

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Estudo das Propriedades Fotovoltaicas do
Nanocompósito PANI- TiO_2 -NPsAg

Anderson Gama Fernandes de Freitas

Itajubá, 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Anderson Gama Fernandes de Freitas

Estudo das Propriedades Fotovoltaicas do
Nanocompósito PANI- TiO_2 -NPsAg

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Materiais para Engenharia como parte dos requisitos neces-
sários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências em
Materiais para Engenharia da Universidade Federal de Itajubá

Área de Concentração: Não Metais

Orientador: Profa. Dra. Maria Elena Leyva Gonzá-
lez

Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz

Janeiro de 2018

Itajubá - MG



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
 Criada pela Lei nº 10.435, de 24 de abril de 2002

A N E X O I
FOLHA DE JULGAMENTO DA BANCA EXAMINADORA PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Título da Dissertação: **“Estudo das Propriedades Fotovoltaicas do**
Nanocompósito PANI-TiO₂-NPsAg”

Autor: **Anderson Gama Fernandes de Freitas**

JULGAMENTO

Examinadores	Conceito		Rubrica
	A = Aprovado	R = Reprovado	
1º	A		
2º	A		
3º	A		
4ª	A		

Observações:

- (1) O Trabalho será considerado Aprovado se todos os Examinadores atribuírem conceito A.
 - (2) O Trabalho será considerado Reprovado se forem atribuídos pelos menos 2 conceitos R.
 - (3) O Trabalho será considerado Insuficiente (I) se for atribuído pelo menos um conceito R. Neste caso o candidato deverá apresentar novo trabalho. A banca deve definir como avaliar a nova versão da Dissertação.
- Este documento terá a validade de 30 (trinta) dias a contar da data da defesa da Dissertação.

Resultado Final: Conceito: A, ou seja, Aprovado.

Observações: Atendes as modificações sugeridos pela banca.
 Itajubá, 06 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Edson Giuliani Ramos Fernandes
 1º Examinador - ICT/UNIFESP

Prof. Dr. Danilo Roque Huaca
 2º Examinador - UNIFEI

Prof. Dr. Alvaro Antônio Alencar de Queiroz
 3º Examinador (Coorientador) - UNIFEI

Prof.ª Dr.ª Maria Elena Leyva González
 4ª Examinadora (Orientadora) - UNIFEI

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer à minha esposa Alana Gama pela paciência, amor e sabedoria que teve ao longo deste processo e aos meus filhos Pedro Lucas e Bernardo.

Ao meu pai Jalis Fernandes de Freitas e à minha mãe Maria Elena de Oliveira Freitas.

Aos meus irmãos Jadson Freitas , Jacymara Freitas e Andréia Gonçalves.

Aos amigos de infância Marlon Marques, Ricardo Thasmo, Juliana Thasmo e Emerson Pinho.

À Profa. Dra. Maria Elena Leyva González, pela orientação, apoio e confiança durante todo este percurso.

Ao Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz, pelo auxílio em me orientar e pela gentileza de ceder o nanocristal TiO_2 .

Ao Instituto de Física e Química (IFQ)–Unifei, por disponibilizar os laboratórios necessários para a construção desta dissertação.

Agradeço à CAPES pela concessão da bolsa durante todo o mestrado.

Agradeço à Universidade Federal de Itajubá pela sua excelência nos cursos de graduação e pós-graduação do Instituto de Física e Química (IFQ).

*"If I have seen farther than others,
it is because I stood on the shoulders of giants."*

— SIR ISAAC NEWTON

Resumo

Nanopartículas de prata (NPsAg) foram obtidas por exposição à radiação ultravioleta do nitrato de prata ($AgNO_3$) em solução aquosa do poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), com o objetivo de introduzi-las na matriz da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA), em conjunto com o nanocristal TiO_2 , formando assim, o nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 -NPsAg. A PANI-CSA foi sintetizada eletroquimicamente por voltametria cíclica na superfície do eletrodo de trabalho (platina), confirmando-se a síntese por FTIR e por UV-Vis. Fez-se então o estudo eletroquímico por voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) da PANI-CSA aderida ao eletrodo de platina. A VC mostrou o caráter eletroativo da PANI-CSA observando-se os pares redox característicos, leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/ pernigranilina. O estudo por EIE mostrou valores relativamente baixos da resistência de transferência de carga e a resistência de transporte de massa das espécies eletroativas, $R_{ct} = 77,5 \Omega$ e $Z_w = 140,0 \Omega$, respectivamente. A distorção observada no semicírculo do gráfico de Nyquist sugere não uniformidade (rugosidade ou porosidade) da PANI-CSA eletrodepositada. A porosidade na superfície da PANI-CSA foi confirmada na microscopia eletrônica de varredura (MEV). A incorporação de TiO_2 na matriz PANI-CSA foi realizada a partir da eletropolimerização da PANI na presença de dispersão aquosa de TiO_2 . O espectro UV-Vis do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 confirmou a incorporação do TiO_2 na matriz da PANI-CSA. No espectro FTIR do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 não se observou deslocamento das bandas características da PANI-CSA. O perfil de degradação térmica obtido por termogravimetria (TGA) do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 é semelhante ao da PANI-CSA observando-se apenas um aumento no resíduo obtido a $800^\circ C$, atribuído a presença de TiO_2 . As NPsAg estabilizadas com PVP, obtidas por radiação ultravioleta, foram estudadas a partir das análises das bandas de Ressonância Plasmônica de Superfície (RPS), obtidas pela técnica de espectroscopia UV-Vis. As bandas RPS mostraram que, ao variar a concentração de PVP e $AgNO_3$ em solução, os tamanhos das NPsAg também variam. O espectro UV-Vis da PANI-CSA mostra que a banda entorno de 340 nm, relativa à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$, está dentro da banda do TiO_2 , possibilitando assim, uma injeção de elétrons da transição eletrônica na estrutura benzóide $\pi \rightarrow \pi^*$ para a banda de condução do semicondutor TiO_2 . Em relação as bandas UV-Vis do TiO_2 e das NPsAg, observa-se que, no final

do espectro das NPsAg as duas bandas se sobrepõem, o que torna favorável a injeção de elétrons das NPsAg através da RPS na banda de condução do TiO_2 .

Palavras chaves: nanopartículas de prata, ressonância plasmônica de superfície, polianilina, voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica.

Abstract

Silver nanoparticles (NPsAg) were obtained by exposure of silver nitrate in poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) aqueous solution to ultraviolet radiation. NPsAg was prepared aiming its introduction to polyaniline doped with camphorsulfonic acid containing nanocrystalline TiO_2 , forming the nanocomposite PANI-CSA- TiO_2 -NPsAg. PANI-CSA was electrochemically synthesized by cyclic voltammetry on the surface of the working electrode (platinum). The polymerization was confirmed by FTIR and UV-Vis. The electrochemical study of PANI-CSA on platinum electrode was performed by cyclic voltammetry (VC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The VC curves showed the electroactive character of PANI-CSA through to redox couple characteristic leucoemeraldine/emeraldine and emeraldine/pernigraniline. The EIS study showed relatively low values of charge transfer resistance and the mass transport resistance of the electroactive species, $R_{ct} = 77,5 \Omega$ and $Z_w = 140,0 \Omega$, respectively. The distortion observed at semicircle Nyquist plot suggest does not uniformity (roughness or porosity) of the electrodeposited PANI-CSA. The surface porosity of PANI-CSA was confirmed by scanning electron microscopy (SEM). The incorporation of TiO_2 into the PANI-CSA matrix was performed from the electropolymerization of PANI in the presence of aqueous dispersion of TiO_2 . The UV-Vis spectrum of the PANI-CSA- TiO_2 nanocomposite confirmed the incorporation of TiO_2 into to PANI-CSA matrix. In the FTIR spectrum of the PANI-CSA- TiO_2 nanocomposite is not observed the displacement of characteristic bands of the PANI-CSA. The thermal degradation profile obtained by thermogravimetry (TGA) of the PANI-CSA- TiO_2 nanocomposite is similar to PANI-CSA, only is observed an increase of residue at $800\hat{A}^\circ C$ attributed to the presence of TiO_2 . The NPsAg stabilized with PVP obtained by ultraviolet radiation, were studied from the analysis of the Surface Plasmon Resonance (RPS) bands obtained by the UV-Vis spectroscopy technique. The RPS bands showed that the variation of the concentration of PVP and $AgNO_3$ in solution cause changes on size of NPsAg. The UV-Vis spectrum of PANI-CSA shows that 340 nm band, relative to the electron transition $\pi \rightarrow \pi^*$ is within the TiO_2 band, thus enabling an electron injection of the electron transition in the benzoid structure $\pi \rightarrow \pi^*$ into the conduction band of the TiO_2 semiconductor. In relation to UV-Vis bands of TiO_2 and AgNPs it is observed the overlap to end of the spectrum which makes favorable the injection of electrons of the

NPsAg from the RPS band to conduction band of TiO_2 .

Keywords: silver nanoparticles, surface plasmon resonance, polyaniline, cyclic voltammetry, spectroscopy electrochemical impedance.

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 – O campo elétrico deforma a nuvem eletrônica em torno da esfera metálica, atraindo a carga negativa à esquerda da esfera (sinal negativo), deixando uma carga positiva à direita da esfera (sinal positivo). Esta carga induzida, por sua vez, distorce o campo nas proximidades da esfera. Sendo, \vec{r} , o vetor posição.	24
FIGURA 2.2 – Partícula dielétrica esférica imersa em um campo elétrico uniforme. Sendo, ϵ_p e ϵ_m as constantes dielétricas da partícula e do meio, respectivamente.	27
FIGURA 2.3 – Representação esquemática da oscilação coletiva e coerente dos elétrons na nuvem eletrônica em uma nanopartícula metálica esférica. Sendo, \vec{k} a direção de propagação da onda eletromagnética.	29
FIGURA 2.4 – Fórmula geral da polianilina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).	37
FIGURA 2.5 – Oxidação da polianilina com cores associadas para cada estado redox (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).	38
FIGURA 2.6 – Polianilina com reações de troca redox (horizontal) e troca de prótons (vertical). Apenas a forma de sal de esmeralda é condutora. Não são mostradas as formas pernigranilina, protoesmeraldina e nigranilina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).	39
FIGURA 2.7 – Estrutura da polianilina na forma de sal de esmeraldina dopada com o ácido canforsulfônico (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).	40
FIGURA 2.8 – UV-Vis polianilina dopada com CSA e desdopada em solução aquosa de NPM (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).	40

- FIGURA 2.9 – Modelo da dupla camada. Sendo IHL e OHL os planos interno e externo de Helmholtz, respectivamente. No plano IHL o íon perde sua solvatação (ou parte dela) e atinge a máxima aproximação do eletrodo, sendo uma ligação forte. O plano OHL passa através dos centros dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos. A região difusa (distância máxima de interação eletrodo/íons) está fora de OHL. Depois da camada difusa encontra-se o interior da solução e o campo elétrico gerado pelo eletrodo não causa mais influência sobre os íons. 42
- FIGURA 2.10 – Voltamograma cíclico para um sistema reversível. 44
- FIGURA 2.11 – Representação da impedância contendo as componentes resistiva e capacitiva no plano complexo (BRETT; BRETT, 1996) 46
- FIGURA 2.12 – Gráfico de impedância no plano complexo de um sistema eletroquímico simples: $O + ne^- \rightarrow R$ (BRETT; BRETT, 1996) 49
- FIGURA 3.1 – Diagrama do processo na obtenção das NPsAg. (a) Redução da prata via radiação eletromagnética, no espectro do ultravioleta (254 nm). A radiação ultravioleta quebra a molécula de água liberando um elétron aquoso, o íon de prata Ag^+ captura o elétron aquoso tornando-se neutro Ag^0 . (b) Os átomos de prata Ag^0 na solução agregam-se por ligação metálica e a posteriori o PVP estabiliza os agregados de prata (atração entre o agregado de prata e o PVP aquoso) ao criar uma camada polimérica estérica em torno das NPsAg. (c) A transferência de carga entre os átomos de nitrogênio e oxigênio do PVP aquoso. Fonte: Adaptada de (RAC *et al.*, 2014) 52
- FIGURA 3.2 – Interior da câmara escura. Solução de nitrato de prata em PVP aquosa exposta à radiação ultravioleta (254 nm), sobre agitação utilizando um ultrassom. O número 397 visto dentro da câmara escura é o tempo de agitação do ultrassom em contagem regressiva, iniciada em 400 segundos até o desligamento automático em 0 segundo. . . . 53
- FIGURA 3.3 – Representação da difusão (seta vertical) entre a região de maior concentração de NPsAg (superfície da solução) para a região de menor concentração de NPsAg (interior da solução). 54

- FIGURA 3.4 – Variações de cores das soluções, após a exposição na câmara de ultravioleta durante 72 horas. As variações de cores indicam diferentes tamanhos de NPsAg (HORIKOSHI; SERPONE, 2013). Para a mesma coluna (linha vertical de soluções) não há variação na concentração do PVP, da esquerda para direita tem-se: 4,5%, 2%, 1%, 0,5% e 0,2% de PVP aquoso. E para mesma linha (linha horizontal de soluções) não há variação do nitrato de prata em solução, de cima para baixo tem-se: 0,084[8], 0,339[2], 0,021[2] e 0,169[6] gramas de $AgNO_3$ 55
- FIGURA 3.5 – As cuvas de absorbâncias da solução de 0,0212g de $AgNO_3$ em 0,5% de PVP aquoso, exposta a radiação solar. A mesma amostra foi caracterizada duas vezes no UV-Vis em período de tempo diferente (4 meses de diferença). A curva de absorbância mostra grande estabilidade das NPsAg em solução de PVP aquoso. 56
- FIGURA 3.6 – Célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE) (Platina), contra-eletrodo (CE) (Platina) e o eletrodo de referência (Ag/AgCl). Polimerização da PANI-CSA (cor verde) no eletrodo de trabalho (WE). 57
- FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em 1 mol.L^{-1} de CSA . Faixa de potencial de 0,0 V a 1,4 V vs. (Ag/AgCL) com 20 ciclos. Com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} 60
- FIGURA 4.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina, entre a transição base leucoesmeraldina/sal esmeraldina (A^*/A), em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em 1 mol.L^{-1} de CSA . Faixa de potencial de 0,0 V a 1,4 V vs. (Ag/AgCL) com 20 ciclos. Com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} 61
- FIGURA 4.3 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina da solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido canforsulfônico, com TiO_2 em suspensão (imagem a direita). 62
- FIGURA 4.4 – Voltamograma cíclico da caracterização da PANI-CSA eletrodepositada no eletrodo de trabalho (platina), em solução de 1 mol.L^{-1} de HCl, com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} , na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V. 63

- FIGURA 4.5 – Espectro de impedância da PANI-CSA eletrodepositada no eletrodo de paltina, realizada com potencial $E_{DC} = 0V$ e a uma faixa de frequência entre 10 kHz – 100 mHz (curva experimental de cor preta), juntamente com a simulação virtual do circuito equivalente (imagem superior à direita) do gráfico de Nyquist (curva teórica de cor vermelha). A medida de ajuste da curva experimental com a curva teórica foi de $R^2 = 0.75$ 64
- FIGURA 4.6 – Espectro FTIR da PANI-CSA 66
- FIGURA 4.7 – Espectro FTIR do compósito PANI-CSA- TiO_2 67
- FIGURA 4.8 – Curva de TGA da PANI-CSA. 68
- FIGURA 4.9 – Curva de TGA do compósito PANI-CSA- TiO_2 69
- FIGURA 4.10 –MEV de PANI-CSA. 70
- FIGURA 4.11 –MEV do compósito PANI-CSA- TiO_2 70
- FIGURA 4.12 –Absorção e espalhamento da onda eletromagnética por NPM. a) Uma onda incidente de intensidade I atravessa uma amostra contendo NPM. Ao atravessar, a onda transmitida tem intensidade I_0 menor que a incidente, $I_0 < I$. b) Absorção e espalhamento da onda eletromagnética por uma nanopartícula metálica, sendo que o espalhamento é muito pequeno em comparação com a absorção da onda. Fonte: Adaptada (MISHCHENKO *et al.*, 2002). 77
- FIGURA 4.13 –Gráfico de absorção das NPsAg, mantendo a concentração de PVP constante em 4,5 % e variando a concentração de $AgNO_3$ em solução. Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o raio teórico calculado. 81
- FIGURA 4.14 –Gráfico de absorção das NPsAg, mantendo a concentração de 2% PVP e variando a concentração de $AgNO_3$ em solução. Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o valor do raio teórico calculado. Não foi possível calcular o raio teórico da curva em vermelho referente ao pico 524 nm, devido as aproximações teóricas feitas nesta dissertação, supondo $R < \lambda$ 82
- FIGURA 4.15 –Espectro óptico de absorção do pó de TiO_2 disperso em 5 ml de acetona com base na teoria de Tauc. A interseção da inclinação da curva $(\alpha h\nu)^2$ *vs.* $h\nu$ no eixo das abscissas fornece a energia do intervalo da banda do TiO_2 , sendo igual a $E_{gap} = 3,6 eV$, correspondendo ao comprimento de onda $\lambda = 344 nm$ 83

- FIGURA 4.16 –Gráfico de absorção para PANI-CSA, PANI-CSA- TiO_2 e TiO_2 . Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o comprimento de onda ($\lambda = 344 \text{ nm}$) que corresponde a energia mínima de ionização do elétron para saltar da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , segundo a teoria de Tauc. 84
- FIGURA 4.17 –Gráfico dos espectros de absorção para NPsAg, NPsAg- TiO_2 e TiO_2 . Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o comprimento de onda ($\lambda = 344 \text{ nm}$) que corresponde a energia mínima de ionização do elétron para saltar da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , segundo a teoria de Tauc. 85

Lista de Tabelas

TABELA 4.1 – Os valores de resistências, capacitância e admitância extraídos do gráfico de Nyquist, Figura 4.5	65
--	----

Lista de Abreviaturas e Siglas

C_{ext}	seção de choque de extinção
C_{esp}	seção de luz espalhada
C_{abs}	seção de luz absorvida
PVP	poli(N-vinil-2-pirrolidona)
PANI	polianilina
CSA	ácido canforsulfônico
PANI-CSA	polianilina dopada com o ácido canforsulfônico
TiO_2 -NCs	nanocristal dióxido de titânio
NPsAg	nanopartículas de prata
NPM	nanopartículas metálicas
RPS	Ressonância Plasmônica de Superfície
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
FTIR	infravermelho com transformada de Fourier
TGA	termogravimetria
VC	voltametria cíclica
EIE	espectroscopia de impedância eletroquímica
MEV	microscopia eletrônica de varredura

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Objetivo	18
1.1.1	Objetivo Geral	18
1.1.2	Objetivos Específicos	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	Teoria de Mie	20
2.2	Tratamento eletrostático: equação de Laplace em problemas de contorno	23
2.2.1	Esfera metálica imersa num campo elétrico uniforme	24
2.2.2	Esfera dielétrica imersa num campo elétrico uniforme.	27
2.3	Modelo de Drude-Lorentz	30
2.4	Polianilina	36
2.4.1	Dopagem da polianilina como o ácido canforsulfônico	39
2.5	Voltametria Cíclica	41
2.6	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	44
2.6.1	Representação no plano complexo	45
2.6.2	Resistência e capacitância em série	46
2.6.3	Resistência e capacitância em paralelo	47
2.6.4	Circuito equivalente de uma célula eletroquímica	48
3	METODOLOGIA	51
3.1	Materiais e Metodologia	51
3.1.1	Materiais	51

3.1.2	Obtenção de Nanopartículas de Prata	52
3.1.3	Síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA)	56
3.2	Caracterização	57
3.2.1	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	57
3.2.2	Voltametria Cíclica	58
3.2.3	Impedância Eletroquímica	58
3.2.4	Análise termogravimétrica (TGA)	58
3.2.5	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)	59
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	60
4.1	Síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA) por voltametria cíclica	60
4.2	Síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA) na presença de TiO_2 por voltametria cíclica	61
4.3	Redução de nanopartículas de prata estabilizadas com o polímero PVP, através da radiação ultravioleta em uma câmara escura. . .	62
4.4	Caracterização da polianilina dopada com ácido canforsulfônico pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica .	63
4.5	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	65
4.6	Análise termogravimétrica (TGA)	67
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	69
4.8	Modelagem	71
4.8.1	Absorbância de um conjunto de Nanopartículas Metálicas (NPM) . .	76
4.8.2	Estimativa teórica da concentração e do raio teórico das nanopartículas de prata em suspensão.	78
4.9	Espectroscopia no Ultravioleta-Visível	81
5	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIAS	88

1 Introdução

Dentre as diversas tecnologias empregadas para a obtenção de energia elétrica de fontes renováveis, tais como: energia solar, eólica, hídrica, marítimas, geotérmicas, se destacam as células fotovoltaicas que geram energia elétrica através da radiação solar. Esta tecnologia se fundamenta na conversão direta de energia luminosa em eletricidade, através do efeito fotovoltaico. Em países desenvolvidos já existem sistemas fotovoltaicos conectados diretamente à rede elétrica para o aproveitamento da energia solar. Em países em desenvolvimento a tecnologia de sistemas fotovoltaicos se limita a regiões rurais isoladas ou em residências particulares (GALDINO *et al.*, 2009).

A conversão direta da luz em eletricidade se fundamenta no efeito fotovoltaico descoberto em 1839 por Edmond Becquerel, que observou que uma placa metálica de platina imersa num eletrólito, produzia uma pequena diferença de potencial quando exposta à luz (GORDON *et al.*, 2015). Em 1877, o primeiro dispositivo sólido de produção de eletricidade por exposição à luz baseado em filmes de selênio foi produzido (GREEN, 2002). Entretanto, somente em 1954 surge a primeira célula solar baseada no silício (CHAPIN *et al.*, 1954).

Atualmente o nanocristal semicondutor dióxido de titânio (TiO_2 -NCs), tem sido amplamente estudado quanto ao projeto de células fotovoltaicas pela sua estabilidade química. O fator limitante para os TiO_2 -NCs em células fotovoltaicas é a sua banda proibida (gap band BG) de 3,2 eV. Nesse caso, BG representa a energia necessária para ejetar um elétron diretamente da banda de valência BV do TiO_2 -NCs para a sua banda de condução BC (GRÄTZEL, 2001). Portanto, para um elétron ultrapassar os 3,2 eV da BG é necessário um comprimento de onda máximo de 387 nm, o que corresponde ao ultravioleta no espectro eletromagnético. Para atenuar este problema, nanopartículas de prata (NPsAg) são introduzidas ao semicondutor TiO_2 -NCs, possibilitando a injeção de elétrons das NPsAg diretamente na banda de condução do TiO_2 -NCs (M.STUCCHI *et al.*, 2018).

As NPsAg absorvem fortemente a luz visível devido à sua ressonância plasmônica de superfície (RPS), que consiste na interação da nuvem eletrônica das nanopartículas metálicas com o campo elétrico da onda eletromagnética, fazendo com que haja uma oscilação coletiva e coerente dos elétrons na superfície, onde um elétron da NPsAg pode ser inje-

tado na BC do TiO_2 -NCs com uma quantidade de energia menor que a BG do TiO_2 -NCs. A introdução do polímero condutor polianilina (PANI) para a formação do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 -NPsAg pode acelerar o processo de transferência de carga, pois sob irradiação de luz visível, a PANI absorve luz para induzir uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, transportando os elétrons para o estado excitado, orbital π^* , esses elétrons no estado excitado podem ser injetados rapidamente para a banda de condução do TiO_2 -NCs (ANSARI *et al.*, 2012). Estas características fotoelétricas sugerem teoricamente que a interação interfacial do nanocompósito Ag- TiO_2 com a PANI pode melhorar a eficiência energética das células fotovoltaicas.

O presente trabalho tem como objetivo a polimerização eletroquímica da polianilina (PANI) dopada como o ácido canforsulfônico (CSA) na presença do TiO_2 -NCs onde será caracterizado por: espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), voltametria cíclica (VC), microscopia eletrônica de varredura MEV, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e análise termogravimétrica (TGA). Finalmente será estudada a síntese de NP-sAg a partir da radiação ultravioleta e sua caracterização através do estudo da banda de ressonância de plasmon de superfície (RPS), visando a incorporação das NPsAg no nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 .

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal desta dissertação de Mestrado é a preparação e caracterização físico-químico do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 , assim como a síntese de NPsAg visando a incorporação destas no nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 .

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Estudar a síntese eletroquímica da PANI-CSA e do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 .
2. Realizar a caracterização físico-química da PANI-CSA e do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 , a partir das técnicas: voltametria cíclica, espectroscopia FTIR e UV-Vis, análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
3. Estudar o comportamento elétrico da PANI-CSA, através da Espectroscopia de Impedância (EIE).

4. Sintetizar nanopartículas de prata a partir de radiação ultravioleta e realizar a caracterização destas a partir da banda de ressonância de plasmon de superfície (RPS).

2 Fundamentação Teórica

2.1 Teoria de Mie

Nesta seção, será abordado o fenômeno da absorção e espalhamento da onda eletromagnética por **partículas metálicas esféricas** de forma sucinta, sendo que o assunto é encontrado de forma detalhada em alguns livros didáticos (BOHREN; HUFFMAN, 1983)(MAIER, 2007)(MISHCHENKO *et al.*, 2002). A ênfase será dada nas equações fundamentais ao entendimento do fenômeno de **Ressonância de Plasmon de Superfície** (RPS) e na extinção da luz por colóides metálicos.

Em 1857, Michael Faraday percebeu que a introdução de pequenas partículas de ouro ou prata em matrizes de vidros em catedrais, eram responsáveis pela bela coloração dos vitrais ao interagirem com a luz. Em 1908, Gustav Mie, resolveu à proposta de Faraday, através das equações de Maxwell, para uma partícula esférica submetida a um campo eletromagnético (ZHANG; NOGUEZ, 2008). Mie obteve uma expressão para a **seção de choque de extinção** C_{ext} de uma partícula esférica iluminada por uma onda eletromagnética como sendo, a soma da contribuição da seção de luz espalhada C_{esp} e absorvida C_{abs} pela partícula metálica ao interagir com o campo elétrico da onda eletromagnética (luz), ou seja:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{esp} . \quad (2.1)$$

Sendo,

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) Re \{a_l + b_l\} \quad (2.2)$$

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (2.3)$$

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) Re \{a_l + b_l\} - \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) . \quad (2.4)$$

Onde,

$$k = \frac{2\pi\sqrt{\epsilon_m}}{\lambda} , \quad (2.5)$$

sendo λ o comprimento de onda incidente e ϵ_m a constante dielétrica do meio. Sempre que o meio for fracamente absorvente (meios transparentes), o índice de refração no meio pode ser representado somente com a parte real, $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$.

Os coeficientes complexos a_l e b_l são chamados de **coeficientes de espalhamento**. O campo elétrico espalhado pela partícula esférica é descrito como uma combinação linear denominado **modos normais eletromagnéticos**, de forma análoga à vibração de uma membrana em um tambor, através de modos normais mecânicos (BOHREN; HUFFMAN, 1983)(PEREIRA, 2009). Os modos normais eletromagnéticos constituem o padrão de radiação espalhada em torno da partícula presente na solução. Os coeficientes de espalhamento tem uma dependência direta com o tamanho da partícula, índice de refração desta e do meio, além do comprimento de onda da onda eletromagnética incidente.

Ao analisar (2.2), é visto que C_{ext} é uma série, precisando, portanto de um método computacional para o cálculo até o grau de precisão desejado. Mas, existem certas condições encontradas experimentalmente que permitem a utilização de aproximações, fornecendo resultados satisfatórios. A primeira aproximação é referente ao tamanho das partículas metálicas, ao considerar o raio da partícula menor que o comprimento de onda incidente, $R < \lambda$, truncando a serie da seção de choque de extinção para valores maiores que a 3ª ordem de grandeza no raio, R^3 . Os coeficientes de espalhamento até a 6ª ordem são dados por (BOHREN; HUFFMAN, 1983):

$$a_1 = \frac{-i2x^3}{3} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) - \frac{i2x^5}{5} \frac{(m^2 - 2)(m^2 - 1)}{(m^2 + 2)^2} + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 + O(x^7) \quad (2.6)$$

$$b_1 = \frac{-ix^5}{45} (m^2 - 1) + O(x^7) \quad (2.7)$$

$$a_2 = \frac{-ix^5}{15} \frac{(m^2 - 1)}{(2m^2 + 3)} + O(x^7) \quad (2.8)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad , \quad (2.9)$$

sendo, os parâmetros x e m iguais a:

$$x = kR = \frac{2\pi R \sqrt{\epsilon_m}}{\lambda} \quad (2.10)$$

$$m = \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}} \quad , \quad (2.11)$$

onde, ϵ_p e ϵ_m são as constantes dielétricas da partícula e do meio, respectivamente. Definindo, $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$.

Como $R < \lambda$, implica $x < 1$, justificando a exclusão dos coeficientes de mais alta ordem, superiores a 7ª ordem, mantendo uma razoável aproximação. Com o truncamento da série C_{ext} , fica:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \{3Re[a_1 + b_1] + 5Re[a_2]\} . \quad (2.12)$$

Substituindo (2.10) e (2.11) em (2.12) e extraindo somente a parte real dos coeficientes de espalhamento, através da relação $Re\{-iz\} = Im\{z\}$, com $z = \alpha + i\beta$, sendo α e β reais. Tem-se:

$$Real\{a_1\} = \frac{2x^3\epsilon_m\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} + \frac{2x^5}{5} \left\{ \frac{4\epsilon_m\epsilon_2(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2]^2} - \frac{3\epsilon_m\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right\} - 4x^6 \left[\frac{\epsilon_m\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right]^2 \quad (2.13)$$

$$Real\{b_1\} = \frac{x^5}{45} \frac{\epsilon_2}{\epsilon_m} \quad (2.14)$$

$$Real\{a_2\} = \frac{x^5}{3} \frac{\epsilon_m\epsilon_2}{(2\epsilon_1 + 3\epsilon_m)^2 + 4\epsilon_2^2} . \quad (2.15)$$

Logo:

$$C_{ext}(k) = \frac{2\pi}{k^2} \left\{ \frac{6k^3 R^3 \epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} + \frac{6k^5 R^5}{5} \left[\frac{4\epsilon_m \epsilon_2 (\epsilon_1 + 2\epsilon_m)}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2]^2} - \frac{3\epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right] - 12k^6 R^6 \left[\frac{\epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right]^2 + \frac{k^5 R^5 \epsilon_2}{15\epsilon_m} + \frac{k^5 R^5}{3} \frac{5\epsilon_m \epsilon_2}{(2\epsilon_1 + 3\epsilon_m)^2 + 4\epsilon_2^2} \right\} . \quad (2.16)$$

A expressão acima corresponde à seção de choque de extinção em função de k , mas $k = \frac{2\pi n_m}{\lambda}$, logo:

$$C_{ext}(\lambda) = \frac{R^3}{\lambda} \left[\frac{24\pi^2 n_m \epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right] + \frac{R^5}{\lambda^3} \left\{ \left[\frac{384\pi^4}{5} \frac{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m) n_m^3 \epsilon_m \epsilon_2}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2]^2} \right] + \left(\frac{16\pi^4}{15} \frac{n_m^3 \epsilon_2}{\epsilon_m} \right) - \left[\frac{288\pi^4}{5} \frac{n_m^3 \epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right] + \left[\frac{80\pi^4}{3} \frac{n_m^3 \epsilon_m \epsilon_2}{(2\epsilon_1 + 3\epsilon_m)^2 + 4\epsilon_2^2} \right] \right\} \frac{R^6}{\lambda^4} \left[\frac{384\pi^5 n_m^4 \epsilon_m^2 \epsilon_2^2}{[(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2]^2} \right] . \quad (2.17)$$

Ao analisar (2.17), a primeira parte decai com o comprimento de onda na ordem de λ^{-1} , sendo a parte de maior contribuição, pois $R < \lambda$. Excluindo os termos de ordem

maior ou igual a λ^{-3} , tem-se:

$$C_{ext}(\lambda) \cong \frac{24\pi^2 R^3}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_m^{3/2} \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right], \quad (2.18)$$

de forma análoga obtém-se a seção de choque de espalhamento, fornecendo:

$$C_{esp}(\lambda) \cong \frac{12\pi^5 R^6}{\lambda^4} \left[\frac{8\epsilon_m^2 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right]^2. \quad (2.19)$$

De maneira simples a extinção da luz apresentará um máximo quando o denominador for mínimo, de modo que (BOHREN; HUFFMAN, 1983)(MAIER, 2007):

$$\epsilon_1(\lambda_{max}) = -2\epsilon_m \quad (2.20)$$

A expressão (2.20) é dita como sendo a **condição de ressonância**, que ocorre à máxima extinção da onda eletromagnética pela partícula, sendo λ_{max} o comprimento de onda para está condição. Esta condição é válida, quando a constante dielétrica do meio ϵ_m não possui dependência ou ser fracamente dependente da frequência da onda eletromagnética (PEREIRA, 2009).

Na ressonância, em termos da frequência angular ($\lambda = 2\pi c/\omega$):

$$C_{ext}(\omega_{max}) \cong \frac{12\pi R^3 \epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{\omega_{max}}{\epsilon_2(\omega_{max})}. \quad (2.21)$$

Substituindo (2.18) e (2.19) em (2.1), obtém-se :

$$C_{abs}(\lambda) \cong \frac{24\pi^2 R^3}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_m^{3/2} \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right] - \frac{12\pi^5 R^6}{\lambda^4} \left[\frac{8\epsilon_m^2 \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \right]^2. \quad (2.22)$$

Ao analisar (2.22), percebe-se que a contribuição do espalhamento para a extinção será muito pequena, $\frac{R^6}{\lambda^4} \ll 1^1$. Desse modo a aproximação $C_{abs} \cong C_{ext}$ é válida.

2.2 Tratamento eletrostático: equação de Laplace em problemas de contorno

A luz é uma onda eletromagnética, uma combinação de campo magnético e elétrico oscilantes no tempo. Mie, matematizou o fenômeno da absorção e espalhamento da onda

¹Neste trabalho, o raio teórico encontrado foi de aproximadamente 5 nm, justificando esta aproximação

eletromagnética por pequenas partículas metálicas esféricas. Sabendo que a interação onda-partícula se dá através do campo elétrico da onda eletromagnética, novas abordagens da interação do campo elétrico com a matéria, amplia o conhecimento físico do fenômeno RPS.

2.2.1 Esfera metálica imersa num campo elétrico uniforme

Considere uma região do espaço com um campo elétrico uniforme $\vec{E} = E_0 \hat{z}$. Dentro desta região é colocada uma **partícula esférica metálica**² descarregada e isolada, de raio R . Considerando que a partícula não perturbe a uniformidade do campo em regiões mais distantes em relação a ela, somente nas regiões próximas, o campo é afetado (Figura 2.1).

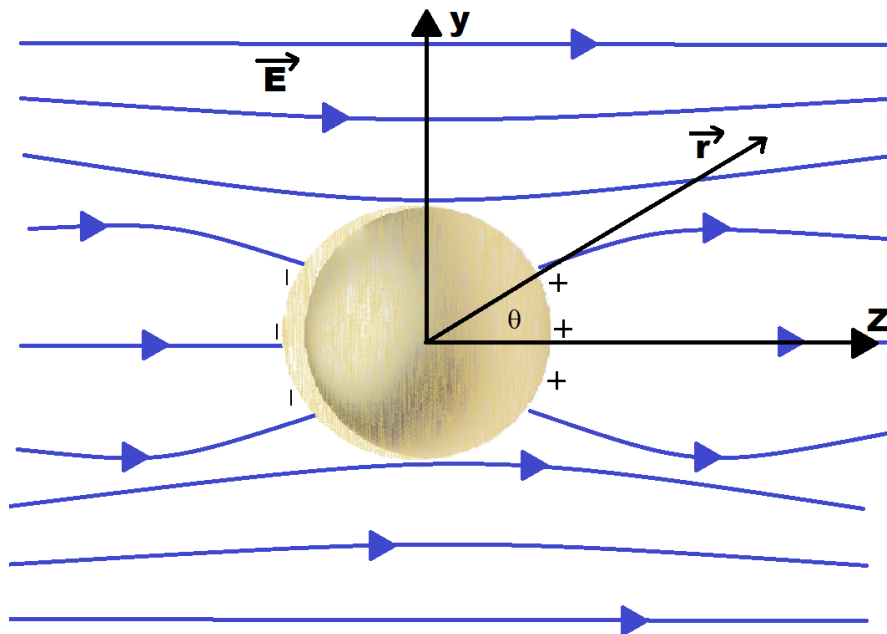


FIGURA 2.1 – O campo elétrico deforma a nuvem eletrônica em torno da esfera metálica, atraindo a carga negativa à esquerda da esfera (sinal negativo), deixando uma carga positiva à direita da esfera (sinal positivo). Esta carga induzida, por sua vez, distorce o campo nas proximidades da esfera. Sendo, \vec{r} , o vetor posição.

Para obter o potencial e o campo elétrico externo entorno da esfera metálica é necessário explicitar as condições de contorno do problema, o que depende de uma análise física. Lembrando que a esfera condutora é uma equipotencial, desse modo, a esfera está num potencial fixo, Φ_0 constante (JACKSON, 1999), podendo considera-lo como sendo nulo, mantendo a física do problema inalterada, ou seja, $\Phi_0 = 0$. As condições de contorno para este problema (GRIFFITHS, 1999):

²Neste trabalho foram consideradas esféricas as nanopartículas de prata sintetizadas.

- (i) Para pontos longe da esfera, $r \gg R$. O campo elétrico é $E_0 \hat{z}$ e, portanto, o potencial $\Phi \rightarrow -E_0 z + C$, pois $\vec{E} = -\nabla\Phi$. Sendo, C uma constante de integração, não interfere no problema, logo $C=0$. Em coordenada esférica, $\Phi \rightarrow -E_0 r \cos\theta + C$.
- (ii) $\Phi = 0$, quando $r = R$ (superfície da esfera).

A solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas para problemas com simetria azimutal é dada por (JACKSON, 1999):

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos\theta), \quad (2.23)$$

onde A_l e B_l são os coeficientes a serem determinados e $P_l(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre (BUTKOV, 1988). A segunda condição (ii) gera:

$$A_l R^l + \frac{B_l}{R^{l+1}} = 0, \quad (2.24)$$

ou

$$B_l = -A_l R^{2l+1}. \quad (2.25)$$

Substituindo (2.25) em (2.23), tem-se:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l \left(r^l - \frac{R^{2l+1}}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos\theta). \quad (2.26)$$

Para $r \gg R$, o segundo termo entre parênteses é desprezível e, portanto, a condição (i) requer que:

$$\sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta) = -E_0 r \cos\theta. \quad (2.27)$$

Evidentemente, somente um termo está presente: $l=1$. De fato, como $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$, imediatamente, $A_1 = -E_0$, todos os outros $A_l = 0$, para $l > 1$. Logo, em coordenadas esféricas:

$$\Phi(r, \theta) = -E_0 \left(r - \frac{R^3}{r^2} \right) \cos\theta, \quad r > R. \quad (2.28)$$

O primeiro termo $-E_0 r \cos\theta$ é devido ao campo externo homogêneo, a contribuição atribuída à carga induzida sobre a esfera é $E_0 \frac{R^3}{r^2} \cos\theta$. Ao comparar o segundo termo com um potencial elétrico gerado por um dipolo pontual (JACKSON, 1999), dado por:

$$\Phi_{dip}(r, \theta) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{pr}{r^3} \cos\theta. \quad (2.29)$$

Da comparação entre o segundo termo de (2.28) com (2.29) é visto que o potencial elétrico gerado pela esfera é idêntico ao de um dipolo elétrico pontual situado no centro da esfera,

logo o momento de dipolo em módulo é dado por:

$$p = 4\pi\epsilon_0 E_0 R^3 . \quad (2.30)$$

Este momento de dipolo deve estar orientado no sentido positivo do eixo z , assim:

$$\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 E_0 R^3 \hat{z} = 4\pi\epsilon_0 R^3 \vec{E} . \quad (2.31)$$

O campo elétrico externo é obtido através do gradiente negativo do potencial, ou seja, $\vec{E} = -\nabla\Phi(r, \theta)$. Logo:

$$\vec{E} = E_0 (\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) + \frac{R^3 E_0}{r^3} (2\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}), r > R \quad (2.32)$$

$$\vec{E} = 0, r \leq R \text{ (interior da esfera)}. \text{ Pois, } \Phi(r \leq R, \theta) = \text{constante} . \quad (2.33)$$

Analisando (2.32), nota-se claramente que o primeiro termo é o campo elétrico uniforme onde a esfera está imersa, $E_0 (\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}) = E_0 \hat{z}$. O segundo termo, $\frac{R^3 E_0}{r^3} (2\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta})$ é a contribuição de um campo dipolar, proveniente da densidade de carga elétrica induzida na esfera. A carga induzida pode ser calculada da forma usual (GRIFFITHS, 1999):

$$\sigma(\theta) = -\epsilon_0 \left. \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right|_{r=R} = \epsilon_0 E_0 \left(1 + 2\frac{R^3}{r^3} \right) \cos\theta \Big|_{r=R} = 3\epsilon_0 E_0 \cos\theta . \quad (2.34)$$

Como esperado, a carga induzida é positiva no hemisfério correspondente ao intervalo $0 \leq \theta \leq \pi/2$ e negativa no intervalo $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$.

Ao colocar uma esfera metálica em um campo elétrico uniforme, o campo age sobre os elétrons livres na superfície da esfera, de forma que, se considerar o eixo z positivo como sendo o sentido do campo elétrico uniforme, a nuvem eletrônica é atraída no sentido negativo do eixo z , ficando com uma carga líquida positiva no sentido positivo do eixo z , (Figura 2.1), ocorrendo uma indução eletrostática. Mas, a carga total sobre a superfície da esfera é nula, já que está isolada e não recebe cargas de nenhum lugar. O campo e potencial elétrico externo nas proximidades da esfera metálica, ganham uma contribuição atribuída à carga induzida sobre a esfera. Este estudo mostra a interação de um campo elétrico estático com uma nuvem eletrônica proveniente de uma partícula metálica. Para um estudo mais completo é preciso colocar o sistema em uma nova configuração, ao qual, será abordado na próxima seção.

2.2.2 Esfera dielétrica imersa num campo elétrico uniforme.

Uma partícula dielétrica esférica é colocada em um campo elétrico uniforme e constante $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ (Figura 2.2). Esta situação é similar ao da seção anterior, ao qual uma partícula metálica esférica de carga nula era introduzida em um campo elétrico uniforme.

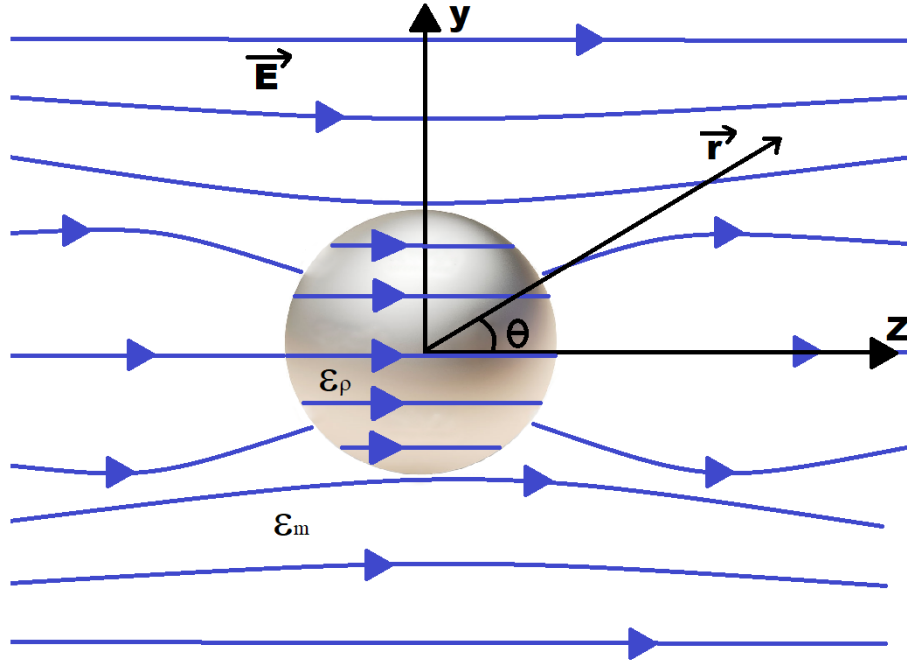


FIGURA 2.2 – Partícula dielétrica esférica imersa em um campo elétrico uniforme. Sendo, ϵ_p e ϵ_m as constantes dielétricas da partícula e do meio, respectivamente.

As condições de contorno para esta situação é dada por (GRIFFITHS, 1999)(JACKSON, 1999):

- (i) $\Phi_{dentro} = \Phi_{fora}$, em $r = R$
- (ii) $\epsilon_p \frac{\partial \Phi_{dentro}}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{fora}}{\partial r}$, em $r = R$
- (iii) $\Phi_{fora} \rightarrow -E_0 r \cos \theta$, para $r \gg R$.

Utilizando a equação de Laplace (2.23) e garantindo que o potencial $\Phi_{dentro}(r, \theta)$ seja finito quando $r \rightarrow 0$, implica $B_l = 0$, na expressão abaixo:

$$\Phi_{dentro}(r < R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta). \quad (2.35)$$

Para um estado fisicamente aceitável, o mesmo é feito para o potencial $\Phi_{fora}(r > R, \theta)$,

quando $r \rightarrow \infty$, implica $A_l = 0$. Logo:

$$\Phi_{fora}(r > R, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{r^{l+1}} P_l(\cos\theta) . \quad (2.36)$$

Aplicando as condições de contorno (i), (ii) e (iii), tem-se:

$$\Phi_{dentro}(r < R, \theta) = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 r \cos\theta \quad (2.37)$$

$$\Phi_{fora}(r > R, \theta) = -E_0 r \cos\theta + \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3 \frac{\cos\theta}{r^2} . \quad (2.38)$$

Através da relação $\vec{E} = -\nabla\Phi(r, \theta)$, obtêm-se as expressões para os campos:

$$\vec{E}_{dentro}(r < R, \theta) = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 \hat{z} \quad (2.39)$$

$$\vec{E}_{fora}(r > R, \theta) = E_0 \hat{z} + \frac{p}{4\pi\epsilon_m} \frac{2\cos\theta \hat{r} + \sin\theta \hat{\theta}}{r^3} , \quad (2.40)$$

onde :

$$p = 4\pi\epsilon_m \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3 . \quad (2.41)$$

O segundo termo (2.40) é o campo elétrico produzido por um dipolo elétrico ideal localizado na origem do sistema de coordenadas, cuja magnitude do momento de dipolo, p , é dado por (2.41).

Utilizando $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ na (2.41), percebe-se que a parte real do campo elétrico (2.40) em torno da partícula esférica, apresenta o mesmo denominador da expressão (2.18), **seção de choque de extinção**.

Avaliando as duas situações, de uma partícula esférica condutora e dielétrica, em um campo elétrico uniforme e comparando-as com a teoria de Mie, ao qual uma esfera metálica é iluminada por uma onda eletromagnética na aproximação $R < \lambda$. Averigua-se que, para uma situação equivalente, basta incluir uma constante dielétrica ϵ_p , associada a partícula metálica e coloca-la em um campo elétrico oscilante no tempo $E_0 e^{i\omega t} \hat{z}$, deste modo, surgirá um momento de dipolo $\vec{p} = p e^{i\omega t} \hat{z}$ também oscilante, na mesma frequência. Neste contexto, as seções de choque de extinção e espalhamento são exatamente as mesmas dadas pelas expressões (2.18) e (2.19) (BOHREN; HUFFMAN, 1983). Assim, o problema de um dipolo elétrico oscilante é equivalente a de uma esfera iluminada por uma onda eletromagnética na aproximação $R < \lambda$.

Analisando os diferentes sistemas físicos (partícula esférica metálica iluminada ou em

um campo elétrico oscilante) é possível extrair informações valiosas a respeito da interação de uma nanopartícula metálica com uma onda eletromagnética. Onde, a nuvem eletrônica na superfície das nanopartículas metálicas interage com o campo elétrico da onda eletromagnética, fazendo com que haja uma **oscilação coletiva e coerente dos elétrons** na superfície, esta oscilação coletiva é chamada de **plasmon**. Quando um plasmon é formado, acontece uma separação de cargas elétricas na partícula, em função da oscilação coletiva dos elétrons. Por períodos muito curto de tempo, os elétrons acumulam-se mais em uma região da partícula do que em outra, conforme é ilustrado pela Figura 2.3.

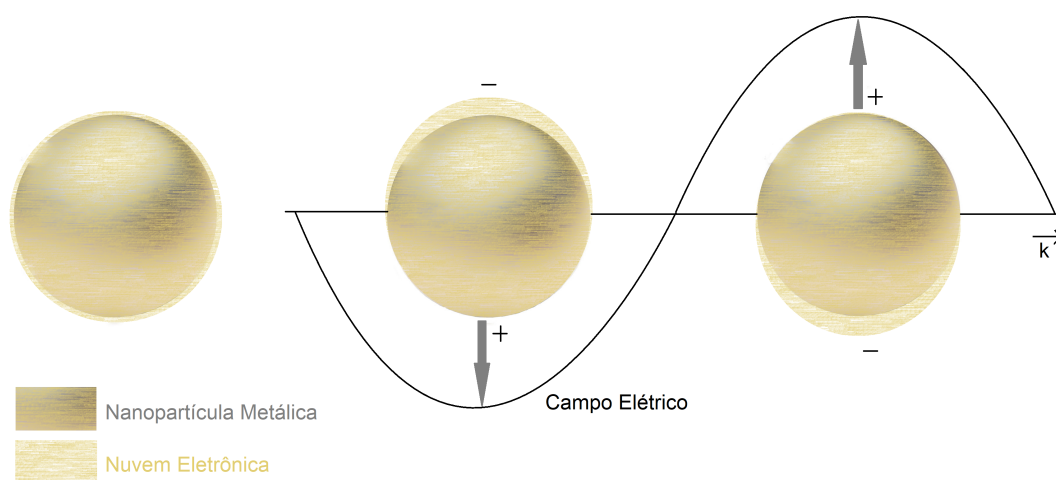


FIGURA 2.3 – Representação esquemática da oscilação coletiva e coerente dos elétrons na nuvem eletrônica em uma nanopartícula metálica esférica. Sendo, \vec{k} a direção de propagação da onda eletromagnética.

O deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo mais pesado cria uma densidade de carga na superfície desta que, por sua vez, cria uma força restauradora (LIZ-MARZÁN, 2004), auxiliando na movimentação dos elétrons. A configuração espacial de oscilação é que determina o perfil de campo local em torno da esfera metálica. Quando a nuvem eletrônica entra em ressonância com o campo elétrico da onda eletromagnética, ou seja, movimentando-se em sua frequência “favorita”(frequência natural de oscilação da nuvem eletrônica) essa oscilação eletrônica é denominada **Ressonância Plasmônica de Superfície** (RPS). Onde, parte da onda eletromagnética é absorvida (energia mecânica de movimento da nuvem eletrônica) e parte da onda é espalhada com comprimento de onda no visível, originando as cores das nanopartículas metálicas em suspensão³.

³ A Seção 3.1.2 mostra as variações de cores das soluções com nanopartículas de prata em suspensão

2.3 Modelo de Drude-Lorentz

Ao estudar o campo elétrico na matéria perceber-se que nem toda matéria responde da mesma forma aos campos elétricos incidentes. Mas, grande parte dos objetos do dia-dia pertence a uma de duas grandes classes de materiais: **condutores** e **isolantes** (ou **dielétricos**). Os condutores são materiais que contêm uma fonte “ilimitada” de cargas livres para se movimentarem através do material. Isso significa que muitos elétrons (um ou dois por átomo em um metal típico) não estão associados a qualquer núcleo em particular, transitando à vontade no material, ditos como **elétrons livres**. Nos dielétricos, em contrapartida, todas as cargas estão ligadas a átomos ou moléculas específicas, ou seja, são **elétrons presos** e só podem deslocar-se um pouco dentro do átomo ou molécula (GRIFFITHS, 1999).

No modelo de Drude, os elétrons na nuvem eletrônica de uma partícula metálica estão livres. Drude descreve a resposta destes elétrons na presença de um campo elétrico oscilante no tempo, desprezando a interação elétron-caroço (MENEGOTTO, 2011). O modelo de Lorentz estende o modelo de Drude, num regime **quase-livre**,⁴ tratando os elétrons como osciladores harmônicos simples, ligando os elétrons em uma mola imaginária, com uma constante de força k_{mola} :

$$F_{\text{ligação}} = -k_{mola}x = -m_e\omega_0^2x, \quad (2.42)$$

onde x é o deslocamento do equilíbrio, m_e é a massa do elétron e ω_0 é a frequência natural de oscilação, $\sqrt{\left(\frac{k_{mola}}{m_e}\right)}$.

Presumivelmente haverá alguma força de amortecimento sobre o elétron:

$$F_{\text{amortecimento}} = -m_e\gamma\frac{dx}{dt}. \quad (2.43)$$

Esta é a forma mais simples possível de amortecimento, torná-la proporcional a velocidade. O sinal negativo é devido ao sentido oposto a velocidade (GRIFFITHS, 1999). O termo γ é a constante de amortecimento, decorrente de colisões entre elétron-elétron, elétron-defeito e elétron-fônon (PEREIRA, 2009).

Na presença de um campo elétrico oscilante de frequência ω , o elétron está sujeito a uma força motriz:

$$F_{\text{motriz}} = eE = eE_0\cos(\omega t), \quad (2.44)$$

onde e é a carga do elétron e E_0 é a amplitude do campo elétrico. Pela segunda lei de

⁴ Para obter o modelo de elétrons livres (Drude) a partir do modelo de elétrons quase-livres (Lorentz), basta desvincular a mola imaginária, fazendo $\omega_0 = 0$.

Newton:

$$F_{total} = F_{ligação} + F_{amortecimento} + F_{motriz} \quad (2.45)$$

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx}{dt} + m_e \omega_0^2 x = e E_0 \cos(\omega t) . \quad (2.46)$$

Ao se discutir o comportamento de um elétron em um corpo sólido sujeito a um campo elétrico externo é conveniente introduzir o conceito de massa efetiva do elétron. Isso se faz usando uma relação para descrever o movimento do elétron em termo de um grupo de ondas progressivas. Sendo a velocidade do grupo dado por (EISBERG; RESNICK, 1994):

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} , \quad (2.47)$$

onde ω é a frequência angular e k o módulo do vetor de onda. Aplicando esta relação em um caso simples de um elétron livre, cuja a energia é (EISBERG; RESNICK, 1994)

$$\mathcal{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega , \quad (2.48)$$

sendo, p o momento e m a massa do elétron. A última igualdade vem da relação de Einstein-de Broglie, $\mathcal{E} = h\nu = \hbar\omega$. Onde h é a constante de Planck, ν a frequência da onda e $\hbar = h/2\pi$. Substituindo (2.48) em (2.47), tem-se :

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{\hbar k}{m} = \frac{p}{m} = \frac{mv}{m} = v . \quad (2.49)$$

O resultado mostra que a velocidade de grupo v_g é igual a velocidade do elétron v , cujo o movimento é representado pelo grupo de ondas. Este resultado tem validade geral (EISBERG; RESNICK, 1994).

Considerando um elétron numa rede unidimensional sujeito a um campo elétrico externo E , durante um intervalo de tempo dt , o elétron de carga e percorre uma distância dx . O trabalho w realizado pelo campo externo será a força aplicada, $F = eE$, multiplicada pelo deslocamento dx . Logo:

$$dw = eE dx = eE \frac{dx}{dt} dt = eE v dt = eE v_g dt = eE \frac{d\omega}{dk} dt(3) . \quad (2.50)$$

Mas,

$$\frac{d\mathcal{E}}{dk} = \hbar \frac{d\omega}{dk} . \quad (2.51)$$

Substituindo (2.51) em (2.50):

$$dw = \frac{eE}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk} dt . \quad (2.52)$$

Organizando a expressão acima,

$$\hbar dk dw = e E dt d\mathcal{E} . \quad (2.53)$$

Por comparação, tem-se que:

$$\hbar dk = e E dt \quad (2.54)$$

ou

$$\hbar \frac{dk}{dt} = e E . \quad (2.55)$$

Tomando a derivada temporal de

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathcal{E}}{dk} , \quad (2.56)$$

obtem-se

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2} \frac{dk}{dt} . \quad (2.57)$$

Substituindo (2.55) em (2.57), tem-se:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2} e E \quad (2.58)$$

ou

$$\frac{dv}{dt} = a = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2} F , \quad (2.59)$$

sendo a a aceleração do elétron.

Comparando a expressão (2.59) com a segunda lei de Newton, $F = ma$, define-se assim uma massa efetiva para o elétron m_{ef} como sendo:

$$\frac{1}{m_{ef}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \mathcal{E}}{dk^2} . \quad (2.60)$$

Para o caso do elétron livre (2.48), a igualdade é verificada $m_e = m_{ef}$.

Justificada a substituição da massa do elétron pela massa efetiva, a expressão (2.46) fica:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m_{ef}} E_0 \cos(\omega t) . \quad (2.61)$$

Neste modelo o elétron é descrito como um oscilador harmônico amortecido, forçado a oscilar na frequência ω . A expressão (2.61) fica mais fácil de ser solucionada se a consideramos como a parte real de uma equação complexa:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e E_0}{m_{ef}} e^{-i\omega t} . \quad (2.62)$$

Uma solução possível para a expressão (2.62) (LEMONS, 2007) é

$$x(t) = x_0 e^{-i\omega t} . \quad (2.63)$$

Inserindo (2.63) em (2.62), tem-se:

$$x_0 = \frac{e}{m_{ef}} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} . \quad (2.64)$$

Separando a parte real da parte imaginária de (2.64), obtêm-se:

$$x_0 = \frac{eE_0}{m_{ef}} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + \frac{ieE_0}{m_{ef}} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} . \quad (2.65)$$

Utilizando a relação matemática $z = x + iy$, $\tan \theta = y/x$ e $|z| = \sqrt{(zz^*)}$, sendo z^* o complexo conjugado de z (STEWART, 2010), na expressão (2.65), tem-se:

$$A = \frac{eE_0}{m_{ef}} \frac{1}{\left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (2.66)$$

e

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} , \quad (2.67)$$

sendo A a amplitude do oscilador e θ o ângulo de fase, a solução será: $x = A \cos(\omega t - \theta)$. A amplitude é máxima em $\omega \cong \omega_0$, onde a altura deste máximo é inversamente proporcional a γ . Em baixas frequências ($\omega \ll \omega_0$), o oscilador responde em fase com a força motriz ($\theta \cong 0$), enquanto que em altas frequências ($\omega \gg \omega_0$), estão fora de fase de um ângulo de 180° graus. A mudança de fase de 180° ocorre nas proximidades da frequência de ressonância ω_0 (BOHREN; HUFFMAN, 1983).

O momento de dipolo p é a parte real de (GRIFFITHS, 1999)

$$p = ex(t) = \frac{e^2}{m_{ef}} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\omega t} . \quad (2.68)$$

Como visto, o momento de dipolo p está fora de fase com o campo elétrico, atrasando-se por um ângulo de $\arctan \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$.

A expressão (2.68) é a resposta de um único oscilador harmônico em um campo elétrico oscilante no tempo. Para uma coleção desses osciladores, introduz-se o conceito de polarização. Se N for o número de osciladores por unidade de volume⁵, a polarização \vec{P} (momento dipolar por unidade de volume) é $N\vec{p} = Ne\vec{x}$. A polarização \vec{P} é a parte

⁵ N pode ser expresso como o número de elétrons por unidade de volume N_e ($N = N_e$), pois cada elétron trata-se de um oscilador harmônico em uma nuvem eletrônica. Ou seja, N_e é a densidade de elétrons de condução.

real de

$$\vec{\mathbb{P}} = \frac{N_e e^2}{m_{ef}} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \vec{\mathbb{E}} \quad (2.69)$$

ou

$$\vec{\mathbb{P}} = \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) \epsilon_0 \vec{\mathbb{E}} , \quad (2.70)$$

sendo $\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_{ef}}$ a **frequência de plasma do material** *bulk*, N_e a **densidade de elétrons de condução** e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Para muitas substâncias, a polarização é proporcional ao campo elétrico, desde que \vec{E} não seja intenso demais (GRIFFITHS, 1999):

$$\vec{\mathbb{P}} = \epsilon_0 \chi_e \vec{\mathbb{E}} . \quad (2.71)$$

A constante de proporcionalidade, χ_e , é chamada de **suscetibilidade elétrica** do meio.

Comparando (2.71) com (2.70), tem-se:

$$\chi_e = \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) . \quad (2.72)$$

O efeito da polarização é produzir acúmulo de carga líquida dentro dos materiais (atribuída a uma densidade de carga volumétrica, $\rho_p = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbb{P}}$) e na superfície (atribuída a uma densidade de carga superficial $\sigma_p = \vec{\mathbb{P}} \cdot \hat{n}$) (JACKSON, 1999). A densidade total de carga pode ser expressa como:

$$\rho = \rho_p + \rho_l , \quad (2.73)$$

sendo ρ_l a densidade de carga livre⁶.

A lei de Gauss diz que (JACKSON, 1999)(GRIFFITHS, 1999):

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho = \rho_p + \rho_l = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathbb{P}} + \rho_l , \quad (2.74)$$

onde \vec{E} é o campo total. Combinando os termos de divergentes em (2.74), tem-se :

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{\mathbb{P}}) = \rho_l . \quad (2.75)$$

A expressão em parêntese é designada pela letra \vec{D} e é conhecida como vetor de deslocamento elétrico:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{\mathbb{P}} . \quad (2.76)$$

Logo,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{\mathbb{P}} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \quad (2.77)$$

⁶ A carga livre pode se constituir de elétrons, em um condutor ou íons incorporados ao material (GRIFFITHS, 1999).

de forma que $\vec{\mathbb{D}}$ é proporcional a $\vec{\mathbb{E}}$:

$$\vec{\mathbb{D}} = \epsilon \vec{\mathbb{E}}, \quad (2.78)$$

onde

$$\epsilon = \epsilon_o(1 + \chi_e). \quad (2.79)$$

A constante ϵ é chamada de **permissividade complexa do material**. Dividindo (2.79) por ϵ_o , tem-se:

$$\frac{\epsilon}{\epsilon_o} = \epsilon_r = 1 + \chi_e, \quad (2.80)$$

onde ϵ_r é chamada de **permissividade relativa complexa** ou **constante dielétrica complexa do material** (GRIFFITHS, 1999). Substituindo (2.72) em (2.80), obtêm:

$$\epsilon_r = 1 + \left(\frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right). \quad (2.81)$$

Separando a parte real da imaginária, $\epsilon_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2$,

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (2.82)$$

Logo,

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.83)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\gamma\omega\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}. \quad (2.84)$$

Para resgatar o modelo de Drude (elétrons livres), basta desvincular a mola imaginária do elétron, fazendo $\omega_0 = 0$. Logo,

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3 + \gamma^2\omega}, \quad (2.85)$$

onde,

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.86)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3 + \gamma^2\omega}. \quad (2.87)$$

Para o caso geral de um conjunto de osciladores harmônicos de equações de movimento independentes (uma coleção de pesos e molas). Devido ao princípio de superposição para amplitudes na aproximação harmônica, a polarizabilidade complexa é uma quantidade

aditiva, isto é, somável sobre os osciladores (BOHREN; HUFFMAN, 1983):

$$\vec{\mathbb{P}} = \sum_j \left(\frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \right) \epsilon_0 \vec{\mathbb{E}}. \quad (2.88)$$

A expressão acima representa os j -ésimos osciladores com ω_j frequência de ressonância, γ_j amortecimento e ω_{pj} frequência de plasma.

Seguindo o mesmo raciocínio anterior, obtêm-se a constante dielétrica complexa dos materiais no modelo de Lorentz:

$$\epsilon_r = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \quad (17.1) \quad (2.89)$$

$$\epsilon_r = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} + i \sum_j \frac{\omega\gamma_j\omega_{pj}^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2}. \quad (2.90)$$

Logo,

$$\epsilon_1 = 1 + \sum_j \frac{\omega_{pj}^2(\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2} \quad (2.91)$$

$$\epsilon_2 = \sum_j \frac{\omega\gamma_j\omega_{pj}^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2\omega^2}. \quad (2.92)$$

Para o modelo de Drude,

$$\epsilon_r = 1 - \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega^2 + \gamma_j^2} + i \sum_j \frac{\gamma_j\omega_{pj}^2}{\omega^3 + \gamma_j^2\omega}. \quad (2.93)$$

2.4 Polianilina

A polianilina (PANI) é um polímero que pode apresentar os estados elétricos de um condutor, isolante ou semicondutor, dependendo dos estados de redução e oxidação e/ou dopagem na síntese. Foi relatada pela primeira vez na literatura científica em 1862 por H. Letherby, embora fosse utilizada para tingir algodão desde 1834 (SILVA, 2013). A PANI tem várias vantagens que viabiliza sua aplicação tecnológica, tais como: estabilidade química, facilidade de polimerização e dopagem (CONROY; BRESLIN, 2003). As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada pela fórmula geral mostrada na Figura 2.4:

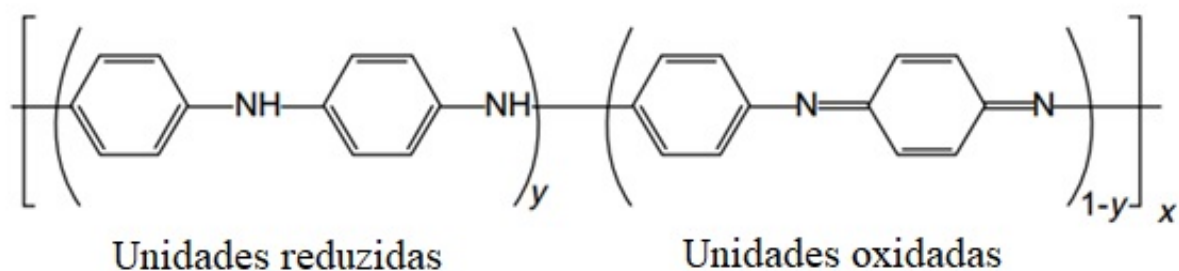


FIGURA 2.4 – Fórmula geral da polianilina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

A fórmula geral da polianilina é composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre **1** para o polímero completamente reduzido, contendo somente nitrogênios amina ($-NH-$) e zero, para o caso completamente oxidado, contendo somente nitrogênios imina ($-N=$) (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a **1**; **0,75**; **0,5**; **0,25**, e **0** respectivamente (Figura2.5).

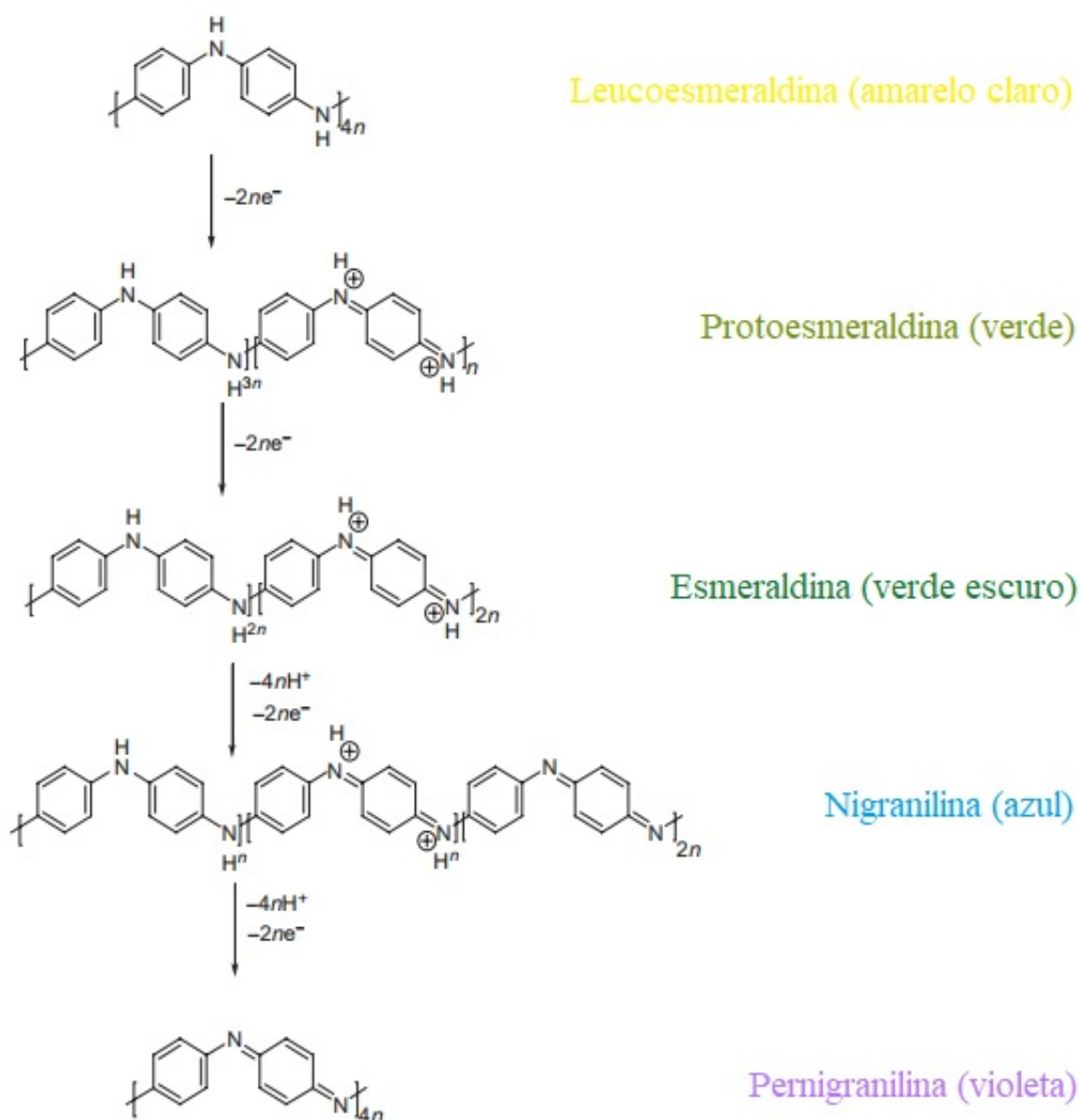


FIGURA 2.5 – Oxidação da polianilina com cores associadas para cada estado redox (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

Cada estado de oxidação pode existir tanto na forma de base (não condutora) como na forma de sal (condutora) (Figura 2.6). O estado de oxidação esmeraldina base em forma de sal é a forma na qual, após dopagem, alcança-se os maiores valores de condutividade (MEDEIROS1 *et al.*, 2012).

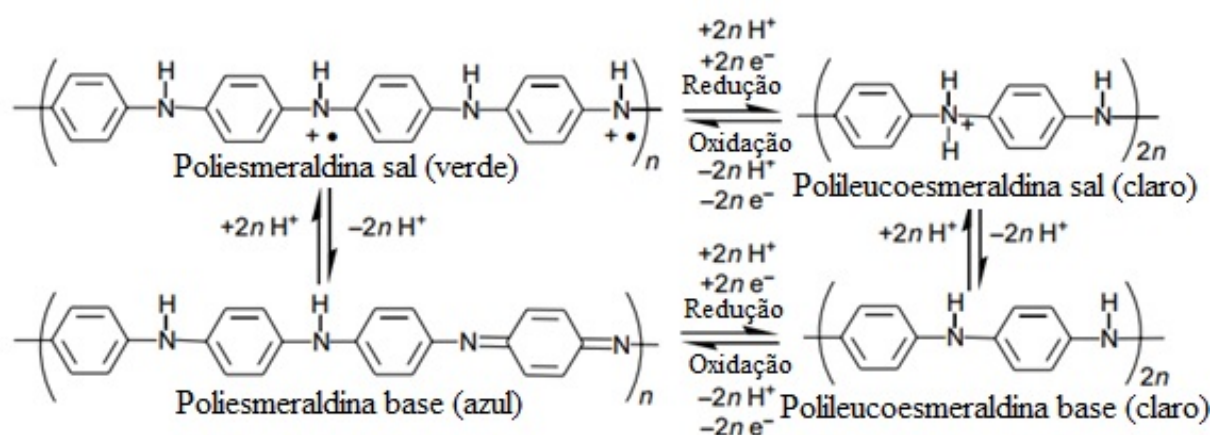


FIGURA 2.6 – Polianilina com reações de troca redox (horizontal) e troca de prótons (vertical). Apenas a forma de sal de esmeralda é condutora. Não são mostradas as formas pernigranilina, protoesmeraldina e nigranilina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

A síntese eletroquímica da polianilina ocorre pela oxidação da anilina sobre um eletrodo de metal inerte como platina, ouro, vidro com uma camada de um óxido condutor na sua superfície ou carbono. Os métodos de eletropolimerização mais utilizados são os de corrente e potencial controlados. A investigação do comportamento eletroquímico da polianilina em função dos seus estados de oxidação e protonação⁷, se faz, em geral, pela técnica de voltametria cíclica da polianilina depositada sobre um eletrodo inerte (MEDEIROS, 2017).

2.4.1 Dopagem da polianilina como o ácido canforsulfônico

A PANI dopada com ácido canforsulfônico (CSA) (Figura 2.7), resulta em filmes com condutividade aproximadamente entre 10^2 S/cm a $4 \cdot 10^2$ S/cm (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007), correspondendo a faixa de condutividade dos semicondutores (10^{-6} a 10^4 S/cm) (MISHRA; SINGH, 2008).

⁷ Protonação é uma reação química que ocorre quando um próton (H^+) liga-se a um átomo, uma molécula ou um íon.

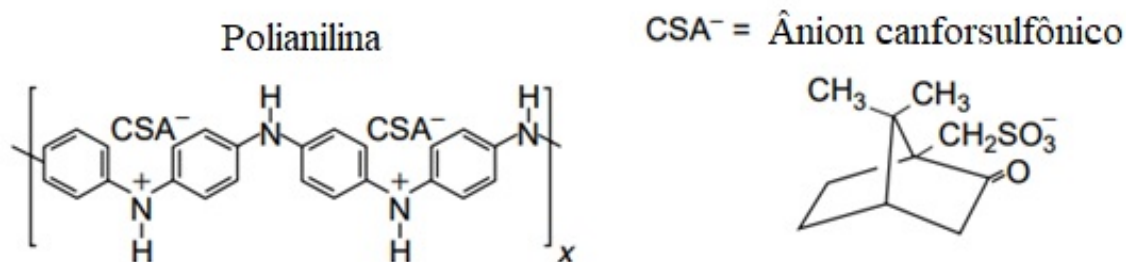


FIGURA 2.7 – Estrutura da polianilina na forma de sal de esmeraldina dopada com o ácido canforsulfônico (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

A Figura 2.8 apresenta os espectros de UV-Vis da polianilina dopada com CSA e desdopada em solução aquosa de NPM(1-metil-2-pirrolidona). O complexo de PANI-CSA é verde após sintetizada e azul quando desdopada. No espectro UV-Vis, existem picos aproximadamente centrados em 340 nm, 440 nm e 800 nm, correspondendo a polianilina dopada (CSA) na sua forma de sal esmeraldina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007)

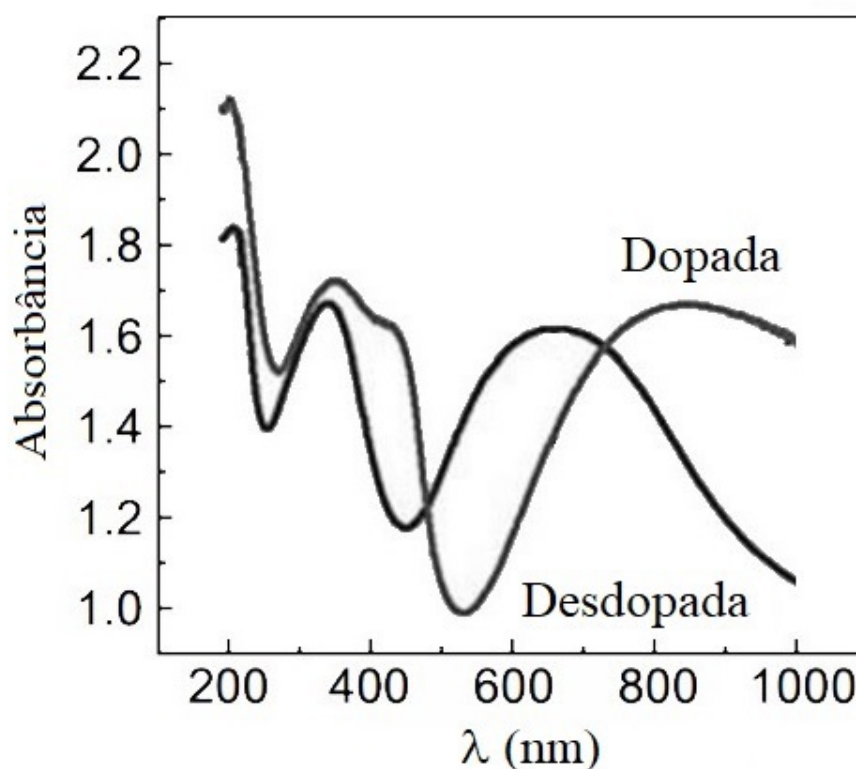


FIGURA 2.8 – UV-Vis polianilina dopada com CSA e desdopada em solução aquosa de NPM (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

2.5 Voltametria Cíclica

A voltametria é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo e a camada adjacente composta de espécies eletroativas na solução. Com esta técnica é possível obter informações sobre os processos eletroquímicos na interface (BRETT; BRETT, 1996).

Ao se analisar uma reação eletródica⁸, deve-se considerar dois aspectos importantes, primeiro o transporte das espécies até a superfície do eletrodo e segundo a reação que ocorre no eletrodo. Portanto, o sistema é governado por processos como: transferência de massa (deslocamento das espécies eletroativas na solução), transferência de carga (transferência de elétrons na superfície do eletrodo) e reações químicas (oxirredução) na transferência de elétrons (BRETT; BRETT, 1996).

O transporte de massa pode ocorrer por três formas: migração (movimento de íons na solução causado por um campo elétrico), convecção (movimentação das espécies causadas por perturbação mecânica) ou difusão (movimentação espontânea das espécies devido à formação de um gradiente de concentração) (BRETT; BRETT, 1996).

A transferência de carga e conseqüentemente as reações eletródicas ocorrem na interface eletrodo/solução, gerando corrente elétrica. A corrente total é constituída de duas componentes, a corrente faradáica (I_f), relativa à reação de oxirredução das espécies no eletrodo e a corrente capacitiva (I_c) que é gerada pela formação da dupla camada (Figura 2.9) e não envolve a transferência de elétrons. Logo, a corrente total é dada por:

$$I = I_f + I_c . \quad (2.94)$$

A capacitância (C_d) é a relação entre a diferença de potencial (ΔV) existente entre a interface do eletrodo e a dupla camada e a carga elétrica (Q) nele armazenada. É calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$C_d = \frac{Q}{\Delta V} . \quad (2.95)$$

Derivando (2.95) em relação ao tempo, tem-se :

$$\frac{dQ}{dt} = C_d \frac{d\Delta V}{dt} \Rightarrow I_c = C_d v , \quad (2.96)$$

sendo v a velocidade de varredura.

⁸ É uma reação de oxirredução que ocorre na interface entre o eletrodo (fase condutora eletrônica) e por espécies eletroativas na solução (fase condutora iônica)(AZEVEDO; GOULART, 1997)

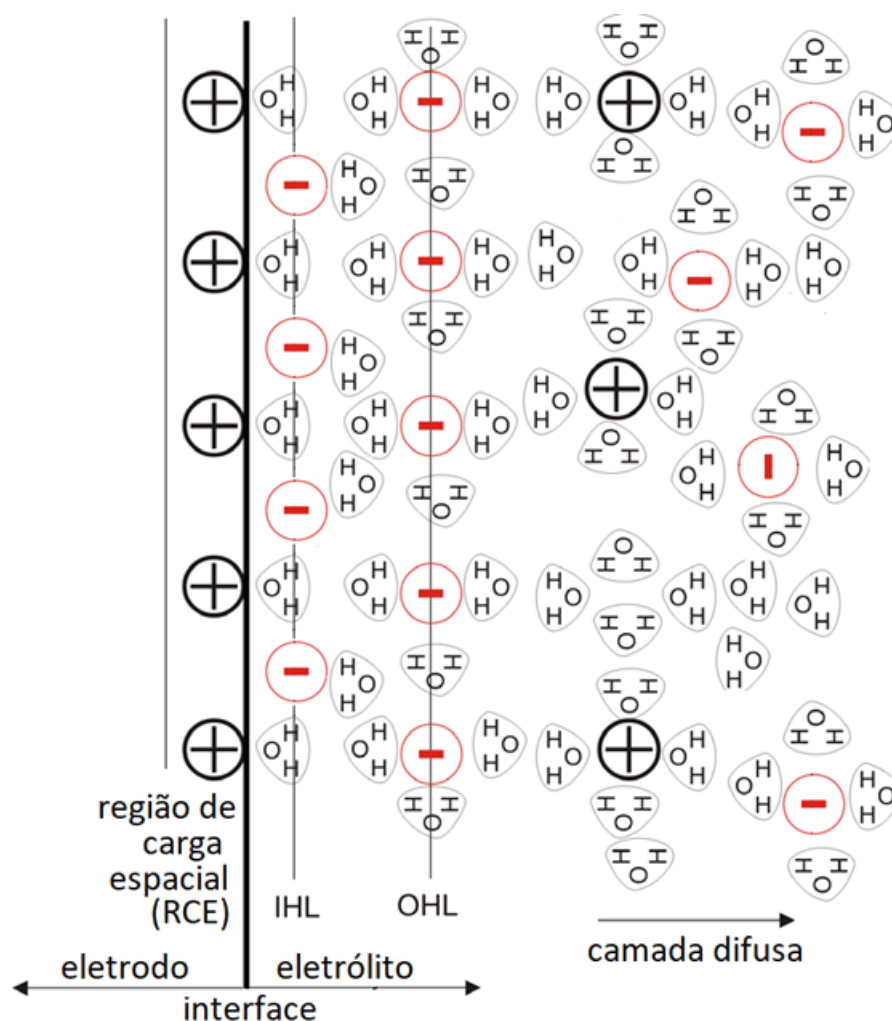


FIGURA 2.9 – Modelo da dupla camada. Sendo IHL e OHL os planos interno e externo de Helmholtz, respectivamente. No plano IHL o íon perde sua solvatação (ou parte dela) e atinge a máxima aproximação do eletrodo, sendo uma ligação forte. O plano OHL passa através dos centros dos íons solvatados e não especificamente adsorvidos. A região difusa (distância máxima de interação eletrodo/íons) está fora de OHL. Depois da camada difusa encontra-se o interior da solução e o campo elétrico gerado pelo eletrodo não causa mais influência sobre os íons.

Sendo a corrente faradáica proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura, $I_f \propto v^{1/2}$ (BRETT; BRETT, 1996), a expressão (2.94):

$$I = C_d v + \delta v^{1/2} . \quad (2.97)$$

Onde, δ é uma constante de proporcionalidade.

Para a velocidade de uma reação de eletrodo,

$$velocidade = k_a [R]_* - k_c [O]_* , \quad (2.98)$$

os valores de k_a e k_c (constantes de velocidade da reação de eletrodo para a redução e oxi-

dação, respectivamente) e de $[R]_*$ e $[O]_*$ (espécie redutora e oxidante próxima do eletrodo) são ambos de extrema importância. Sendo influenciados pelo transporte de espécies. Este transporte pode ocorrer por difusão, convecção ou migração. Normalmente, são escolhidas condições em que os efeitos da migração e convecção podem ser negligenciados. No caso da migração, o uso de excesso de eletrólito não reativo na solução (concentração de 50 a 100 vezes maior que a concentração da espécie eletroativa de interesse) diminui a intensidade do campo elétrico devido a criação de um gradiente de cargas (efeito de blindagem). E a convecção pode ser desprezado quando não há perturbação mecânica na solução. Assim, o transporte de massa para a superfície do eletrodo, ocorre predominantemente por difusão. Sendo, k_d o coeficiente de transferência de massa dentro da camada difusão. Estas expressões podem ser descritas da seguinte forma (BRETT; BRETT, 1996):

$$k_a = k_0 e^{\alpha_a n F (E - E^{0'}) / RT} \quad (2.99)$$

$$k_c = k_0 e^{-\alpha_c n F (E - E^{0'}) / RT} \quad (2.100)$$

Onde a corrente eletrolítica é dada por:

$$I = nFA(k_a[R]_* - k_c[O]_*) \quad (2.101)$$

Substituindo (2.99) e (2.100) em (2.101), tem-se:

$$I = nFAk_0([R]_* e^{\alpha_a n F (E - E^{0'}) / RT} - [O]_* e^{-\alpha_c n F (E - E^{0'}) / RT}) \quad (2.102)$$

Sendo, n o número estequiométrico de elétrons transferidos por cada espécie, F é a constante de Faraday, A a área do eletrodo, k_0 a constante de velocidade padrão, R a constante dos gases, T a temperatura, α_a e α_c são os coeficientes de transferência de carga anódica e catódica, respectivamente, sendo igual a $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$ para eletrodos metálicos inertes. E $(E - E^{0'})$ advém da equação de Nernst. Para reações reversíveis, $k_0 \gg k_d$. A equação de Nernst na superfície do eletrodo é dada por (BRETT; BRETT, 1996):

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O]_*}{[R]_*} \quad (2.103)$$

Onde, $E^{0'}$ o potencial formal.

Os parâmetros mais importantes que podem ser obtidos a partir de um voltamograma cíclico são: potencial de pico anódico (E_{pa}), potencial de pico catódico (E_{pc}), corrente de pico anódico (I_{pa}) e corrente de pico catódico (I_{pc}). Estes parâmetros estão ilustrados na Figura 2.10, para uma reação reversível.

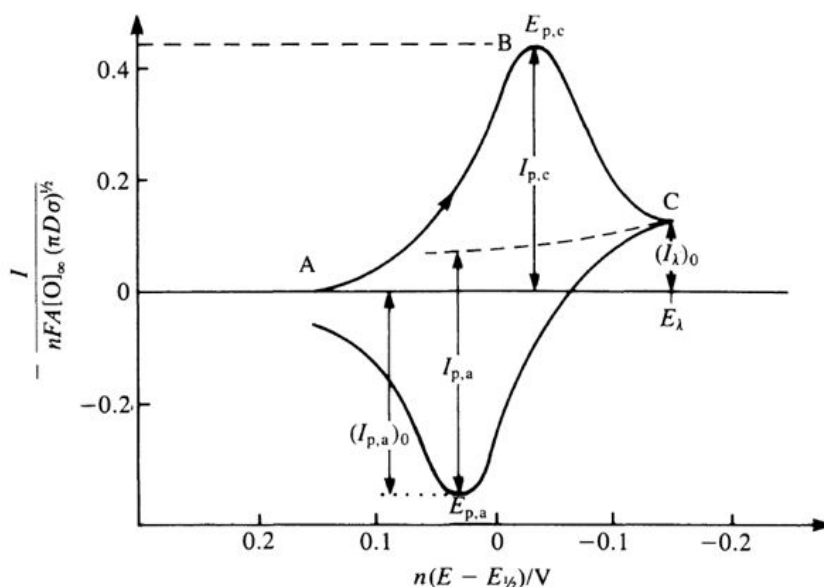


FIGURA 2.10 – Voltamograma cíclico para um sistema reversível.

Existem três sistemas de comportamento nas curvas de um voltamograma cíclico: sistemas reversíveis, irreversíveis e quase-reversíveis. Nos sistemas reversíveis aparecem dois picos, um de origem catódica e outro de origem anódica, sendo os picos $E_{p,c}$ e $E_{p,a}$, relativamente próximos no eixo das abscissas. Nos sistemas irreversíveis não aparece nenhum pico inverso ao inverter a direção de varredura. Nos sistemas quase-reversíveis, a irreversibilidade aumenta com o aumento da velocidade de varredura, verificando-se ao mesmo tempo, uma diminuição da corrente de pico e uma separação crescente entre os picos catódicos e anódicos.

2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os sistemas eletroquímicos podem ser estudados com métodos baseados em medições de impedância. Estes métodos envolvem a aplicação de uma pequena perturbação, esta pequena perturbação imposta pode ser do potencial aplicado, ou da corrente aplicada. O fato de a perturbação ser pequena traz vantagens em termos da solução das equações matemáticas, pois é possível usar formas-limite (BRETT; BRETT, 1996).

A resposta à perturbação aplicada, que é geralmente oscilatória (escrita em termos de senos e cossenos), pode diferir em fase e amplitude do sinal aplicado. A medição da diferença de fase e de amplitude (i. e., impedância) permite a análise da dupla camada elétrica. Esta caracterização traz grande informações nos estudos de corrosão, de membranas, de sólidos iônicos, de eletrólitos sólidos, de polímeros condutores e de interfaces líquido/líquido (BRETT; BRETT, 1996).

A resposta eletroquímica de uma perturbação é muito importante em técnicas de impedância. Esta resposta não pode ser entendida sem um conhecimento dos princípios fundamentais de circuitos elétricos.

Considere uma aplicação de uma voltagem oscilatória:

$$V = V_0 \sin \omega t , \quad (2.104)$$

onde V_0 é a amplitude máxima e ω a frequência ($rad\ s^{-1}$) de um circuito elétrico que contém combinações de resistência e capacitâncias. A resposta é uma corrente, dada por:

$$I = I_0 \sin (\omega t + \Phi) , \quad (2.105)$$

onde Φ é o ângulo de fase entre a perturbação e a resposta. O fator de proporção entre V e I é a impedância. As impedâncias consistem em resistências, reatâncias, (derivadas de elementos capacitivos) e indutâncias. As indutâncias não serão consideradas aqui, porque, para células eletroquímicas, apenas surgem para frequências muito elevadas ($> 1\ MHz$) (BRETT; BRETT, 1996).

Resistência

No caso de uma resistência pura, R , a lei de Ohm $V = IR$ conduz a

$$I_R = \frac{V_0}{R} \sin \omega t \quad (2.106)$$

e $\Phi = 0$. Não há diferença de fase entre o potencial e corrente.

Capacitância

Para um condensador puro

$$I_C = C \frac{dV}{dt} . \quad (2.107)$$

Derivando (2.104), obtém-se:

$$I_C = \omega C V_0 \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) = \frac{V_0}{X_C} \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) . \quad (2.108)$$

Ao comparar com (2.105), vê-se que $\Phi = \pi/2$, isto é, a corrente fica atrasada em relação ao potencial de $\pi/2$. $X_C = (\omega C)^{-1}$ é conhecida como a reatância capacitiva (medida em ohms).

2.6.1 Representação no plano complexo

Dados os ângulos de fase diferentes das resistências e das reatâncias, como foi descrito na seção anterior, é útil a representação em duas dimensões. No eixo x o ângulo de

fase é zero. As reatâncias puras são representadas no eixo y . Sendo o eixo real para as resistências e o eixo imaginário para as reatâncias, (Figura 2.11) (BRETT; BRETT, 1996).

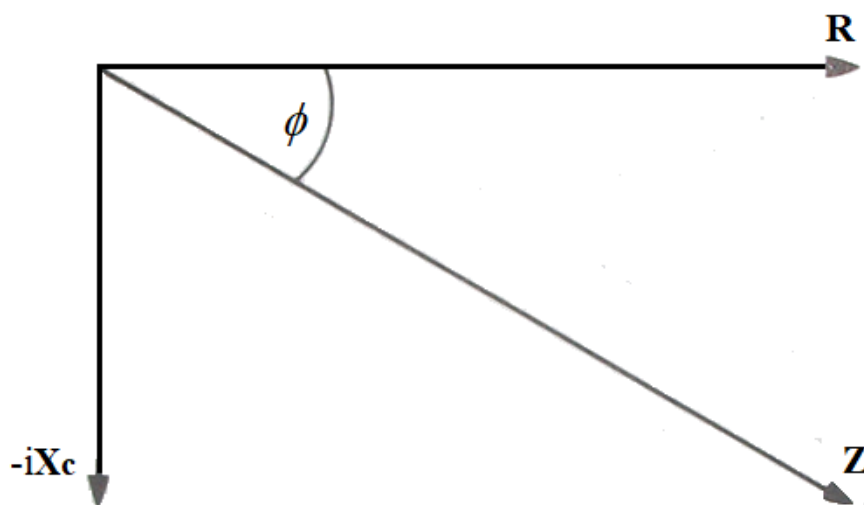


FIGURA 2.11 – Representação da impedância contendo as componentes resistiva e capacitiva no plano complexo (BRETT; BRETT, 1996)

2.6.2 Resistência e capacitância em série

A diferença de potencial total é a soma das diferenças de potencial através dos dois elementos. Pela lei de Kirchoff as correntes têm de ser iguais, isto é

$$I = I_R = I_C . \quad (2.109)$$

A representação como vetores (\vec{R} e \vec{X}_C) no plano complexo está indicada na Figura 2.11. A soma vetorial de $-i\vec{X}_C$ e de \vec{R} dá a impedância \vec{Z} . Como vetor, a impedância é

$$\vec{Z} = \vec{R} - i\vec{X}_C . \quad (2.110)$$

A grandeza da impedância é

$$|\vec{Z}| = \sqrt{\vec{Z} \cdot \vec{Z}^*} = (R^2 + X_C^2)^{1/2} \quad (2.111)$$

e o ângulo de fase:

$$\Phi = \arctan \frac{|X_C|}{|R|} = \frac{1}{\omega RC} . \quad (2.112)$$

Frequentemente, a componente da impedância em fase é designada Z' e a componente fora de fase, i.e., a $\pi/2$, designada por Z'' . Ou seja, $\vec{Z} = Z'\hat{x} + iZ''\hat{y}$ Portanto para este

caso,

$$Z' = R \text{ e } Z'' = -X_C . \quad (2.113)$$

Aparece uma linha vertical no gráfico de impedância no plano complexo, visto que Z' é constante, mas Z'' varia com a frequência.

2.6.3 Resistência e capacitância em paralelo

Sistemas paralelos: a corrente total, I_{total} , é a soma das correntes,

$$I_{total} = I_R + I_C = \frac{V_0}{R} \sin \omega t + \frac{V_0}{X_C} \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) . \quad (2.114)$$

O cálculo da soma vetorial das correntes é dado por:

$$|I_{total}| = (I_R^2 + I_C^2)^{1/2} = V \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{1/2} \quad (2.115)$$

e o ângulo de fase igual a:

$$\Phi = \text{artan} \frac{I_C}{I_R} = \text{arctan} \frac{1}{\omega RC} , \quad (2.116)$$

que é igual para a combinação RC em série.

Sendo a impedância um fator de proporção entre V e I , $V \propto I$. A expressão (2.115) fornece o modulo da impedância,

$$\frac{1}{|Z|} = \left(\frac{1}{ZZ^*} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{1/2} , \quad (2.117)$$

logo,

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} - \frac{1}{iX_C} . \quad (2.118)$$

Organizando a expressão acima, obtém-se:

$$Z = \frac{R(1 - i\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} . \quad (2.119)$$

Logo,

$$\vec{Z} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \hat{x} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \hat{y} . \quad (2.120)$$

E, portanto,

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} , \quad Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} . \quad (2.121)$$

O gráfico de $-Z''$ vs. Z' é um semicírculo de raio $R/2$ no plano complexo e de valor máximo $|Z''|$, definido $\omega RC = 1$.

2.6.4 Circuito equivalente de uma célula eletroquímica

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente que inclui a combinação de resistência e capacitâncias. Estes circuito deve conter, pelo menos, componentes para representar (BRETT; BRETT, 1996):

1. a dupla camada: um condensador de capacitância C_d
2. a impedância do processo faradaico Z_f
3. a resistência, R_Ω , que é a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho e de referência.

A impedância Z_f mede a resistência de transferência de carga, R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transferência de massa das espécies eletroativas, chamada de impedância de Warburg, Z_w . Assim, para reações cineticamente favorecidas ($R_{ct} \rightarrow 0$) Z_w predomina e para reações difíceis ($R_{ct} \rightarrow \infty$) R_{ct} predomina. Este circuito designa-se por circuito de Randles.

A impedância de Warburg, Z_W , do circuito de Randles consistindo numa resistência e uma capacitância em série onde as componentes em fase Z'_w e fora de fase Z''_w , com $Z = Z' + Z''$, são dados por (BRETT; BRETT, 1996):

$$Z'_w = \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.122)$$

$$Z''_w = -\sigma\omega^{-1/2}, \quad (2.123)$$

onde,

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{D_O^{1/2} [O]_\infty} + \frac{1}{D_R^{1/2} [R]_\infty} \right). \quad (2.124)$$

Em termos da impedância faradaica Z_f ,

$$Z'_f = R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.125)$$

$$Z''_f = -\sigma\omega^{-1/2} \quad (2.126)$$

Para o circuito equivalente de Randles completo de uma reação de transferência de carga simples, as componentes da impedância em fase e fora de fase são dados por (BRETT; BRETT, 1996):

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(\sigma\omega^{\frac{1}{2}}C_d + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (2.127)$$

$$-Z'' = \frac{\omega C_d \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2 + \sigma^2 C_d + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}}{\left(\sigma\omega^{\frac{1}{2}}C_d + 1\right)^2 + \omega^2 C_d^2 \left(R_{ct} + \sigma\omega^{-\frac{1}{2}}\right)^2}. \quad (2.128)$$

Estas componentes acima estão representadas por um gráfico no plano complexo na Figura 2.12 (gráfico de Sluyters ou Cole-Cole).

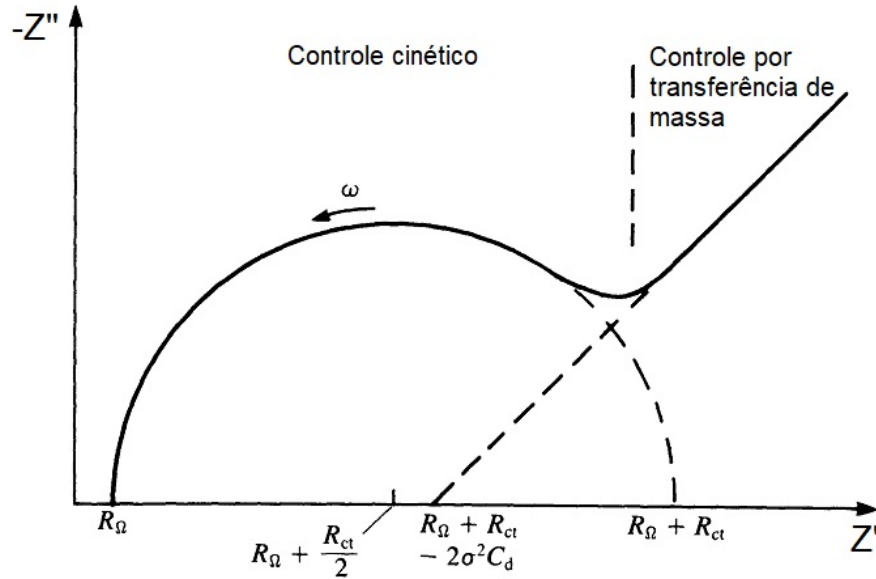


FIGURA 2.12 – Gráfico de impedância no plano complexo de um sistema eletroquímico simples: $O + ne^- \rightarrow R$ (BRETT; BRETT, 1996)

É interessante considerar duas formas-limite para as expressões acima:

1. $\omega \rightarrow 0$

$$Z' = R_{\Omega} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.129)$$

$$-Z'' = \sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_d. \quad (2.130)$$

Este limite de baixa frequência é uma linha reta, que extrapolada para o eixo real, dá uma intercepção em $R_{\Omega} + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$. A linha correspondente é uma reação controlada somente

por difusão, e a impedância é de Warburg, Z_w (mede a dificuldade de transferência de massa das espécies eletroativas), sendo o ângulo de fase $\pi/4$.

1. $\omega \rightarrow \infty$.

No limite de altas frequências o controle é puramente cinético e $R_{ct} \gg Z_w$. Análogo a combinação paralela RC.

$$Z' = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2.131)$$

$$-Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}. \quad (2.132)$$

Simplificando, obtém-se

$$\left(Z' - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2. \quad (2.133)$$

Esta última expressão é a equação de um círculo de raio $R_{ct}/2$ com intercepto em R_{ct} no eixo Z' quando $\omega \rightarrow \infty$ e $R_{\Omega} + R_{ct}$ quando $\omega \rightarrow 0$. Para frequências muito altas, Z'' é pequeno e $Z' \rightarrow R_{ct}$. Para frequências muito baixas, $Z'' \rightarrow 0$ e $Z' \rightarrow R_{\Omega} + R_{ct}$.

3 Metodologia

3.1 Materiais e Metodologia

3.1.1 Materiais

3.1.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: anilina P. A. destilada e comercializada pela Isofar Indústria e Comércio, ácido canforsulfônico (grau de pureza 99% comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry), ácido clorídrico (grau de pureza 37% comercializado pela Alphatec Química Fina), nitrato de prata P. A. industrializado por: Vetec Química Final LTDA com grau de pureza 99,8%, Polivinilpirrolidona (fabricante: ISP Technologies INC.), dióxido de titânio comercializado pela Sigma Aldrich Chemistry, acetona P. A. com grau de pureza de 99,5% e comercializada pela Alphatec.

3.1.1.2 Equipamentos

Balança eletrônica de precisão SHIMADZU com precisão de 0,1 mg. Espectrômetro de Ultravioleta-Visível Varian Cary 50 Scan. Espectrômetro de Infravermelho PerkinElmer modelo Spectrum 100, com acessório de refletância total atenuada. Microscópio Eletrônico de Varredura MEV Philips-XL 30 equipado com detector de elétrons retroespelhados. Potenciostato/Galvanostato Omnimetra modelo PG39M. Autolab PGSTAT302N (interface NOVA). Câmara Escura com lâmpada ultravioleta (pico em torno de 254 nm). Ultrassom Cristófoli com frequência ultrasônica de 42 kHz e capacidade de 2,5 L. Micrômetro Externo centesimal 025(0,01 mm) Mainard Modelo M-ME100. Paquímetro Universal 300 mm(0,05 mm) Mitutoyo 530-115. Os eletrodos utilizados foram: dois fios de platina de (50,00 ± 0,05) mm de comprimento e (0,50 ± 0,01) mm de espessura. Eletrodo de referência de Ag/AgCl.

3.1.2 Obtenção de Nanopartículas de Prata

As Nanopartículas de prata (NPsAg) foram obtidas via radiação ultravioleta (comprimento de onda entorno de 254 nm), Figura 3.2. A solução de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) aquoso, contendo nitrato de prata (AgNO_3) sofreu irradiação em uma câmara escura, sobre leve agitação durante 4 horas utilizando um ultrassom. A reação está descrita na Figura 3.1(a). As NPsAg obtidas foram estabilizadas pelo polímero PVP, Figura 3.1(c). O PVP é capaz de formar ligações de hidrogênio com outras moléculas por conter grupos doadores de elétrons como nitrogênio e oxigênio (ALVES *et al.*, 2012). Em soluções com o caráter químico ácido, ocorre a transferência de carga entre os átomos de nitrogênio e oxigênio do PVP, Figura 3.1(c). O PVP aquoso tem o caráter ácido com o pH igual a 5,02 (RAC *et al.*, 2014). Portanto, em meio aquoso o PVP pode agir como agente ligante das nanopartículas. Devido à elevada área superficial das NPsAg existe uma forte atração entre o ligante PVP e as NPsAg. A camada de PVP em torno das NPsAg forma uma camada estérea que diminui a força atrativa entre as NPsAg evitando assim a agregação, Figura 3.1(b).

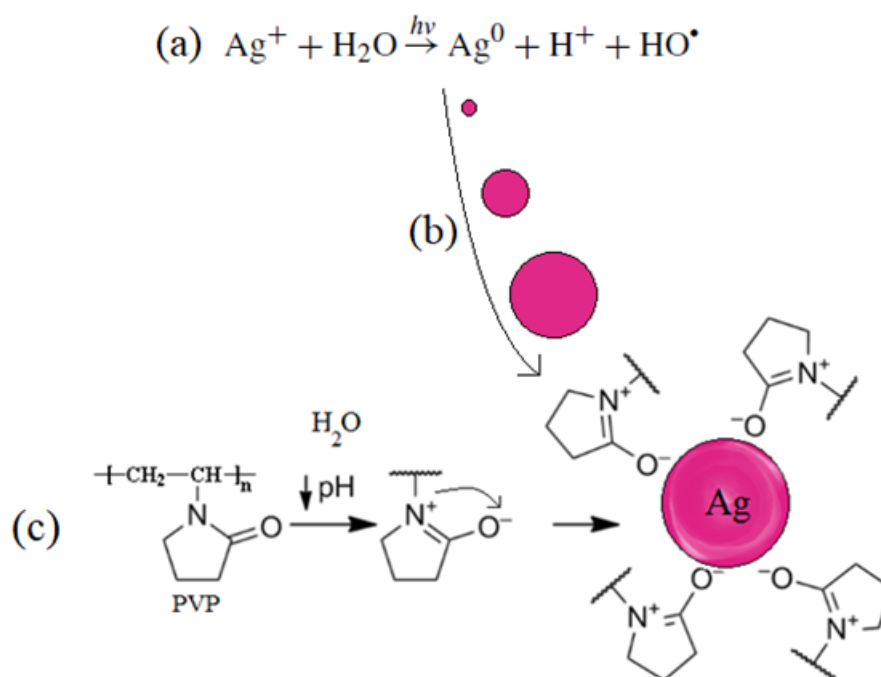


FIGURA 3.1 – Diagrama do processo na obtenção das NPsAg. (a) Redução da prata via radiação eletromagnética, no espectro do ultravioleta (254 nm). A radiação ultravioleta quebra a molécula de água liberando um elétron aquoso, o íon de prata Ag^+ captura o elétron aquoso tornando-se neutro Ag^0 . (b) Os átomos de prata Ag^0 na solução agregam-se por ligação metálica e a posteriori o PVP estabiliza os agregados de prata (atração entre o agregado de prata e o PVP aquoso) ao criar uma camada polimérica estérea em torno das NPsAg. (c) A transferência de carga entre os átomos de nitrogênio e oxigênio do PVP aquoso. Fonte: Adaptada de (RAC *et al.*, 2014)

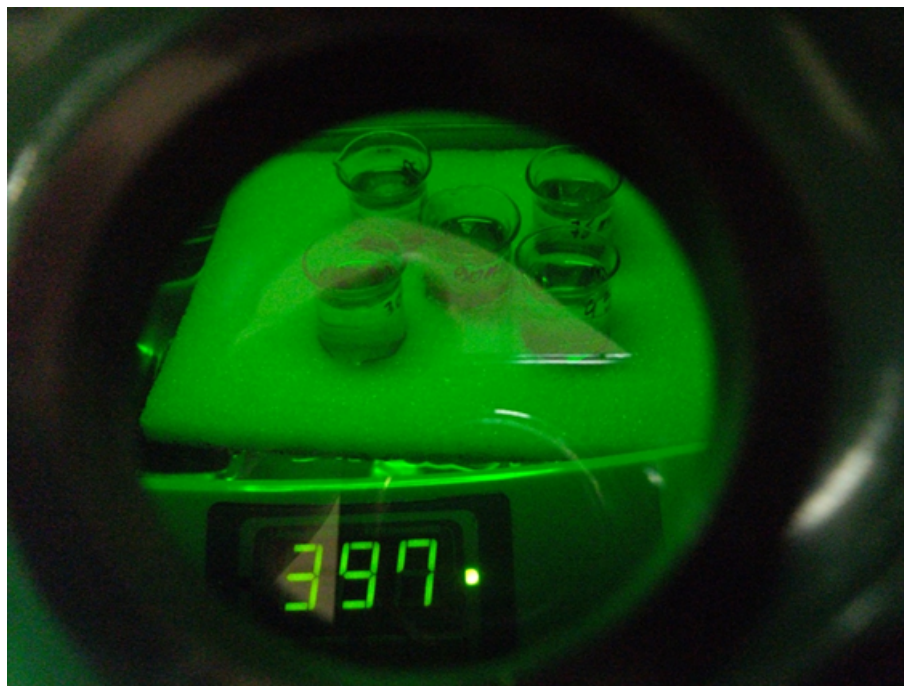


FIGURA 3.2 – Interior da câmara escura. Solução de nitrato de prata em PVP aquosa exposta à radiação ultravioleta (254 nm), sobre agitação utilizando um ultrassom. O número 397 visto dentro da câmara escura é o tempo de agitação do ultrassom em contagem regressiva, iniciada em 400 segundos até o desligamento automático em 0 segundo.

Todos as soluções expostas a radiação ultravioleta em uma câmara escura foram submetidas a uma agitação durante 4 horas utilizando um ultrassom, Figura 3.2. Para que não houvesse mudança na dinâmica de agregação das NPsAg, mas somente na dinâmica de dispersão das NPsAg, ou seja, entre a superfície (região exposta a radiação) e o interior da solução (Figura 3.3), colocou-se água dentro do ultrassom até a marca limite especificada no aparelho e as soluções foram postas em cima de um isolante térmico (isopor) evitando assim grandes vibrações e aumento de temperatura nas soluções. O tempo total de exposição de todas as amostras foram de 72 horas, sendo 4 horas de agitação e 68 horas sem agitação, garantindo assim que, todos os íons de prata fossem reduzidos, ou seja, até que não houvesse mais mudança de tonalidade de cor na solução, Figura 3.4. No preparo das soluções, foram dissolvidos em cada amostra 0,021[2]¹, 0,042[4], 0,084[8], 0,169[6] e 0,339[2] gramas de nitrato de prata em 50 ml de PVP aquoso. Foram utilizadas várias concentrações de PVP em 100 ml de água. As concentrações foram: 0,2%, 0,5%, 1%, 2% e 4,5% de PVP aquoso. A relação entre massa do soluto e volume do solvente é dada pela concentração:

$$C (\%) = \frac{m_{pol.}}{V_{sol.}} 100\% \quad , \quad (3.1)$$

onde, $m_{pol.}$ é a massa do polímero (soluto) em gramas e $V_{sol.}$ o volume do solvente (água)

¹O termo entre colchetes [] representa o erro da balança (número duvidoso especificado pelo fabricante).

em mililitros.

Para averiguar a estabilidade das nanopartículas em solução, utilizou-se a primeira solução (0,0212g de $AgNO_3$ em 0,5% de PVP aquoso) feita neste trabalho no dia 21/06/2017 as 13:30 hs, a solução foi exposta à radiação solar em um dia sem nuvens durante 3 horas e 30 minutos, obtendo uma solução de coloração avermelhada, sendo caracterizada no UV-Vis no mesmo dia. A mesma solução foi caracterizada no UV-Vis depois de 4 meses, ou seja, no dia 30/10/2017. Ao analisar a Figura 3.5 não há variação nas curvas de absorbância, mostrando grande estabilidade das NPsAg, não havendo mudança na coloração da solução e também não houve decantação das NPsAg.

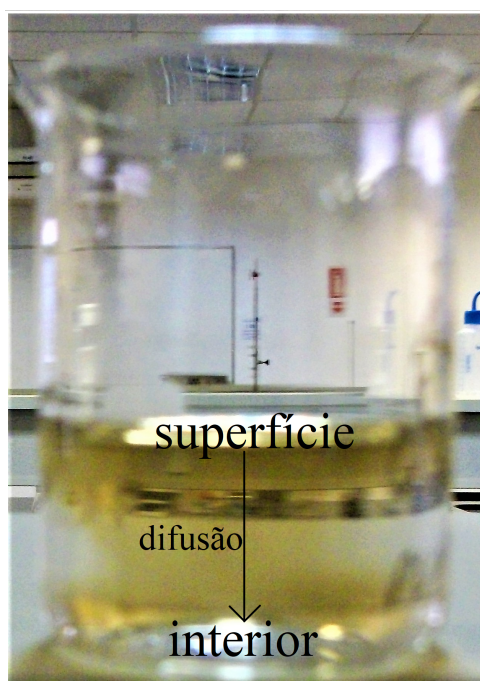


FIGURA 3.3 – Representação da difusão (seta vertical) entre a região de maior concentração de NPsAg (superfície da solução) para a região de menor concentração de NPsAg (interior da solução).

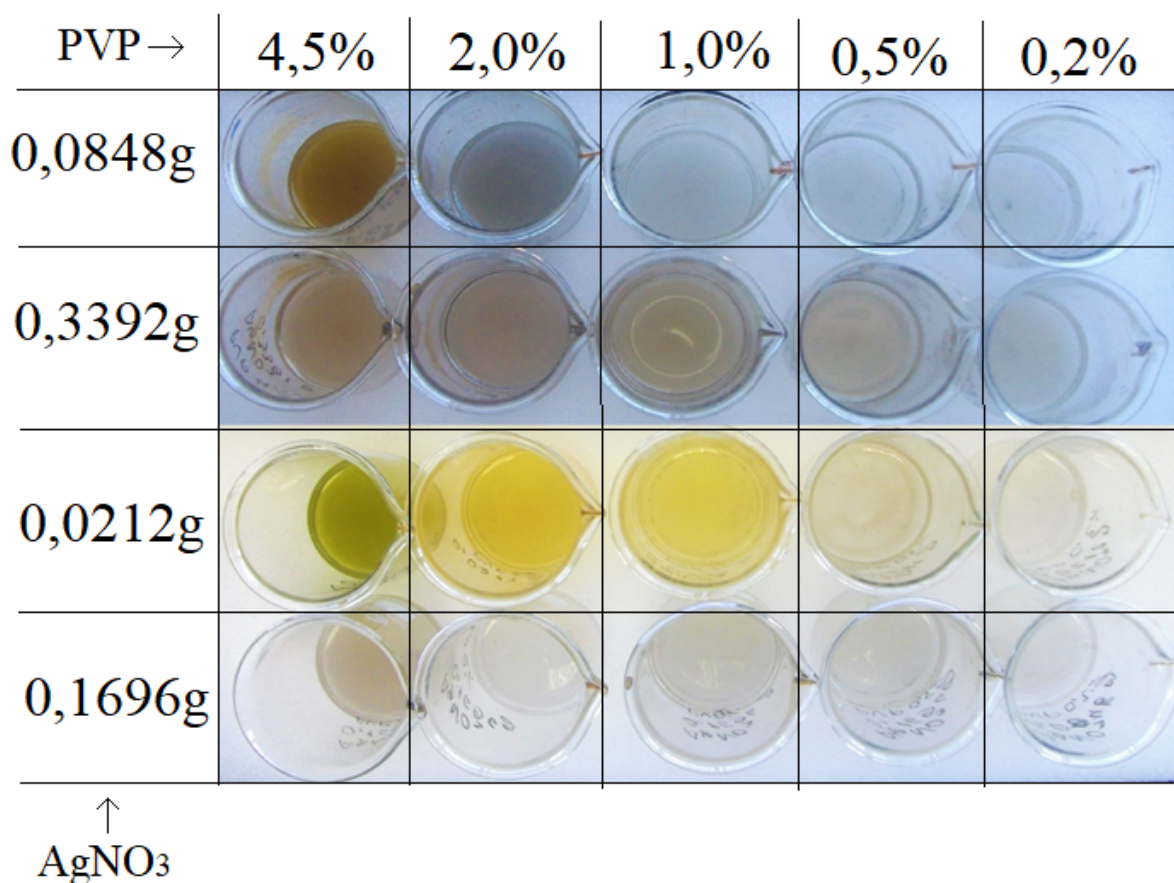


FIGURA 3.4 – Variações de cores das soluções, após a exposição na câmara de ultravioleta durante 72 horas. As variações de cores indicam diferentes tamanhos de NPsAg (HORIKOSHI; SERPONE, 2013). Para a mesma coluna (linha vertical de soluções) não há variação na concentração do PVP, da esquerda para direita tem-se: 4,5%, 2%, 1%, 0,5% e 0,2% de PVP aquoso. E para mesma linha (linha horizontal de soluções) não há variação do nitrato de prata em solução, de cima para baixo tem-se: 0,084[8], 0,339[2], 0,021[2] e 0,169[6] gramas de $AgNO_3$.

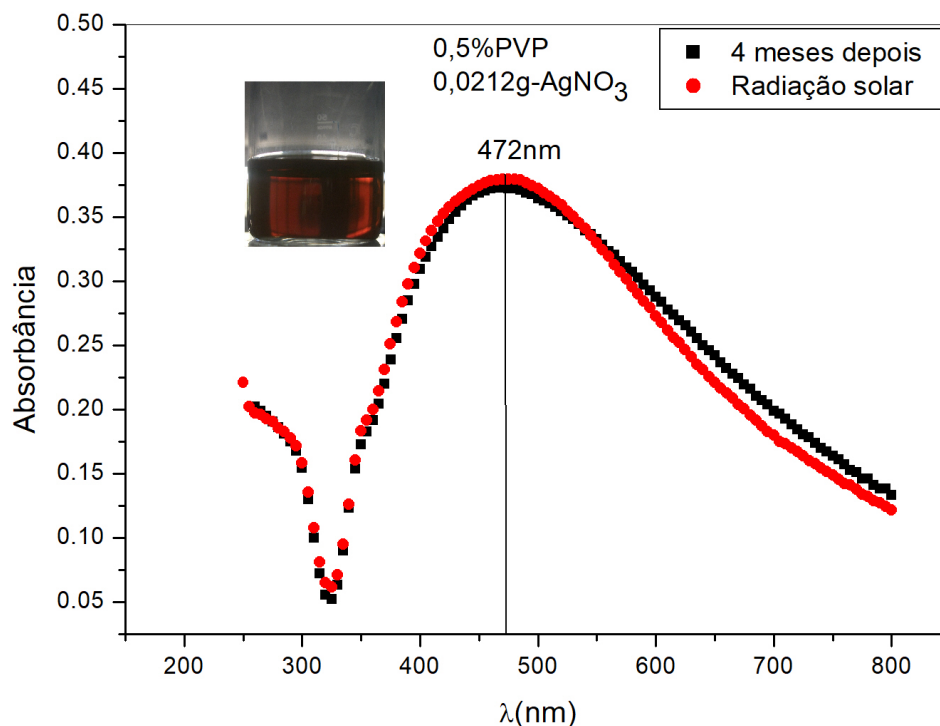


FIGURA 3.5 – As curvas de absorvâncias da solução de 0,0212g de $AgNO_3$ em 0,5% de PVP aquoso, exposta a radiação solar. A mesma amostra foi caracterizada duas vezes no UV-Vis em período de tempo diferente (4 meses de diferença). A curva de absorvância mostra grande estabilidade das NPsAg em solução de PVP aquoso.

3.1.3 Síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA)

A polimerização eletroquímica da polianilina (PANI) foi realizada através do método de voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostático, na faixa de potencial de 0,0 V a 1,4 V a uma velocidade de $50mV.s^{-1}$, com 20 ciclos. A solução eletrolítica utilizada para polimerização eletroquímica do monômero foi composta de $1,0mol.L^{-1}$ do ácido canforsulfônico (CSA) e $0,1mol.L^{-1}$ de anilina. A polimerização foi realizada utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos, Figura 3.6, sendo dois fios de platina um como eletrodo de trabalho (WE) e o outro como contra-eletrodo (CE) e o eletrodo Ag/AgCl como referência. O eletrodo de trabalho contendo PANI-CSA foi lavado com água destilada e seco em temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}C$) por 24 horas para caracterização eletroquímica.

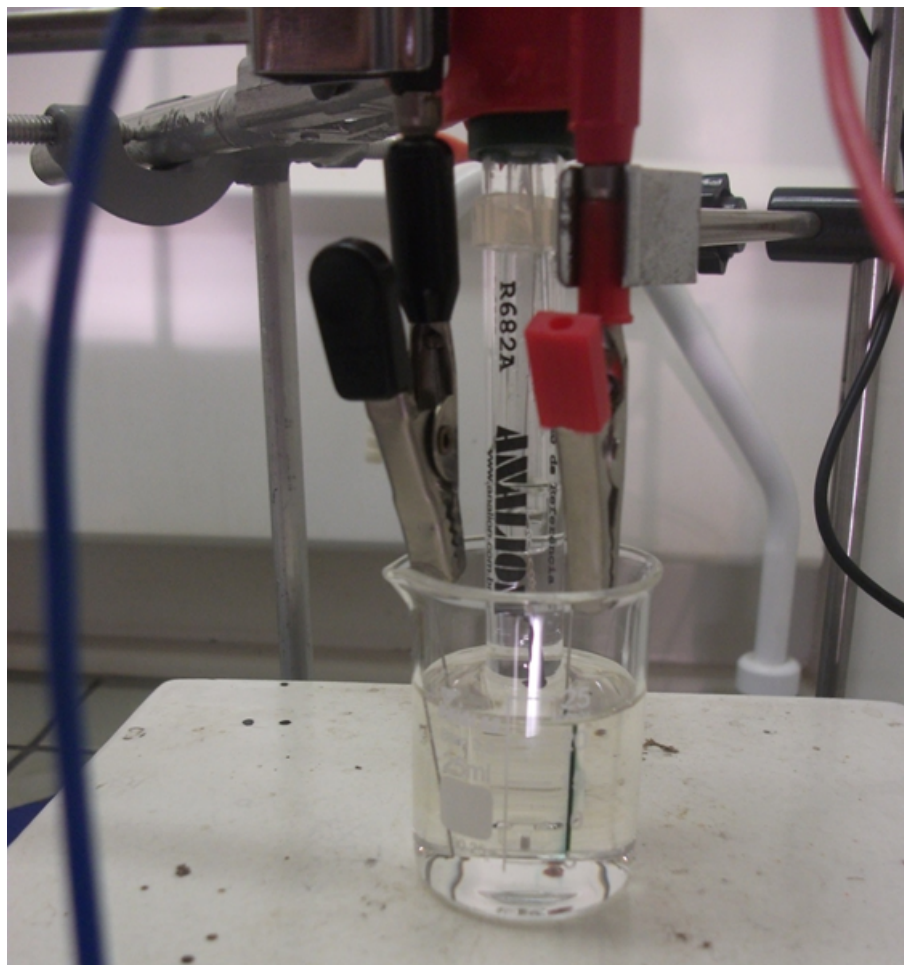


FIGURA 3.6 – Célula eletroquímica com três eletrodos: eletrodo de trabalho (WE) (Platina), contra-eletrodo (CE) (Platina) e o eletrodo de referência (Ag/AgCl). Polimerização da PANI-CSA (cor verde) no eletrodo de trabalho (WE).

3.2 Caracterização

3.2.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Utilizando um espectrômetro UV-Vis (*Cary 50 Scan*), as medidas de absorvância para as soluções contendo nanopartículas de prata foram realizadas entre 200 nm e 800 nm. No processo, foi utilizada cubeta de quartzo com 10 mm de largura e uma capacidade de 3,5 ml. As múltiplas reflexões nas interfaces ar-quartzo, quartzo-solução, solução-quartzo e quartzo-ar são desconsideradas ao realizar uma medida de referência (chamada de solução branca) com a solução de PVP aquoso na cubeta de quartzo, sem NPsAg. Desse modo, o espectro adquirido corresponde apenas à extinção de luz pelas nanopartículas de prata. Após as caracterizações das NPsAg, foram adicionados 0.002[4] gramas de TiO_2 (material nano-estruturado cedido pelo prof. Dr. Alvaro Queiroz, instituto IFQ-UNIFEI), obtendo assim NPsAg- TiO_2 em solução de PVP aquoso, caracterizando-a no espectrômetro UV-

Vis. A partir da solução de 5 ml de NPsAg- TiO_2 de PVP aquoso, foi colocado dentro desta solução um fio de platina contendo PANI-CSA (após a polimerização de 20 ciclos na voltametria cíclica) e agitado por ultrassom, para que o polímero dispersasse de forma homogênea na solução. Em seguida a solução PANI-CSA-NPsAg- TiO_2 em PVP aquoso foi caracterizada no UV-Vis. Depois houve a inversão do procedimento, ao invés de colocar TiO_2 na solução de PVP aquoso contendo NPsAg, colocou-se PANI-CSA, obtendo assim PANI-CSA-NPsAg em solução de PVP aquoso, seguindo os mesmos procedimentos descritos acima. A amostra de PANI-CSA- TiO_2 foi obtida através da polimerização da PANI-CSA com 0,002[1] grama de TiO_2 em suspensão na solução.

Para as medidas de absorvância da PANI-CSA e do TiO_2 foram feitos os seguintes procedimentos: o fio de platina contendo PANI-CSA (após a polimerização de 20 ciclos na voltametria cíclica) foi colocado em 5 ml de acetona e agitado por ultrassom, a posteriori a caracterização desta solução no espectrômetro UV-Vis, tendo como solução branca a acetona. Na sequência foram colocados 0,002[4] gramas de TiO_2 em 5 ml de acetona e levado ao espectrômetro para as medidas de absorvância.

3.2.2 Voltametria Cíclica

O eletrodo de platina contendo PANI-CSA foi caracterizado por voltametria cíclica (VC) utilizando o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), operando no modo potenciostato, na faixa de potencial de 1,0 V a -0,20 V a velocidades entre 5 mV.s^{-1} e 10 mV.s^{-1} . As amostras foram caracterizadas utilizando como eletrólito uma solução de ácido clorídrico $1,0\text{ mol.L}^{-1}$, um fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo de referência (Ag/AgCl).

3.2.3 Impedância Eletroquímica

O eletrodo de platina contendo PANI-CSA foi caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) em solução de $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ de HCl. As medidas de impedância foram conduzidas com o potenciostato/galvanostato Autolab da Metrohm modelo PGSTAT302N (interface NOVA), usando uma amplitude de potencial alternada de 10 mV (amplitude suficientemente baixa para garantir uma resposta linear do sistema eletroquímico) varrendo frequências entre 10 kHz e 100 mHz com 50 pontos de frequência.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização por TGA foi realizada no analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu. As amostras foram submetidas a uma velocidade de aquecimento controlada e a

variação de massa foi monitorada em função da temperatura. A análise termogravimétrica foi realizada a uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera de nitrogênio e em cadinho de alumina.

3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier – (FTIR)

A mostra PANI-CSA em pó foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise espectroscópica foi feita no espectrômetro FT-IR modelo Spectrum 100 Series da Perkin Elmer, na faixa de operação de 650 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e usando um acessório de refletância total atenuada (ATR). Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe. A amostra da PANI-CSA depois de lavada e seca em temperatura ambiente por 72 horas, foi macerada em almofariz de ágata antes da análise.

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico (PANI-CSA) por voltametria cíclica

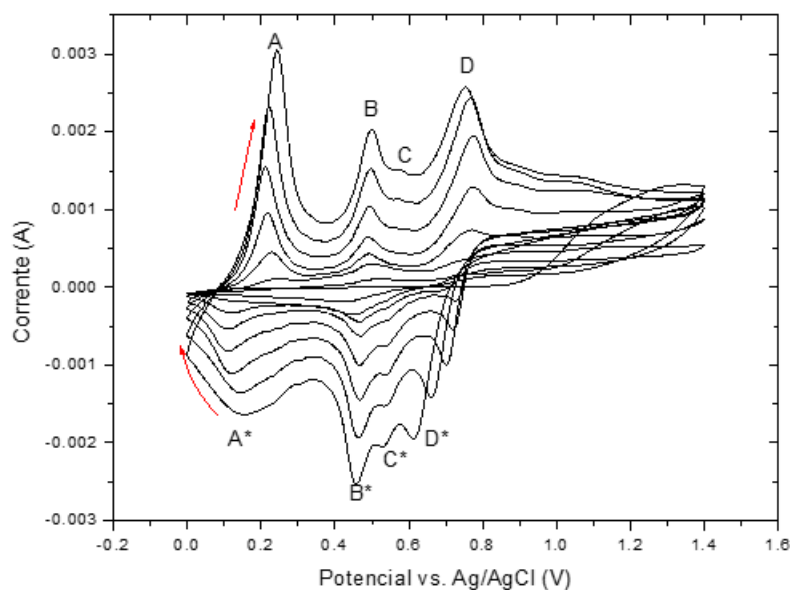


FIGURA 4.1 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em 1 mol.L^{-1} de CSA . Faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$ vs. (Ag/AgCL) com 20 ciclos. Com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} .

Na Figura 4.1, visualiza-se os pares redox: $(0,14/0,24) \text{ V}$ (A^*/A) e $(0,61/0,77) \text{ V}$ (D^*/D), correspondendo as transições da base leucoesmeraldina/sal esmeraldina e sal esmeraldina/sal pernigranilina, respectivamente, segundo a literatura (MATTOSONO, 1996). As transições $(0,46/0,50) \text{ V}$ (B^*/B) e $(0,54/0,58) \text{ V}$ (C^*/C) correspondem a outros estados da polianilina, possivelmente uma transição baseada no estado de protoesmeraldina ou nigranilina, ou ainda, uma transição de sal para base. Todos os picos, foram reconfirma-

dos através da caracterização por voltametria cíclica em solução de HCL (Seção 4.4), do eletrodo de platina contendo PANI-CSA eletrodepositada.

Na segunda etapa, foi isolado um único par redox, Figura 4.2, correspondendo ao sal esmeraldina, sendo confirmado pelo espectro de absorbância UV-Vis.

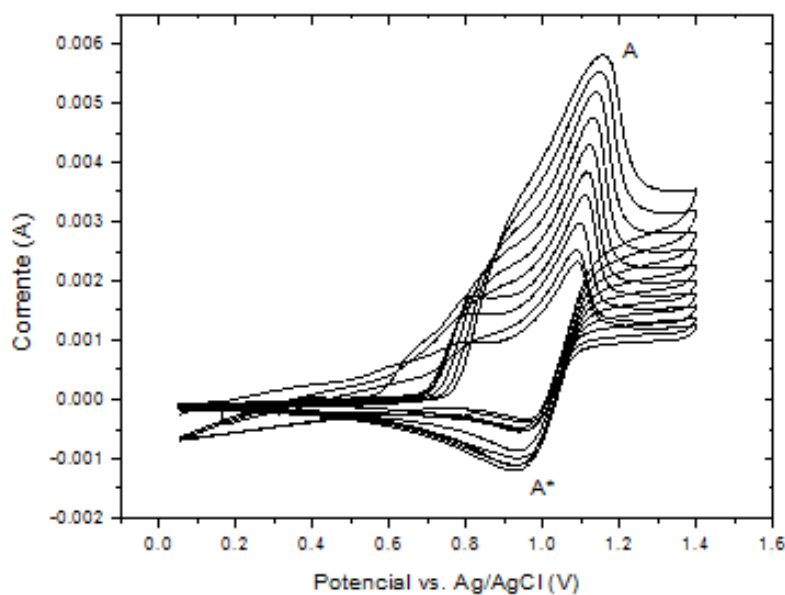


FIGURA 4.2 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina, entre a transição base leucoesmeraldina/sal esmeraldina (A^*/A), em solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em 1 mol.L^{-1} de CSA . Faixa de potencial de $0,0 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$ vs. (Ag/AgCL) com 20 ciclos. Com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} .

A Figura 4.2, mostra um único par redox, ($0,93/1,15$) V (A^*/A), correspondendo a transição base leucoesmeraldina/sal esmeraldina, respectivamente. A PANI-CSA em forma de sal esmeraldina (cor verde característica) foi eletrodepositada em um fio de platina, sendo confirmada pelo UV-Vis.

4.2 Síntese da polianilina dopada com o ácido canfor-sulfônico (PANI-CSA) na presença de TiO_2 por voltametria cíclica

O compósito PANI-CSA- TiO_2 foi preparado por síntese eletroquímica conduzida mediante a técnica de voltametria cíclica. Na solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de anilina em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido canforsulfônico se dispersou através da técnica de ultrassom con-

tendo 0,002g de TiO_2 . O potencial de varredura utilizado também foi de 0,0 V a 1,4 V, a uma velocidade de varredura $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com 20 ciclos. A curva de voltametria cíclica da síntese é mostrada na Figura 4.3.

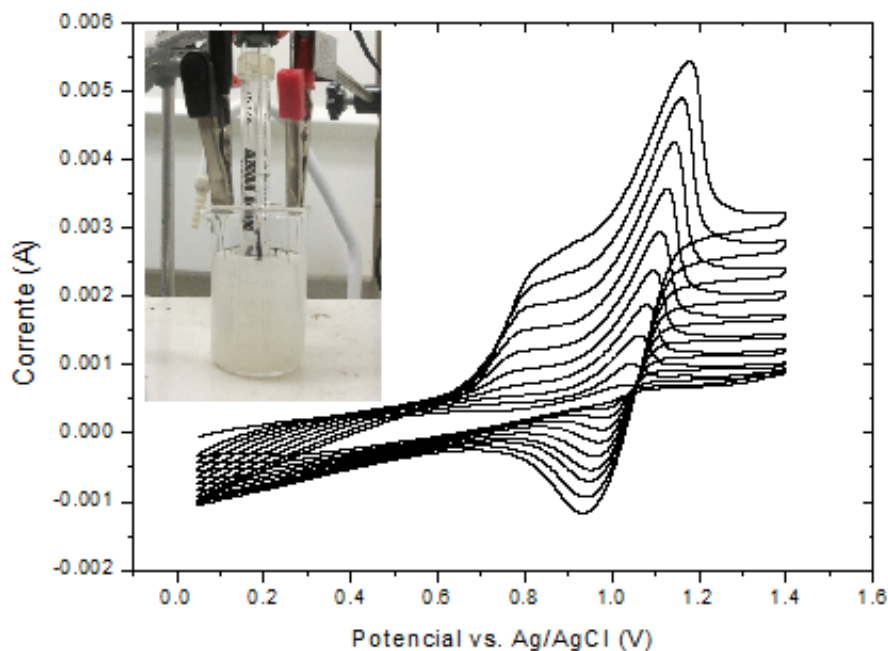


FIGURA 4.3 – Voltamogramas cíclicos obtidos na síntese da polianilina da solução aquosa contendo $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de anilina em $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de ácido canforsulfônico, com TiO_2 em suspensão (imagem a direita).

4.3 Redução de nanopartículas de prata estabilizadas com o polímero PVP, através da radiação ultravioleta em uma câmara escura.

As nanopartículas de prata (NPsAg) foram obtidas via radiação ultravioleta (pico entorno de 254 nm), em solução aquosa de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), contendo nitrato de prata. Em soluções com o caráter químico ácido, ocorre a transferência de carga entre os átomos de nitrogênio e oxigênio do PVP, deixando a molécula do PVP com cargas espaciais diferentes, sendo mais positiva entorno do nitrogênio e mais negativa entorno do oxigênio (ALVES *et al.*, 2012). Devido à elevada área superficial das NPsAg existe uma forte atração entre o ligante PVP e as NPsAg, formando uma camada estérea entorno das NPsAg, isolando-as. Como consequência desta camada estérea, a força atrativa entre as NPsAg diminui, evitando assim, a agregação (RAC *et al.*, 2014).

As variações de cores nas soluções, após a exposição na câmara de ultravioleta, indicam diferentes tamanhos das NPsAg. As cores são devidas ao espalhamento e absorção

da onda eletromagnética na região do visível, influenciadas pelo tamanho e forma das nanopartículas contidas nas soluções.

Ao variar a concentração de PVP ou de $AgNO_3$ em solução, há variação no tamanho das NPsAg. Ao aumentar a concentração de PVP, diminui o tamanho das NPsAg e ao aumentar a concentração de $AgNO_3$ em solução, aumenta o tamanho das NPsAg, ou seja, a concentração de PVP é inversamente proporcional ao tamanho das NPsAg e a concentração de $AgNO_3$ em solução é diretamente proporcional ao tamanho das NPsAg.

4.4 Caracterização da polianilina dopada com ácido canforsulfônico pelas técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica

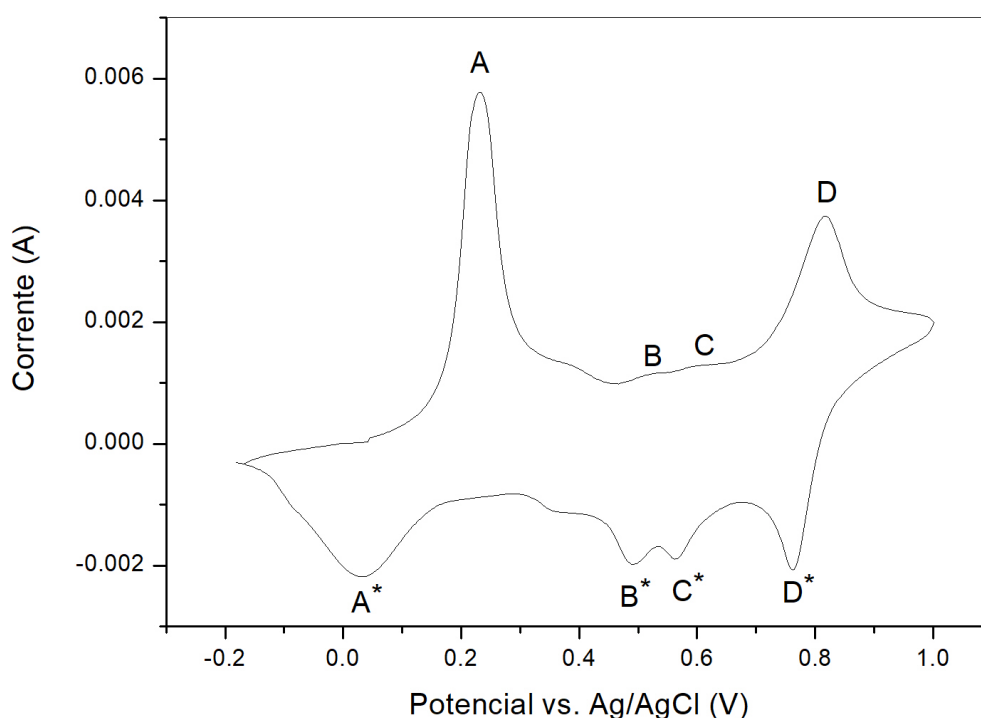


FIGURA 4.4 – Voltamograma cíclico da caracterização da PANI-CSA eletrodepositada no eletrodo de trabalho (platina), em solução de 1 mol.L^{-1} de HCl, com velocidade de varredura igual a 50 mV.s^{-1} , na faixa de potencial de -0,2 a 1,0 V.

O voltamograma cíclico da PANI-CSA eletrodepositada no fio de platina, em solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, a velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , Figura 4.4. No voltamograma cíclico aparecem os pares redox a $(0,039/0,23) \text{ V}$ (A^*/A) e $(0,76/0,81) \text{ V}$

(D^*/D), os quais correspondem à transição da base leucoesmeraldina ao sal esmeraldina e sal esmeraldina ao sal pernigranilina, respectivamente (MATTOSO, 1996). As transições (0,49/0,52) V (B^*/B) e (0,57/0,60) V (C^*/C) correspondem possivelmente a outros estados da polianilina. Os pares redox descritos acima, são exatamente os mesmos picos obtidos na síntese da PANI-CSA, Figura 4.1. Confirmando assim, as transições entre os estados redox da PANI-CSA.

Os picos entre $V(A^*/A)$ e $V(D^*/D)$ no voltamograma, somente serão apreciáveis se a PANI-CSA estiver úmida, ou seja, se o polímero estiver com uma cadeia mais estendida, menos compactada, facilitando assim, o processo de troca entre as espécies eletroativas na solução e a PANI-CSA.

A Figura 4.5, mostra o plano complexo de Nyquist da medida de espectroscopia de impedância em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, contendo PANI-CSA eletrodepositada num fio de platina.

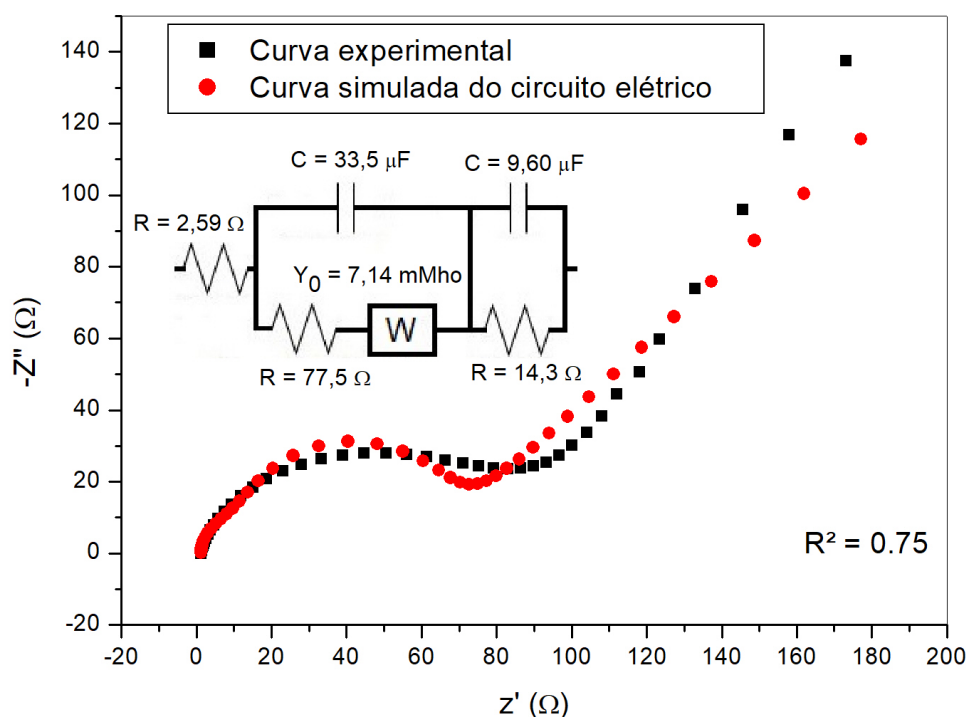


FIGURA 4.5 – Espectro de impedância da PANI-CSA eletrodepositada no eletrodo de platina, realizada com potencial $E_{DC} = 0V$ e a uma faixa de frequência entre 10 kHz – 100 mHz (curva experimental de cor preta), juntamente com a simulação virtual do circuito equivalente (imagem superior à direita) do gráfico de Nyquist (curva teórica de cor vermelha). A medida de ajuste da curva experimental com a curva teórica foi de $R^2 = 0.75$.

Ao analisar a Figura 4.5(a), observa-se uma distorção no semicírculo do gráfico de Ny-

TABELA 4.1 – Os valores de resistências, capacitância e admitância extraídos do gráfico de Nyquist, Figura 4.5

Amostra	R (Ω)	Z_w (Ω)	R_Ω (Ω)	C (μF)
Interface eletrólito/PANI-CSA	77,5	140,0	2,6	33,5
Interface eletrodo/PANI-CSA	14,3	--	--	9,6

quist, possivelmente causada pela não uniformidade (rugosidade ou porosidade) da PANI-CSA eletrodepositada. Esta distorção diminui ao realizar a síntese da PANI-CSA em velocidades mais baixas de varredura na voltametria cíclica, conseqüentemente, compactando-a.

Os valores encontrados de resistência, capacitância e impedância, Tabela 4.1, mostram que, a resistência de transferência de carga e a resistência de transporte de massa das espécies eletroativas, $R_{ct} = 77,5 \Omega$ e $Z_w = 140,0 \Omega$, respectivamente, são pequenas, mostrando uma boa eficiência no processo de polimerização da PANI-CSA. Também houve uma resistência muito baixa da solução, dos contatos e dos materiais do eletrodo, $R_\Omega = 2,6 \Omega$, este baixo valor atípico está relacionado com o erro de ajuste entre as curvas experimental e teórica. A baixa resistência relativa à transferência de elétrons do eletrodo/PANI ou vice-versa ($R = 14,3 \Omega$), reflete em uma baixa capacidade de acumulo de cargas entre as duas superfícies, ou seja, baixa capacitância ($9,6 \mu F$).

4.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise FTIR foi realizada nas amostras em forma de pó, usando o acessório de reflexão difusa (ATR). A Figura 4.6 mostra o FTIR da amostra de PANI-CSA confirmando a polimerização eletroquímica do polímero dopado com CSA. As bandas de estiramento em 1737 , 1481 e 1452 cm^{-1} são características da PANI. A banda intensa em 1036 cm^{-1} é característica do grupo sulfônico do CSA.

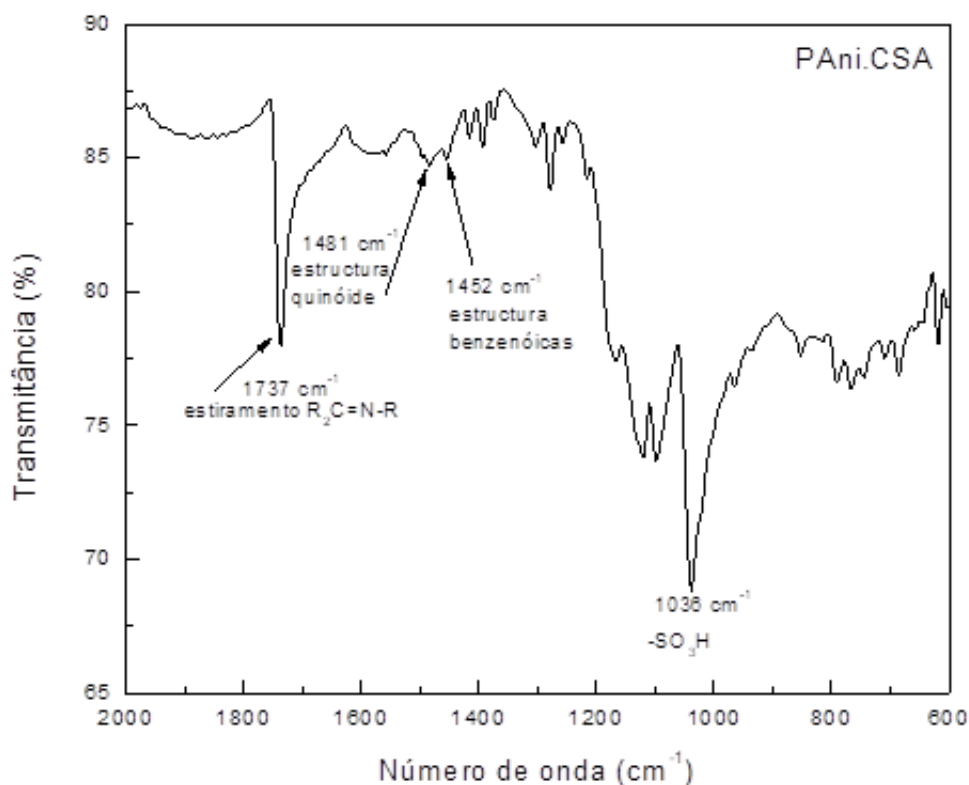
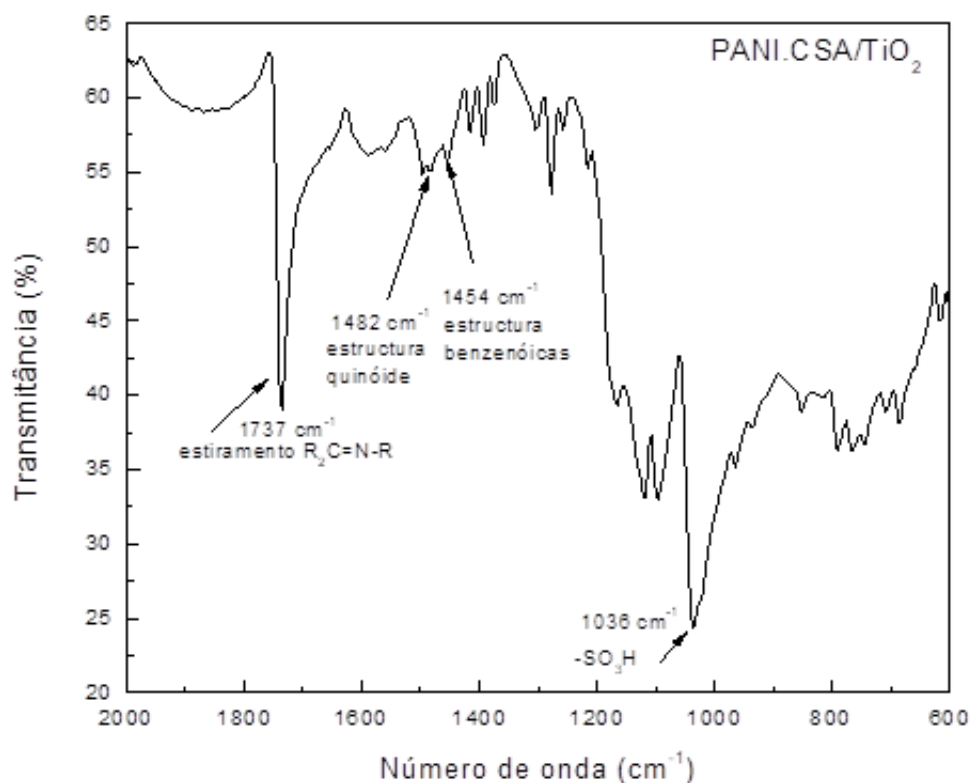


FIGURA 4.6 – Espectro FTIR da PANI-CSA

A Figura 4.7 mostra o espectro FTIR do compósito PANI-CSA- TiO_2 . Ao comparar a Figura 4.6 com a Figura 4.7, observa-se que não existem diferenças significativas entre as bandas de absorção de vibração dos principais grupos químicos, demonstrando que a presença do TiO_2 na matriz da PANI-CSA não influencia na polimerização da polianilina, ao realizar a polimerização da polianilina com TiO_2 em suspensão na solução. A única diferença observada entre os espectros está na intensidade do % de transmitância, sendo causado pela introdução do TiO_2 na matriz da PANI-CSA, que diminui a intensidade do % de transmitância.

FIGURA 4.7 – Espectro FTIR do compósito PANI-CSA-*TiO*₂.

4.6 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica, onde a variação de massa da amostra analisada é estudada em função da temperatura, utilizando um programa controlador de temperatura, permitindo extrair informação sobre a estabilidade térmica do material.

O comportamento térmico da PANI-CSA é apresentado pela curva termogravimétrica na Figura 4.8.

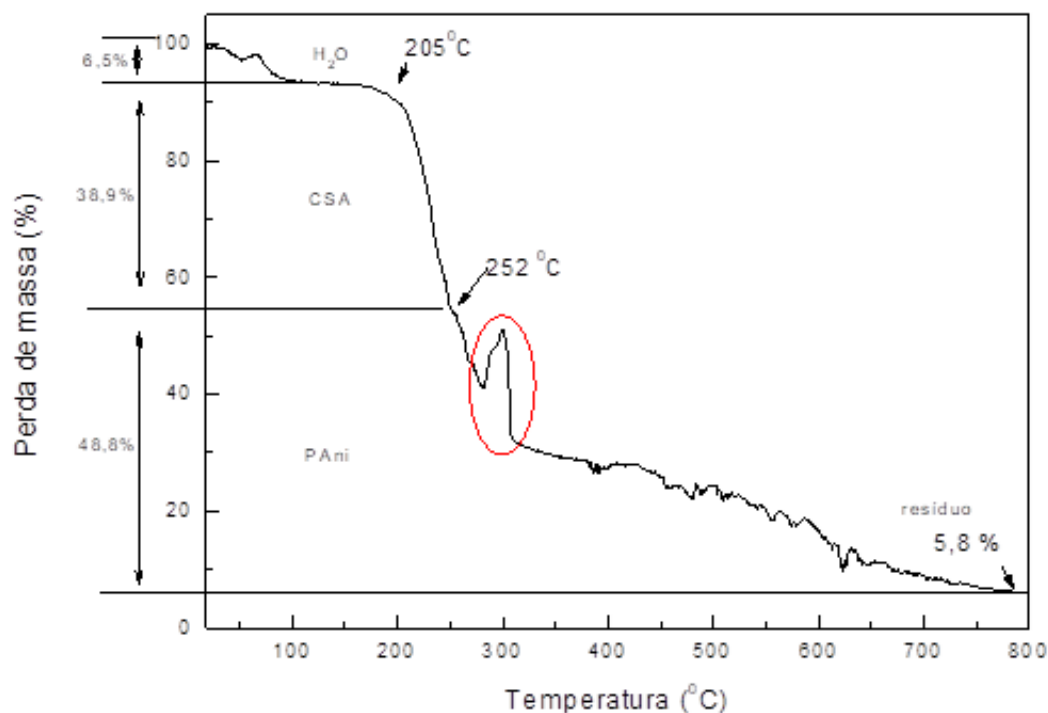
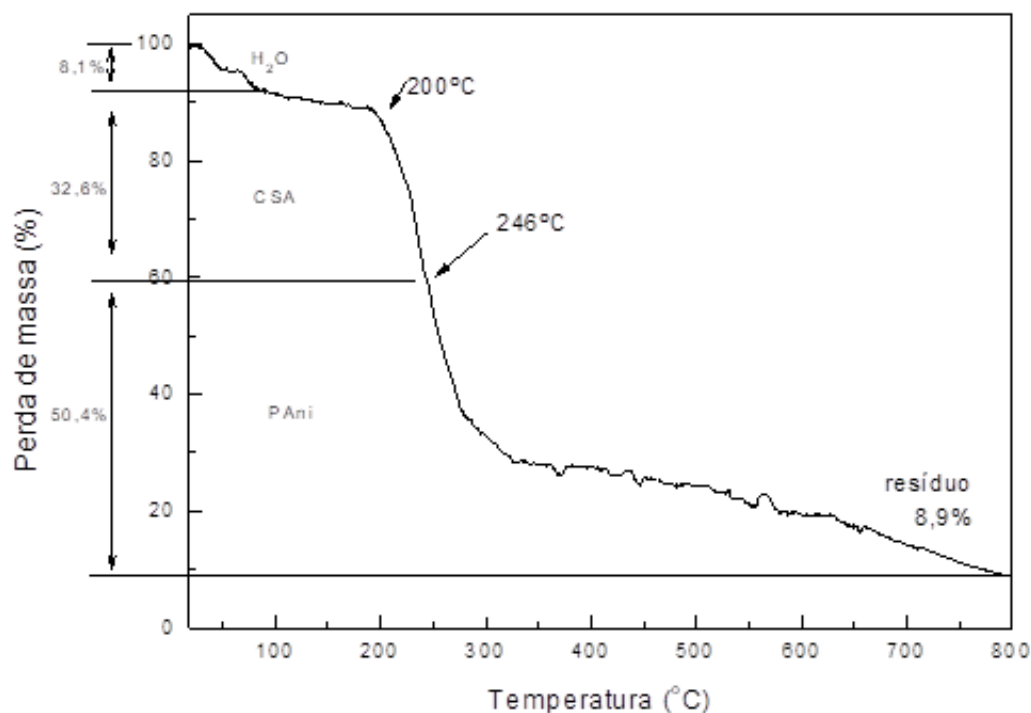


FIGURA 4.8 – Curva de TGA da PANI-CSA.

Ao analisar o termograma da PANI-CSA (Figura 4.8) percebe-se primeiramente uma perda de massa ($\sim 6,5\%$ em peso) relativa à água, seguida de uma perda abrupta de massa ($38,9\%$ em peso) entre 205°C a 252°C , relativa ao ácido canforsulfônico. E em torno de 252°C , o início da degradação da polianilina (MEDEIROS, 2017). A degradação da PANI, mostra duas cinéticas bem definidas uma degradação inicial rápida entre 252°C e 312°C , seguida de uma degradação final lenta até um resíduo de $5,8\%$ a 800°C . A massa de PANI degradada corresponde a $48,8\%$ em peso, considerando um resíduo de $5,8\%$ em peso concluímos que a PANI corresponde a $54,6\%$ em peso. O resultado de TGA sugere que a PANI-CSA eletropolimerizada está constituída por uma cadeia polimérica contendo uma razão PANI:CSA igual a 1,4:1.

O aumento de massa em torno de 300°C (círculo vermelho) e a oscilação no final da curva de TGA é devido a alta sensibilidade da balança, onde durante o experimento foi capturando as atividades de construção civil em torno do campus UNIFEI e a movimentação de maquinário no laboratório de alta tensão, onde o experimento estava sendo realizado. Portanto, não é atribuído a processos oxidativos já que o experimento foi realizado em atmosfera inerte (gás de nitrogênio).

O comportamento térmico do compósito PANI-CSA- TiO_2 é apresentado pela curva termogravimétrica na Figura 4.9 .

FIGURA 4.9 – Curva de TGA do compósito PANI-CSA- TiO_2

O termograma do compósito PANI-CSA- TiO_2 (Figura 4.9) mostra um perfil de degradação semelhante ao da PANI-CSA. Observando-se uma relativa diminuição da temperatura de degradação, respeito a PANI o que sugere que a presença de TiO_2 entre as cadeias macromoleculares da PANI favorece o processo de degradação do polímero. Na curva termogravimétrica se observa primeiramente uma perda de massa ($\sim 8,1\%$ em peso) relativa à água, seguida de uma perda abrupta de massa ($32,6\%$ em peso) entre 200°C a 246°C , relativa ao ácido canforsulfônico. Em torno de 246°C se observa o início da degradação da polianilina. A degradação da PANI, também mostra duas cinéticas bem definidas, uma degradação inicial rápida entre 252°C e 277°C , seguida de uma degradação final lenta até um resíduo de $8,9\%$ a 800°C . O maior teor de resíduo no compósito é devido a presença de TiO_2 .

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise do MEV mostra a superfície das amostras de PANI-CSA depositadas sobre o eletrodo de platina. A Figura 4.10 e Figura 4.11 mostram comparativamente a superfície da amostra PANI-CSA e do compósito PANI-CSA- TiO_2 .

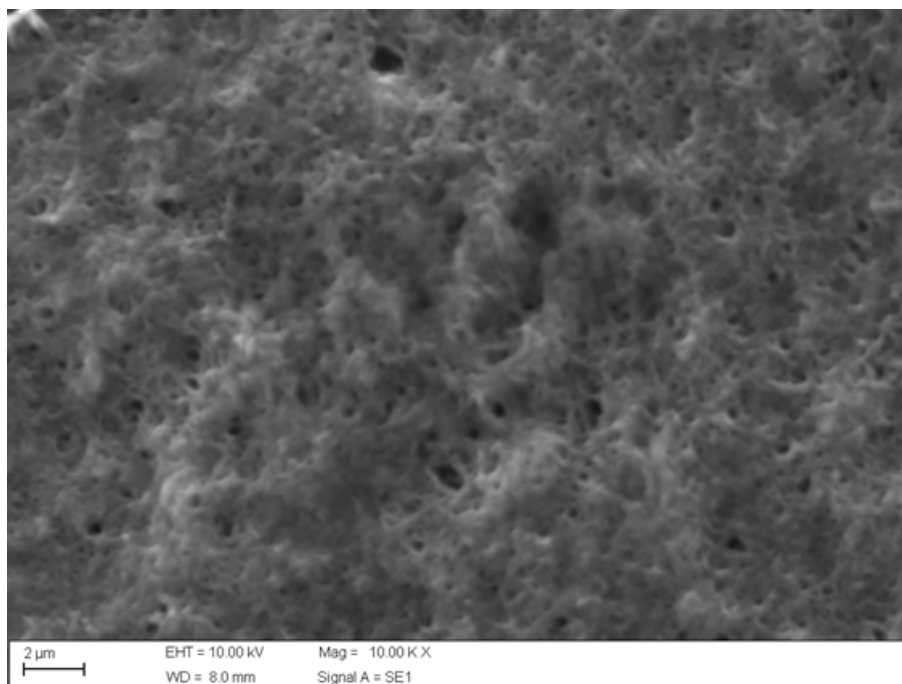
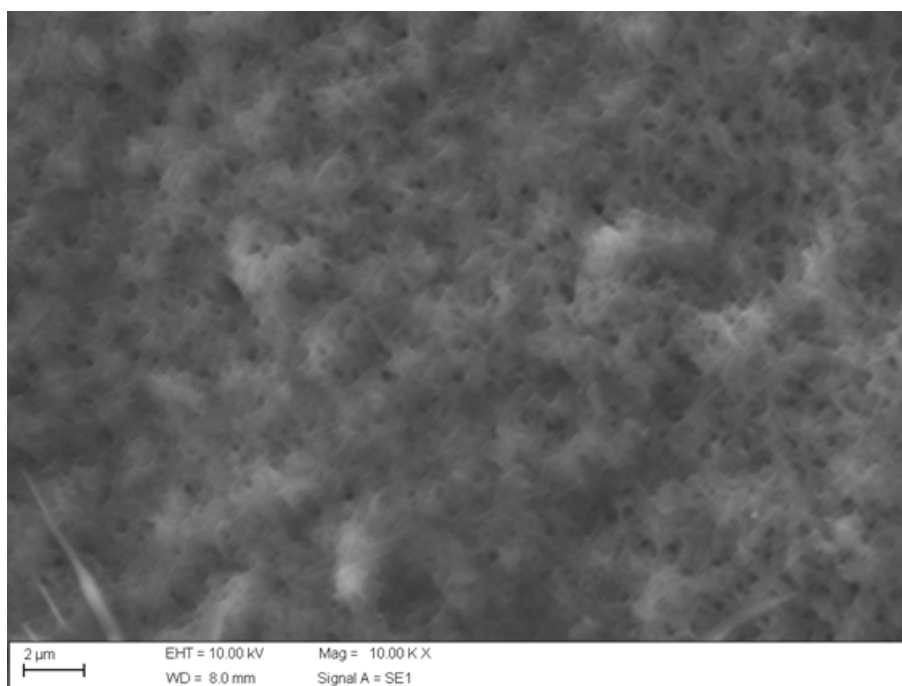


FIGURA 4.10 – MEV de PANI-CSA.

FIGURA 4.11 – MEV do compósito PANI-CSA- TiO_2 .

Podemos observar nas imagens de MEV que a superfície da amostra PANI-CSA é mais porosa mostrando uma rede densa interconectada de microfibras formadas pelas cadeias da poli(anilina). A imagem MEV do compósito mostra uma superfície muito mais compacta e homogênea. A rede de fibras é muito mais densa apresentando dimensões bem menores, tal vez na ordem de nanofibras, o que sugere que o TiO_2 atua como molde “template” na

eletropolimerização da poli(anilina).

4.8 Modelagem

Para energia do fóton ($\hbar\omega$) da onda incidente, menores que o correspondente à frequência de plasma do metal ($\hbar\omega_p$), o metal é bom refletor (típico), enquanto para energia do fóton acima de $\hbar\omega_p$, comporta-se como um dielétrico transparente. Para a maioria dos metais à temperatura ambiente, $\gamma \ll \omega_p$. As frequências de plasma de metais estão no visível e ultravioleta: $\hbar\omega_p$ varia de cerca de 3 eV a 20 eV. Portanto, uma boa aproximação das funções dielétricas de Drude em frequências visíveis e ultravioletas é (BOHREN; HUFFMAN, 1983):

$$\epsilon_r \cong 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + i\frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3}, \quad \gamma \ll \omega, \quad (4.1)$$

logo,

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3}. \quad (4.3)$$

Substituindo (4.2) em (2.20), obtém-se o valor máximo da frequência ω_{\max} , ou seja, a máxima absorção:

$$\omega_{\max}^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_m} \quad (4.4)$$

ou em termos do comprimento de onda ($\lambda = 2\pi c/\omega$) (EISBERG; RESNICK, 1994):

$$\lambda_{\max}^2 = \lambda_p^2(1 + 2\epsilon_m). \quad (4.5)$$

Para o modelo de Lorentz (elétrons quase-livres) nesta aproximação ($\gamma \ll \omega$), tem-se: ,

$$(\omega_{\max}^2 - \omega_0^2) = \frac{\omega_p^2}{1 + 2\epsilon_m}. \quad (4.6)$$

Em um meio dispersivo¹, a equação de onda para uma dada frequência é (GRIFFITHS, 1999)

$$\nabla^2 \vec{\mathbb{E}} = \epsilon\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{\mathbb{E}}}{\partial t^2}. \quad (4.7)$$

¹ Diz-se que um meio de propagação é dispersivo se o valor da velocidade de propagação das ondas nesse meio, depender da frequência ou do comprimento de onda. A propósito, os condutores são dispersivos.

A expressão acima admite soluções em ondas planas²:

$$\vec{\mathbb{E}}(z, t) = \vec{\mathbb{E}}_0 e^{i(k'z - \omega t)}. \quad (4.8)$$

Substituindo (4.8) em (4.7), obtêm o número de onda (valor absoluto do vetor de onda) complexo:

$$k' = \omega \sqrt{\epsilon \mu_0}, \quad (4.9)$$

onde μ_0 é a permeabilidade do espaço. Escrevendo (4.9) em termos de suas partes real e imaginária,

$$k' = k + i\kappa, \quad (4.10)$$

a expressão (4.8) torna-se

$$\vec{\mathbb{E}}(z, t) = \vec{\mathbb{E}}_0 e^{-\kappa z} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (4.11)$$

Evidentemente a onda é atenuada pelo fator $e^{-\kappa z}$, já que o amortecimento absorve energia.

A velocidade da onda é $v = \omega/k$, e o índice de refração é $n = c/v$, combinado estas duas grandezas, chega-se:

$$n = \frac{ck}{\omega}, \quad (4.12)$$

onde c é a velocidade da luz. O índice de refração pode ser escrito como:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{(\epsilon_0 \mu_0)^{-\frac{1}{2}}}{(\epsilon \mu)^{-\frac{1}{2}}} = \sqrt{\frac{\epsilon \mu}{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (4.13)$$

Para a maior parte dos materiais, μ é muito próximo de μ_0 (GRIFFITHS, 1999), de forma que:

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r}. \quad (4.14)$$

Logo,

$$k' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r}. \quad (4.15)$$

Quando ω está muito próximo da frequência de ressonância ω_j (região de interesse) e considerando a região do ultravioleta e visível do espectro eletromagnético, ou seja, $\gamma \ll \omega$. O segundo termo da expressão (2.82) é pequeno e a raiz quadrada da expressão (4.15) pode ser aproximado pelo primeiro termo na expansão binomial, $\sqrt{1 + \epsilon} \cong 1 + \frac{1}{2}\epsilon$, $\epsilon \ll 1$

² Suponha que ondas estejam viajando na direção z e que não têm qualquer dependência com x ou y , estas ondas são ditas com sendo ondas planas de frequência ω .

(BUTKOV, 1988). Então tem-se:

$$k' = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_r} \cong \frac{\omega}{c} \left[1 + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\omega_{pj}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \right]. \quad (4.16)$$

Portando,

$$n = \frac{ck}{\omega} \cong 1 + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\omega_{pj}^2 (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (4.17)$$

e

$$\alpha = 2\kappa = \frac{1}{c} \sum_j \frac{\gamma_j \omega_{pj}^2 \omega^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2}, \quad (4.18)$$

onde α é chamado de **coeficiente de absorção**.

Substituindo (2.91) em (4.17) e (2.92) em (4.18), tem-se:

$$n = \frac{\epsilon_1 + 1}{2} \quad (4.19)$$

$$\alpha = 2\kappa = \frac{\omega}{c} \epsilon_2. \quad (4.20)$$

Em ambos os lados da região de ressonância n aumenta com o aumento da frequência, que é chamado de dispersão normal. Somente na proximidade imediata da frequência de ressonância n diminui com a frequência, este comportamento é chamado de dispersão anômala (BOHREN; HUFFMAN, 1983). A região de dispersão anômala ($\omega_1 < \omega < \omega_2$, coincide com a região de absorção máxima, o material pode ser praticamente opaco nessa faixa de frequência. Os elétrons estão se movendo em sua frequência natural, a amplitude da sua oscilação é relativamente grande, e uma quantidade de energia correspondentemente grande é dissipada pelo mecanismo de amortecimento (GRIFFITHS, 1999).

Para encontrar os pontos ω_1 e ω_2 , basta derivar a expressão (4.17) em relação a frequência angular e igualar a zero $\frac{dn}{d\omega} = 0$. Para o caso de uma única ressonância na frequência ω_0 , obtêm-se:

$$\omega = \omega_0 \sqrt{1 \pm \frac{\gamma}{\omega_0}}. \quad (4.21)$$

Na aproximação $\gamma \ll \omega_0$, tem-se:

$$\omega \cong \omega_0 \left(1 \pm \frac{\gamma}{2\omega_0} \right) = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2} \quad (4.22)$$

logo,

$$\omega_2 = \omega_0 + \frac{\gamma}{2} \quad (4.23)$$

e

$$\omega_1 = \omega_0 - \frac{\gamma}{2} \quad (4.24)$$

A largura da região anômala de dispersão será:

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \gamma . \quad (4.25)$$

A expressão acima, mostra que a largura da dispersão anômala é o coeficiente de amortecimento.

O máximo da curva α será quando $\omega = \omega_0$, logo,

$$\alpha_{max} = \frac{\omega_0}{c\gamma} . \quad (4.26)$$

Substituindo ω_1 e ω_2 em α , tem-se:

$$\alpha = \alpha_{max} \left(\frac{\omega^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \right) . \quad (4.27)$$

Na aproximação $\gamma \ll \omega_0$, obtêm:

$$\alpha \cong \alpha_{max} \left(\frac{1}{2} \pm \frac{\gamma}{2\omega_0} \right) \cong \frac{\alpha_{max}}{2}, \quad (em \ \omega_1 \ e \ \omega_2) . \quad (4.28)$$

A expressão acima mostra que o índice de refração assume seus valores máximo e mínimo em pontos onde o coeficiente de absorção está a meia altura do pico, ou seja, a constante de amortecimento γ será a largura a meia altura do pico na curva do coeficiente de absorção.

Quando as partículas metálicas estão em escalas nanométricas, os elétrons livres desta partícula, postos a oscilar pela presença de um campo elétrico externo, sofrem os chamados processos de espalhamento. Estes decorrem de colisões dos elétrons com outros elétrons ou defeitos no material, chamados de espalhamento elétron-elétron e elétron-defeito, respectivamente, além da troca de momentum entre elétrons e fônons da rede, chamados de espalhamento elétron-fônon. Os resultados destes processos estão englobados na constante de amortecimento (LINK; EL-SAYED, 1999). Quando o tamanho das nanopartículas metálicas é inferior ao livre caminho médio dos elétrons (na prata, por exemplo, este é da ordem de 40 nm (PEREIRA, 2009), o espalhamento torna-se muito relevante. Assim, introduz-se em γ uma dependência com o raio R da nanopartícula metálica (TRÜGLER, 2016)(BOHREN; HUFFMAN, 1983):

$$\gamma = \gamma_{bulk} + B \frac{v_f}{R} , \quad (4.29)$$

onde γ_{bulk} é a constante de amortecimento do volume metálico (SCAFFARDI; TOCHO, 2006),

v_f é a velocidade dos elétrons no nível de Fermi e B um parâmetro fenomenológico de ajuste.

Substituindo (4.29) em (4.3), obtêm-se:

$$\epsilon_2 = \left(\gamma_{bulk} + B \frac{v_f}{R} \right) \frac{\omega_p^2}{\omega^3}. \quad (4.30)$$

Para a frequência máxima,

$$\epsilon_2(\omega_{max}) = \left(\gamma_{bulk} + B \frac{v_f}{R} \right) \frac{\omega_p^2}{\omega_{max}^3}. \quad (4.31)$$

Igualando (4.31) com $C_{ext}(\omega_{max})$, tem-se:

$$\frac{12\pi R^3 n_m^3 \omega_{max}}{C_{ext}(\omega_{max}) c} = \left(\gamma_{bulk} + B \frac{v_f}{R} \right) \frac{\omega_p^2}{\omega_{max}^3}. \quad (4.32)$$

Organizando a expressão acima:

$$lR^4 - mR - n = 0, \quad (4.33)$$

sendo,

$$l = \frac{12\pi n_m^3 \omega_{max}}{C_{ext}(\omega_{max}) c} \quad (4.34)$$

$$m = \frac{\gamma_{bulk} \omega_p^2}{\omega_{max}^3} = \epsilon_{2,bulk} \quad (4.35)$$

e

$$n = Im\{B\} \frac{v_f \omega_p^2}{\omega_{max}^3}. \quad (4.36)$$

Para a prata $\omega_p = 1,385 \times 10^{16} rad/s$, $\gamma_{bulk} = 1,65 \times 10^{14} rad/s$ e $v_f = 1.39 \times 10^6 m/s$ (MOROZ, 2011).

Onde parâmetro B no ajuste das curvas de Absorbância de nanopartículas de prata estabilizada com PVP (polivinilpirrolidona) em diferentes solventes (água, metanol, acetona e etileno glicol), são obtidos na referência (MALAGÓN *et al.*, 2008). Sendo B , um parâmetro complexo, $B = B_1 + iB_2$. Para a água o parâmetro B assume o valor de: $B = 0.19 - i0.45$, logo $Im\{B\} = -0.45$

4.8.1 Absorbância de um conjunto de Nanopartículas Metálicas (NPM)

Quando um feixe de luz se propaga através de um conjunto de NPM, uma quantidade infinitesimal é extraída de sua intensidade, através da absorção e do espalhamento da onda eletromagnética. Se o espalhamento for suficientemente pequeno (Seção 2.1), a relação é observada (BOHREN; HUFFMAN, 1983):

$$I = I_0 e^{-\alpha L}, \quad (4.37)$$

onde L é a espessura da cubeta que contém as NPM, I e I_0 são as intensidades incidente e transmitida da onda eletromagnética respectivamente, e α o coeficiente de extinção, Figura 4.12.

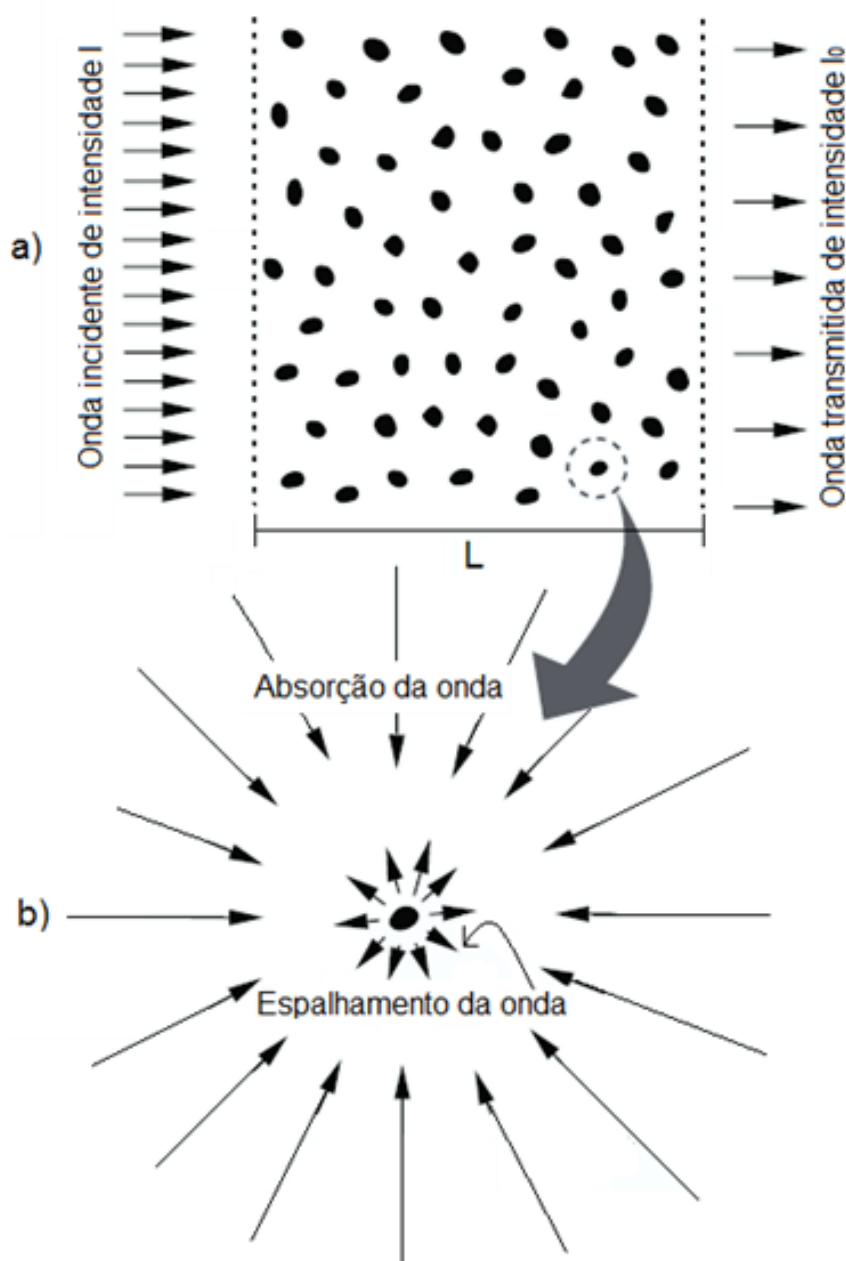


FIGURA 4.12 – Absorção e espalhamento da onda eletromagnética por NPM. a) Uma onda incidente de intensidade I atravessa uma amostra contendo NPM. Ao atravessar, a onda transmitida tem intensidade I_0 menor que a incidente, $I_0 < I$. b) Absorção e espalhamento da onda eletromagnética por uma nanopartícula metálica, sendo que o espalhamento é muito pequeno em comparação com a absorção da onda. Fonte: Adaptada (MISHCHENKO *et al.*, 2002).

Uma nova aproximação a ser introduzida será com relação ao espalhamento de luz pelas NPM, o chamado espalhamento único, onde cada NPM espalha apenas a luz proveniente do feixe incidente, sendo que este campo espalhado não interage com mais nenhuma outra NPM (ou seja, este campo não é espalhado novamente, as partículas estão relativamente separadas). Esta aproximação é válida quando a concentração de NPM na amostra

é pequena e dispersa na solução de forma homogênea, permite que a seção de choque de extinção total da amostra seja aproximada por uma simples soma algébrica sobre a contribuição de cada NPM isolada (PEREIRA, 2009). Desse modo, o coeficiente de extinção, α , resulta em:

$$\alpha = C_{ext}(\lambda) N_{conc.} , \quad (4.38)$$

onde $N_{conc.}$ é a concentração de NPM, sendo o número de NPM por unidade de volume.

Com estas aproximações feitas em relação ao espalhamento de luz pelas NPM. Define-se uma grandeza adimensional baseada na contribuição predominante da absorção na extinção da luz, denominada **Absorbância**, A (BOHREN; HUFFMAN, 1983). Sendo igual a:

$$A = \frac{\alpha L}{\ln 10} = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) . \quad (4.39)$$

Sendo, T a transmitância.

Para a absorção máxima, tem-se:

$$A(\omega_{max}) = \frac{C_{ext}(\omega_{max}) N_{conc.} L}{\ln 10} \quad (4.40)$$

Substituindo a expressão acima em (4.34), tem-se:

$$l = \frac{12\pi n_m^3 N_{conc.} L \omega_{max}}{c A(\omega_{max}) \ln 10} \quad (4.41)$$

ou, em termos do comprimento de onda,

$$l = \frac{24\pi^2 N_{conc.} L n_m^3}{\lambda_{max} A(\lambda_{max}) \ln 10} . \quad (4.42)$$

4.8.2 Estimativa teórica da concentração e do raio teórico das nanopartículas de prata em suspensão.

A estimativa da concentração de NPM em suspensão, será direcionada ao foco de interesse deste trabalho, podendo ser generalizado para qualquer NPM.

Para estimar a concentração de nanopartículas de prata suspensas em solução é necessário conhecer a massa precursora de íons Ag^+ , o raio médio das nanopartículas, número de átomos de prata que as compõem, o volume, o tipo de empacotamento da célula unitária e a massa de cada nanopartícula. Todas estas variáveis serão abordadas nesta seção de forma teórica e ao final culminará em uma estimativa de concentração de nanopartícula metálica em suspensão.

Utilizando o nitrato de prata, $AgNO_3$ como precursor de íons Ag^+ . Um cálculo de

proporção demonstra que a Ag corresponde a 63,5% da massa da molécula $AgNO_3$, logo:

$$M_{Ag^+} = \frac{M_{AgNO_3} \times 63,5}{100} \quad (4.43)$$

sendo, M_{Ag^+} e M_{AgNO_3} a massa da prata e a massa do nitrato de prata, respectivamente.

Considerando que toda prata em solução é reduzida e os agregados de prata que compõem as nanopartículas tornam-nas esféricas. Logo, o volume das nanopartículas serão:

$$V_{nanopartícula,Ag} = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{\pi D^3}{6} . \quad (4.44)$$

As formas de empacotamento mais comuns encontradas em elementos metálicos são: cúbico simples (CS), cúbico de face centrada (CFC), cúbico de corpo centrado (CCC) e hexagonal compacto (HC). Para cada empacotamento, é possível calcular o número de átomos efetivo por célula unitária, para o CS é igual a 1 átomo por célula unitária; para o CFC é igual a 4 átomos por célula unitária; para o CCC é 2 átomos por célula unitária e no HC é 6 átomos (KITTEL, 1978). A prata possui raio atômico de 0,1448 nm e apresenta estrutura de CFC (CHANG; GOLDSBY, 2013)(KITTEL, 1978), logo o volume da célula unitária será:

$$V_{célula,Ag} = \left(2\sqrt{2}R_{atômico,Ag}\right)^3 = 0.068697 \text{ nm}^3 . \quad (4.45)$$

Ao dividir o volume da nanopartícula pelo volume da célula unitária, obtém-se o número de células unitárias na nanopartícula,

$$N_{célula \text{ unitária}} = \frac{V_{nanopartícula,Ag}}{V_{célula,Ag}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_{nanopartícula, Ag}^3}{\left(2\sqrt{2}R_{atômico, Ag}\right)^3} . \quad (4.46)$$

Multiplicando o número de célula unitária pelo número de átomos presente em cada célula unitária, obtém-se o número de átomos de prata na nanopartícula,

$$N_{átomos,Ag} = 4 \frac{V_{nanopartícula,Ag}}{V_{célula,Ag}} . \quad (4.47)$$

Multiplicando a massa de um átomo pelo número de átomos que compõem cada nanopartícula. Obtém-se a massa da nanopartícula,

$$M_{nanopartícula,Ag} = N_{átomos,Ag} \times M_{atômica,Ag} \quad (4.48)$$

A prata possui massa atômica igual a 108u (CHANG; GOLDSBY, 2013), logo a massa será:

$$M_{nanopartícula,Ag} = 717,12 \times 10^{-24} \frac{V_{nanopartícula,Ag}}{V_{célula,Ag}} \quad (4.49)$$

onde, $1u = 1.66x10^{-24}g$.

Portanto, o número de nanopartículas formado na solução será:

$$N_{nanopartícula} = \frac{M_{Ag^+}}{M_{nanopartícula,Ag}} = \frac{63,5}{717,12x10^{-22}} \frac{M_{AgNO_3} x V_{célula}}{V_{nanopartícula}} \quad (4.50)$$

Finalmente para encontrar a concentração de nanopartícula em suspensão, basta dividir o número de nanopartículas pelo volume de dispersante.

Neste trabalho a síntese foi realizada em um volume de 50 mL (0,05 L) de PVP aquoso. Neste caso a concentração será de:

$$N_{conc.} = \frac{N_{nanopartícula}}{V_{dispersante}} = \frac{N_{nanopartícula}}{0.05} . \quad (4.51)$$

Substituindo (4.51) em (4.41), obtém-se:

$$l = \frac{1,59x10^{22} \pi n_m^3 M_{AgNO_3} V_{cél.} L \omega_{max}}{c R^3 V_{disp.} A(\omega_{max}) \ln 10} = \frac{\xi}{R^3} , \quad (4.52)$$

onde, $L = 0,01 m$ (largura da cubeta), $n = 1,34$ (índice de refração do PVP aquoso) e ξ igual a:

$$\xi = \frac{1,59x10^{22} \pi n_m^3 M_{AgNO_3} V_{cél.} L \omega_{max}}{c V_{disp.} A(\omega_{max}) \ln 10} \quad (4.53)$$

com

$$m = \frac{\gamma_{bulk} \omega_p^2}{\omega_{max}^3} = \epsilon_{2,bulk} \quad (4.54)$$

e

$$n = Im\{B\} \frac{\nu_f \omega_p^2}{\omega_{max}^3} . \quad (4.55)$$

Substituindo (4.52) em (4.33), obtém-se o raio teórico das NPsAg:

$$R = \frac{n}{\xi - m} \quad (4.56)$$

4.9 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível

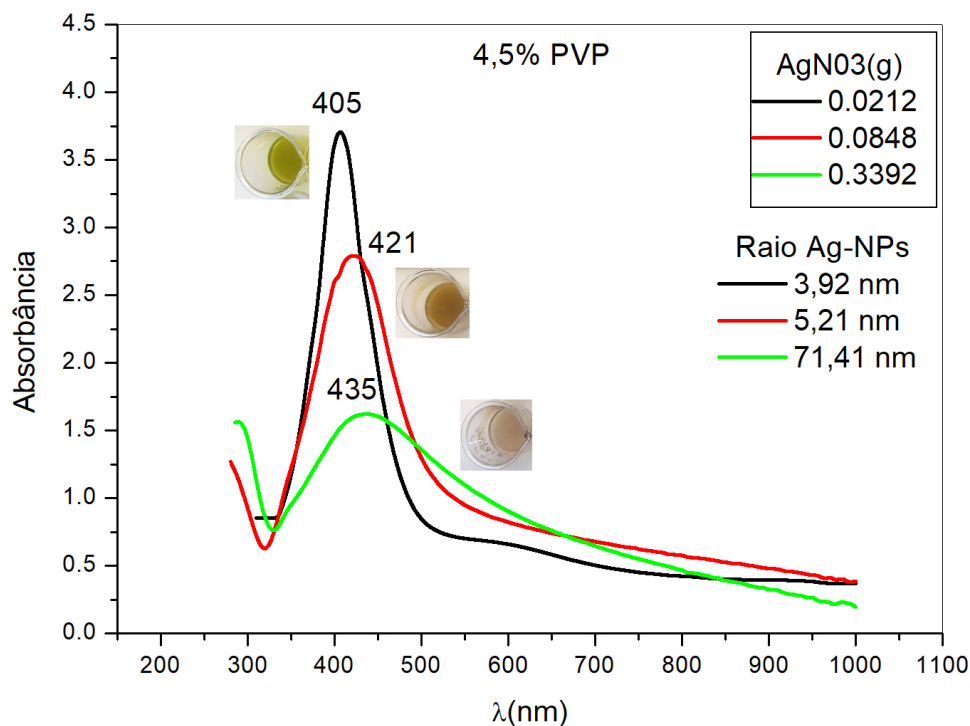


FIGURA 4.13 – Gráfico de absorção das NPsAg, mantendo a concentração de PVP constante em 4,5 % e variando a concentração de $AgNO_3$ em solução. Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o raio teórico calculado.

Ao observar a Figura 4.13, os picos de máxima absorção deslocaram-se para a direita com o aumento da concentração de nitrato de prata em solução, indicam que houve uma variação no tamanho das NPsAg ao variar a concentração de $AgNO_3$ em solução.

Aumentando a concentração de $AgNO_3$ em solução, também aumenta o número de íons de prata Ag^+ , ou seja, a probabilidade de agregação das NPsAg é maior, baixando a eficiência do PVP no controle de tamanho das nanopartículas, logo as NPsAg agregaram-se aumentando de tamanho, havendo uma maior distribuição no tamanho das NPsAg, deslocando o espectro de absorbância para direita e alargando a base do espectro de absorbância. Como não há variação no comprimento de onda e/ou na intensidade na câmara de ultravioleta (254nm), o número de elétrons aquoso é o mesmo para todos as soluções. Logo, ao aumentar a concentração de Ag^+ neste sistema, aumenta o tamanho das NPsAg, conseqüentemente diminuindo a concentração de NPsAg na solução (proporcional a intensidade da curva de absorvância, pela lei de Lambert-Beer), Figura 4.13.

Observa-se também que, ao variar a concentração de PVP, também há uma variação no tamanho das NPsAg, Figura 4.14. Sendo, o tamanho das NPsAg inversamente proporcional a variação da concentração de PVP, ou seja, para valores maiores de concentrações de PVP, tem-se tamanhos menores de NPsAg e uma distribuição mais homogênea, observando uma banda mais estreita no espectro de absorbância. E para valores menores de concentração de PVP, implica em um aumento de tamanho das NPsAg e uma distribuição de tamanho mais heterogêneas.

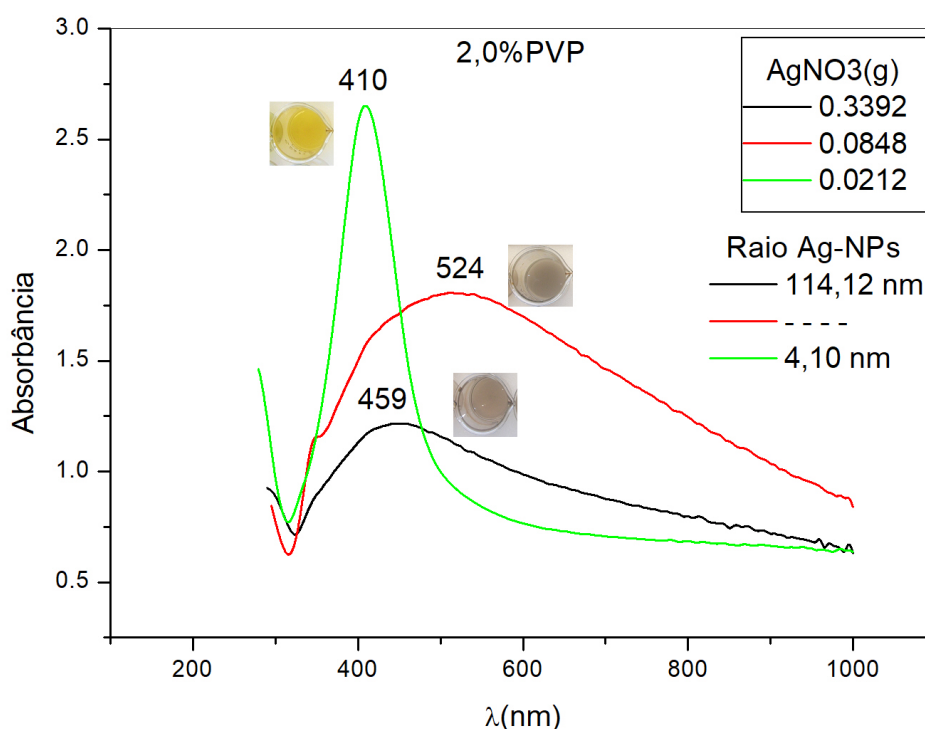


FIGURA 4.14 – Gráfico de absorção das NPsAg, mantendo a concentração de 2% PVP e variando a concentração de $AgNO_3$ em solução. Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o valor do raio teórico calculado. Não foi possível calcular o raio teórico da curva em vermelho referente ao pico 524 nm, devido as aproximações teóricas feitas nesta dissertação, supondo $R < \lambda$.

A Figura 4.15 mostra o espectro óptico de absorção do pó de TiO_2 disperso em 5 ml de acetona com base na teoria de Tauc (BISHNOI *et al.*, 2014). O intervalo da banda óptica do TiO_2 é calculado usando a expressão de Tauc conforme indicado na equação abaixo:

$$\alpha \hbar \omega \propto (\hbar \omega - E_{gap})^n \quad (4.57)$$

$$\alpha \hbar \omega = A(\hbar \omega - E_{gap})^n, \quad (4.58)$$

onde A é uma constante relacionada com a massa efetiva de portadores de cargas associadas a banda de valência e de condução, E_{gap} é a energia do intervalo da banda óptica, $E = h\nu$ a energia do fóton, α é o coeficiente de extinção, Seção 4.8.1 e $n = 1/2$ ou 2 , dependendo se a transição é direta ou indireta, respectivamente. Onde, a interseção da inclinação da curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ no eixo das abscissas fornece a energia do intervalo da banda do TiO_2 .

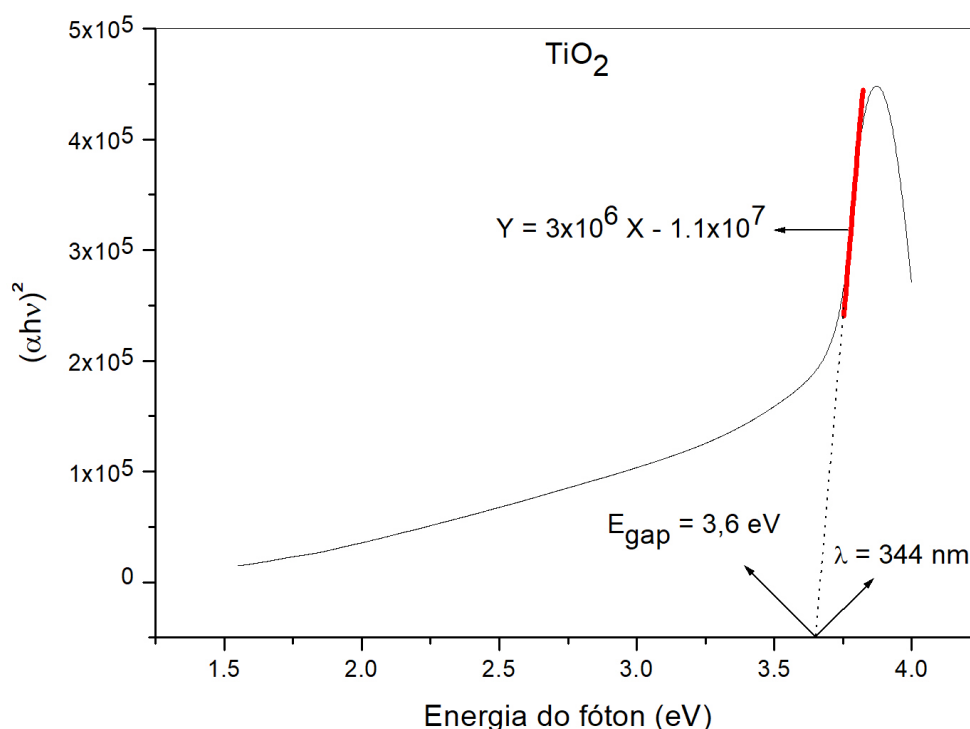


FIGURA 4.15 – Espectro óptico de absorção do pó de TiO_2 disperso em 5 ml de acetona com base na teoria de Tauc. A interseção da inclinação da curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ no eixo das abscissas fornece a energia do intervalo da banda do TiO_2 , sendo igual a $E_{gap} = 3,6$ eV, correspondendo ao comprimento de onda $\lambda = 344$ nm.

A Figura 4.16, mostra os espectros de absorção para as amostras de TiO_2 , PANI-CSA e PANI-CSA- TiO_2 . O espectro UV-Vis da PANI-CSA apresentou picos centrados em 340 e 440 nm e uma banda larga entorno de 800 nm no espectro UV-Vis, correspondendo a poli(anilina) dopada com o ácido canforsulfônico na sua forma de sal de esmeraldina (SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

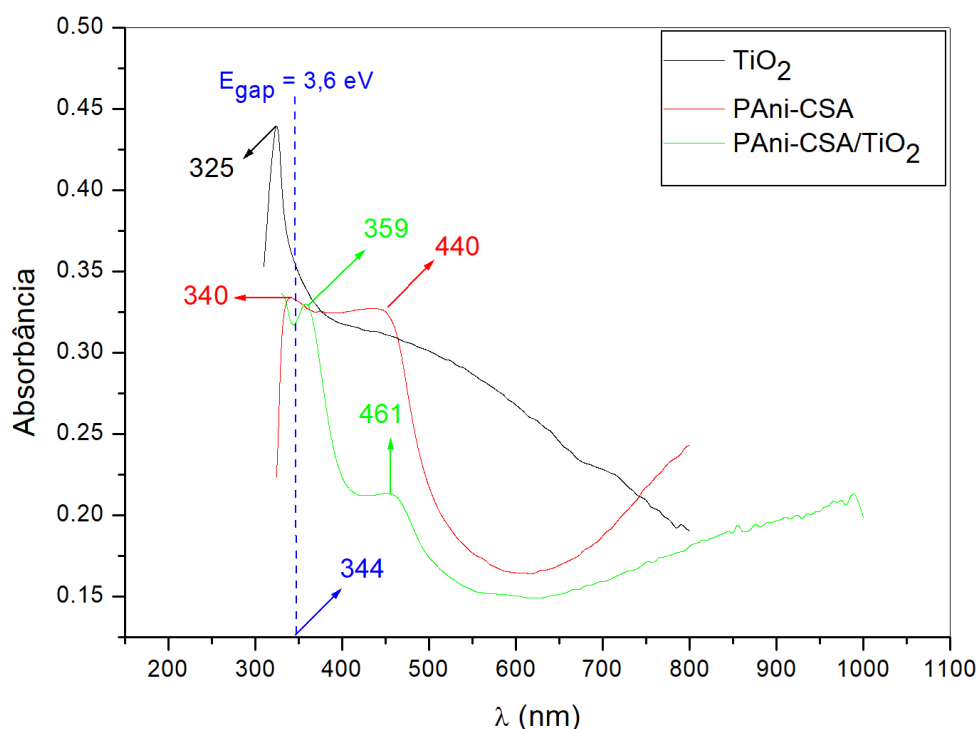


FIGURA 4.16 – Gráfico de absorção para PANI-CSA, PANI-CSA- TiO_2 e TiO_2 . Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o comprimento de onda ($\lambda = 344 \text{ nm}$) que corresponde a energia mínima de ionização do elétron para saltar da banda de valência para a banda de condução do TiO_2 , segundo a teoria de Tauc.

No espectro UV-Vis da PANI-CSA se atribui a banda entorno de 340 nm à transição eletrônica na estrutura benzóide $\pi-\pi^*$. A banda em torno de 800 nm é atribuída a transição HOMO - LUMO dos estados polarônicos/bipolarônicos da PANI-CSA. O espectro do TiO_2 , mostra uma banda estreita entorno de 325 nm, correspondendo a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução. Sendo $\lambda = 344 \text{ nm}$, o comprimento de onda que corresponde a energia mínima de ionização do elétron (salto da banda de valência para a banda de condução do TiO_2), Figura 4.16.

Ao analisar o espectro da banda de absorção da PANI-CSA- TiO_2 , Figura 4.16. Nota-se que, o espectro da PANI-CSA- TiO_2 é a soma das bandas individuais da PANI-CSA e do TiO_2 . Mostrando que, ao realizar a polimerização da PANI-CSA contendo TiO_2 em suspensão, o TiO_2 fixa-se na estrutura da PANI-CSA. A banda entorno de 340 nm relativa à transição eletrônica na estrutura benzóide $\pi-\pi^*$ da PANI-CSA, está dentro da banda do TiO_2 , possibilitando assim, uma injeção de elétrons diretamente da transição eletrônica $\pi-\pi^*$ para a banda de condução do semiconductor TiO_2 .

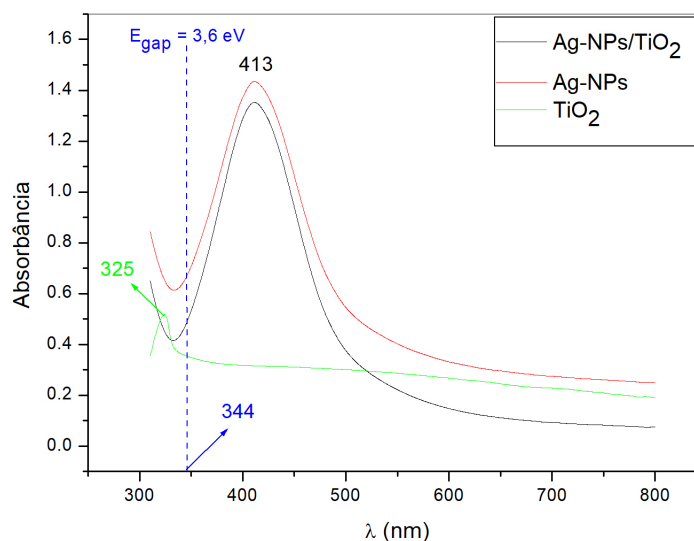


FIGURA 4.17 – Gráfico dos espectros de absorção para NPsAg, NPsAg- TiO_2 e TiO_2 . Em cada espectro está indicado o valor do comprimento de onda de máxima absorção (picos) e o comprimento de onda ($\lambda = 344 \text{ nm}$) que corresponde a energia mínima de ionização do elétron para saltar da banda de valência para a banda de condução do TiO_2), segundo a teoria de Tauc.

A Figura 4.17 mostra o espectro NPsAg- TiO_2 e a soma dos espectros NPsAg e TiO_2 de forma individual. Observa-se que, as bandas de ressonância de plasmon de superfície das NPsAg e NPsAg- TiO_2 permaneceram constantes e iguais a 413 nm. Também se observa que a banda referente ao TiO_2 está muito deslocada em relação ao pico da banda de NPsAg, conseqüentemente não tem uma contribuição de soma entre as bandas nesta região do espectro. Somente no final do espectro, que as duas bandas de sobrepõem, havendo uma contribuição de soma. À partir desta análise, conclui-se que: para que seja favorável a injeção de elétrons das NPsAg através da ressonância de plasmon de superfície na banda de condução do TiO_2 é necessário deslocar o gráfico do espectro UV-Vis das NPsAg para esquerda, aproximando-o da banda do TiO_2 . Este deslocamento ocorre quando diminui-se o tamanho das NPsAg.

5 Conclusão

1. A síntese da polianilina dopada com o ácido canforsulfônico foi conduzida pela técnica de voltametria cíclica em temperatura e atmosfera ambiente. Tratando-se, portanto de um método simples e rápido.
2. Durante todo o trabalho, observou-se que o polímero PANI-CSA apresentou boa aderência no fio de platina, o que já é considerado como um grande avanço, uma vez que o trabalho consiste no desenvolvimento de uma célula fotovoltaica em uma placa de vidro condutor.
3. A caracterização eletroquímica por voltametria cíclica da PANI-CSA confirmou a eletroatividade do polímero observando-se os pares redox de oxidação/redução característicos da polianilina.
4. Espectro de impedância da PANI-CSA, mostra uma distorção no semicírculo do gráfico de Nyquist, causada pela não uniformidade (rugosidade ou porosidade) da PANI-CSA eletrodepositada no fio de platina. A porosidade ou rugosidade distorce os planos da dupla camada elétrica, distorcendo o semicírculo do gráfico de Nyquist.
5. A espectroscopia FTIR confirmou a presença dos grupos químicos característicos da PANI-CSA. Não foram observadas diferenças significativas no número de onda dos principais grupos químicos da PANI-CSA quando esta foi sintetizada na presença de nanopartículas de TiO_2 em suspensão.
6. A análise termogravimétrica para a PANI-CSA revelou que a degradação do polímero acontece quase completamente até 800°C , permanecendo apenas um resíduo de 5,8%. O polímero inicia sua degradação com a perda do dopante ($\sim 205^\circ\text{C}$) seguida da degradação da cadeia de PANI ($\sim 252^\circ\text{C}$). O TGA mostra que a razão em peso de PANI:CSA é em torno de 1,4:1. A presença de TiO_2 no nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 não muda o perfil de degradação da PANI-CSA, porém se observa uma ligeira diminuição da estabilidade térmica, deslocando as temperaturas de degradação para valores menores. O maior teor de resíduo a 800°C confirma a incorporação de TiO_2 na matriz PANI-CSA.

7. A análise termogravimétrica para a PANI-CSA revelou que a degradação do polímero acontece quase completamente até 800°C, permanecendo apenas um resíduo de 5,8%. O polímero inicia sua degradação com a perda do dopante (~205°C) seguida da degradação da cadeia de PANI (~252°C). O TGA mostra que a razão em peso de PANI:CSA é em torno de 1,4:1. A presença de TiO_2 no nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 não muda o perfil de degradação da PANI-CSA, porém se observa uma ligeira diminuição da estabilidade térmica. O maior teor de resíduo a 800°C confirma a incorporação de TiO_2 na matriz PANI-CSA.
8. As micrografias da superfície da amostra PANI-CSA observada por MEV mostra uma densa rede interconectada de microfibras com elevada porosidade. Na imagem de MEV do nanocompósito PANI-CSA- TiO_2 observa-se uma rede de nanofibras, resultando em uma superfície mais compacta e homogênea. Portanto, este resultado sugere que o TiO_2 atua como molde durante a eletropolimerização da PANI-CSA.
9. O espectro UV-Vis confirmou a presença do TiO_2 na matriz da PANI-CSA eletrodepositada, ao realizar a polimerização contendo TiO_2 em suspensão na solução.
10. O espectro UV-Vis da banda entorno de 340 nm relativa à transição eletrônica na estrutura benzóide $\pi-\pi^*$ da PANI-CSA, está dentro da banda do TiO_2 , possibilitando assim, uma injeção de elétrons diretamente da transição eletrônica $\pi-\pi^*$ para a banda de condução do semicondutor TiO_2 .
11. A partir da exposição à radiação ultravioleta de nitrato de prata presente em solução aquosa de PVP, obteve-se NPsAg de maneira simples e econômica, sem necessidade da utilização de reagentes caros e condições de síntese complexas.
12. As curvas de absorvância mostraram que, ao variar a concentração de PVP e $AgNO_3$ em solução, os tamanhos das NPsAg também variam, visto que as curvas de absorvância variam com os raios teóricos calculados. Sendo a concentração de PVP inversamente proporcional ao tamanho e diretamente proporcional ao número de NPsAg em solução. E a concentração de $AgNO_3$ em solução é diretamente proporcional ao tamanho e inversamente proporcional ao número de NPsAg.
13. Para que seja favorável a injeção de elétrons das NPsAg através do fenômeno de ressonância de plasmon de superfície na banda de condução do TiO_2 , a banda das NPsAg deve estar próxima ou dentro do espectro da banda do TiO_2 . Esta condição é favorecida para NPsAg em torno de 5 nm (raio teórico).

Referências

- ALVES, L. D. S.; LYRA, M. A. M. de; ROLIM, L. A.; PRESMICH, G. M. A.; ROLIM-NETO, P. J. Avanços, propriedades e aplicações de dispersões sólidas no desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas. **Journal of Basic and Applied Pharmaceutical Sciences**, v. 33, n. 1, p. 17–25, fev/ 2012. Disponível em: <http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/Cien_Farm/article/viewFile/1550/1207>.
- ANSARI, M. O.; KHAN, M. M.; ANSARI, S. A.; LEE, J.; CHO, M. H. Enhanced thermoelectric behaviour and visible light activity of $AgTiO_2$ /polyaniline nanocomposite synthesized by biogenic-chemical route. **Journal Name**, v. 1, n. 1, p. 1–8, jan/ 2012. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/-/content/getauthorversionpdf/C4RA02602K>>. Acesso em: January 2013.
- AZEVEDO, D. C. de; GOULART, M. O. F. Estereosseletividade em reações eletródicas. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 159–169, dez/ 1997. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v20n2/4930.pdf>>. Acesso em: 1997.
- BISHNOI, B. S.; MEHTA, P. K.; PANCHAL, C.; DESAI, M.; KHER, V. H. Dielectric relaxation in $Co_1/3Nb_2/3O_3$ compound—a candidate for microwave applications. **Nanomaterials: Applications and Properties**, v. 3, n. 2, p. 1–8, jan/ 2014. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/269712232>>.
- BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. 1rd. ed. New York: Wiley, 1983.
- BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações**. 3. ed. Coimbra: Almedina, 1996.
- BUTKOV, E. **Física Matemática**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1988.
- CHANG, R.; GOLDSBY, K. A. **Química**. 11. ed. Porto Alegre: Amgh Editora Ltda, 2013.
- CHAPIN, D. M.; FULLER, C. S.; PEARSON, G. L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. **Journal of Applied Physics**, v. 25, n. 4, p. 676–677, may/ 1954. Acesso em: 11 Jan. 1954.
- CONROY, K. G.; BRESLIN, C. B. The electrochemical deposition of polyaniline at pure aluminium: electrochemical activity and corrosion protection properties.

- Electrochimica Acta**, v. 48, n. 2, p. 721–732, Nov/ 2003. Disponível em: <<http://eprints.maynoothuniversity.ie/7935/1/CB-Electrochemical-2003.pdf>>.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 9. ed. Califórnia, Santa Bárbara: Campus, 1994.
- GALDINO, M. A. E.; LIMA, J. H. G.; RIBEIRO, C. M.; SERRA, E. T. O contexto das energias renováveis no brasil. **Revista da DIRENG**, p. 17–25, abr/ 2009. Disponível em: <<http://www.cresesb.cepel.br/publicacoes/download/Direng.pdf>>. Acesso em: 22 Abril 2009.
- GORDON, A. L.; SCHWAB, Y.; LANG, B. N.; GEARHART, G. P.; JOBIN, T. R.; KACZMAR, J. M.; MARINELLI, Z. J.; MANN, H. S.; UTTER, B. C.; SCAREL, G. Decoupling the electrical and entropic contributions to energy transfer from infrared radiation to a power generator. **World Journal of Condensed Matter Physics**, v. 5, n. 4, p. 301–318, nov/ 2015. Disponível em: <https://file.scirp.org/pdf/WJCMP_2015112713252548.pdf>. Acesso em: 27 Nov. 2015.
- GREEN, M. A. Photovoltaic principles. **Physica E**, v. 14, n. 2, p. 11–17, nov/ 2002. Disponível em: <http://www.fotovoltaika.edu.pl/uploads/1/7/7/8/17781671-photovoltaic_principles.pdf>.
- GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. 3rd. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999.
- GRÄTZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, p. 338–344, nov/ 2001. Disponível em: <<http://nptel.ac.in/courses/102104043/AM09.pdf>>.
- HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. **Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications**. 1rd. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2013.
- JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3rd. ed. Berkeley: Wiley, 1999.
- KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
- LEMOS, N. A. **Mecânica Analítica**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, n. 40, p. 8410–8426, aug/ 1999.
- LIZ-MARZÁN, L. M. Nanometals: formation and color. **Materials Today**, v. 7, n. 2, p. 26–31, feb/ 2004. Disponível em: <<http://www.tinhoahoc.com/Nanotechnology/Nanometal.pdf>>.
- MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications**. 1rd. ed. Bath, UK: Springer Science+Business Media LLC, 2007.

- MALAGÓN, L. A. G.; BRITO-SILVA, A. M.; ARAUJO, C. de; GALEMBECK, A. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. **Applied Physics B Lasers and Optics**, v. 93, n. 92, p. 61–66, jun/ 2008. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/225160888>>.
- MATTOSO, L. H. C. Polianilina: Síntese, estrutura e propriedades. **Concurrency in Practice and Experience**, v. 19, n. 4, p. 388–399, out/ 1996. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol19No4_388_v19_n4_09.pdf>.
- MEDEIROS, M. F. X. P. **Desenvolvimento e caracterização de hidrogéis eletroativos baseados em poli(metacrilato de 2-hidroxietila) e poli(anilina)**. 2017. 186 f. Tese (Doutor em Ciências em Materiais para Engenharia) — Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2017.
- MEDEIROS¹, E. S.; OLIVEIRA¹, J. E.; CONSOLIN-FILHO, N.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de polímeros condutores em sensores. parte 1: Introdução aos polímeros condutores. **REMAP**, v. 7, n. 2, p. 62–77, out/ 2012.
- MENEGOTTO, T. **Estudo das Ressonâncias de Plasmon em Filmes Silicatos com Nanopartículas de Ag Interagentes**. 2011. 127 f. Tese (Doutorado em Microeletrônica) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- MISHCHENKO, M. I.; TRAVIS, L. D.; LACIS, A. A. **Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles**. 1rd. ed. New York: Nasa, 2002.
- MISHRA, U. K.; SINGH, J. **Semiconductor Device Physics and Design**. 1rd. ed. Netherlands: Springer, 2008.
- MOROZ, A. Electron mean-free path in metal-coated nanowires. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 28, n. 5, p. 1130–1138, apr/ 2011. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-28-5-1130origin=search>>.
- M.STUCCHI; C.L.BIANCHI; C.ARGIRUSIS; V.PIFFERI; B.NEPPOLIAN; G.CERRATO; D.C.BOFFITO. Ultrasound assisted synthesis of ag-decorated *tio₂* active in visible light. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 40, p. 282–288, jan/ 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417717303127>>.
- PEREIRA, M. K. **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro**. 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- RAC, c. a. O.; SUCHORSKA-WO?NIAK, P.; FIEDOT, M.; TETERYCZ, H. Influence of stabilising agents and ph on the size of sno₂ nanoparticles. **Beilstein J. Nanotechnol**, v. 5, n. 47, p. 2192–2201, nov/ 2014. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4273216/pdf/Beilstein_J_Nanotechnol-05-2192.pdf>.
- SCAFFARDI, L.; TOCHO, J. O. Size dependence of refractive index of gold nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 17, n. 5, p. 1–7, nov/ 2006. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/231137746>>.

SILVA, J. R. T. da. **Desenvolvimento e Caracterização de Compósitos a Base de Polianilina e Celulose Microcristalina Modificada com Anidrido Maleico como Plataformas para Ensaios Eletroquímicos**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestre em Ciência dos Materiais.) — Universidade Federal do Piauí UFPI, Teresina-Piauí, 2013. Disponível em: <<http://www.leg.ufpi.br/subsiteFiles/materiais/arquivos/files-/Dissertacao%20de%20Mestrado%20Regilmar%20Final.pdf>>. Acesso em: Dezembro 2013.

SKOTHEIM, T. A.; REYNOLDS, J. R. **Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties, and Characterization**. 3rd. ed. Boca Raton: Taylor Francis Group, 2007.

STEWART, J. **Cálculo**. 6. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

TRÜGLER, A. **Optical properties of metallic nanoparticles**. 1rd. ed. Graz: Springer Series in Materials Science, 2016.

ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127–150, dec/ 2008.