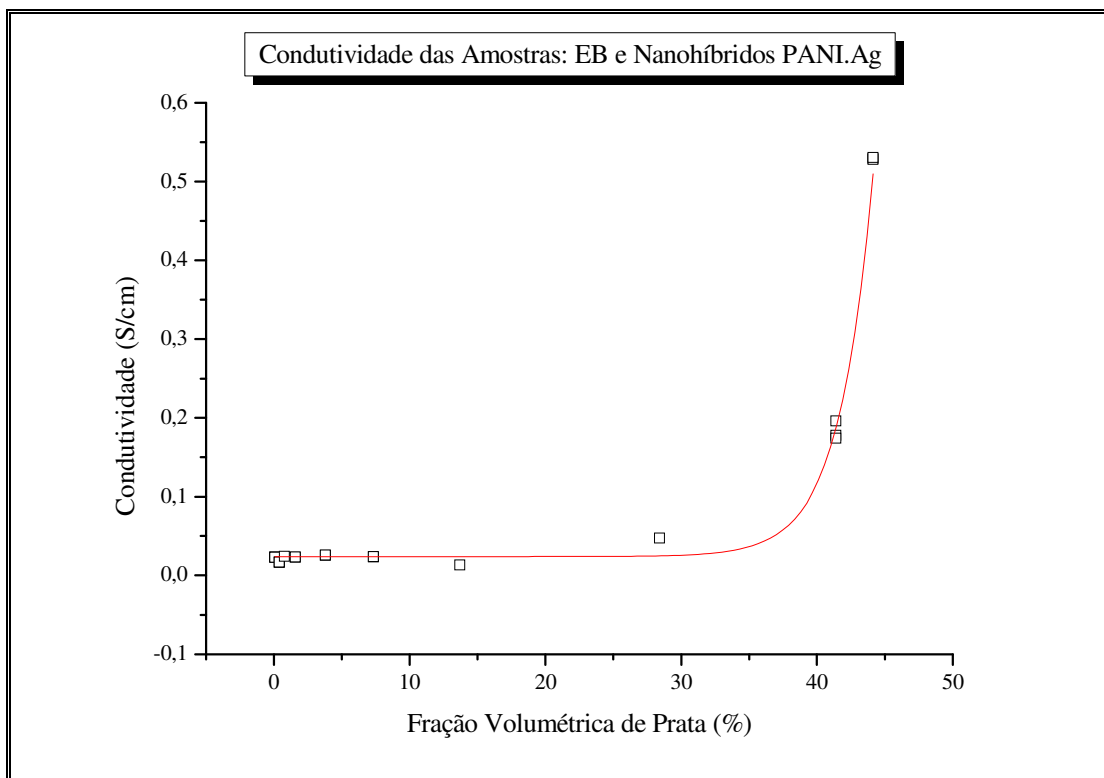


Figura 7.20 Condutividade das amostras analisadas em função da fração volumétrica de prata nas mesmas.

7.7 Espectroscopia de Impedância

A Figura 7.21 traz a dependência do módulo da impedância total com a frequência para a amostra do polímero puro. A rápida queda observada para o módulo da impedância no domínio da frequência evidencia o pouco condutivo EB [82].

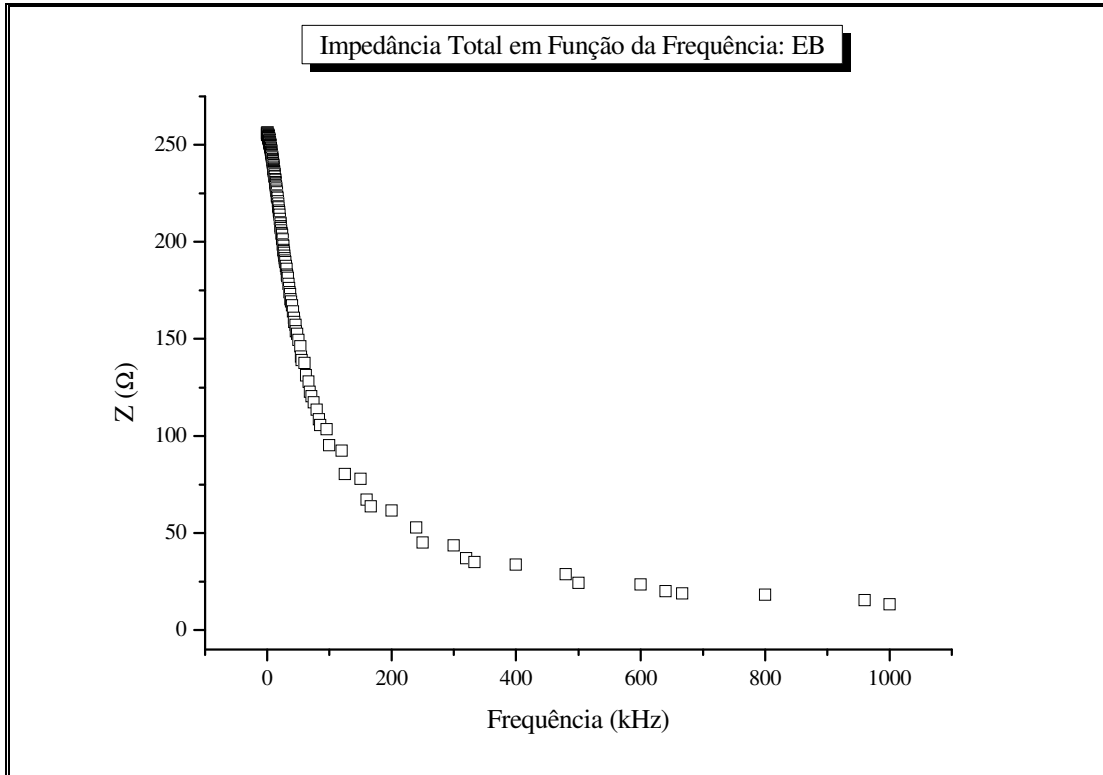


Figura 7.21 Módulo da impedância total no domínio da frequência para a amostra EB.

As Figuras 7.22 e 7.23 apresentam a parte real da impedância (Z') em função da frequência para as amostras do polímero puro e para os nanohíbridos PANI.Ag. As amostras foram divididas em dois grupos na construção destes gráficos para melhor visualização da relação entre a concentração de nanopartículas de prata nas amostras e o comportamento elétrico destas. Da Figura 7.22, pode-se notar que ocorre um aumento em Z' em baixas frequências para as amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,05 em relação ao polímero puro, sendo este aumento diretamente proporcional ao aumento da fração de nanopartículas de prata na amostra. Um novo aumento na fração do aditivo condutor causa a queda em Z' para baixas frequências, como visto para a amostra PANI.Ag 0,10 (comparado a EB). Para esta amostra em especial, a dependência de Z' com a frequência é igual àquela para a EB (as curvas se sobrepõem).

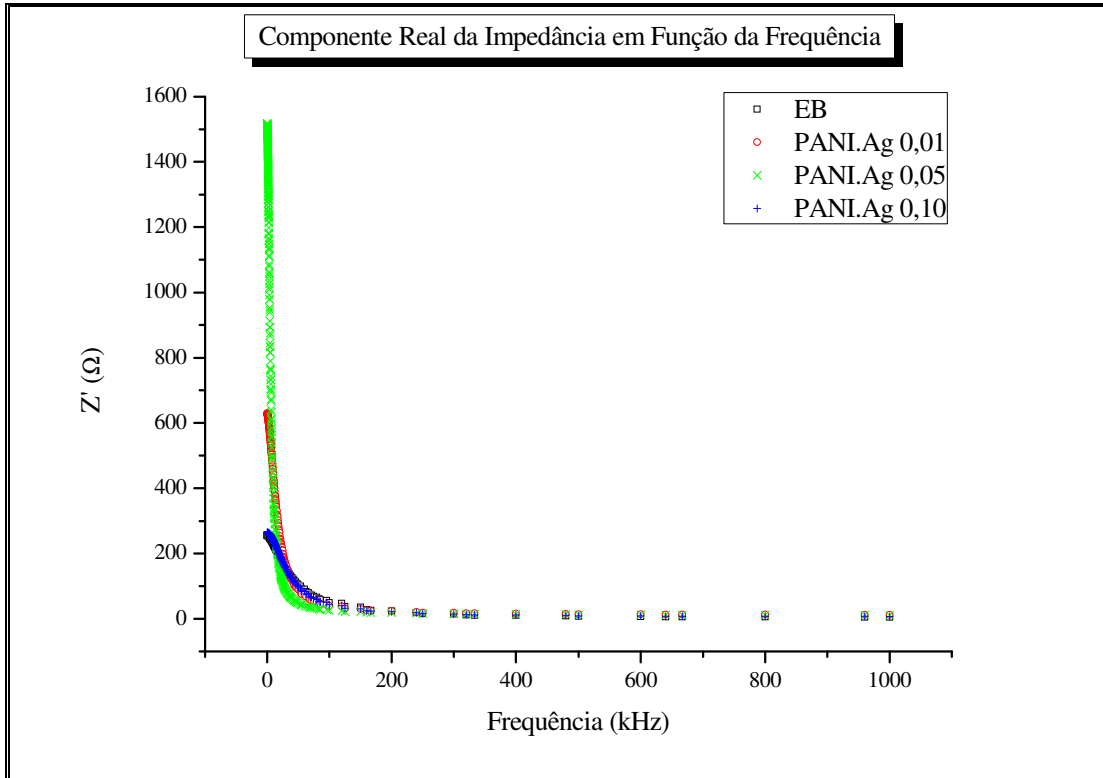


Figura 7.22 Componente real da impedância em função da frequência para amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,05 e PANI.Ag 0,10.

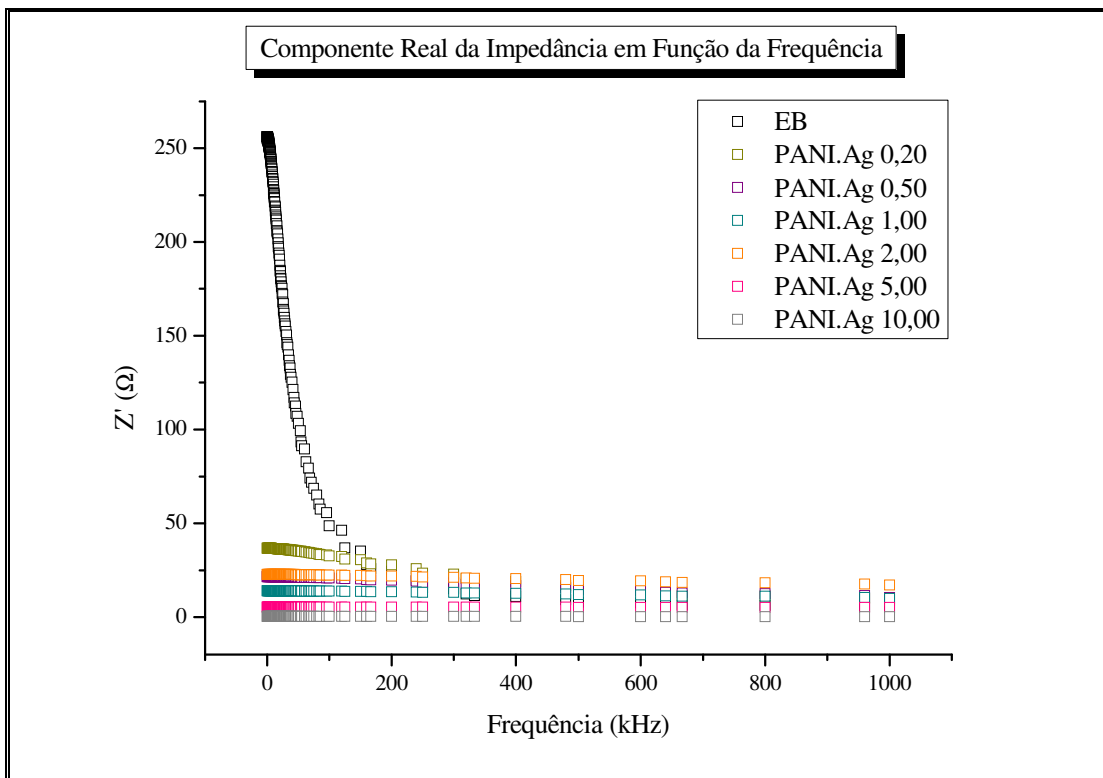


Figura 7.23 Componente real da impedância em função da frequência para amostras EB, PANI.Ag 0,20, PANI.Ag 0,50, PANI.Ag 1,00, PANI.Ag 2,00, PANI.Ag 5,00 e PANI.Ag 10,00.

Na Figura 7.23 nota-se que para baixas frequências, Z' decai com o aumento da concentração de nanopartículas de prata nas amostras, indicando que as amostras nanohíbridas com maior concentração de prata têm caráter mais condutivo em comparação à EB. Podem-se observar diferenças em Z' para este grupo de amostras mesmo para altas frequências. Tanto para o grupo de amostras da Figura 7.22 quanto para o grupo de amostras da Figura 7.23, para baixas frequências, Z' tende à resistência DC das amostras.

As Figuras 7.24 a 7.27 apresentam as curvas no plano complexo do conjugado da impedância (diagramas de Nyquist) para as amostras do polímero e nanohíbridos PANI.Ag (as curvas foram divididas em grupos para melhor visualização). As curvas apresentam a forma de um semicírculo com centro deslocado para abaixo do eixo real (Z'), indicando que não há um único tempo de relaxação, e sim tempos de relaxação distribuídos segundo uma função de distribuição característica de um elemento de fase constante. O tempo de relaxação obtido nas análises é um tempo de relaxação médio. Não foi possível a obtenção de um semicírculo completo para todas as amostras (foram obtidos semicírculos completos apenas para as amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,05 e PANI.Ag 0,20), pois deveríamos ter sinais de tensão a frequências acima de 1 MHz.

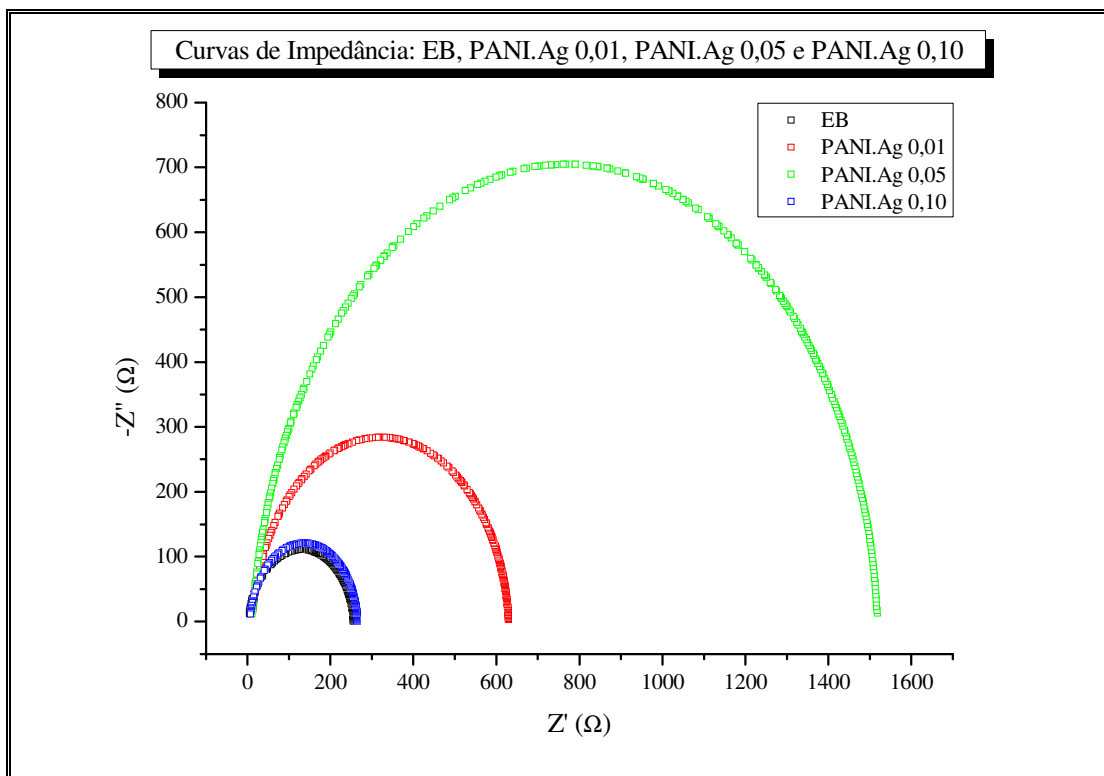


Figura 7.24 Diagramas de Nyquist das amostras EB, PANI.Ag 0,01, PANI.Ag 0,05 e PANI.Ag 0,10.

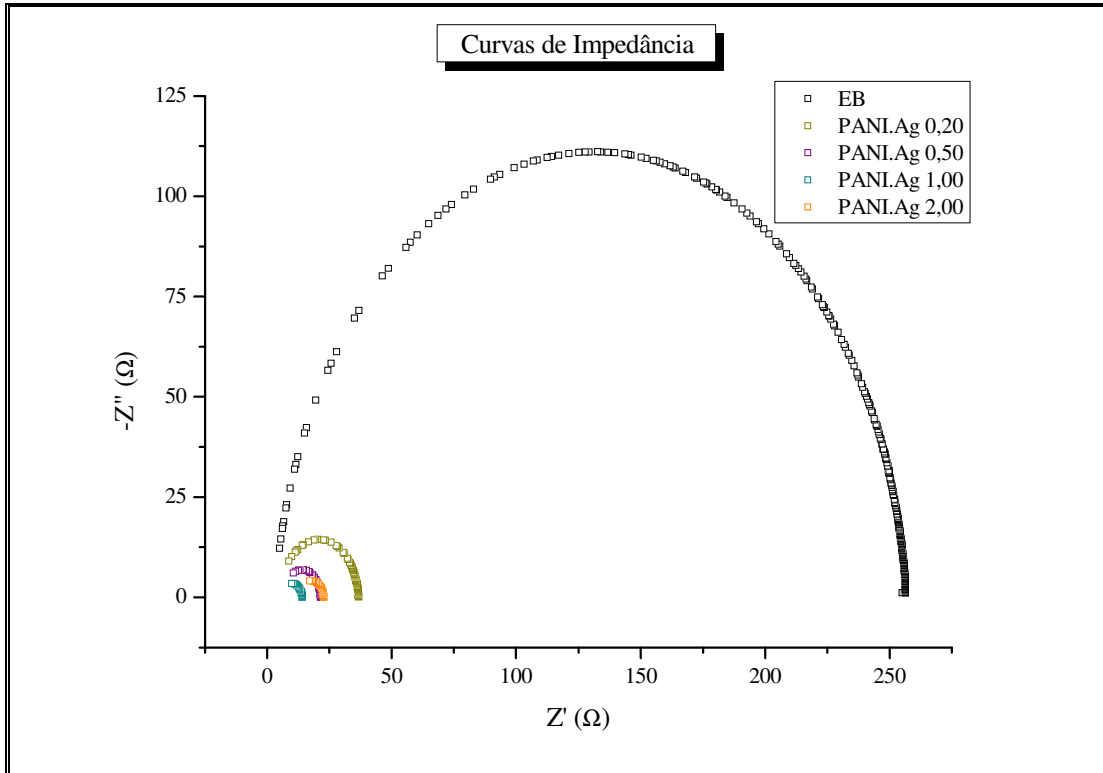


Figura 7.25 Diagramas de Nyquist das amostras EB, PANI.Ag 0,20, PANI.Ag 0,50, PANI.Ag 1,00 e PANI.Ag 2,00.

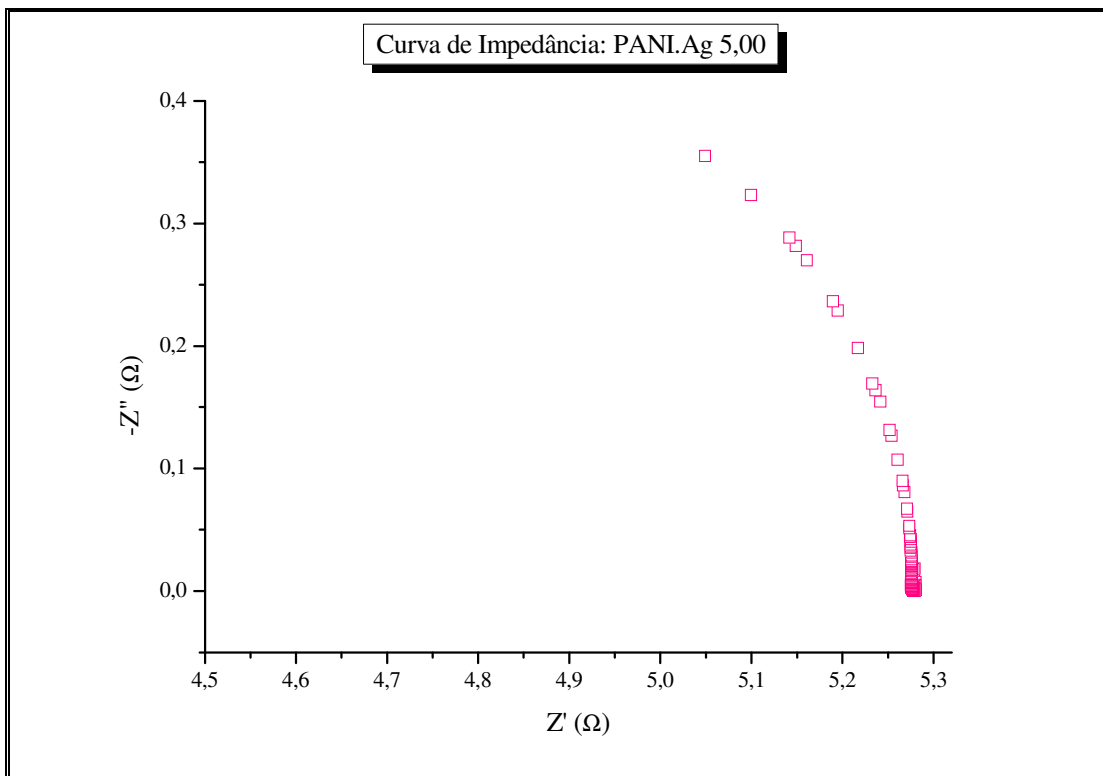


Figura 7.26 Diagrama de Nyquist para amostra PANI.Ag 5,00.

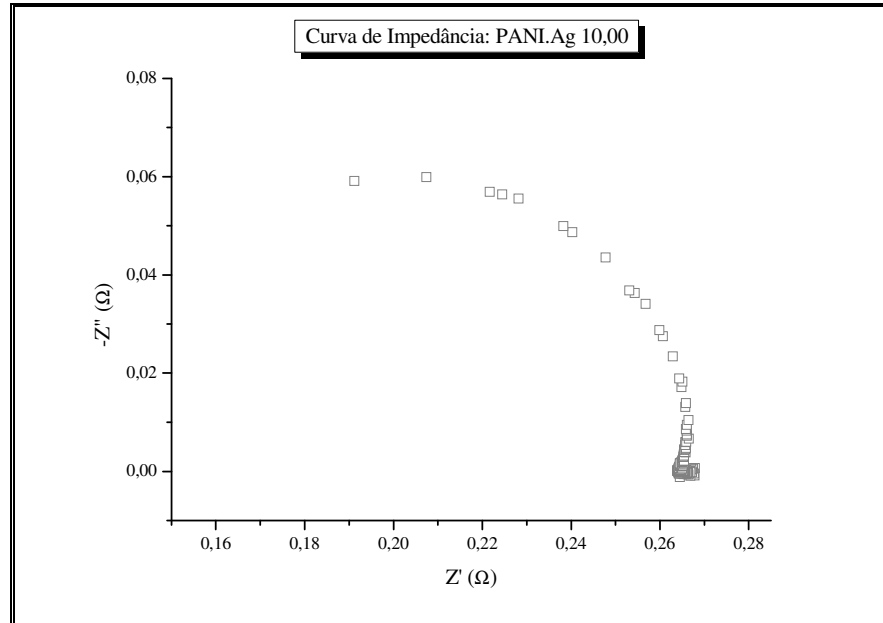


Figura 7.27 Diagrama de Nyquist para amostra PANI.Ag 10,00.

As curvas de impedância (semicírculos) das Figuras 7.24 a 7.27 apresentam seu centro deslocado para valores abaixo do eixo real Z' , sendo descrito pelo modelo de Cole-Cole [31,83], cujo comportamento está relacionado à presença de elementos de impedância distribuídos pelo material devido às diferentes condutividades dos componentes das amostras híbridas (PANI e prata) [31]. O circuito equivalente para amostras com este comportamento é formado por um resistor em paralelo a um elemento de fase constante, como explanado no capítulo 5.

Pode-se usar a equação do semicírculo para ajustar as curvas obtidas e, a partir dos parâmetros obtidos, determinar os valores dos componentes do circuito equivalente (resistor e impedância do CPE). A equação utilizada para o ajuste é dada abaixo.

$$-Z'' = \sqrt{(Y_0 - W)^2 - (Z' - X_0)^2} + W \quad (7.4)$$

Nesta equação Y_0 é o valor máximo da parte imaginária da impedância, X_0 é o valor da componente real da impedância correspondente a Y_0 e W é a distância entre o eixo Z' e o centro do arco (deslocamento do centro do semicírculo com relação ao eixo real), como indicado na Figura 5.5. Os parâmetros do ajuste foram obtidos através do software OriginPro®, versão 8, e se encontram na Tabela 7.6. (* Não foi possível obter a frequência

correspondente a Y_0 para a amostra PANI.Ag 5,00, e conseqüentemente o tempo de relaxação e capacitância A_0 .)

Tabela 7.6 Parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de Nyquist.

<i>Amostra</i>	<i>X0 (Ω)</i>	<i>Y0 (Ω)</i>	<i>W (Ω)</i>	<i>R²</i>	<i>f_{max} (kHz)</i>
<i>EB</i>	130,30	111,05	17,09	0,99	36,92
<i>PANI.Ag 0,01</i>	320,52	284,42	26,03	0,99	15,79
<i>PANI.Ag 0,05</i>	766,92	704,73	49,71	0,99	5,21
<i>PANI.Ag 0,10</i>	140,94	120,52	3,63	0,98	35,29
<i>PANI.Ag 0,20</i>	22,22	14,38	0,08	0,97	320,00
<i>PANI.Ag 0,50</i>	14,59	6,79	0,18	0,99	600,00
<i>PANI.Ag 1,00</i>	10,5	3,42	8,62	0,98	1000,00
<i>PANI.Ag 2,00</i>	18,59	4,13	6,68	0,97	960,00
<i>PANI.Ag 5,00</i>	4,80	0,44	0,04	0,95	*
<i>PANI.Ag 10,00</i>	0,21	0,06	1,29	0,90	960,00

A partir dos parâmetros obtidos no ajuste dos diagramas de Nyquist, podem-se determinar os valores dos elementos do circuito equivalente cuja resposta elétrica é aquela das amostras analisadas. A resistência equivalente das amostras é calculada pela equação:

$$R_R = 2X_0 \quad (7.5)$$

Para determinar os parâmetros A_0 e α , que resultam da impedância do elemento de fase constante, utilizamos as equações:

$$\alpha = \frac{1}{45} \arctan\left(\frac{Y_0}{X_0}\right) \quad (7.6)$$

$$A_0 = \frac{\tau_R^\alpha}{R_R} \quad (7.7)$$

Da Tabela 7.7, nota-se que os valores da resistência equivalente das amostras aumenta para amostras com baixas concentrações de nanopartículas de prata (PANI.Ag 0,01 e

PANI.Ag 05) em relação à EB. Novos aumentos das nanopartículas metálicas causam diminuição na resistência das amostras, com exceção da amostra PANI.Ag 2,00.

Os tempos de relaxação apresentados na Tabela 7.7 foram obtidos através da equação 5.19.

Tabela 7.7 Valores dos elementos do circuito equivalente para cada amostra.

Amostra	R_R (Ω)	A_0 (F)	α	τ_R (s)
EB	260,60	$5,69 \cdot 10^{-8}$	0,90	$4,31 \cdot 10^{-6}$
PANI.Ag 0,01	641,04	$3,95 \cdot 10^{-8}$	0,92	$1,01 \cdot 10^{-5}$
PANI.Ag 0,05	1533,84	$3,35 \cdot 10^{-8}$	0,95	$3,06 \cdot 10^{-5}$
PANI.Ag 0,10	281,88	$5,48 \cdot 10^{-8}$	0,90	$4,51 \cdot 10^{-6}$
PANI.Ag 0,20	44,44	$5,63 \cdot 10^{-7}$	0,73	$4,97 \cdot 10^{-7}$
PANI.Ag 0,50	29,18	$8,27 \cdot 10^{-6}$	0,55	$2,65 \cdot 10^{-7}$
PANI.Ag 1,00	21,10	$9,00 \cdot 10^{-5}$	0,40	$1,59 \cdot 10^{-7}$
PANI.Ag 2,00	37,18	$3,40 \cdot 10^{-4}$	0,28	$1,66 \cdot 10^{-7}$
PANI.Ag 5,00	9,60	*	0,12	*
PANI.Ag 10,00	0,42	$1,49 \cdot 10^0$	0,03	$1,66 \cdot 10^{-7}$

Uma vez que as amostras preparadas para caracterização elétrica possuem dimensões similares, pode-se concluir que a condutividade das amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,05 diminuem em relação à EB uma vez que ocorre a oxidação do polímero, como evidenciado na análise UV-Vis (o polímero se encontra na forma esmeraldina, e tem sua condutividade diminuída com a oxidação de sua cadeia). Além disto, a concentração de nanopartículas de prata presente nas amostras encontra-se abaixo do limite de percolação e, portanto, não existe um caminho condutor através da amostra, sendo a condutividade do nanohíbrido próxima àquela da matriz polimérica, como observado na caracterização elétrica DC. Para maiores concentrações de nanopartículas de prata, as amostras têm sua condutividade aumentada.

Os valores de α sofrem um pequeno aumento quando da inserção de pequenas quantidades de nanopartículas de prata na matriz polimérica, como visto para as amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,05. Para estas amostras, os tempos de relaxação são menos dispersos em comparação ao polímero puro. Isto pode ser causado possivelmente por uma maior homogeneidade das amostras nanohíbridas com baixa concentração de nanopartículas de prata. Para maiores concentrações de nanopartículas metálicas, os valores de α sofrem diminuição, e os tempos de relaxação destas amostras apresentam maior dispersão.

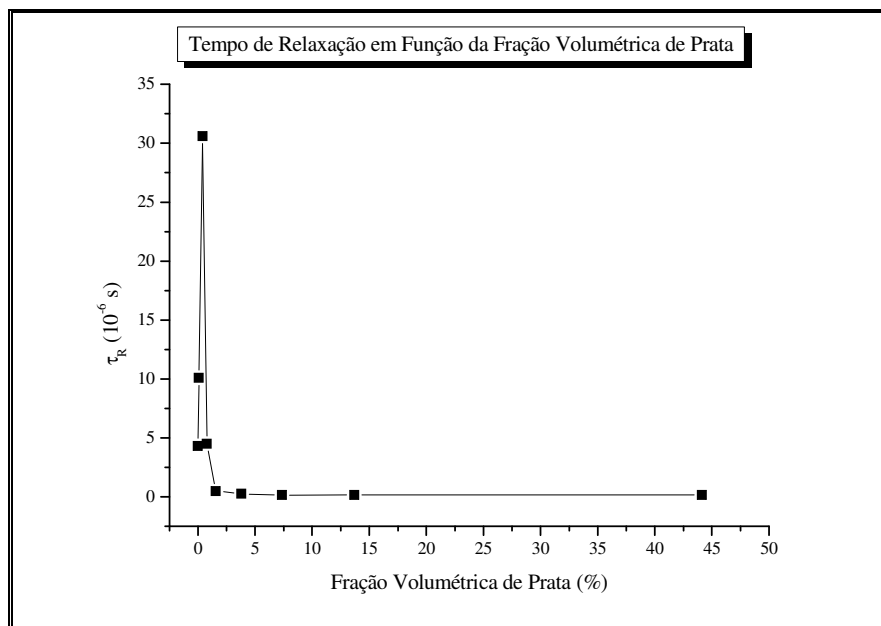


Figura 7.28 Relação entre o tempo de relaxação das amostras e a fração volumétrica de prata.

Na Figura 7.28 é apresentado o gráfico da distribuição do tempo de relaxação em função da fração volumétrica de nanopartículas de prata nas amostras. Percebe-se um aumento inicial do tempo de relaxação para baixas concentrações de nanopartículas de prata. Isto pode ser devido à oxidação da cadeia polimérica, que diminui sua condutividade, e pela incapacidade das nanopartículas de prata em formarem um caminho condutor nas amostras. Para maiores concentrações de prata, o tempo de relaxação médio diminui. Para estas amostras, a condutividade é aumentada devido à formação de agregados de prata que se polarizam-se e se despolarizam-se com muita rapidez (a mobilidade das cargas condutoras é extremamente alta na prata) e por isto dão uma contribuição maior para o abaixamento dos tempos de relaxação, bem como para o alargamento da distribuição de tempos de relaxação.

As propriedades obtidas para o material preparado demonstram que ele pode ser utilizado na montagem de dispositivos biossensores. Isto se deve principalmente por causa da sua boa condutividade. Entretanto não foi construído nenhum protótipo de biossensor em virtude das dificuldades encontradas durante a síntese e caracterização das amostras. Esta etapa poderá ser realizada em estudos futuros, com o estudo da aplicação de nanohíbridos polianilina-prata como componentes de dispositivos biossensores.

8. CONCLUSÕES

Ao final do trabalho, podemos apresentar as seguintes conclusões:

- A síntese da polianilina foi bem sucedida, resultado este confirmado pelas técnicas espectroscópicas no ultravioleta-visível e no infravermelho por transformada de Fourier. O polímero se encontra no estado de oxidação caracterizado pela esmeraldina base, apresentando os picos de absorção característicos em 350 e 598 nm; porém, sua desdopagem não foi completa, resultado este evidenciado pela difratometria de raios X e pela condutividade elétrica de amostras do polímero puro. Assim como a síntese do polímero, a adição de nanopartículas de prata à matriz polimérica através da redução do nitrato de prata pela polianilina foi bem sucedida, nos quais os resultados das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de energia dispersiva confirmaram a presença de prata nas amostras nanohíbridas.
- A estabilidade térmica da polianilina é melhorada com a inserção de nanopartículas de prata na matriz polimérica. A matriz polimérica tem sua degradação diminuída na presença de nanopartículas de prata, sendo a diminuição da degradação proporcional à concentração de nanopartículas de prata nas amostras nanohíbridas.
- Os espectros no ultravioleta-visível das amostras nanohíbridas apresentaram duas bandas de absorção, assim como para o polímero puro. Os resultados revelaram a oxidação parcial da matriz polimérica quando da inserção de nanopartículas de prata nas amostras. Este resultado é reforçado pelos resultados da determinação da condutividade elétrica DC dos nanohíbridos, que para baixas concentrações da fase metálica, apresenta diminuição na condutividade comparada à condutividade do polímero puro.
- O difratograma da polianilina apresentou picos característicos do polímero na forma sal de esmeraldina, resultado compatível com a condutividade elétrica DC da amostra, superior àquela encontrada na literatura para a esmeraldina base. Isto leva à conclusão de que a remoção dos íons cloreto da cadeia polimérica não foi realizada de forma completa.
- Os difratogramas das amostras PANI.Ag 0,01 e PANI.Ag 0,10 revelaram a presença de picos de difração relativos aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (2 2 2) do cloreto de prata, assim como os picos relativos à matriz polimérica. Para o nanohíbrido PANI.Ag 10,00, além dos picos relativos à matriz e aos planos de difração do cloreto

de prata, os resultados da difratometria de raios X identificaram picos de difração relativos aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) e (3 1 1) da prata metálica cúbica de face centrada. A intensidade dos picos verificados para o polímero diminui de forma diretamente proporcional ao aumento da concentração de nanopartículas de prata nas amostras. Isso ocorre devido à remoção dos íons cloreto da cadeia polimérica, que, juntamente com a prata, formam o cloreto de prata. Ainda da análise por difratometria de raios X foi possível identificar o tamanho das nanopartículas de prata, sendo estas de dimensão igual a 33 nm.

- As micrografias obtidas para o polímero puro e para os nanohíbridos PANI.Ag 0,10 e PANI.Ag 2,00 revelaram que as amostras possuem uma morfologia granular, com formação de aglomerados de forma não homogênea. A análise por energia dispersiva de raios X da amostra PANI.Ag 0,10 foi realizada, e observa-se do espectro os picos de emissão de raios X relativos à prata, confirmando a presença das nanopartículas do metal na amostra híbrida. O mapeamento de uma região da amostra PANI.Ag 0,10 revelou que as nanopartículas de prata se encontram dispersas por toda a matriz polimérica, sendo devido à grande afinidade da prata pelo nitrogênio.
- A condutividade elétrica DC das amostras nanohíbridas segue o modelo definido pela teoria da percolação: para baixas concentrações da fase metálica na matriz polimérica, a condutividade é menor do que aquela para o polímero puro; para maiores concentrações das nanopartículas metálicas, a condutividade cresce rapidamente.
- A análise dos dados obtidos pela espectroscopia de impedância leva a um circuito equivalente onde um resistor se encontra paralelo a um elemento de fase constante, desviando-se do modelo de Debye, seguindo o modelo proposto por Cole-Cole. As amostras apresentam um arco único, revelando a existência de uma função de distribuição de tempos de relaxação com na presença de um elemento de fase constante. Para baixas concentrações de prata, os tempos de relaxação das amostras são menos dispersos em relação ao polímero puro; para amostras com maior teor de prata, os tempos de relaxação se encontram mais dispersos, devido a uma possível não homogeneidade das amostras.

Híbridos polianilina-prata são ótimos candidatos para a fabricação de dispositivos biossensores. Além de excelentes propriedades elétricas, a PANI pode ser utilizada como um imobilizador de anticorpos, aprisionando estes elementos biológicos na matriz polimérica, uma vez que se encontra registrado na literatura a demonstração de que os materiais biológicos aprisionados na matriz da PANI mantêm a sua atividade biológica. Para que seja

possível a aplicação dos nanohíbridos polianilina-prata como imobilizador de elementos biológicos em dispositivos biossensores é necessário controlar o pH dos híbridos para uma faixa neutra (de 6 a 7), uma vez que a maioria das reações biocatalíticas e imunológicas ocorrem em pH neutro [84]. A polianilina é geralmente sintetizada em meio ácido. Para controlar o pH e ainda assim possuir boas propriedades elétricas para aplicação em biossensores, remove-se os dopantes resultantes da síntese em meio ácido da cadeia polimérica e adiciona-se a esta, nanopartículas metálicas, como no caso proposto e realizado neste trabalho. Desta forma, os nanohíbridos PANI.Ag podem ser utilizados para aplicações como elementos de dispositivos biossensores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid organic-inorganic materials - in search of synergic activity. **Advanced Materials**, 13, n. 3, 5 Fevereiro 2001. 163-174.
2. JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. D. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.
3. ARSHAK, K. et al. Conducting polymers and their applications to biosensors: emphasizing on foodborne pathogen detection. **IEEE Sensors Journal**, 9, n. 12, Dezembro 2009. 1942-1951.
4. JAYAMURUGAN, P. et al. High-PL efficiency of polyaniline using various dopants. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, 2011.
5. STENGER-SMITH, J. D. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. **Progress in Polymer Science**, 23, 1998. 57-79.
6. KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, 23, 1998. 277-324.
7. FUJII, S. et al. Facile one-step route to polyaniline-silver nanocomposite particles and their applications as a colored particulate emulsifier. **Synthetic Metals**, 160, 2010. 1433-1437.
8. STEJSKAL, J. et al. The reduction of silver nitrate with various polyaniline salts to polyaniline-silver nanocomposites. **Reactive & Functional Polymers**, 69, 2009. 86-90.
9. BOBER, P. et al. Polyaniline-coated silver nanowires. **Reactive & Functional Polymers**, 70, 2010. 656-662.
10. AYAD, M. M. et al. Sensing of silver ions by nanotubular polyaniline film deposited on quartz-crystal in a microbalance. **Synthetic Metals**, 160, 2010. 42-46.
11. GARAI, A.; CHATTERJEE, S.; NANDI, A. K. Nanocomposites of silver nanoparticle and dinonylnaphthalene disulfonic acid-doped thermoreversible polyaniline gel. **Polymer Engineering And Science**, 50, 2010. 446-454.
12. BLINOVA, N. V. et al. The oxidation of aniline with silver nitrate to polyaniline-silver composites. **Polymer**, 50, 2009. 50-56.
13. MENEZES, W. G. Síntese, caracterização e propriedades de materiais híbridos formados entre polianilina e óxidos de vanádio obtidos pelo processo sol-gel -

- Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2007.
14. CRISTOVAN, F. H. **Preparação e caracterização de blendas de PANI/ABS - Tese de Doutorado.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.
 15. MORAES, S. R. D. **Síntese e caracterização da mistura de polianilina em diferentes matrizes poliméricas para proteção contra a corrosão de ligas metálicas - Tese de Doutorado.** Universidade de São Paulo. São Carlos. 2005.
 16. GUPTA, K.; JANA, P. C.; MEIKAP, A. K. Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite. **Synthetic Metals**, 160, n. 13-14, Julho 2010. 1566-1573.
 17. MAIA, D. J. et al. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 204-215, 2000.
 18. FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química Nova na Escola**, v. 11, p. 13-18, Maio 2000.
 19. MEHL, H. **Nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina: síntese e caracterização - Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2011.
 20. KEIVANI, M. B. et al. Synthesis of nano conducting polymer based polyaniline and it's composite: mechanical properties, conductivity and thermal studies. **E-Journal of Chemistry**, 7, n. 1, 2010. 105-110.
 21. RIMBU, G. A. et al. The morphology control of polyaniline as conducting polymer in fuel cell technology. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 8, n. 2, Abril 2006. 670-674.
 22. IZUMI, C. M. S. **Caracterização espectroscópica da polianilina em diferentes ambientes químicos - Tese de Doutorado.** Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.
 23. JAIN, N. et al. Temperature dependence of d.c. conductivity in polyaniline-metal halide composites. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, 44, Outubro 2006. 767-770.
 24. GHORBANI, M.; LASHKENARI, M. S.; EISAZADEH, H. Synthesis and thermal stability studies of polyaniline/silver nanocomposite based on reduction of silver ions using polyaniline. **High Performance Polymers**, 23, n. 7, Novembro 2011. 513-517.
 25. RAGHAVENDRA, S. C. et al. Synthesis, characterization and low frequency a.c. conduction of polyaniline/fly ash composites. **Bulletin of Material Science**, 26, n. 7,

- Novembro 2003. 733-739.
26. JOVIC, V. D. et al. The morphology of different metals electrodeposited onto polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 408, 1996. 149-155.
 27. CONKLIN, J. A. et al. Thermal properties of polyaniline and poly(aniline-co-o-ethylaniline). **Macromolecules**, 28, 1995. 6522-6527.
 28. RAHMANIFAR, M. S. et al. A study on the influence of anionic surfactants on electrochemical degradation of polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2006. 3463-3468.
 29. STEJSKAL, J. et al. Reduction of silver nitrate by polyaniline nanotubes to produce silver-polyaniline composites. **Chemical Papers**, v. 63, p. 77-83, 2009.
 30. SANCHES, E. A. **Estudos de XRD e SAXS aplicados à polianilina e à poli(o-metoxianilina) - Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo. São Carlos. 2011.
 31. MACHADO, W. S. **Caracterização elétrica de uma mistura à base de polianilina e pó de borracha de pneu - Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2008. 101 páginas.
 32. SANTOS, D. A. D. **Estrutura eletrônica de polímeros conjugados: a influência da desordem - Tese de Doutorado**. Universidade Estadual de Campinas. [S.l.]. 1992.
 33. COLI, M. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de polianilina-prata - Trabalho de Conclusão de Curso**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2010.
 34. GIRO, R. **Estudo da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina - Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000.
 35. MARTIN, E. S. **Síntese e caracterização de blendas de polianilina com látex de borracha natural**. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Ilha Solteira. 2008.
 36. SILVA, A. D. O. **Materiais nanoestruturados baseados em polímeros condutores: estudo teórico/experimental da obtenção do material polipirrol com o 4,5-bis(carboximetilsulfanyl)-1,3-ditiola-2-tiona, PPI/[(CH₂COO)₂DMIT]₂ - Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2010.
 37. JING, S. et al. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. **Materials Letters**, 61, 2007. 2794-2797.

38. YIN, H.; YANG, J. A novel strategy for the controlled synthesis of silver halide/polyaniline nanocomposites with different polyaniline morphologies. **Macromolecular Materials and Engineering**, 296, n. 3, Março 2012. 203-208.
39. ZHOU, Z. et al. Fabrication of polyaniline-silver nanocomposites by chronopotentiometry in different ionic liquid microemulsion. **Thin Solid Films**, 517, 2009. 6767-6771.
40. CHEN, E.-C.; LIN, Y.-W.; WU, T.-M. Fabrication, morphology and thermal degradation behavior of conductive polyaniline coated monodispersed polystyrene particles. **Polymer Degradation and Stability**, 94, 2009. 550-557.
41. HAN, M. G. et al. Physical properties and thermal transition of polyaniline film. **Synthetic Metals**, 124, 2001. 337-343.
42. IBRAHIM, M.; KOGLIN, E. Spectroscopic study of polyaniline emeraldine base: modelling approach. **Acta Chimica Slovenica**, 52, 2005. 159-163.
43. LUO, K.; SHI, N.; SUN, C. Thermal transition of electrochemically synthesized polyaniline. **Polymer Degradation and Stability**, 91, n. 11, 2006. 2660-2664.
44. GUPTA, K.; JANA, P. C.; MEIKAP, A. K. Synthesis, electrical transport and optical properties of polyaniline-zirconium nanocomposite. **Journal of Applied Physics**, 109, 2011. 123713 (9 pp.).
45. ARASI, A. Y. et al. The structural properties of poly(aniline) - Analysis via FTIR spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 74, 2009. 1229-1234.
46. STEJSKAL, J.; KRATOCHVIL, P.; JENKINS, A. D. The formation of polyaniline and the nature of its structure. **Polymer**, 37, n. 2, 1996. 367-369.
47. ALBUQUERQUE, J. E. et al. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. **Synthetic Metals**, 113, 2000. 19-22.
48. WANG, Y.; JING, X. Effect of solution concentration on the UV-Vis spectroscopy measured oxidation state of polyaniline base. **Polymer Testing**, 24, 2005. 153-156.
49. HUANG, L.-M. et al. Simultaneous synthesis of polyaniline nanofibers and metal (Ag and Pt) nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, 116, n. 2-3, 15 Agosto 2009. 474-478.
50. ESTEVES, A. C. C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5,

- p. 798-806, 2004.
51. HASIF. Know Your Mythology Creatures! [Griffin]. **Beyond The World**, 2011. Disponível em: <<http://hasif-sharif.blogspot.com/2011/05/know-your-mythology-creatures-griffin.html>>. Acesso em: 17 Janeiro 2012.
 52. CASTRO, E. G. D. **Híbridos orgânico/inorgânico formados entre polímeros condutores e géis de polifosfato de alumínio - Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2004.
 53. GANGOPADHYAY, R.; DE, A. Conducting polymer nanocomposites: a brief overview. **Chemistry of Materials**, 12, n. 3, 2000. 608-622.
 54. PAULRAJ, P. et al. Single pot synthesis of polyaniline protected silver nanoparticles by interfacial polymerization and study its application on electrochemical oxidation of hydrazine. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 377, 2011. 28-34.
 55. KRUTYAKOV, Y. A. et al. Synthesis of highly stable silver colloids stabilized with water soluble sulfonated polyaniline. **Applied Surface Science**, 256, 2010. 7037-7042.
 56. BOBER, P. et al. Polyaniline-silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids. **Electrochimica Acta**, 56, n. 10, 2011. 3580-3585.
 57. TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The reduction of silver nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres. **Synthetic Metals**, 160, 2010. 1479-1486.
 58. STEJSKAL, J.; PROKEŠ, J.; SAPURINA, I. The reduction of silver ions with polyaniline: the effect of the type of polyaniline and the mole ratio of the reagents. **Materials Letters**, 63, 2009. 709-711.
 59. BOUAZZA, S.; ALONZO, V.; HAUCHARD, D. Synthesis and characterization of Ag nanoparticles-polyaniline composite powder material. **Synthetic Metals**, 159, 2009. 1612-119.
 60. BERKOWITZ, B.; EWING, R. P. Percolation theory and network modeling applications in soil physics. **Surveys in Geophysics**, 19, 1998. 23-72.
 61. MOORE, J. **Percolation theory**. [S.l.]. 51 páginas.
 62. SILVA, M. J. D. **Preparação e caracterização elétrica do composto de**

- poliuretano/negro de fumo - Dissertação de Mestrado.** Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Ilha Solteira. 2009. 103 páginas.
63. BUNDE, A.; KANTELHARDT, J. W. **Introduction to percolation theory (Part A).** [S.l.]. 14 páginas.
64. ARAÚJO, O. A. et al. Construção de uma fonte de corrente e de uma sonda para medida de condutividade pelo método da sonda de quatro pontas. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 754-756, 2003.
65. GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
66. SOUZA, P. H. O. D. **Comportamento elétrico da blenda polialcoolvinílico/polianilina - Dissertação de Mestrado.** Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2004.
67. MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. **Annals of Biomedical Engineering**, 20, 1992. 289-305.
68. KHANNA, P. K. et al. Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism. **Materials Chemistry and Physics**, 92, n. 1, 15 Julho 2005. 214-219.
69. AFZAL, A. B. et al. Structural and electrical properties of polyaniline/silver nanocomposites. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 42, n. 1, 2009. 015411 (8 pp.).
70. SINGH, R. P.; TIWARI, A.; PANDEY, A. C. Silver/polyaniline nanocomposite for the electrocatalytic hydrazine oxidation. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 21, n. 4, 2011. 788-792.
71. STEJSKAL, J.; SAPURINA, I.; TRCHOVÁ, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. **Progress in Polymer Science**, 35, 2010. 1420-1481.
72. CHOUDHURY, A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 138, 2009. 318-325.
73. FUKU, M. V. et al. Effect of particle size variation of Ag nanoparticles in polyaniline composite on humidity sensing. **Talanta**, 81, 2010. 320-326.
74. BARROS, R. A. D.; AZEVEDO, W. M. D. Polyaniline/silver nanocomposite preparation under extreme or non-classical conditions. **Synthetic Metals**, 158, 2008. 922-926.
75. SEDENKOVÁ, I. et al. Solid-state reduction of silver nitrate with polyaniline base leading to conducting materials. **Applied Materials & Interfaces**, 1, n. 9, 2009. 1906-

- 1912.
76. BAI, J. et al. Electrospinning method for the preparation of silver chloride nanoparticles in PVP nanofiber. **Applied Surface Science**, 254, 2008. 4520-4523.
77. JODA, N. N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. **Separation and Purification Technology**, 92, 2012. 36-42.
78. TIWARI, J. P.; RAO, C. R. K. Template synthesized high conducting silver chloride nanoplates. **Solid State Ionics**, 179, 2008. 299-304.
79. SINHA, A.; SHARMA, B. P. Preparation of silver powder through glycerol process. **Bulletin of Material Science**, 28, n. 3, Junho 2005. 213-217.
80. VILELA, S. O. et al. **Compósito condutor de polianilina/argila: obtenção e caracterização - Anais de Congresso**. Foz do Iguaçu. 2006. Anais do 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.
81. CHAUHAN, N. P. S. et al. Thermal and conducting behaviour of emeraldine base (EB) form of polyaniline (PANI). **Indian Journal of Chemical Technology**, 18, Março 2011. 118-122.
82. ATASSI, Y.; TALLY, M.; ISMAIL, M. Synthesis and characterization of chloride doped polyaniline by bulk oxidative chemical polymerization. Doping effects on electrical conductivity.
83. SILVEIRA, L. G. D. D. **Aplicação da espectroscopia de impedância no estudo de blendas de biodiesel/diesel - Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Maringá. Maringá. 2010.
84. TAHIR, Z. M.; ALOCILJA, E. C.; GROOMS, D. L. Indium tin oxide-polyaniline biosensor: fabrication and characterization. **Sensors**, n. 7, 2007. 1123-1140.