UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

MARCELO MEDRE NOBREGA

**Estudo da influência da morfologia nas propriedades da forma
sal e base de esmeraldina da polianilina pura e em compósitos
com nanoestruturas de ouro**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

18/09/2014

MARCELO MEDRE NOBREGA

**Estudo da influência da morfologia nas propriedades da forma sal e
base de esmeraldina da polianilina pura e em compósitos com
nanoestruturas de ouro**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
Doutor em Química.*

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini

São Paulo

2014

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Nobrega, Marcelo Medre

N754e Estudo da influência da morfologia nas propriedades da forma
sal e base de esmeraldina da polianilina pura e em compósitos com
nanoestruturas de ouro / Marcelo Medre Nobrega. -- São Paulo,
2014.
148p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Temperini, Marcia Laudelina Arruda

1. Espectroscopia Raman 2. Polímeros (materiais) I. T. II.
Temperini, Marcia Laudelina Arruda, orientador.

543.08584

CDD

Dedicatória

À Talita Lima por todo amor e companheirismo.

À minha família, Marcelo, Miriam e Isabella, pelo amor, apoio e dedicação, que
fizeram deste sonho, realidade.

Agradecimentos

À professora Dra. Marcia L. A. Temperini, *mãe* científica e “chefe”, por todos os minutos dedicados à minha formação, pela orientação firme e compreensiva, pelas discussões e puxões de orelha, pela amizade e ensinamentos que vão muito além da ciência.

Ao professor Dr. Oswaldo Sala pela sua dedicação apaixonada e incansável à ciência.

Aos professores Prof. Dr. Fabio Yamashita e Prof. Dr. Dionísio Borsato (Universidade Estadual de Londrina) por estarem, até hoje, envolvidos diretamente na minha formação pessoal e científica, e pela amizade.

Aos demais professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM): Profa. Dra. Dalva de Faria, Profa. Dra. Paola Corio, Prof. Dr. Paulo Santos, Prof. Dr. Rômulo Ando e Prof. Yoshio Kawano pela convivência, aprendizado e disposição para ajudar.

Aos professores Dr. Mauro C. C. Ribeiro, Dr. Pedro H. C. Camargo, Dr. Gustavo F. S. Andrade (UFJF), Dr. Roberto Torresi, Dra. Mônica A. Cotta (IF-UNICAMP) e Dra. Vera R. L. Constantino pelas colaborações e discussões que engrandeceram muito esta tese.

Ao prof. Dr. Roberto Bini pela orientação e discussões durante o estágio no exterior, e a todo pessoal do LENS (*European Laboratory for Non Linear Spectroscopy – University of Florence*) pela acolhida durante o período de 09/2013 a 06/2014.

Aos amigos do LEM e de fora do LEM, Claudio Silva, Felipe Faria, Nathália D’Elboux, Rômulo e Vitor, cujas presenças fizeram os dias serem mais curtos, pelas conversas, discussões, companhia e aprendizado.

À todos os colegas do LEM pela convivência prazerosa.

Ao Paulinho, Nivaldo, Marcelo dos Santos, D. Elzita pela ajuda, sempre que solicitada.

Aos funcionários do IQ-USP, seções administrativas, central analítica, secretarias, manutenção e biblioteca.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de doutorado (processo 2010 / 18107-8) e de estágio de pesquisa no exterior (BEPE) (processo 2013 / 05983-2) e pelo apoio financeiro ao LEM.

Muito Obrigado!

“O bom é inimigo do ótimo”

Jim Collins (Good to Great)

*“Não é o mais forte que sobrevive, nem o mais inteligente, mas o que
melhor se adapta às mudanças.”*

Charles R. Darwin

Resumo

Nobrega, M. M. **Estudo da influência da morfologia nas propriedades da forma sal e base de esmeraldina da polianilina pura e em compósitos com nanoestruturas de ouro**. 2014. 148p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese apresenta um estudo da influência da morfologia (*bulk* e nanofibras) no comportamento da forma dopada (PANI-ES) e desdopada (PANI-EB) da polianilina (PANI) frente ao aquecimento e alta pressão, utilizando espectroscopia Raman e no infravermelho no monitoramento da resposta destes materiais. Outras técnicas, como análise térmica acoplada a espectrometria de massas (TGA-MS) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram utilizadas para complementar a caracterização e suportar os resultados. Além da PANI pura, foram sintetizados e caracterizados compósitos de nanofibras de PANI contendo nanopartículas de ouro (Au); e a interação da PANI-ES com diferentes nanoestruturas de ouro foi estudada pela técnica SERRS. Foi reportada uma diferença nos segmentos induzidos termicamente (aromáticos ou não aromáticos), formados pelas ligações cruzadas dependendo da forma da PANI (PANI-ES ou PANI-EB). Além disso, foi verificado que a morfologia teve um papel importante no comportamento térmico dos polímeros, sendo as nanofibras de PANI-ES mais resistentes ao processo de desdopagem que a forma *bulk*. Considerando o efeito da pressão, os resultados mostraram uma reação na PANI-EB iniciando em *ca.* 9 GPa e, nesta reação, a morfologia não possuiu um papel fundamental, até pressões de 15 GPa. Para a PANI-ES, observou-se a ocorrência de algumas mudanças espectrais após a descompressão do sistema, sugerindo a desdopagem e a formação de ligações cruzadas induzidas pela pressão. Os compósitos de PANI-Au obtidos tinham PANI na forma condutora e os resultados sugeriram que sua eletroatividade e capacitância foram intensificadas. Por fim, os estudos da investigação da interação da PANI com nanopartículas de Au mostraram que a PANI é uma excelente molécula prova para avaliar o desempenho de substratos SERRS excitados com laser em 1064 nm, devido à alta estabilidade da PANI e a possibilidade de avaliação quase que exclusiva da contribuição do mecanismo eletromagnético na intensificação SERRS.

Palavras-chave: polímeros condutores, polianilina, nanopartículas metálicas, aquecimento, alta pressão, morfologia, espectroscopia Raman.

ABSTRACT

Nobrega, M. M. **Study on the influence of the morphology in the properties of the emeraldine salt and base forms of pure polyaniline and its composites with gold nanostructures**. 2014. 148p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis presents a study on the influence of the morphology (bulk and nanofibers) in the behavior of the doped (PANI-ES) and dedoped (PANI-EB) forms of polyaniline (PANI) to different perturbations, such as heating and high pressure, monitoring the materials responses by Raman and infrared spectroscopies. Other techniques such as mass spectrometry coupled-thermogravimetry analysis (TGA-MS) and scanning electron microscopy (SEM) were used to complement the characterization and support the results. In addition to pure PANI, PANI composites containing gold (Au) nanoparticles were synthesized and characterized and the interaction of PANI-ES with different gold nanostructures was also studied by SERRS technique. A difference in the thermally induced segments (aromatic or non-aromatic) was reported, formed by cross-links depending on the PANI form (PANI-ES or PANI-EB). Furthermore, the morphology played an important role in the thermal behavior of the polymers, nanofibers of PANI-ES were more resistant to dedoping process than its bulk counterparts. Considering the high pressure effect, the results showed a reaction on PANI-EB starting at ca. 9 GPa and, in this reaction, the morphology played no important role, up to pressures of 15 GPa. For PANI-ES, the occurrence of some spectral changes was observed after decompression of the system, suggesting the dedoping and cross-linking reaction induced by pressure. PANI-Au composites presented PANI in its conducting form and the results suggested that its electroactivity and capacitance were enhanced. Finally, the investigation of the interaction of PANI with Au nanoparticles showed that PANI is an excellent molecule to evaluate the performance of SERRS substrates excited at 1064 nm, due to PANI's high stability and the possibility of evaluating almost exclusively the contribution of the electromagnetic mechanism acting in SERRS enhancement.

Keywords: conducting polymers, polyaniline, metallic nanoparticles, heating, high pressure, morphology, Raman spectroscopy.

Lista de Figuras

Figura 1. Estruturas dos polímeros condutores mais estudados nas suas formas não dopadas. Destaque para a polianilina que foi o objeto de estudo desta tese.....	26
Figura 2. Diagrama esquemático comparando a condutividade elétrica de vários materiais com os polímeros condutores, polianilina e poliacetileno, antes e após dopagem. Adaptado da ref. ³	27
Figura 3. Representação esquemática dos diferentes estados de oxidação da polianilina e seus respectivos espectros de absorção eletrônica UV-VIS-NIR. Os espectros UV-VIS-NIR da leucoesmeraldina e pernigranilina foram retirados da ref. ¹⁴	30
Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina. Os ânions foram omitidos para facilitar a visualização.....	32
Figura 5. Representação esquemática do fenômeno de absorção da radiação eletromagnética devido à transição vibracional na espectroscopia no infravermelho.	37
Figura 6. Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).....	40
Figura 7. Representação esquemática do efeito Raman ressonante.	42
Figura 8. Esquema de uma cela de pressão de diamante (DAC) com a gaxeta, que delimita lateralmente a amostra e atua como um suporte para o diamante durante a compressão.	46
Figura 9. Curvas de TGA, DTG e DSC de (A) ES-pó e (B) EB-pó.....	58
Figura 10. Curvas de TGA-DSC e DTG-MS para o aquecimento isotérmico a 150 °C de (A e C) ES-pó e (B e D) EB-pó.....	60
Figura 11. Espectro Raman de (A) ES-filme e (B) EB-filme antes e após aquecimento ($\lambda_0 = 632,8$ nm).	62
Figura 12. Procedimento experimental e espectro de absorção UV-VIS-NIR dos filmes de PANI-ES e PANI-EB antes e após o aquecimento e dopagem com HCl(g).....	64

Figura 13. (A) Espectro Raman dos filmes de PANI-ES e PANI-EB, após aquecimento e dopagem com HCl(g), $\lambda_0 = 632.8$ nm. (B) Espectro Raman do filme de PANI-EB antes e após aquecimento e do corante fenosafranina (estrutura tipo-fenazínica), $\lambda_0=1064$ nm.	66
Figura 14. Estruturas propostas para os segmentos provenientes de ligações cruzadas devido ao aquecimento para (A) PANI-EB e (B) PANI-ES. (Adaptado das refs. ^{135, 140, 151, 154, 158, 160, 173-174})	67
Figura 15. (A) Espectro Raman do filme de EB aquecido a 150 °C durante 24 h antes e após a dopagem com HCl(g) ($\lambda_0 = 632,8$ nm). (B) Espectro UV-VIS-NIR da EB-filme antes do aquecimento e após aquecimento por 30 min e 24 h.	68
Figura 16. Geometrias otimizadas e espectros Raman simulados dos modelos de ligação cruzadas (A) tipo-fenazínica (aromático)e (B) não fenazínico (não aromático). Utilizando método teórico B3LYP/6-31+G(d) sem imposição de simetria. O espectro Raman foi plotado com FWHM de 5 cm^{-1} e fator de escala de 0.9636 para os números de onda harmônicos.	69
Figura 17. Contornos dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica de menor para maior energia (HOMO→LUMO) dos modelos de estruturas de ligações cruzadas (A) tipo fenazínico e (B) não fenazínico, e as respectivas forças dos osciladores (f).....	71
Figura 18. Imagens de SEM da PANI-ES bulk e das fibras de PANI-ES. Esquerda: PANI-RM; direita: PANI-IF. <i>Inset</i> : Histograma da distribuição de diâmetros das fibras de PANI considerando mais de duzentas fibras de PANI.	74
Figura 19. (A) Curvas de TGA-DTG(linha cheia/pontilhada) e (B) curvas de espectrometria de massa para o fragmento com m/z 36 (HCl) das amostras de PANI-ES <i>bulk</i> e fibras (RM e IF).....	75
Figura 20. Espectro Raman da PANI-ES <i>bulk</i> , PANI-F e PANI-IF em diferentes temperaturas ($\lambda_0 = 632,8$ nm).....	77

Figura 21. (A) Esquema da reação para formação de ligação cruzada na PANI-ES e (B) Representação esquemática da diferença de ordenamento molecular na PANI-ES bulk e nanofibras (adaptação das referências ^{180-181, 191-193}).	78
Figura 22. Micrografias de SEM da PANI-ES comercial com massa molar de 5000, 50000 e 100000 g mol ⁻¹ .	79
Figura 23. (A) Curvas de TGA-DTG e (B) curvas de espectrometria de massa para o fragmento com m/z 36 (HCl) das amostras de PANI-ES bulk com massa molar média de 5000, 50000 e 100000 g mol ⁻¹ .	81
Figura 24. Espectros Raman da PANI-ES com massa molar de 5000, 50000 e 100000 g mol ⁻¹ em diferentes temperaturas ($\lambda_0 = 632,8$ nm).	82
Figura 25. Espectros de FTIR da (A) PANI-EB- <i>bulk</i> , (B) PANI-EB-IF e (C) PANI-EB-RM obtidos durante o processo de compressão (painéis superiores) e descompressão (painéis inferiores) a 298 K para pressões selecionadas.	88
Figura 26. (A) Razão entre as intensidades ($I_{1593\text{ cm}^{-1}}/I_{1505\text{ cm}^{-1}}$) da área integrada das bandas em 1593 e 1505 cm ⁻¹ da PANI-EB com morfologia <i>bulk</i> e fibras durante o ciclo de compressão-descompressão a 298 K. (B) Reação de ligação cruzada induzida pela pressão na PANI-EB. Adaptação das refs. ^{37, 39, 40}	89
Figura 27. Evolução das bandas do espectro de IR em função da pressão ao longo do processo de compressão a 298 K da (A) PANI-EB- <i>bulk</i> (B) PANI-EB-IF e (C) PANI-EB-RM.	90
Figura 28. (A) Redução da área integrada da banda dos segmentos quinóide (1595 cm ⁻¹) em função do tempo em 9,0 GPa (losangos), 10,5 GPa (círculos), 11,1 GPa (quadrados) e 12,0 GPa (triângulos). A constante de velocidade para cada valor de pressão está apresentada na figura. (B) Ajuste quadrático do ln k em função da pressão em temperatura ambiente (298 K).	92

Figura 29. Espectros Raman da PANI-EB-IF durante a (A) compressão e (B) descompressão ($\lambda_0 = 647,1$ nm).....	95
Figura 30. Espectros Raman da PANI-ES-IF durante a (A) compressão e (B) descompressão ($\lambda_0 = 647,1$ nm).....	96
Figura 31. Ilustração esquemática da síntese interfacial modificada utilizada na obtenção dos compósitos de PANI-Au.	99
Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada mercúrio (Hg) (Philips – HPL-N) usada como fonte de radiação UV-VIS.....	100
Figura 33. (A) Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de PANI-Au preparados pela síntese interfacial modificada (IF). <i>Inset</i> : Histograma da distribuição de diâmetro das nanofibras de PANI considerando mais de duzentas medidas. (B) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do compósito PANI-Au-III (confirmando a presença de nanopartículas de ouro dentro das fibras de PANI) e (C) espectros de EDS para os compósitos de PANI-Au.....	103
Figura 34. Curvas de TGA-DTG da PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au. As temperaturas de início (T_{onset}) e máximo de degradação, e a porcentagem de resíduo estão marcadas na figura.....	105
Figura 35. (A) Espectro de absorção eletrônica no UV-VIS-NIR dos compósitos de PANI-Au, (B) Espectro Raman dos compósitos de PANI-Au ($\lambda_0 = 632.8$ nm), (C) Espectro Raman ressonante dos compósitos de PANI-Au ($\lambda_0 = 1064$ nm).	107
Figura 36. (A) Variação na dissipação (linha tracejada) e na frequência (linha cheia) da 3ª (preto), 5ª (vermelho) e 7ª (azul) harmônicas antes e após a deposição dos filmes de PANI-ES e dos compósitos;(B) massa calculada usando a 5ª harmônica, considerando todos os filmes como acusticamente rígidos e (C) Voltametria cíclica da PANI-ES (■) e dos compósitos de PANI-Au com diferentes quantidades de Au: PANI-Au-I (●), PANI-Au-II (▲) e PANI-Au-	

III (◆), em HCl 1.0 mol L ⁻¹ a 50 mV s ⁻¹ , utilizando Pt e Ag/AgCl _{3 mol L⁻¹ NaCl} como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. <i>Inset</i> : Capacitância em função da razão molar anilina:HAuCl ₄ (símbolos cheios), calculados por meio dos voltamogramas, integrando a corrente anódica e dividindo por ΔE: 0.66, 0.52, 0.57 e 0.55 V para PANI-ES, PANI-Au-I, PANI-Au-II e PANI-Au-III, respectivamente; e a capacitância em função da razão molar anilina:HAuCl ₄ normalizada pela massa de nanopartículas de Au, determinada pelas curvas de TGA (símbolos vazados).....	108
Figura 37. Espectros Raman do filme de PANI-ES e dos filmes dos compósitos de PANI-Au após aquecimento a 150 °C durante 25 min (λ ₀ = 632.8 nm).....	112
Figura 38. Esquema proposto para a interação entre as nanopartículas de ouro e as cadeias de polianilina nos compósitos (PANI-Au), (A) evitando a formação de ligações cruzadas e (B) permitindo o processo de desdopagem térmica. (Adaptação das refs. ^{80, 192}).	113
Figura 39. Espectros Raman do filme de PANI-ES e dos filmes dos compósitos de PANI-Au após 15 h de irradiação com lâmpada UV-VIS (λ ₀ = 632.8 nm).....	114
Figura 40. Representação esquemática da formação de ligações cruzadas tipo-fenazínicos nos compósitos de PANI-Au após irradiação com lâmpada UV-VIS. (Adaptação das referências. ²⁰³⁻²⁰⁴)	115
Figura 41. Micrografias de SEM para (A) nanoesferas de ouro, λ _{SPR} = 525 nm; (B) nanobastões curtos, λ _{SPR} = 680 nm; (C) nanobastões longos, λ _{SPR} = 800 nm; e (D) nanoplacas, λ _{SPR} = 960 nm.	121
Figura 42. Espectro de extinção UV-VIS-NIR para as nanoesferas, nanobastões curtos e longos e nanoplacas de ouro (traços rosa, vinho, preto e amarelo, respectivamente). O espectro de absorção UV-VIS-NIR da PANI-ES (verde) também é apresentado. O comprimento de onda da radiação utilizada nos experimentos SERRS e o máximo de extinção de cada nanoestrutura estão representados na figura.	122

Figura 43. Espectro Raman ressonante para soluções de PANI-ES em DMA/água em diferentes concentrações: 1 mmol L ⁻¹ , 100 μmol L ⁻¹ , e 10 μmol L ⁻¹ . A radiação excitante utilizada foi λ ₀ = 1064nm.	123
Figura 44. Espectros SERRS obtidos para diferentes concentrações de PANI-ES utilizando como substrato (A) nanoesferas de Au (λ _{SPR} =525 nm), (B) nanobastões curtos de Au (λ _{SPR} =680 nm), (C) nanobastões longos de Au (λ _{SPR} =800 nm) e (D) nanoplacas de Au (λ _{SPR} =960 nm). A radiação excitante utilizada foi 1064 nm, a concentração de PANI-ES de cada espectro e o espectro de cada nanoestrutura estão apresentados na figura.	126
Figura 45. Correlação entre as intensidades SERRS normalizadas da banda do radical cátion integrada na faixa de 1300 – 1400 cm ⁻¹ (círculos azuis) da PANI-ES para a concentração de 10 μM e a extinção em 1064 nm normalizada (quadrados vermelhos), em função do máximo de extinção das nanoestruturas de ouro.	129

Lista de Tabelas

Tabela 1. Atribuição das bandas, em cm^{-1} , dos espectros IR e Raman (radiações excitantes indicadas) da PANI-EB e PANI-ES.	43
Tabela 2. Materiais e reagentes utilizados neste trabalho.	50
Tabela 3. Fator de intensificação analítico (AEF) em função da concentração da molécula prova (PANI-ES) no espectro SERRS das nanoestruturas de ouro considerando a intensidade integrada na faixa de $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$	128

Lista de Abreviaturas e Símbolos

<i>AEF</i>	Fator de intensificação analítico (<i>Analytical Enhancement Fator</i>)
<i>APS</i>	Persulfato de amônio
<i>ca.</i>	Cerca ou aproximadamente (<i>circa</i>)
<i>CE</i>	Contra eletrodo
<i>CT</i>	Transferência de carga (<i>charge transfer</i>)
<i>CTAB</i>	Brometo de cetiltrimetilamônio
<i>DSC</i>	Calorimetria exploratória diferencial
<i>DAC</i>	Cela de pressão de diamante (<i>Diamond Anvil Cell</i>)
<i>DFT</i>	Teoria do funcional densidade
<i>DMA</i>	N’N-dimetilacetamida
<i>DTG</i>	Derivada primeira da curva de análise termogravimétrica
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios X
<i>et al.</i>	e outros (<i>et alii</i>)
<i>GPa</i>	Gigapascal
<i>HOMO</i>	Orbital molecular ocupado de maior energia
<i>IF</i>	Nanofibras de PANI obtidas pela síntese interfacial
<i>IR</i>	Espectroscopia de absorção no infravermelho
<i>LUMO</i>	Orbital molecular desocupado de menor energia
<i>MDAC</i>	Cela de pressão de diamante com membrana (<i>Membrane Diamond Anvil Cell</i>)
<i>SEM</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>MS</i>	Espectrometria de massas
<i>NIR</i>	Região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético (<i>near infrared</i>)
<i>PANI</i>	Polianilina
<i>PANI-ES</i>	Polianilina na forma sal de esmeraldina
<i>PANI-EB</i>	Polianilina na forma base de esmeraldina
<i>PANI-PB</i>	Polianilina na forma base de pernigranilina
<i>PANI-Au</i>	Material híbrido contendo nanofibras de polianilina e nanopartículas de ouro
<i>MM</i>	Massa molar média
<i>PoPD</i>	Poli-o-fenilenodiamina

<i>RE</i>	Eletrodo de referência
<i>RM</i>	Nanofibras de PANI obtidas pela síntese de mistura rápida (<i>rapid mixing</i>)
<i>RR</i>	Espectroscopia Raman ressonante
<i>SERS</i>	Intensificação do espalhamento Raman pela superfície (<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>)
<i>SERRS</i>	Intensificação do espalhamento Raman ressonante pela superfície (<i>Surface Enhanced Resonance Raman Scattering</i>)
<i>SPR</i>	Plasmon de ressonância de superfície (<i>Surface Plasmon Resonance</i>)
<i>TEM</i>	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
<i>TD-DFT</i>	Teoria do funcional densidade dependente do tempo
<i>TGA</i>	Análise termogravimétrica
<i>T_{onset}</i>	Temperatura a partir da qual o evento térmico tem o seu início
<i>UV-VIS-NIR</i>	Espectroscopia de absorção eletrônica no ultravioleta-visível-infravermelho próximo
<i>WE</i>	Eletrodo de trabalho

Símbolos

ΔD	Variação da dissipação
Δf	Variação na frequência
Δm	Variação da massa
σ	condutividade
λ_{SPR}	Comprimento de onda do máximo de extinção do plasmon de ressonância das nanopartículas metálicas
λ_0	Comprimento de onda da radiação excitante
ν	Vibração de estiramento
σ	condutividade

Sumário

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
HISTÓRICO E APRESENTAÇÃO DA TESE	21
1. INTRODUÇÃO.....	25
1.1. POLÍMEROS CONDUTORES E A POLIANILINA	25
1.2. SÍNTESE DE POLIANILINA NANOESTRUTURADA.....	30
1.3. POLIANILINA E NANOESTRUTURAS METÁLICAS: O SINERGISMO DAS PROPRIEDADES.....	34
1.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO E O ESPALHAMENTO RAMAN.....	35
1.4.1. A espectroscopia de absorção no infravermelho	36
1.4.2. O efeito Raman e o efeito Raman ressonante aplicado à polianilina	38
1.4.3. O efeito Raman intensificado pela superfície (SERS).....	43
1.5. ALGUNS ASPECTOS GERAIS DAS DEMAIS TÉCNICAS UTILIZADAS.....	45
1.5.1. A cela de pressão de diamante (DAC, Diamond Anvil Cell)	45
1.5.2. Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry).....	47
2. OBJETIVOS.....	49
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
3. PARTE EXPERIMENTAL	50
3.1. MATERIAIS E REAGENTES	50
3.2. SÍNTESE DE POLIANILINA PELA ROTA CONVENCIONAL, DENOMINADA “PANI <i>BULK</i> ”	50
3.3. SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA PELA ROTA DE MISTURA RÁPIDA, DENOMINADA “PANI RM”	51
3.4. SÍNTESE DE NANOFIBRAS DE POLIANILINA PELA ROTA INTERFACIAL, DENOMINADA “PANI-IF”	52
3.5. PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS DE VIDRO PARA OS FILMES DE PANI <i>BULK</i> E DE COMPÓSITOS DE PANI-AU.	53
3.6. INSTRUMENTAÇÃO	53

4. NATUREZA DAS LIGAÇÕES CRUZADAS FORMADAS DEVIDO AO TRATAMENTO TÉRMICO DAS FORMAS SAL E BASE DE ESMERALDINA DA POLIANILINA	55
4.1. MOTIVAÇÃO	55
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.2.1. <i>Preparação dos filmes por drop-casting de PANI bulk nas formas sal e base de esmeraldina.</i>	
.....	55
4.2.2. <i>Cálculos Computacionais</i>	56
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
4.4. CONCLUSÕES	71
5. O PAPEL DA MORFOLOGIA E DA MASSA MOLAR NO COMPORTAMENTO TÉRMICO DA PANI-ES.....	72
5.1. MOTIVAÇÃO	72
5.2. MATERIAIS E MÉTODOS	72
5.2.1. <i>Procedimento de dopagem da PANI-EB com diferentes massas molares</i>	72
5.2.2. <i>Tratamento térmico das amostras de PANI monitorado por Raman</i>	73
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.3.1. <i>Dependência do comportamento térmico da PANI-ES com a morfologia</i>	73
5.3.2. <i>A influência da massa molar média no comportamento térmico da PANI-ES bulk</i>	79
5.4. CONCLUSÕES	83
6. COMPORTAMENTO EM ALTA PRESSÃO DAS FORMAS BASE E SAL DE ESMERALDINA DA POLIANILINA COM MORFOLOGIA <i>BULK</i> E NANOFIBRAS	84
6.1. MOTIVAÇÃO	84
6.2. MATERIAIS E MÉTODOS	84
6.2.1. <i>Instrumentação</i>	84
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	85
6.3.1. <i>Experimentos de FTIR em função da pressão</i>	86

6.3.2. Experimentos Raman em função da pressão.....	93
6.4. CONCLUSÕES	96
7. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE COMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE PANI-ES E NANOPARTÍCULAS DE OURO	98
7.1. MOTIVAÇÃO	98
7.2. PARTE EXPERIMENTAL	98
7.2.1. Descrição do procedimento da síntese dos compósitos de nanofibras de PANI com nanopartículas de ouro, denominados “PANI-Au”	98
7.2.2. Preparação dos filmes por drop-casting de PANI-ES e PANI-Au	99
7.2.3. Procedimento de tratamento térmico e irradiação com UV-VIS das amostras	99
7.2.4. Caracterização eletroquímica	100
7.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
7.4. CONCLUSÕES	115
8. POLIANILINA NA FORMA SAL DE ESMERALDINA COMO MOLÉCULA PROVA PARA SUBSTRATOS SERRS EXCITADOS EM 1064 NM	117
8.1. MOTIVAÇÃO	117
8.2. MATERIAIS E MÉTODOS	117
8.2.1. Preparo das dispersões de PANI-ES em água/N,N-dimetilacetamida.....	117
8.2.2. Síntese de nanoesferas de ouro	118
8.2.3. Síntese de nanobastões de ouro	118
8.2.4. Síntese de nanoplaquetas de ouro.....	119
8.2.5. Preparo das suspensões de PANI-ES e nanoestruturas de ouro.....	119
8.2.6. Instrumentação.....	120
8.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	120
8.4. CONCLUSÕES	130
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
ANEXO A – SÚMULA CURRICULAR.....	146

Histórico e Apresentação da Tese

Os primeiros estudos no campo de pesquisa de polímeros condutores desenvolvidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) iniciaram-se na década de 90, começando com o monitoramento *in-situ* por espectroscopia Raman ressonante (RR) da eletropolimerização da difenilamina.¹⁻³ Em seguida, nosso grupo continuou os estudos neste campo, aplicando a espectroscopia RR na caracterização de polianilina (PANI) secundariamente dopada,⁴⁻⁷ derivados de poliacetileno⁸⁻¹² e compósitos de PANI.¹³⁻¹⁶ A espectroscopia RR foi utilizada com sucesso para mostrar que o processo de dopagem secundária resultava um maior ordenamento molecular, por meio da formação de cadeias poliméricas mais estendidas, refletindo nas propriedades macroscópicas da PANI através de uma melhora nas propriedades elétricas.^{5, 6} Estes resultados deram origem à preparação da PANI em ambientes confinados, principalmente em matrizes inorgânicas.¹⁷⁻²⁴ Estes experimentos tinham por objetivo verificar se o confinamento do polímero nas matrizes inorgânicas resultaria em um ordenamento molecular semelhante ao observado pela dopagem secundária do polímero e, conseqüentemente, na melhora das suas propriedades ópticas e elétricas.

O nosso grupo continuava a busca pela organização em nível molecular das cadeias de PANI confinando o polímero em matrizes inorgânicas quando surgiram as sínteses que resultavam em PANI nanoestruturada, mais especificamente, na forma de nanofibras e nanotubos.²⁵⁻²⁸ O interessante da PANI nanoestruturada é que a combinação à alta área de superfície e a baixa dimensionalidade resultava em propriedades bastante aprimoradas.^{29, 30} Esses trabalhos levaram o nosso grupo a empregar a espectroscopia RR na caracterização de nanofibras de PANI obtidas pela polimerização em meio interfacial e micelar.³¹⁻³³ Além da caracterização estrutural das nanofibras de PANI foi mostrado que o tratamento térmico das nanofibras de PANI resultava em segmentos tipo-fenazínicos, formados por meio de ligações

cruzadas intra/intercadeias, e estes segmentos apresentavam *fingerprints* no espectro Raman dos polímeros aquecidos, facilitando a sua identificação.^{31, 32} O contexto destes estudos deram origem a um dos objetivos desta tese, que foi, verificar a influência da morfologia da PANI, *bulk* (granular) ou nanofibras, frente ao aquecimento e em condições extremas de pressão.³⁴ A ideia central baseava-se na organização molecular ser dependente da morfologia e, com isso, os polímeros com diferentes morfologias responderiam de maneira diferente quando submetidos a estas condições de temperatura e pressão.

Outros estudos que estavam em andamento no nosso grupo eram os estudos da interação PANI com nanoestruturas metálicas, ouro e prata,³⁵ visando através da intensificação do sinal Raman da PANI pela presença das nanoestruturas metálicas, efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*), verificar a estrutura da PANI/Au ou PANI/Ag; e a síntese e caracterização de materiais híbridos de PANI/niobatos que apresentassem propriedades ópticas, elétricas e eletrocromicas aprimoradas.^{36, 37} O segundo objetivo desta tese se insere neste contexto, que foi (i) estudar a interação entre as cadeias da forma dopada da PANI e diferentes nanoestruturas de ouro monitorando o sinal SERRS (*Surface Enhanced Resonance Raman Scattering*) da PANI com radiação excitante no infravermelho próximo (NIR),³⁸ e (ii) sintetizar e caracterizar materiais híbridos de PANI contendo nanopartículas de ouro.³⁹

Esta tese foi dividida em nove capítulos: introdução, objetivos, parte experimental (descrição geral), cinco capítulos de resultados e considerações finais e perspectivas futuras.

1. de Santana, H.; Matos, J. D.; Temperini, M. L. A. *Polym.J.* **1998**, *30* (4), 315-321.

2. de Santana, H.; Temperini, M. L. A.; Rubim, J. C. *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *356* (1-2), 145-155.

3. de Santana, H.; Temperini, M. L. A. *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, *7* (6), 485-490.

4. do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**, *35* (1), 121-125.

Histórico e Apresentação da Tese

5. Pereira da Silva, J. E.; de Faria, D. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. *Macromolecules* **2000**, *33* (8), 3077-3083.
6. Pereira da Silva, J. E.; Temperini, M. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I. *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (12), 1887-1891.
7. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **1999**, *101* (1-3), 834-835.
8. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **2006**, *156* (5-6), 459-465.
9. Millen, R. P.; de Faria, D. L.; Temperini, M. L. A. *Quim. Nova* **2005**, *28* (2), 289-295.
10. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **2002**, *126* (2-3), 277-281.
11. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A. *Vib. Spectrosc.* **2001**, *27* (2), 89-96.
12. Millen, R. P.; Temperini, M. L. A.; de Faria, D. L. A.; Batchelder, D. N. *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30* (11), 1027-1033.
13. de Souza, S.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Torresi, R. M. *ElectrochemSolid State Lett.* **2001**, *4* (8), B27-B30.
14. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (3A), 322-327.
15. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Torresi, R. M. *Corrosion Sci.* **2005**, *47* (3), 811-822.
16. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C. *Synth. Met.* **2003**, *135* (1-3), 133-134.
17. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (18), 5564-5571.
18. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2004**, *37* (25), 9373-9385.
19. Do Nascimento, G. M.; Da Silva, J. E. P.; De Torresi, S. I. C.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A. *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2002**, *374*, 53-58.
20. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**, *35* (20), 7535-7537.
21. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. *Polymer* **2006**, *47* (17), 6131-6139.
22. do Nascimento, G. M.; Barbosa, P. S. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289* (1-3), 39-46.
23. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (11), 3501-3511.
24. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
25. Huang, J.; Kaner, R. B. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43* (43), 5817-5821.
26. Huang, J.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126* (3), 851-855.
27. Wei, Z.; Zhang, Z.; Wan, M. *Langmuir* **2002**, *18* (3), 917-921.
28. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125* (2), 314-315.
29. Huang, J. X.; Kaner, R. B. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (11), 783-786.
30. Huang, J. X.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (2), 314-315.
31. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93* (1), 291-297.
32. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**, *71* (3), 869-875.

Histórico e Apresentação da Tese

33. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27 (4), 255-259.
34. Nobrega, M. M.; Silva, C. H. B.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (48), 14191-14200.
35. Izumi, C. M. S.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112 (51), 16334-16340.
36. Silva, C. H. B.; da Costa Ferreira, A. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**.
37. Silva, C. H. B.; Galiote, N. A.; Huguenin, F.; Teixeira-Neto, E.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (28), 14052-14060.
38. Nobrega, M. M.; Souza, K. S.; Andrade, G. F. S.; Camargo, P. H. C.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (35), 18199-18205.
39. Nobrega, M. M.; Martins, V. L.; Torresi, R. M.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (8), 4267-4274.

1. Introdução

1.1. Polímeros condutores e a Polianilina

O grande interesse nos polímeros sintéticos orgânicos condutores reside no fato desses polímeros possuírem um sistema de cadeias π -conjugadas, conferindo-os propriedades elétricas e ópticas dependentes da conjugação desse sistema π -conjugado. Entretanto, o início do desenvolvimento deste campo foi dificultado, pois sistemas poliméricos com estas características eram, e ainda são, altamente insolúveis e instáveis em condições ambientes.¹⁻³

No entanto, o trabalho de Shirakawa *et al.*⁴ datado de 1977 marca o início do desenvolvimento da área dos polímeros condutores. Neste trabalho, foram reportadas as mudanças ópticas e elétricas apresentadas por filmes estáveis de *trans*-poliacetileno quando expostos à vapores de cloro, bromo e iodo, aumentando a condutividade elétrica em mais de 7 ordens de magnitude, atingindo 10^2 S cm^{-1} .²⁻⁵ Por este trabalho e pelas imensas contribuições na área de polímeros condutores, Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger e Alan MacDiarmid foram laureados com o prêmio Nobel de Química no ano de 2000.

Após este trabalho e a descoberta do aumento da condutividade do *trans*-poliacetileno diversos outros polímeros conjugados foram explorados em busca de propriedades elétricas e ópticas semelhantes ou melhoradas. Dentre eles, destacam-se o polipirrol, poli(*p*-fenileno), poli(*p*-fenilenovinileno), politiofeno e a polianilina (PANI), Figura 1.

Figura 1. Estruturas dos polímeros condutores mais estudados nas suas formas não dopadas. Destaque para a polianilina que foi o objeto de estudo desta tese.

As mudanças observadas por Shirakawa ⁴ nos filmes de *trans*-poliacetileno ocorreram devido ao processo de dopagem do polímero quando exposto ao vapor dos halogênios. O conceito de dopagem é fundamental no contexto dos polímeros condutores, pois é o que diferencia de todos os outros tipos de polímeros. Na dopagem dos polímeros condutores orgânicos, o dopante reage quimicamente com a cadeia polimérica, causando alterações estruturais e, conseqüentemente, alterando suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Neste processo, o polímero inicialmente isolante, ou semicondutor, é convertido em um polímero que pode apresentar condutividade elevada. A Figura 2 apresenta um diagrama esquemático comparando as condutividades de vários materiais (metálicos, semicondutores e isolantes) com a dos polímeros orgânicos, poliacetileno e polianilina, antes e após dopagem.

Figura 2. Diagrama esquemático comparando a condutividade elétrica de vários materiais com os polímeros condutores, polianilina e poliacetileno, antes e após dopagem. Adaptado da ref. ³

O processo de dopagem é reversível e pode ser realizado por meio de reações redox, química ou eletroquimicamente, ou por reação ácido/base. ⁶⁻¹⁰ Quando dopados a forma condutora dos polímeros são estabilizadas pela presença de contra íons e o nível de dopagem está ligado à quantidade de dopante utilizada. Em analogia aos semicondutores inorgânicos, apesar destes não sofrerem dopagem por reações redox, os polímeros podem sofrer dopagem do tipo-p ou n, dependendo do processo redox envolvido. No caso da oxidação do polímero orgânico, resultando em um polímero positivamente carregado (cátion) e um ânion como contra íon, corresponde à dopagem do tipo-p, enquanto que, no caso da redução do polímero, deixando-o negativamente carregado e tendo um cátion como contra íon, teríamos o equivalente a uma dopagem do tipo-n. ¹¹⁻¹² Além disso, vale enfatizar que o processo de

dopagem do polímero condutores envolve quantidades muito superiores de dopante (até 10%) em relação ao semicondutores inorgânicos (ordem de ppm).

Apesar da maior condutividade do poliacetileno em relação à PANI e aos outros polímeros condutores orgânicos, a PANI se destaca como um dos polímeros condutores mais estudados das últimas décadas devido a algumas vantagens em relação aos outros polímeros condutores, como maior estabilidade ambiental, baixo custo do monômero, processo de dopagem-desdopagem simples e ampla reatividade, devido aos diferentes estados de oxidação.^{3, 10, 13-15} A PANI, além de ser dopada por meio de reações redox, como os demais polímeros, também pode ser dopada através de reações ácido-base, este processo é conhecido como dopagem protônica, na qual o número de elétrons associados ao polímero não se altera.

A forma base de esmeraldina da PANI sofre protonação preferencialmente dos nitrogênios imínicos, formando segmentos polarônicos, resultando na forma sal de esmeraldina da PANI, aumentando a condutividade em até 10 ordens de grandeza.^{7, 13} Devido a essas propriedades, muitos estudos têm sido conduzidos e publicados explorando as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas visando a aplicabilidade da PANI no desenvolvimento das mais diversas áreas, como sensores químicos,¹⁶⁻²⁰ baterias,²¹⁻²³ biossensores,²⁴⁻²⁵ dispositivos eletrocromicos,²⁶⁻²⁷ coberturas anticorrosivas,²⁸⁻²⁹ liberação de fármacos,³⁰ catálise,³¹⁻³² entre outros.^{20, 27, 31, 33-38}

A PANI foi obtida pela primeira vez ocasionalmente por Henry Letheby em 1862.³⁹ Estudando o envenenamento de duas pessoas por nitrobenzeno, Letheby verificou que o nitrobenzeno se convertia em anilina em condições de acidez comparáveis às do estômago humano. Frente a esta situação ele se propôs a desenvolver um método para a detecção de anilina, durante este processo, ele verificou a formação de um filme sobre um eletrodo de platina durante a oxidação eletroquímica da anilina. O filme, de acordo com Letheby,

apresentava mudanças de cor dependendo da acidez da solução com a qual era tratado, podendo ser azul, verde ou violeta.³⁹

As colorações observadas são referentes aos diferentes estados de oxidação da PANI. Os estados de oxidação da PANI são formados por unidades constitucionais reduzidas e/ou oxidadas,^{3, 10, 13-14} Figura 3A. Os segmentos reduzidos são formados por anéis aromáticos benzenóides, enquanto que os segmentos oxidados são formados por um anel benzenóide e um quinóide. Desta forma, os estados de oxidação da PANI variam pela mudança da proporção de segmentos reduzidos (y) e oxidados ($1-y$), com y assumindo valores 1, 0,5 e 0, ou seja, estado totalmente reduzido (leucoesmeraldina), semi-oxidado (base de esmeraldina) e totalmente oxidado (base de pernigranilina), respectivamente, e que podem ser convertidos entre si por reações redox.

Uma das importantes características de cada estado de oxidação da PANI é a mudança de coloração devido a mudanças no espectro de absorção eletrônica UV-VIS-NIR, característico de cada forma da PANI, Figura 3B. A base de leucoesmeraldina possui uma coloração amarelo clara e apresenta uma banda de absorção eletrônica em 330 nm, associada às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides.^{14, 40-41} A forma base de esmeraldina (PANI-EB) apresenta uma coloração azul intensa e seu espectro eletrônico apresenta bandas em 330 e 630 nm, atribuídas às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e à transferência de carga (CT) dos anéis benzenóides para os anéis quinóides, respectivamente.^{14, 40-42}

O estado totalmente oxidado da PANI, base de pernigranilina, possui uma coloração púrpura, apresentando bandas em 330 e 530 nm do espectro eletrônico, associadas às transições $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides e à CT dos anéis benzenóides para os anéis quinóides, respectivamente.^{14, 40-42} Por fim, a dopagem da PANI-EB resulta na forma condutora da PANI, a forma sal de esmeraldina (PANI-ES). A PANI-ES possui uma coloração verde esmeralda e apresenta bandas de absorção eletrônicas em 330, 440 e em 830 nm que se

estende até a região do infravermelho próximo (NIR). A primeira é atribuída às transições π - π^* dos anéis benzenóides, e as bandas em 440 e 830 são associadas às transições eletrônicas dos segmentos polarônicos.^{12, 40, 42-43}

Figura 3. Representação esquemática dos diferentes estados de oxidação da polianilina e seus respectivos espectros de absorção eletrônica UV-VIS-NIR. Os espectros UV-VIS-NIR da leucoesmeraldina e pernigranilina foram retirados da ref.¹⁴

1.2. Síntese de polianilina nanoestruturada

A rota sintética mais utilizada no preparo da PANI foi proposta por MacDiarmid *et al.*⁴⁴ e consiste na oxidação da anilina em meio ácido, geralmente HCl 1 mol L⁻¹, utilizando persulfato de amônio (APS) na proporção molar de anilina:APS igual a 4:1, mantendo o sistema em temperatura de banho de gelo e água 0 – 5 °C. A forma da PANI obtida ao final

deste procedimento é a PANI-ES, que é resultado da polimerização do tipo cabeça-cauda, devido ao acoplamento dos monômeros de anilina na posição *para*.

O mecanismo de polimerização da anilina que resulta na PANI consiste em um processo autocatalítico de oxidação da anilina. Na primeira etapa ocorre a formação de um radical cátion (nitrênio da anilina), que independe do pH do meio. A dimerização e a propagação da reação têm grande dependência com as condições reacionais. Foi verificado que em meio fortemente ácido o acoplamento na posição *para* (acoplamento cabeça-cauda) é favorecido, formando dímeros de anilina, o *p*-aminodifenilamina, e a propagação da reação ocorre por meio de uma reação de substituição eletrofílica aromática, sempre na posição *para*, resultando na formação do polímero proveniente da polimerização cabeça-cauda, Figura 4.¹³

45

Conforme apresentado na Figura 4, o acoplamento cabeça-cauda não é o único possível, dependendo das condições do meio reacional, são observadas a formação de outras espécies como, azobenzeno (acoplamento “cabeça-cabeça”), o-aminodifenilamina (acoplamento na posição *orto*) e benzydina (acoplamento “cauda-cauda”).¹³

Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina. Os ânions foram omitidos para facilitar a visualização.

Devido ao crescimento desordenado das cadeias poliméricas ao utilizar o protocolo de síntese convencional, a morfologia do polímero é irregular, apresentando partículas granulares em escala micrométrica, resultado do empacotamento desordenado das cadeias poliméricas formadas (neste trabalho, este tipo de morfologia será denominada “*bulk*”).^{17, 46} É sabido que as propriedades dos polímeros condutores, em geral, dependem da sua estrutura e morfologia, que estão relacionados com o ordenamento molecular, a desordem nos polímeros e os defeitos de conjugação limitam a mobilidade dos carregadores de carga, afetando as propriedades elétricas do polímero.⁴⁷⁻⁴⁹

Considerando os problemas de ordenamento molecular expostos acima e a miniaturização dos mais diversos dispositivos onde os polímeros condutores eram utilizados, iniciou-se a busca por PANI que apresentasse um maior ordenamento das cadeias poliméricas. Para isso, diversas estratégias foram empregadas e essas resultaram na síntese de nanoestruturas de PANI ou materiais híbridos, que apresentaram propriedades melhoradas quando comparadas com seus pares não nanoestruturados.^{35, 37, 50-51}

Com o objetivo de obter PANI nanoestruturada diversos procedimentos de síntese foram reportados, resultando em nanofibras, nanotubos e nanoesferas.^{17, 38, 50, 52-58} Algumas rotas sintéticas merecem destaque para a obtenção das nanoestruturas, especificamente nanofibras, são as sínteses de mistura rápida e interfacial. Sabe-se que durante a polimerização convencional da anilina ocorre uma etapa inicial, onde há a formação de nanofibras de PANI, intrinsecamente a PANI possui morfologia fibrilar. Posteriormente, a reação prossegue devido à grande quantidade de reagentes para uma fase de aglomeração, onde ocorre a polimerização desordenada do polímero, resultando em um polímero sem morfologia definida, denominada *bulk*.¹⁷

A síntese de mistura rápida é conduzida de modo a impedir que a fase de aglomeração ocorra. A polimerização é realizada a partir da mistura da solução ácida do monômero com solução ácida do oxidante, em proporções bem definidas, sob agitação vigorosa e constante, sendo interrompida logo após a obtenção de uma solução com coloração esverdeada, característica da PANI-ES (neste trabalho, a PANI proveniente desta síntese será denominada “PANI-RM”).¹⁷ Nas sínteses interfaciais a reação ocorre na interface de meio bifásicos orgânicos (contendo anilina) / aquosos (contendo o agente oxidante, tipicamente APS). O mecanismo de formação das nanoestruturas é explicado pelo fato da PANI possuir morfologia fibrilar intrínseca e as estruturas formadas na interface migram para a fase aquosa, impedindo o crescimento desordenado das cadeias (crescimento secundário) e posterior aglomeração

(neste trabalho, a PANI proveniente desta síntese será denominada “*PANI-IF*”).^{17, 50-51, 53} Por meio destas sínteses são obtidas quase exclusivamente nanofibras de PANI de tamanho uniforme.¹⁷

Após o surgimento das sínteses de PANI nanoestruturada, diversos trabalhos investigaram o desempenho da PANI nanoestruturadas em comparação com a PANI *bulk*, em sensores químicos e eletroquímicos,^{16, 19, 59-61} armazenamento de energia,^{38, 62-63} soldagem por flash^{18, 20, 38, 64} e dispositivos de memória.^{38, 65} Foi observado que o desempenho da PANI nanoestruturada era muito superior à *bulk*, devido as suas propriedades únicas.^{16, 19, 50, 55, 57-58, 62, 66}

1.3. Polianilina e nanoestruturas metálicas: o sinergismo das propriedades

Como foi mencionado a PANI apresenta inúmeras vantagens entre os polímeros condutores. Porém, em alguns casos, mesmo com a nanoestruturação do polímero, a eficiência dele nos dispositivos sugere que o mesmo atingiu o seu limite de performance. Frente a esta situação, uma das estratégias mais utilizadas para melhorar as propriedades e desempenho dos polímeros é a preparação de compósitos de polímeros condutores contendo nanopartículas metálicas, pois, permite a combinação das propriedades dos materiais, podendo, inclusive, melhorar algumas delas, como as respostas ópticas e elétricas.^{33-34, 66-72}

Além da combinação das propriedades dos materiais formadores, uma das características mais notáveis dos compósitos é o efeito sinérgico das propriedades, que pode resultar no surgimento de propriedades que anteriormente não eram observadas nos componentes individuais, formando um sistema químico integrado. As nanopartículas mais utilizadas são formadas por ferro, cobre, prata ou ouro e, entre estas, as nanopartículas de ouro são as mais utilizadas por apresentarem propriedades únicas, como a alta estabilidade química, biocompatibilidade e propriedades ópticas.⁷³⁻⁷⁶

Estes materiais têm sido preparados por diferentes rotas sintéticas, como a oxidação do monômero com ácidos inorgânicos, sendo o mais utilizado o HAuCl_4 ,^{36, 77-78} inserção do polímero em uma suspensão de nanopartículas metálicas,⁷⁹⁻⁸¹ deposição de nanopartículas sobre filmes de polímero,⁸² sínteses interfaciais modificadas,^{66, 83} entre outras.^{72, 84} Huang *et al.* prepararam nanofibras e nanoesferas de PANI contendo nanoesferas de ouro, controlando tamanho, formato e dispersão, utilizando diferentes proporções de anilina: AuCl_3 em baixa temperatura.⁷⁷ Wang *et al.* obtiveram compósitos no formato da flor dente-de-leão (*dandelion-like*) por meio da oxidação da anilina em meio de HAuCl_4 a 60 °C, e utilizaram o compósito como nanosensores SERS.³⁶ Bogdanovic *et al.* reportaram uma síntese interfacial contendo nanopartículas de 17 e 30 nm na fase aquosa que foram inseridas nas cadeias de PANI durante a polimerização.

Recentemente, o nosso grupo reportou uma síntese interfacial para o preparo de compósitos de PANI contendo nanoesferas de ouro, os compósitos formados possuíam PANI dopada e apresentaram propriedade capacitiva melhorada.⁶⁶ Devido as propriedades únicas dos compósitos de PANI com nanopartículas metálicas, estes materiais têm sido considerados muito promissores para serem utilizados em diversos dispositivos, como capacitores,⁸⁵ células solares,⁸⁶ catálise⁸⁷ e sensores químicos.⁸⁸

1.4. Espectroscopia de absorção no infravermelho e o espalhamento Raman

As espectroscopias de absorção no infravermelho (IR) e espalhamento Raman são técnicas que fornecem informações sobre os movimentos vibracionais das moléculas, permitindo a caracterização de diferentes sistemas. Através destas técnicas é possível identificar e caracterizar estruturas químicas presentes nos polímeros, uma vez que cada molécula/estrutura possui um espectro vibracional único, que depende da sua composição, forças de ligação e geometria. Apesar de ambas as técnicas fornecerem informações

vibracionais, elas são conhecidas como técnicas complementares, pois em sua origem os fenômenos físicos associados a estas duas técnicas são diferentes. Por isso, os espectros vibracionais podem fornecer informações estruturais bastante diferentes. O princípio detalhado de cada uma das técnicas pode ser encontrado em diversas fontes da literatura.⁸⁹⁻⁹⁰ Nas próximas seções serão apresentados alguns aspectos destas espectroscopias que são mais importantes para o trabalho.

1.4.1. A espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no IR depende essencialmente da condição de ressonância entre a energia da radiação eletromagnética incidente, na região do infravermelho, e a diferença de energia entre dois estados vibracionais da molécula. Na espectroscopia vibracional, uma aproximação quase universal é o uso do modelo do oscilador harmônico para a explicação dos fenômenos envolvidos nas transições vibracionais. Nesta aproximação, o tratamento quântico estabelece que as transições permitidas envolvem níveis vibracionais separados por $\Delta v = \pm 1$, ou seja, estados de energia subsequentes estão envolvidos na transição vibracional. O fenômeno físico de absorção de energia associado a transição vibracional pode ser observado por meio da representação esquemática na Figura 5.

Figura 5. Representação esquemática do fenômeno de absorção da radiação eletromagnética devido à transição vibracional na espectroscopia no infravermelho.

A regra de seleção da espectroscopia no IR estabelece que uma transição vibracional de um modo de vibração k só ocorrerá se houver uma variação no dipolo elétrico da molécula com a vibração (coordenada normal de vibração Q_k), em torno da posição de equilíbrio de Q_k (sub índice 0 na expressão, equação 1- Figura 5), e se a integral for diferente de zero (equação 2- Figura 5), para que a integral satisfaça essa condição, o produto $\psi_m Q_k \psi_n$ deve ser par, como Q_k é uma função ímpar, as duas funções, ψ_m e ψ_n devem ter paridade diferente, e essa condição só será satisfeita, na aproximação do oscilador harmônico, se $\Delta v = \pm 1$. Desta forma, uma molécula poliatômica genérica não linear com N átomos possuindo, portanto, $3N-6$ modos de vibração, é possível que nem todos os modos normais de vibração darão origem à transições vibracionais no espectro IR, uma vez que, nem todos os modos de vibração, ao vibrarem, causarão uma variação no momento de dipolo da molécula. ⁸⁹⁻⁹⁰

1.4.2. O efeito Raman e o efeito Raman ressonante aplicado à polianilina

O espalhamento Raman é um fenômeno que envolve o espalhamento inelástico da radiação monocromática devido à interação com a matéria. No efeito Raman, a atividade está relacionada com a variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente, dado pela equação abaixo:

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}$$

onde $\mathbf{P}$ é o vetor momento de dipolo induzido, α é a polarizabilidade da molécula e $\mathbf{E}$ é o vetor do campo elétrico da radiação incidente.

A variação do momento de dipolo induzido da molécula pode ser descrito como à perturbação da nuvem eletrônica da molécula pelo campo elétrico da radiação incidente. A constante de proporcionalidade entre o dipolo induzido e o campo elétrico é a polarizabilidade eletrônica α . O espalhamento inelástico Raman ocorre em resposta a esta perturbação. A regra de seleção para o espalhamento Raman impõe que para um dado modo vibracional k seja ativo no Raman é necessário que ocorra a variação da polarizabilidade da molécula com a vibração (coordenada normal de vibração Q_k), em torno da posição de equilíbrio de Q_k , como descrito na equação abaixo:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$$

Considerando o caráter vetorial do momento de dipolo induzido e do campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética, a polarizabilidade eletrônica é, então, um tensor, que para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio pode ser expandido em uma série de Taylor em função da coordenadas normais de vibração da molécula:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots$$

Em primeira aproximação, considerando a harmonicidade elétrica, onde a polarizabilidade varia linearmente com Q_k , os termos de ordem mais alta podem ser desprezados, pois correspondem a termos onde a polarizabilidade não depende linearmente da coordenada normal, constituindo assim termos anarmônicos. Considerando então, as dependências temporais do campo elétrico incidente (de frequência ν_0) e do modo normal de vibração k (de frequência ν_k), o momento de dipolo induzido será descrito por:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_k)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \}$$

onde $\mathbf{P}$ é o vetor momento de dipolo induzido, α é a polarizabilidade da molécula e $\mathbf{E}_0$ é o vetor do campo elétrico da radiação incidente.

A equação mostra claramente que o momento de dipolo induzido contém três frequências que descrevem o espalhamento da radiação pela matéria. O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente ν_0 , correspondendo ao espalhamento Rayleigh, espalhamento elástico. No segundo termo estão presentes as radiações espalhadas inelasticamente, com frequência maior que a frequência da radiação incidente (ν_0), $\nu_0 + \nu_k$, espalhamento *anti*-Stokes, e com frequência menor que ν_0 , $\nu_0 - \nu_k$, espalhamento Stokes. Observa-se que o termo responsável pelo espalhamento inelástico (espalhamento Raman) só contribuirá para o momento de dipolo induzido se $(\partial \alpha / \partial Q_k)_0$ for diferente de zero, ou seja, que haja variação na polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada normal Q_k em torno da posição de equilíbrio.⁸⁹⁻⁹¹ O espalhamento Rayleigh (elástico) e os espalhamentos Raman (inelásticos) Stokes e *anti*-Stokes estão esquematicamente representados na Figura 6.

Figura 6. Representação esquemática dos mecanismos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes).

A descrição do efeito Raman até o momento tratou do efeito Raman normal, no qual a radiação excitante possui energia inferior à necessária para que ocorra uma transição eletrônica da molécula. No caso particular do Raman ressonante (RR), a radiação excitante possui a energia correspondente, ou muito próxima, de uma transição eletrônica permitida da molécula, permitindo obter informações do estado eletrônico excitado da molécula. Neste aspecto, a intensificação seletiva do efeito RR o torna extremamente útil na caracterização de materiais com vários grupos cromofóricos, como os polímeros condutores, em especial, a PANI.

A descrição matemática formal do efeito RR pode ser encontrada em diversos livros texto.⁹²⁻⁹³ No formalismo da teoria Raman ressonante, o tensor de polarizabilidade $(\alpha_{\rho\sigma})_{gv1,gv2}$, responsável pela intensidade Raman, possui contribuições dos estados eletrônicos, podendo ser expresso pela equação de dispersão de Kramers-Heisenberg-Dirac:⁹²

$$(\alpha)_{gv1,gv2} = \frac{1}{h} \sum_{e \neq g} \sum_v \left(\frac{\langle v_2 | [\mu]_{eg} | v \rangle \langle v | [\mu]_{ge} | v_1 \rangle}{\nu_{ev,gv1} - \nu_0 + i\Gamma} + \frac{\langle v_1 | [\mu]_{ge} | v \rangle \langle v | [\mu]_{eg} | v_2 \rangle}{\nu_{ev,gv2} + \nu_0 + i\Gamma} \right)$$

onde h é constante de Planck, v_1 e v_2 são os estados vibracionais inicial e final envolvidos na transição, v é o nível vibracional do estado eletrônico excitado, g e e são números quânticos de estados eletrônicos fundamental

e excitados, respectivamente, $[\mu]_{eg}$ e $[\mu]_{ge}$ são os momentos de transição do momento de dipolo eletrônico, $\nu_{ev,gv1}$ e $\nu_{ev,gv2}$ são as energias das transições $v1 \rightarrow v$ e $v \rightarrow v2$, ν_0 é a energia da radiação incidente e Γ é uma constante de amortecimento.

Nesta expressão, o numerador consiste nos momentos de transição eletrônicos entre o estado eletrônico fundamental (g) e todos os outros estados eletrônicos (e), representados pelo primeiro somatório. Há de se considerar ainda nos numeradores as integrais as funções de onda vibracionais inicial ($v1$), final ($v2$) e intermediária (v). Os termos do denominador envolvem as diferenças de energia entre as transições vibrônicas possíveis $\nu_{ev,gv1}$, $\nu_{ev,gv2}$ e a energia da radiação excitante ν_0 .

Na condição de ressonância, ou seja, com a energia da radiação excitante, ν_0 , próxima ou correspondente a de uma transição eletrônica ($\nu_{ev,gv1}$), o somatório sobre todos os estados eletrônicos excitados pode ser reduzido para o primeiro termo da equação, pois o estado eletrônico envolvido na transição eletrônica domina o somatório sobre todos os estados, uma vez que seu denominador de energia se aproxima de zero. Portanto, o segundo termo da equação pode ser desprezado, na condição de ressonância. A equação do tensor de polarizabilidade pode, então, ser reescrita como:

$$(\alpha)_{gv1,gv2} = \frac{1}{h} \sum_v \frac{\langle v2 | [\mu]_{eg} | v \rangle \langle v | [\mu]_{ge} | v1 \rangle}{\nu_{ev,gv1} - \nu_0 + i\Gamma}$$

Por meio desta expressão, pode-se observar que as intensidades Raman ressonante relacionadas ao cromóforo envolvido na transição eletrônica ($\nu_{ev,gv1}$) podem ser consideravelmente altas, uma vez que o denominador de energia assume valores próximos a zero, e, portanto, o valor da polarizabilidade de transição assume valores altos. Isso faz com que as intensidades Raman associadas à transição eletrônica (cromóforo) sejam intensificadas em até 5 ordens de grandeza. A Figura 7 apresenta uma representação esquemática do efeito Raman ressonante para dado modo normal k.

Figura 7. Representação esquemática do efeito Raman ressonante.

Conforme apresentado anteriormente, a espectroscopia RR é de fundamental importância na caracterização da estrutura de materiais multi-cromofóricos, como polímeros condutores, possibilitando o estudo dos seus segmentos de forma seletiva, pela correta escolha da radiação excitante. Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que apresentam a caracterização das diferentes formas da PANI por espectroscopia no IR e Raman.⁹⁴⁻¹⁰⁶ Um resumo das principais bandas Raman e IR da PANI-EB e PANI-ES para diferentes radiações excitantes e suas respectivas atribuições é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Atribuição das bandas, em cm^{-1} , dos espectros IR e Raman (radiações excitantes indicadas) da PANI-EB e PANI-ES.

Base de esmeraldina (PANI-EB)			Sal de esmeraldina (PANI-ES)			
IR ^a	Raman ^a 676,4 nm	Atribuição ^c	IR ^b	Raman ^c 1064 nm	Raman ^d 676,4 nm	Atribuição ^e
	1595	$\nu\text{C-C}$ (B)	1608	1618-1586	1626-1581	$\nu\text{C-C}$ (B)
1590		$\nu\text{C=C}$ (Q)	1558			$\nu\text{C-C}$ (B)
1494		$\nu\text{C-C}$ (B)		1503	1512	$\beta\text{N-H}$ (pólarons)
	1465	$\nu\text{C=N}$			1484	$\nu\text{C-C}$ (bipólarons)
	1420	$\nu\text{C-C}$ (Q)	1477			$\beta\text{N-H}$
1307		$\nu\text{C-C} + \beta\text{C-H}$ (B)		1364-1327	1332-1311	$\nu\text{C-N}^{+}$
	1220	$\nu\text{C-N}$	1297			$\nu\text{C-N}$
1237		$\nu\text{C-N}$		1265	1253	$\nu\text{C-C} + \beta\text{C-H}$ (B)
	1160	$\beta\text{C-H}$ (Q)	1246			$\nu\text{C-C} + \beta\text{C-H}$ (B)
1155		$\beta\text{C-H}$ (B)		1172		$\beta\text{C-H}$ (B)
1105	1160	$\beta\text{C-H}$ (Q)			1166	$\beta\text{C-H}$ (bipólarons)
			1132			$\beta\text{C-H}$ (B)
			1109			$\beta\text{C-H}$ (B)

^aBoyer *et al.*¹⁰⁰, ^bBoyer *et al.*⁹⁹, ^cNiaura *et al.*¹⁰⁴, ^dCochet *et al.*¹⁰¹, e B = segmentos benzenóides, Q segmentos quinóides.

1.4.3. O efeito Raman intensificado pela superfície (SERS)

Em um dos capítulos desta tese o efeito de intensificação do espalhamento Raman pela superfície (SERS) foi utilizado para estudar a interação da PANI-ES com nanoestruturas de ouro, neste sentido, será apresentada uma breve descrição do efeito SERS. O fenômeno de intensificação Raman pela superfície ocorre para moléculas localizadas nas proximidades de uma superfície metálica nanoestruturada. A intensidade SERS para dado modo vibracional k pode ser descrita por:

$$I_k(SERS) \propto |E_0|^2 |E_s|^2 (\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_k)^4 \sum_{i,j} \bar{\alpha}_{i,j}$$

Onde E_0 e E_s são os campos elétricos da radiação incidente e espalhada, respectivamente, $\bar{\nu}_0$ e $\bar{\nu}_k$ são as frequências da radiação excitante e do modo vibracional k , e $\bar{\alpha}_{i,j}$ é o i,j -ésimo componente do tensor de polarizabilidade de transição para o modo vibracional k .

Os dois mecanismos utilizados para explicar o efeito SERS podem ser vistos na equação acima: o mecanismo eletromagnético, atuando sobre o campo incidente e espalhado, e o mecanismo químico, atuando sobre o tensor de polarizabilidade da molécula. O mecanismo químico envolve, basicamente, a transferência de carga entre a molécula e o metal, de modo que, a adsorção da molécula na superfície do metal causa uma perturbação nos estados eletrônicos da molécula, modificando a distribuição de energia dos níveis eletrônicos da molécula. Este mecanismo atua no tensor de polarizabilidade da molécula e pode responder por uma intensificação no espalhamento Raman da ordem de $10^2 - 10^3$ vezes.

107

O outro mecanismo envolvido na intensificação do sinal SERS é o eletromagnético, que atua sobre os campos elétrico incidente e espalhado e depende das propriedades das nanopartículas metálicas. Este mecanismo, em princípio, não está associado às características da molécula de estudo e trata, basicamente, da intensificação do campo elétrico da radiação experimentada pela molécula. Este é o principal mecanismo de intensificação do efeito SERS e decorre da excitação coletiva dos elétrons livres de nanomateriais metálicos pelo campo elétrico da radiação incidente. Essa interação causa uma intensificação e confinamento do campo na superfície metálica. Este efeito está associado às propriedades ópticas dos metais, e é conhecido como ressonâncias de plasmon de superfície.¹⁰⁷⁻¹⁰⁸

1.5. Alguns aspectos gerais das demais técnicas utilizadas

1.5.1. A cela de pressão de diamante (DAC, *Diamond Anvil Cell*)

A cela de pressão de diamante (DAC, *Diamond Anvil Cell*) é um dispositivo que foi desenvolvido para a obtenção de forma contínua, estática e não destrutiva, de pressões atingindo algumas centenas de gigapascal (GPa) (1 GPa corresponde a 10 kbar ou *ca.* 9869 atm). A ideia básica para gerar alta pressão é amplificar em uma área pequena a força aplicada em uma superfície grande, utilizando um material com alta dureza, como diamante, que permite medidas espectroscópicas.¹⁰⁹⁻¹¹¹ O conceito da DAC é bastante simples, a amostra, confinada lateralmente por uma gaxeta metálica é espremida pelas faces de dois diamantes opostos, e a pressão é gerada empurrando um diamante contra o outro (Figura 8). O máximo de pressão que pode ser atingido depende das dimensões da menor face do diamante, da força aplicada, do tamanho do compartimento na gaxeta e do material da gaxeta.

Os diamantes são utilizados nas DACs porque são materiais que possuem alta dureza, baixa birrefringência, indicando um baixo nível de tensão-deformação e baixa luminescência. Em geral, para aplicações espectroscópicas, são utilizados os diamantes tipo IIa por possuírem menor grau de impurezas, menor absorção na região do infravermelho e luminescência reduzida. A razão entre as dimensões da maior e da menor faces do diamante determina a pressão atingida, de modo que, uma razão maior, possibilita a obtenção de pressões extremamente elevadas, entretanto, uma razão menor entre as áreas das faces dos diamantes permite um ajuste maior da pressão, especialmente em pressões baixas.¹¹²

Figura 8. Esquema de uma cela de pressão de diamante (DAC) com a gaxeta, que delimita lateralmente a amostra e atua como um suporte para o diamante durante a compressão.

A gaxeta metálica, geralmente de aço inoxidável, possui funções críticas para a correta utilização da DAC, garantir a contenção lateral da amostra, proporcionar suporte para a ponta dos diamantes e garantir a estabilidade da amostra e o gradiente de pressão.¹¹³ No centro da gaxeta é feito um furo, geralmente com diâmetro de 150 – 300 μm , que funciona como porta amostra da DAC. Para garantir a homogeneidade da pressão aplicada é utilizado um meio de compressão hidrostático, ou seja, que não apresente resistência ao cisalhamento. A faixa de pressão hidrostática foi determinada para diversos fluidos, estudando a distribuição de pressão ao longo da amostra por meio da observação do alargamento da linha R1 de emissão do rubi.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Os fluidos que são mais comumente utilizados como meio de compressão são: argônio, nitrogênio, neônio, mistura metanol:etanol (4:1) e mistura metanol:etanol:água (16:3:1).^{112,}¹¹⁵ Finalmente, para a determinação *in-situ* da pressão aplicada é utilizado o método de fluorescência de um *chip* de rubi, colocado junto com a amostra no compartimento da gaxeta.¹¹⁷⁻¹¹⁸ Um laser azul, verde ou vermelho excita a linha R1 de fluorescência do rubi, emitida em 694,25 nm, e esta linha apresenta um desvio com a pressão aplicada até a faixa de 1 Mbar.

1.5.2. *Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC, Differential Scanning Calorimetry)*

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas que estuda a relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura.¹¹⁹ A habilidade da análise térmica na identificação quantitativa e qualitativa, de uma vasta gama de materiais em uma faixa de temperatura considerável é a razão da sua grande aceitação como técnica analítica.

A análise termogravimétrica (TGA), um ramo da análise térmica, consiste no monitoramento da variação da massa de um material em função da temperatura, em um experimento de varredura, ou em função do tempo, em um experimento isotérmico. Esta técnica permite o estudo de vários eventos térmico que resultam na perda de massa, como dessorção, sublimação, vaporização, oxi-redução e decomposição. A TGA é utilizada para análise de eventos térmicos de diferentes materiais, entretanto, é preciso lembrar que as mudanças de massa dos materiais são altamente dependentes das condições experimentais, massa de amostra, volume, forma, do cadinho, atmosfera do forno de análise, razão de aquecimento, entre outras. Portanto, é essencial para uma medida precisa, reprodutível e comparável da análise de TGA, que as medidas sejam realizadas mantendo as condições as mais idênticas possíveis.¹¹⁹⁻¹²¹

As curvas de TGA são, geralmente, apresentadas como a mudança de massa, expressa em porcentagem, em função da temperatura, ou tempo. Os eventos de perda de massa são caracterizados por duas temperaturas, T_i e T_f , de início e término do evento, respectivamente. É importante mencionar que os valores de T_i e T_f não possuem significado físico, pois dependem das condições experimentais da medida. A curva de DTG possibilita a separação de eventos térmicos que ocorrem simultaneamente. Na DTG um ponto de inflexão no evento de perda de massa da TGA se torna um mínimo na DTG, que é a temperatura na qual ocorre a máxima perda de massa. Além disso, pode-se extrair com mais facilidade o valor da

temperatura de *onset*, que corresponde ao valor de temperatura a partir do qual o evento térmico tem o seu início.¹¹⁹⁻¹²¹

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica em que a diferença do fluxo de calor absorvido e liberado de uma amostra e de um material de referência é medida em função da temperatura ou tempo, quando a amostra e o material de referência são aquecidos, resfriados ou mantidos isotermicamente a temperatura constante. Por meio desta técnica é possível estudar processos importantes, como transição vítrea, cristalização, fusão, formação de ligações químicas e decomposição de materiais. Nesta técnica, a amostra e um material inerte (referência) são aquecidos a uma velocidade constante e a diferença de temperatura entre a amostra e a referência é medida em função da temperatura ou do tempo de varredura. Quando ocorre um evento térmico, há variação na temperatura da amostra em relação ao material de referência (ΔT), e a análise de DSC consiste na medida do calor necessário para igualar a temperatura da amostra ao material de referência, mantendo ΔT igual a zero. Os eventos térmicos são analisados em relação a linha base das curvas de DSC ($\Delta T = 0$), caracterizando processos endo ou exotérmicos, dependendo se a energia foi fornecida à amostra foi maior ou menor à energia fornecida ao material de referência durante a ocorrência do evento térmico.¹¹⁹⁻¹²¹ É importante mencionar que as técnicas termoanalíticas de TGA e DSC são complementares e juntas podem fornecer um estudo detalhado dos eventos térmicos estudados.

2. Objetivos

Estudo da influência da morfologia nas propriedades das formas condutora e não condutora da polianilina pura, frente ao aquecimento e pressão, e em compósitos com nanopartículas de ouro.

2.1. Objetivos Específicos

- Caracterização espectroscópica dos segmentos, provenientes das ligações cruzadas, formados na PANI-ES e PANI-EB após o tratamento térmico.
- Estudar a influência da morfologia e da massa molar no comportamento da PANI-ES frente ao aquecimento.
- Estudar a influência da morfologia no comportamento da PANI-ES e PANI-EB durante o ciclo de compressão-descompressão até 15 GPa.
- Caracterização morfológica, estrutural por espectroscopia Raman ressonante e eletroquímica de compósitos de PANI com nanopartículas de ouro e estudar seu comportamento estrutural após aquecimento e irradiação com luz UV-VIS.
- Investigar o uso da forma sal de esmeraldina da polianilina (PANI-ES) como molécula prova para a avaliação do desempenho SERRS de nanoestruturas de ouro utilizando radiação excitante em 1064 nm.

3. Parte Experimental

3.1. Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nos procedimentos são listados na Tabela 2.

Tabela 2. Materiais e reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Fórmula Molecular	Massa Molar g.mol^{-1}	Procedência	Pureza (%)
1-metil-2-pirrolidona	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99,13	Sigma-Aldrich	99
anilina	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93,13	Merck	-
ácido clorídrico	HCl	36,46	Synth	36-38
ácido nítrico	HNO_3	63,01	Synth	65
ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Synth	95
ácido tetracloroaurico triidratado	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	393,83	Sigma-Aldrich	99
acetona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08	Merck	99,8
brometo de cetiltrimetilamônio	$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	364,45	Fluka	97
citrato de sódio diidratado	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	294,10	Sigma-Aldrich	99
clorofórmio	CHCl_3	119,38	Synth	99,5
1-decanotiol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$	174,35	Sigma-Aldrich	98
solução de amônia	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35,04	Merck	40
hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich	98
N,N-dimetilacetamida	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	87,12	Sigma-Aldrich	99
nitrato de prata	AgNO_3	169,87	Sigma-Aldrich	99
peróxido de hidrogênio	H_2O_2	34,01	Synth	29
persulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228,20	Merck	98
Polianilina	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_4]_n$	5000	Sigma-Aldrich	99
Polianilina	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_4]_n$	50000	Sigma-Aldrich	99
Polianilina	$[(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_4]_n$	100000	Sigma-Aldrich	99

3.2. Síntese de polianilina pela rota convencional, denominada “PANI *bulk*”

A síntese da polianilina pela rota convencional, denominada ao longo desta tese como “PANI *bulk*”, na forma sal de esmeraldina (PANI-ES) foi realizada segundo o procedimento bem conhecido descrito na literatura.¹²² A solução do oxidante foi preparada dissolvendo-se 11,5 g (0,05mol) de persulfato de amônio (APS) em 200 mL de solução aquosa de HCl 1,0

mol L⁻¹. A solução de anilina foi preparada dissolvendo-se 20 mL de anilina (0,22 mol) em 300 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹. As duas soluções foram resfriadas a *ca.* 0 - 5°C em banho de gelo e a polimerização foi iniciada pela adição lenta da solução de APS à solução aquosa ácida de anilina. A reação foi mantida sob agitação por 90 min em banho de gelo e água. O sólido de coloração verde-esmeralda escura, cor característica da PANI-ES, foi isolado em funil de Büchner, lavado com 500 mL de solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e seco em dessecador por três dias.

A forma desdopada da polianilina, base de esmeraldina (PANI-EB), foi preparada pela desprotonação da PANI-ES. 250 mg de PANI-ES foram adicionados a 250 mL de solução aquosa de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e deixado sob agitação por 10 min. Após este período, o pH da dispersão foi ajustado para *ca.* 8 pela adição de gotas de solução de NH₄OH 1,0 mol L⁻¹ e a agitação foi mantida por 15 h. O sólido de coloração azul escura foi filtrado em funil de Büchner e lavado com 300 mL de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e seco em dessecador por três dias.

3.3. Síntese de nanofibras de polianilina pela rota de mistura rápida, denominada “PANI RM”

As nanofibras de PANI, denominadas como “PANI-RM”, foram obtidas segundo a metodologia descrita por Huang e Kaner.⁵⁰ Foram preparadas separadamente duas soluções, a primeira por meio da adição de 5,6 mL de anilina (0,0062 mol) em 200 mL de solução aquosa HCl 1,0 mol L⁻¹ e, a segunda, adicionando-se 16 g (0,069 mol) de APS em 200 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹. As duas soluções foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). A solução contendo o APS foi adicionada à solução do monômero rapidamente sob agitação vigorosa e constante visando garantir a uniformidade da mistura antes do início da polimerização. A polimerização foi observada quando a cor verde-esmeralda característica da PANI-ES se tornou visível (tempo de reação *ca.* 7 min). O produto foi purificado filtrando em

funil de Büchner, lavado com 500 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e seco em dessecador por três dias.

Para a obtenção das nanofibras de PANI-RM na forma desdopada (PANI-EB) foi realizado o procedimento de desdopagem descrito detalhadamente no último parágrafo do item 3.2.

3.4. Síntese de nanofibras de polianilina pela rota interfacial, denominada “PANI-IF”

As nanofibras de PANI, denominadas “PANI-IF”, foram obtidas de acordo com o procedimento descrito por Huang *et al.*⁵⁰ Basicamente, as sínteses interfaciais consistem, primeiramente, na dissolução do monômero em solvente orgânico e na dissolução do oxidante em solução aquosa de ácido inorgânico. Sobre a solução aquosa de oxidante, contida em um béquer, a solução orgânica foi lentamente adicionada de forma que o meio orgânico se mantivesse sobre a solução aquosa, formando a interface aquosa/orgânica. A solução orgânica foi preparada dissolvendo-se 5 mL de anilina (0,0055 mol) em 200 mL de clorofórmio e a solução aquosa dissolvendo-se 3,13 g de APS (0,013 mol) em 300 mL de ácido HCl de concentração de 1,0 mol L⁻¹. O sistema reacional foi deixado em repouso em temperatura ambiente (25 °C) por 24 h. Após este período, a fase aquosa contendo polímero de cor verde-esmeralda, nanofibras de PANI-ES, foi filtrada em funil de Büchner, lavado com 500 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e seco em dessecador por três dias.

Para a obtenção das nanofibras de PANI-IF na forma desdopada (PANI-EB) foi realizado o procedimento de desdopagem descrito detalhadamente no último parágrafo do item 3.2.

3.5.Preparação dos substratos de vidro para os filmes de PANI *bulk* e de compósitos de PANI-Au

Os substratos de vidro (2,5 cm x 2,5 cm) foram limpos de acordo com o procedimento descrito na literatura ¹²³⁻¹²⁴. Os substratos foram imersos em solução de H₂SO₄/H₂O₂ (7:3 v:v) por 60 min em seguida foram lavados com água deionizada. Depois deste procedimento, os substratos foram imersos em solução de NH₃/H₂O₂/H₂O (5:1:1 v:v) por 30 min e em seguida lavados com água deionizada.

3.6.Instrumentação

Os espectros de absorção eletrônica UV-VIS-NIR foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu UVPC-3101. Os espectros em solução foram obtidos utilizando-se cubetas de 1, 5 ou 10 mm de caminho óptico.

Os espectros Raman com a radiação excitante em 632,8 nm (laser de He-Ne, Renishaw RL633) foram obtidos em um microscópio Raman Renishaw inVia acoplado com um microscópio Leica e um detector CCD. O laser foi focado utilizando uma lente objetiva de 50 × (abertura numérica 0,55) e a potência foi mantida abaixo de 50 μW durante as medidas para evitar a decomposição das amostras por aquecimento local.

Os espectros Raman com radiação excitante em 1064 nm (laser de Nd:YAG, Coherent Compass 1064-500N) foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker RFS 100 com um detector de germânio refrigerado com nitrogênio líquido. A potência de laser utilizada foi de 20 mW e, para cada espectro apresentado, foi feita a aquisição de 1024 varreduras. Para os espectros SERRS, apresentados no capítulo 8, os espectros das soluções foram obtidos utilizando uma cela de quartzo com 5,0 mm de caminho óptico, a potência do laser utilizada foi de 100 mW e a aquisição foi de 512 varreduras.

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um termoanalisador Netzsch modelo TGA/DSC 490 PC Luxx acoplado com um espectrômetro de massa Aëolos 403 C, Laboratório da Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, utilizando cadinho de alumina (Al_2O_3), atmosfera de ar sintético (80 % N_2 e 20 % O_2) com fluxo de 50 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ e intervalo de análise de 25 a 1000°C .

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (FEG-SEM, *Scanning Electron Microscopy*) foram obtidas em um microscópio de emissão de campo JEOL JSM-7401, da Central Analítica do instituto de Química da USP (CA-IQUSP). As imagens foram obtidas das amostras sem recobrimento e as voltagens utilizadas variaram entre de 5 – 15 kV. As amostras foram preparadas por *drop-casting*, pela deposição *ca.* 50 – 100 μL da suspensão da amostra de interesse em uma placa de silício e deixadas em dessecador por 2 - 3 dias.

4. Natureza das ligações cruzadas formadas devido ao tratamento térmico das formas sal e base de esmeraldina da polianilina

4.1. Motivação

A espectroscopia vibracional é uma ferramenta excelente para se obter informação sobre a natureza e o tipo dos segmentos formados após o aquecimento das formas ES e EB da PANI. Estes segmentos são provenientes dos acoplamentos inter/intracadeias formados durante o aquecimento das diferentes formas de PANI. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi entender a diferença no comportamento da PANI-ES e da PANI-EB com o aquecimento e caracterizar os segmentos, provenientes das ligações cruzadas induzidas termicamente, que são formados nas duas formas. Este estudo se fez necessário principalmente esclarecer controvérsias existentes na literatura sobre a natureza desses segmentos, mas também como conhecimento fundamental a utilizar posteriormente no estudo do comportamento térmico das formas de PANI nanoestruturada.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos sobre a natureza das estruturas formadas na PANI-ES e EB aquecidas utilizando a espectroscopia Raman. Estes resultados são suportados pela análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa (TG-MS), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e através cálculos da teoria do funcional densidade (DFT) e da teoria do funcional densidade dependente do tempo (TD-DFT).

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Preparação dos filmes por drop-casting de PANI bulk nas formas sal e base de esmeraldina.

As dispersões de polianilina em água/N'N-dimetilacetamida (DMA) foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na literatura.¹²⁴⁻¹²⁵ Brevemente, 100 mg de PANI-EB foi adicionada em 5mL de DMA sob agitação. A solução foi mantida sob agitação por 12 h e,

em seguida, filtrada para remoção dos sólidos. A concentração da solução azul escura resultante foi de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (mol de unidade constitucional considerando o tetrâmero de PANI-EB), que foi determinada por absorção UV-VIS considerando o coeficiente de absorção em 630 nm ($\epsilon_{630} = 2,20 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).¹²⁶ A dispersão de PANI-EB para preparo dos filmes de *casting* foi preparada pela adição de 2 mL da solução de PANI-EB/DMA em 18 mL de água deionizada, resultando em uma dispersão de água/DMA com pH de *ca.* 6. A dispersão de PANI-ES foi feita acidificando lentamente metade da dispersão de PANI-EB em água/DMA até o pH de 2,5, utilizando HCl 1 mol L^{-1} , resultando em uma dispersão água/DMA com coloração verde escura. Os filmes de PANI-ES e PANI-EB foram obtidos pela deposição de 1 mL das respectivas dispersões de água/DMA nos substratos de vidro, previamente limpos, e secos sob pressão reduzida em dessecador à temperatura ambiente. Os filmes obtidos por *drop-casting* foram chamados “EB-filme” e “ES-filme”.

4.2.2. Cálculos Computacionais

Os cálculos de química quântica foram realizados utilizando o programa Gaussian 03.¹²⁷ As geometrias do estado fundamental dos modelos de estruturas de ligações cruzadas foram otimizadas pelo método de teoria do funcional densidade (DFT) com o funcional híbrido B3LYP (*Becke's gradient-corrected exchange correlation in conjunction with the Lee-Yang-Parr correlation functional with three parameters*),¹²⁸⁻¹³⁰ e conjunto de bases atômicas 6-31+g(d), nenhuma simetria foi imposta. O espectro vibracional simulado foi obtido com o mesmo método teórico utilizado para a otimização e nenhum número de onda imaginário foi obtido, indicando que as geometrias estavam em um mínimo da superfície de energia potencial. Os espectros Raman foram plotados considerando a largura de meia altura de banda com 5 cm^{-1} e um fator de escala de 0,9636 para os números de onda das frequências harmônicas.¹³¹ As intensidades Raman foram calculadas a partir das atividades de acordo

com a literatura.¹³² As transições verticais foram calculadas pelo protocolo da teoria do funcional densidade dependente do tempo (TD-DFT) para as geometrias otimizadas utilizando método teórico B3LYP/6-31+g(d), com o software Gaussian 03.¹²⁷

4.3. Resultados e Discussão

As curvas termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do pó de PANI-ES, (ES-pó), e do pó de PANI-EB, (EB-pó) são apresentados na Figura 9. A TGA da ES-pó apresenta principalmente três eventos de perda de massa (nas seguintes faixas de temperatura 25-100, 120-300 e 300-700 °C), enquanto a da EB-pó apresenta somente dois eventos (entre 25-120 e 300-700 °C). A perda de massa que ocorre na menor temperatura para as duas amostras é devido à perda de água,¹³³⁻¹⁴¹ enquanto a perda de HCl adsorvido também é reportada para a ES-pó nesta temperatura.^{133-134, 141-142} A segunda e menos evidente perda de massa da ES-pó entre (150 – 300°C) é atribuída à perda de HCl dopante fortemente ligado.^{133-135, 141-143} A perda de massa na faixa de temperatura mais alta (300 – 700 °C) da ES-pó e EB-pó é atribuída à processos complexos e irreversíveis de decomposição da cadeia polimérica.^{134-136, 139, 141-142, 144} Embora as perdas de água e dopante sejam eventos endotérmicos (fluxo de calor positivo),¹³⁵⁻¹⁴⁰ as curvas de DSC na Figura 9 indicam que eventos altamente exotérmicos contribuem mais para o fluxo total de calor, sugerindo a formação de ligações. Os resultados apresentados na Figura 9 estão em concordância com dados de propriedades térmicas de polianilina reportados na literatura.^{133, 138-139, 142-143}

Figura 9. Curvas de TGA, DTG e DSC de (A) ES-pó e (B) EB-pó.

A formação de ligações cruzada ocorre através de reações intra ou intercadeias e em faixas de temperaturas intermediárias (100 – 250 °C), resultado de processos exotérmicos.¹³⁵⁻

¹⁴⁰ Entretanto, a sobreposição de vários eventos observados nas condições de aquecimento dificulta a determinação da formação de ligações cruzadas através das curvas de TGA-DSC na Figura 9. Portanto, as curvas de TGA-DSC obtidas durante o aquecimento isotérmico a 150 °C podem fornecer informações adicionais sobre os eventos térmicos específicos que resultam na formação de ligações cruzadas.

A Figura 10 apresenta as curvas de TGA-DSC e as curvas de DTG-MS da ES-pó e EB-pó durante o aquecimento isotérmico a 150 °C. Para ambas as formas de PANI, as curvas de TGA nas Figura 10A e B mostram que a maior parte da perda de massa ocorre no começo

do aquecimento (até 15 min), visto que para a ES-pó (Figura 10A) a perda de massa é maior do que para a EB-pó devido ao processo de desdopagem (perda de HCl). As curvas de DSC nas Figura 10A e B mostram um pico endotérmico no início do processo de aquecimento, indicando a perda de umidade (e de dopante, para a ES-pó). Os picos exotérmicos observados para maiores tempos de aquecimento indicam a formação de ligações cruzadas nas duas polianilinas. Estabelecendo uma comparação entre as curvas de DSC, a EB-pó apresenta um pico exotérmico mais definido que se estabiliza para um fluxo de calor em aproximadamente $-0,1 \text{ mW mg}^{-1}$, enquanto que a ES-pó apresenta um pico mais largo, que persiste para tempos maiores de aquecimento. Estes resultados podem sugerir características estruturais diferentes para os segmentos provenientes de ligações cruzadas na forma dopada (ES) e não dopada (EB) da PANI, bem como a diferença na quantidade de ligações cruzadas formadas. As Figura 10C e D apresentam as curvas de DTG-MS para ES-pó e EB-pó, respectivamente. As curvas de DTG-MS mostram a detecção de fragmentos com razão m/z igual a 18 no início do processo de aquecimento para ambas as amostras e uma intensa detecção de fragmentos com razão m/z igual a 36 (aprox. 15 min) somente para a ES-pó. Considerando que os fragmentos são devido a H_2O e HCl , respectivamente, as Figura 10C e D indicam a perda de umidade para as duas polianilinas e a perda de dopante para a ES-pó, resultados que concordam com a discussão da Figura 9 e com os resultados encontrados na literatura.^{133, 135, 139, 141, 143} Os perfis das curvas de DSC sugerem estruturas diferentes para as ligações cruzadas formadas durante o aquecimento a 150°C . É importante ressaltar que as técnicas de TGA-DSC-MS fornecem informações sobre os eventos térmicos, porém uma investigação estrutural é necessária para caracterizar os segmentos provenientes de ligações cruzadas resultantes do aquecimento das duas formas de PANI.

Figura 10. Curvas de TGA-DSC e DTG-MS para o aquecimento isotérmico a 150 °C de (A e C) ES-pó e (B e D) EB-pó.

A espectroscopia Raman ressoante foi utilizada para esse fim. Para melhor reprodutibilidade e uniformidade do aquecimento das amostras, foram obtidos filmes de PANI-ES (ES-filme) e PANI-EB (EB-filme) pela técnica de *drop-casting* (Descritos no item 3.3.5). Os espectros Raman dos filmes de PANI-ES (ES-filme) e do filme de PANI-EB (EB-filme) antes e após o aquecimento são apresentados na Figura 11. O espectro do filme de ES apresenta bandas em 1597 (ν_{C-C}), 1505 (ν_{C-C}), 1339 (ν_{C-N+}) e 1169 cm^{-1} (β_{C-H}), características de segmentos polarônicos.^{99, 145-148} As bandas características do filme de EB são devido às vibrações dos segmentos quinônicos em 1590 (ν_{C-C}), 1470 ($\nu_{C=N}$), 1218 (ν_{C-N}) e 1164 (β_{C-H}) cm^{-1} ,¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ enquanto que a banda em 1331 cm^{-1} é atribuída à segmentos polarônicos residuais presentes no filme de PANI-EB. O espectro Raman do filme de PANI-ES aquecido apresenta a diminuição das intensidades relativas das bandas devido aos

segmentos polarônicos em 1511 e 1334 cm^{-1} , e aumento das bandas devido aos segmentos quinônicos em 1467 e 1220 cm^{-1} , resultados que indicam a desdopagem do filme de PANI-ES. As bandas em 1638, 1392 e 575 cm^{-1} no espectro do filme de PANI-ES aquecido são atribuídas às estruturas fenazínicas substituídas.¹⁴⁹⁻¹⁵⁹ Estes resultados mostram claramente que os segmentos de ligações cruzadas induzidas pelo aquecimento do filme de PANI-ES (forma dopada da PANI) resultaram em estruturas “tipo-fenazínicas”. O aquecimento do filme de PANI-EB não resultou em mudanças consideráveis no espectro Raman com radiação excitante no 632,8 nm (Figura 11B). Conforme foi discutido para os resultados de TGA-DSC (Figura 10B) e reportado na literatura,^{135-137, 139, 141, 160} o aquecimento da PANI-EB resulta em alguns eventos exotérmicos, que podem estar relacionados com a formação de ligações cruzadas. Entretanto, a não observação de nenhuma mudança espectral no filme aquecido de PANI-EB pode ser atribuída a uma estrutura diferente no segmento formado em relação aos segmentos tipo fenazínicos observados no filme de PANI-ES aquecido. Além disso, a alta condição de ressonância dos segmentos quinônicos com a radiação excitante utilizada pode dificultar a observação de bandas Raman de outras estruturas formadas durante o aquecimento do filme de PANI-EB, que possuem diferentes condições de ressonância.

Figura 11. Espectro Raman de (A) ES-filme e (B) EB-filme antes e após aquecimento ($\lambda_0 = 632,8$ nm).

Um ponto importante a ser considerado nesta investigação é que tanto as bandas devido aos segmentos quinônicos da polianilina quanto às bandas devidos aos segmentos tipo fenazínicos são intensificadas com radiação excitante em 632,8 nm.^{145-146, 149-159, 161-162} Portanto, dependendo da quantidade segmentos quinônicos em relação aos dos tipo fenazínicos e dos seus fatores de intensificação, a caracterização estrutural dos segmentos provenientes de ligações cruzadas pode ser ambígua ou inconclusiva. Para contornar este problema, e sabendo que as bandas Raman da PANI-ES são menos intensificadas utilizando radiação excitante em 632,8 nm, um procedimento experimental que foi adotado para

verificar a formação de segmentos tipo fenazínicos na PANI-EB por espectroscopia Raman ressonante. Este experimento consistiu em dopar as amostras de PANI-EB após o aquecimento, que resulta na conversão de PANI-EB aquecida em PANI-ES aquecida. Portanto, no caso das amostras aquecidas e dopadas do filme de PANI-EB (agora PANI-ES) o espectro dos segmentos tipo fenazínicos poderão ser visto (caso tenha sido formado) porque a espécie de PANI-EB após a dopagem não estaria presente.

A Figura 12 apresenta o procedimento experimental realizado para estudar os filmes de PANI-ES e EB, e seus espectros de absorção UV-VIS-NIR antes e após aquecimento, e após a dopagem com HCl(g). O espectro de absorção eletrônica da amostra ES-filme e EB-filme apresenta bandas em 1000 e 639 nm, respectivamente. A primeira é atribuída aos polarons deslocalizados,^{151, 163-166} e a última é devido aos segmentos quinônicos.^{161, 165, 167-168} A banda devido aos segmentos quinônicos no filme de PANI-EB apresenta um ombro para comprimentos de onda maiores, sugerindo uma quantidade residual de segmentos polarônicos no filme. Após o aquecimento, a banda dos segmentos quinônicos do filme de EB deslocou para 613 nm e o ombro em comprimento de onda maiores desapareceu. Estes resultados indicam o desaparecimento de segmentos polarônicos residuais devido à desdopagem térmica. Para o filme de PANI-ES aquecido, houve o aumento da banda dos segmentos quinônicos em 636 nm indicando a desdopagem térmica do polímero, porém permaneceu um ombro em comprimentos de onda maiores, indicando a presença de quantidades de segmentos polarônicos após o aquecimento da amostra. Finalmente, o espectro UV-VIS-NIR dos dois filmes após a dopagem com HCl(g) mostra uma banda intensa devido aos segmentos polarônicos na região do NIR, confirmando a redopagem dos filmes aquecidos de PANI-ES e PANI-EB.

Figura 12. Procedimento experimental e espectro de absorção UV-VIS-NIR dos filmes de PANI-ES e PANI-EB antes e após o aquecimento e dopagem com HCl(g).

A Figura 13A apresenta o espectro Raman dos filmes de PANI-EB e PANI-ES após o aquecimento e a dopagem com HCl(g). O espectro Raman do filme de PANI-ES após a dopagem apresenta a diminuição das intensidades relativas das bandas dos segmentos quinônicos em 1469 e 1220 cm^{-1} e aumento das bandas dos segmentos polarônicos em 1511 e 1336 cm^{-1} . Os resultados confirmam o processo de dopagem do filme aquecido de PANI-ES, concordando com o espectro UV-VIS-NIR (Figura 12). As bandas Raman devido aos segmentos tipo fenazínicos em 1638 , 1393 e 575 cm^{-1} também são intensificadas após o processo de dopagem do filme de PANI-ES com HCl(g) confirmando que tais estruturas estão presentes nos segmentos provenientes de ligações cruzadas induzidos termicamente. Por outro lado para o filme oriundo da PANI-EB aquecida e dopada o espectro Raman é característico da PANI-ES, mas não se observa com intensidade relativa alta as bandas dos segmentos fenazínicos, indicando que este segmento não foi formado quando do aquecimento da PANI-EB. A pequena quantidade de segmentos tipo fenazínicos no filme de PANI-EB aquecido está

relacionada com a presença de segmentos polarônicos residuais no filme, como foi apresentado nas discussões anteriores.

Devido às condições de ressonância, as bandas Raman dos pólarons presentes na PANI-ES podem ser monitoradas com radiação excitante em 1064 nm,^{99, 147, 169} portanto, mesmo quantidades residuais de tais segmentos podem ser identificadas.¹⁷⁰ A Figura 13B apresenta o espectro Raman do filme de PANI-EB antes e após o tratamento térmico, bem como o espectro de um composto com ligações tipo fenazínicas, o corante fenosafranina. O espectro Raman do filme de PANI-EB antes do aquecimento mostra claramente as bandas características dos segmentos polarônicos em 1601, 1505, 1376-1329 e 1179 cm⁻¹,^{99, 147, 169-170} indicando que há quantidades residuais destes segmentos nos filmes. Após o aquecimento a 150 °C, o espectro Raman do filme de PANI-EB apresenta mudanças notáveis com relação à modificação das intensidades relativas e apresenta como a banda mais intensa em 1381 cm⁻¹, que não pode ser atribuída à segmentos polarônicos. Este resultado mostra que a quantidade de polarons residual é consumida durante o tratamento térmico e outras estruturas são formadas. Comparando o espectro do filme aquecido de EB com o da safranina, é observada uma grande concordância entre as bandas em 1382 cm⁻¹ atribuída o modo totalmente simétrico do anel fenazínico,^{159, 171-172} mostrando que a pequena quantidade de estruturas tipo fenazínicas formadas observadas após o aquecimento do filme de PANI-EB estão relacionadas com a presença residual de segmentos polarônicos no filme.

Figura 13. (A) Espectro Raman dos filmes de PANI-ES e PANI-EB, após aquecimento e dopagem com HCl(g), $\lambda_0 = 632.8$ nm. (B) Espectro Raman do filme de PANI-EB antes e após aquecimento e do corante fenosafranina (estrutura tipo-fenazínica), $\lambda_0=1064$ nm.

Considerando as diferenças entre as estruturas formadas com aquecimento das PANI-ES e PANI-EB, dois mecanismos podem ser responsáveis pela formação dos segmentos provenientes de ligações cruzadas nestes polímeros (Figura 14). Para a PANI-EB, o aquecimento causa reações intercadeias entre os átomos de nitrogênio imina com anel quinônico, resultando em uma ciclização que culmina na formação de um anel não aromático. Para a PANI-ES, o processo de ciclização ocorre pelo acoplamento de átomos de nitrogênio protonados (de segmentos polarônicos) em anéis benzênicos, resultando em uma estrutura final tipo fenazínica, aromática.

Figura 14. Estruturas propostas para os segmentos provenientes de ligações cruzadas devido ao aquecimento para (A) PANI-EB e (B) PANI-ES. (Adaptado das refs. ^{135, 140, 151, 154, 158, 160, 173-174})

Alguns artigos mencionam que a PANI-EB sofre uma extensiva formação de ligação cruzada após longo período de aquecimento, ^{134, 160, 173} um filme de PANI-EB foi, então, aquecido durante 24 horas a 150 °C e em seguida foi protonado com HCl(g). A Figura 15 apresenta o espectro Raman e o espectro UV-VIS-NIR do filme de PANI-EB aquecido durante 24 horas e protonado. Comparando o espectro Raman na Figura 15A com os resultados da Figura 13A é observado que o aquecimento mesmo para tempos maiores não levou a mudanças espectrais significativas. É observado ainda no espectro Raman que mesmo após 24 horas de aquecimento não são observadas bandas de segmentos tipo fenazínicos com grande intensidade. Estes resultados confirmam que a formação extensiva de ligações cruzadas tipo fenazínica não ocorre, dentro dos parâmetros experimentais utilizados, para a PANI-EB mesmo para longos tempos de aquecimento. O espectro UV-VIS-NIR na Figura 15B mostra que a banda de absorção na região do visível é deslocada para comprimentos de onda menores em função do tempo de aquecimento a 150 °C. O deslocamento para o azul da

banda de absorção pode ser atribuído à oxidação da forma esmeraldina da PANI para a forma pernigranilina (PB).¹⁷⁵⁻¹⁷⁶ Porém, na Figura 15A, a banda Raman em 1469 cm^{-1} não apresenta um deslocamento para maiores números de onda, característico da formação de PB. Portanto, o deslocamento observado no espectro UV-VIS-NIR indica a formação de ligações cruzadas que resultam em segmentos com menor conjugação em relação às estruturas tipo fenazínicas, conforme foi sugerido na Figura 14.

Figura 15. (A) Espectro Raman do filme de EB aquecido a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h antes e após a dopagem com HCl(g) ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$). (B) Espectro UV-VIS-NIR da EB-filme antes do aquecimento e após aquecimento por 30 min e 24 h.

Com o objetivo de suportar a caracterização espectroscópica dos segmentos induzidos pelo aquecimento nas duas formas da PANI, cálculos utilizando o método DFT foram realizados para modelar as estruturas formadas pelas ligações propostas na Figura 14. A Figura 16 mostra as geometrias otimizadas dos modelos de segmentos tipo fenazínico (aromático) e não fenazínico (não aromático) e o espectro Raman calculado para as duas estruturas. O modelo tipo fenazínico (Figura 16A) apresenta uma estrutura com três anéis planares, o que não é observado para o modelo não fenazínico (Figura 16B). Este resultado mostra que a primeira estrutura apresenta maior conjugação em comparação com a segunda.

A comparação dos espectros Raman para os dois modelos mostra que as bandas relacionadas a estrutura de três anéis apresenta diferenças significativas de número de onda e intensidade são elas: duas bandas intensas em 1350 (respiração do anel) e 1484 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}} + \nu_{\text{C-N}}$) para o modelo tipo fenazínico, enquanto que para o não fenazínico as bandas são deslocadas para 1338 e 1513 cm^{-1} e são significativamente menos intensas. Os dados teóricos apresentados estão de acordo com os dados espectroscópicos dos filmes aquecidos, indicando que a PANI-ES, de fato, apresenta anéis do tipo fenazínicos, enquanto que a PANI-EB apresenta a forma não fenazínica (estrutura não aromática) como estruturas de ligações cruzadas induzidas pelo aquecimento.

Figura 16. Geometrias otimizadas e espectros Raman simulados dos modelos de ligação cruzadas (A) tipo-fenazínica (aromático) e (B) não fenazínico (não aromático). Utilizando método teórico B3LYP/6-31+G(d) sem imposição de simetria. O espectro Raman foi plotado com FWHM de 5 cm^{-1} e fator de escala de 0.9636 para os números de onda harmônicos.

Outra observação importante que está de acordo com as discussões prévias sobre as ligações cruzadas são os cálculos das energias de absorção. As energias das transições

verticais foram calculadas por TD-DFT e a Figura 17 mostra os contornos dos orbitais moleculares envolvidos nas transições HOMO→LUMO dos modelos de ligações cruzadas propostos, bem como as respectivas forças das transições (f). Os resultados de TD-DFT mostram que a estrutura tipo fenazínica (Figura 17A) possui menor energia para a transição HOMO-LUMO ($\lambda=490$ nm) comparando com a estrutura não fenazínica (Figura 17B, $\lambda=430$ nm). Estes resultados mostram menor conjugação entre os anéis da estrutura não fenazínica em comparação com a fenazínica, resultados que estão em concordância com os discutidos anteriormente. A comparação dos contornos dos orbitais moleculares para as transições mostra claramente que na estrutura do tipo fenazínica o sistema π dos três anéis está envolvida na transição, enquanto que na estrutura não fenazínica o LUMO é composto basicamente pelos orbitais do grupo fenil. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Wu *et al.*, que mostraram que as formas reduzidas e oxidadas de poli-o-fenilenodiamina (PoPD) possuem espectros eletrônicos distintos.¹⁵⁹ Portanto, os cálculos de química quântica suportam as propostas para diferentes estruturas eletrônicas e vibracionais entre os segmentos resultantes das ligações cruzadas nas formas esmeraldina base e sal da polianilina.

Figura 17. Contornos dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica de menor para maior energia (HOMO→LUMO) dos modelos de estruturas de ligações cruzadas (A) tipo fenazínico e (B) não fenazínico, e as respectivas forças dos osciladores (f).

4.4. Conclusões

Neste capítulo os segmentos, formados pelas ligações cruzadas, induzidos termicamente foram estudados na PANI-ES e PANI-EB por meio das espectroscopias UV-VIS-NIR e Raman ressonante. Os resultados foram suportados pelas análises termogravimétricas, calorimetria exploratória diferencial e cálculos de DFT. De acordo com os dados experimentais e teóricos apresentados, foi proposto que somente a PANI-ES apresenta as estruturas tipo fenazínica, enquanto que a PANI-EB apresenta uma estrutura heterocíclica não aromática como segmento formado por ligação cruzadas induzido termicamente.

5. O papel da morfologia e da massa molar no comportamento térmico da PANI-ES

5.1. Motivação

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da morfologia e da massa molar (MM) médio no comportamento térmico da PANI-ES. Para o estudo do papel da morfologia, foram comparadas uma PANI-ES com morfologia *bulk* e duas PANI-ES com morfologia de nanofibras. Visando estudar o efeito da massa molar, foram utilizadas PANI-ES *bulk* comerciais com distribuição de massa molar média em 5000, 50000 e 100000 g mol⁻¹. Este estudo foi realizado pela combinação das técnicas de análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massa (TGA-MS), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

5.2. Materiais e Métodos

5.2.1. Procedimento de dopagem da PANI-EB com diferentes massas molares

As polianilinas comerciais com diferentes massas molares médias estavam na forma desdopada, PANI-EB, deste modo para o estudo da PANI-ES foi necessário a dopagem dos polímeros. A forma dopada da polianilina, sal de esmeraldina (PANI-ES), foi preparada pela protonação da PANI-EB. Brevemente, 100 mg de PANI-ES foram adicionados a 200 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹ e deixado sob agitação por 30 min. Após este período, o pH da dispersão foi ajustado para *ca.* 1 pela adição de gotas de solução de HCl 3,0 mol L⁻¹ e a agitação foi mantida por 24 h. O sólido de coloração verde esmeralda foi filtrado em funil de Büchner e lavado com 300 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ e seco em dessecador por três dias. Este procedimento foi repetido para todas as amostras de PANI comercial.

5.2.2. Tratamento térmico das amostras de PANI monitorado por Raman

O aquecimento das amostras de PANI-ES foi realizado utilizando uma cela com controle de temperatura (TMS 92 – Linkan Scientific Instruments). As amostras foram aquecidas a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura desejada e foram mantidas por 25 min na temperatura de interesse. Após o período de aquecimento, este foi interrompido e foi deixado que a amostra retornasse à temperatura ambiente. As temperaturas de interesse foram 100, 150, 200, 250 e $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os espectros Raman *ex-situ* foram obtidos tão logo que a amostra atingiu a temperatura ambiente.

5.3. Resultados e Discussão

5.3.1. Dependência do comportamento térmico da PANI-ES com a morfologia

A Figura 18 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das PANI-ES com morfologia *bulk*, preparada de acordo com o procedimento descrito por MacDiarmid *et al.*¹²² e nanofibras obtidas pela rota sintética denominada mistura rápida (RM) e interfacial (IF). As imagens confirmam a grande predominância de fibras com diâmetro médio de 54 nm para ambas rotas sintéticas (*inset* na Figura 18), valor que está de acordo com o que já foi reportado na literatura.^{17, 50, 177} É interessante observar que apesar das sínteses serem conduzidas de modo diferente, as fibras apresentaram mesma distribuição de diâmetros, o valor de diâmetro das fibras podem ser semelhantes devido à característica intrínseca da estrutura fibrilar da PANI e do uso do mesmo ácido e oxidante nas diferentes sínteses (mistura rápida e interfacial).

Figura 18. Imagens de SEM da PANI-ES bulk e das fibras de PANI-ES. Esquerda: PANI-RM; direita: PANI-IF. *Inset*: Histograma da distribuição de diâmetros das fibras de PANI considerando mais de duzentas fibras de PANI.

As análises termogravimétricas (TGA) da PANI-ES com morfologia *bulk* e nanofibras (RM e IF) são apresentadas na Figura 19. Os perfis das curvas de TGA são bastante similares, apresentando três principais eventos de perda de massa nas seguintes faixas de temperatura: 25 - 100, 120 - 200 e 300 - 700 °C. O evento que ocorre na faixa de temperatura mais baixa é atribuído à saída de água e HCl adsorvido,¹⁷⁸⁻¹⁸² o evento entre 120 -200 °C é atribuído à perda de HCl fortemente ligado^{178, 180, 182-184} e a perda de massa na faixa de temperatura mais alta é devido à decomposição irreversível e complexa do polímero.^{178-180, 182, 185} Estes resultados foram discutidos no capítulo anterior e estão em concordância com os dados de TGA reportados no capítulo anterior e na literatura.^{133, 178-180, 183-184} As curvas de espectrometria de massa (MS) com análise de fragmentos com m/z 36 da PANI-ES mostra que existe uma dependência da perda de HCl com a morfologia. Para a PANI *bulk* (Figura 19B) uma contínua evolução de HCl entre 100 a 500 °C é observada, enquanto que para as nanofibras de PANI-ES, a evolução de HCl ocorre de forma predominantemente na faixa de temperatura de 100 a 280 °C.

Figura 19. (A) Curvas de TGA-DTG (linha cheia/pontilhada) e (B) curvas de espectrometria de massa para o fragmento com m/z 36 (HCl) das amostras de PANI-ES *bulk* e fibras (RM e IF).

Considerando as curvas de TGA-DTG, sabendo-se da decomposição irreversível dos polímeros em temperaturas superiores à 300 °C, o uso da espectroscopia Raman ressonante no monitoramento das mudanças estruturais das cadeias poliméricas durante o aquecimento dos polímeros ficou restrita ao limite 300 °C.

Os espectros Raman da PANI-ES com morfologias *bulk* e fibras obtidos após o aquecimento em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 20. Em temperatura ambiente (20 °C), tanto os espectros Raman das nanofibras de PANI-ES, quanto o espectro da PANI-ES *bulk* apresentam as bandas características dos segmentos polarônicos presentes no polímero em 1581 (ν C-C), 1505 (ν C-C), 1339/1318 (ν C-N⁺) e 1169 cm⁻¹ (β C-H).^{98, 102, 106} A similaridade entre as intensidades relativas dos espectros indica que o grau de protonação da PANI-ES, *bulk* e fibras, são muito semelhantes.

Não foram observadas mudanças significativas nos espectros Raman de todos os polímeros quando a temperatura passou de 20 para 100 °C. Resultado consistente com a discussão de TGA feita na Figura 19, uma vez que esta faixa de temperatura é atribuída à perda de água. O início das mudanças espectrais é observado em 150 °C, nesta temperatura, para a PANI-ES *bulk*, observa-se uma diminuição das intensidades relativas das bandas características dos segmentos polarônicos em 1513 e 1340/1318 cm^{-1} com um concomitante aparecimento e aumento das bandas devido aos segmentos quinônicos em 1465 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e 1220 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$), características da forma desdopada da polianilina, PANI-EB.^{98, 103, 106} Este resultado indica o início do processo de desdopagem térmica da PANI-ES *bulk*, confirmando a atribuição da saída de HCl pela análise de TGA (Figura 19) e está bastante consistente com a observação de um pico notável correspondente à saída de HCl nas curvas de MS (Figura 19B).

No espectro da PANI-ES *bulk* em 150 °C, é possível observar ainda, a presença de bandas com baixas intensidades em 575, 1375 e 1635 cm^{-1} que são bandas características de estruturas tipo fenazínicas substituídas, indicando que o tratamento térmico da PANI-ES com morfologia *bulk* resulta na desdopagem do polímero e na formação de pequena quantidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, resultando em estruturas tipo fenazínicas.^{152, 159, 186-189} Aumentando a temperatura de 200 até 300 °C é observado um aumento das intensidades relativas das bandas dos segmentos quinônicos (1220, 1465 e 1591 cm^{-1}) e o desaparecimento da banda característica dos segmentos polarônicos em 1340/1318 cm^{-1} . O espectro obtido após o aquecimento até 300 °C é característico da forma não condutora da polianilina, PANI-EB, contendo predominantemente as bandas características dos segmentos quinônicos. A observação das bandas características dos segmentos fenazínicos (que podem estar se formando) no espectro obtido a 300 °C é dificultada devido à alta condição de

ressonância dos anéis quinônicos da PANI-EB com a radiação excitante (632,8 nm).^{161, 165, 167-}

168

Figura 20. Espectro Raman da PANI-ES *bulk*, PANI-F e PANI-IF em diferentes temperaturas ($\lambda_0 = 632,8$ nm).

Considerando as amostras de PANI-ES com morfologia de nanofibras, as mudanças nos espectros Raman também ocorrem em 150 °C, entretanto para as nanofibras os espectros não apresentam as bandas dos segmentos quinônicos, como foi observado no comportamento da PANI-ES *bulk*. Neste caso, é observado o aparecimento das bandas em 575, 1390 e 1642 cm^{-1} com alta intensidade, bandas características de estruturas tipo fenazínicas.^{186-187, 190} Este resultado sugere que a morfologia de fibra, de certa forma, inibe o processo de desdopagem térmico e favorece a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Estes resultados concordam com a menor perda de HCl reportado nas curvas de espectrometria de massa (MS) para as duas nanofibras (Figura 19).

Uma das possíveis explicações para a formação de maior quantidade de segmentos tipo fenazínicos nas nanofibras de PANI em comparação com a PANI *bulk* é que a formação das ligações cruzadas intra/inter cadeias requer um grau de organização a nível molecular.

Como foi apresentado e discutido no capítulo anterior, o processo de ciclização para a formação de reações cruzadas ocorre através do acoplamento dos átomos de nitrogênio carregados dos segmentos polarônicos com o anel benzênico, resultando em um segmento aromático tipo fenazínico, composto por três anéis interligados (Figura 21A). Neste sentido, é proposto que o arranjo molecular das cadeias de PANI dentro das nanofibras é mais ordenado que na PANI *bulk*, representado esquematicamente na Figura 21B.

Figura 21. (A) Esquema da reação para formação de ligação cruzada na PANI-ES e (B) Representação esquemática da diferença de ordenamento molecular na PANI-ES bulk e nanofibras (adaptação das referências^{180-181, 191-193}).

O comportamento térmico observado para as fibras de PANI-ES, menor grau de desdopagem e maior grau de formação de ligações cruzadas em comparação com a PANI-ES

bulk são propriedades excelentes considerando o uso das fibras de PANI em diversas aplicações. Foi assinalado que as aplicações de PANI-ES são dependentes da morfologia, propriedades de superfícies, condutividade, estabilidade térmica e elevada resistência mecânica,^{20, 177} as mudanças estruturais observadas após o aquecimento das fibras de PANI-ES podem melhorar algumas das propriedades macroscópicas citadas acima.

5.3.2. A influência da massa molar média no comportamento térmico da PANI-ES *bulk*

A Figura 22 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de PANI comerciais, com massa molar média de 5000, 50000 e 100000 g mol⁻¹. Pode ser visto que a morfologia granular é predominante em todas as amostras, validando o objetivo do estudo que é monitorar a influência da massa molar da PANI na variação do espectro Raman em função da temperatura.

Figura 22. Micrografias de SEM da PANI-ES comercial com massa molar de 5000, 50000 e 100000 g mol⁻¹.

As curvas termogravimétricas (TGA) para as amostras de PANI-ES comercial são apresentadas na Figura 23. As curvas obtidas para as amostras são muito similares à PANI-ES *bulk* (Figura 19), preparada de acordo com o procedimento descrito por MacDiarmid *et al.*¹²² e discutida com mais detalhes na seção anterior (3.2). Brevemente, as curvas apresentam três estágios de perda de massa nas faixas de temperatura de 25 – 100, 120 – 200 e 300 – 700 °C,

que foram discutidos para a PANI-ES *bulk* e que são atribuídos nessas amostras comerciais aos mesmos eventos térmicos. As curvas de espectrometria de massa (MS) com análise de fragmentos com m/z 36 da PANI-ES com diferentes massas molares médios mostram um comportamento interessante (Figura 23B), além de uma dependência da perda de HCl com a massa molar, há uma similaridade entre o comportamento da PANI-ES com menor massa molar (5000 g mol^{-1}) e o comportamento das fibras (Figura 9B), mostrando uma evolução pontual de HCl nos primeiros estágios de aquecimento, por volta de 200°C . Com o aumento da massa molar das amostras de PANI-ES, a evolução de HCl tende a ocorrer de forma contínua, entre 100 a 500°C , se assemelhando ao comportamento da PANI-ES *bulk*. Esse resultado, em combinação com os resultados reportados para a PANI-ES com morfologias *bulk* e nanofibras, sugere que a evolução de HCl tem uma dependência com a organização molecular e que a PANI-ES de menor massa molar possui maior organização molecular do que as PANIs com massas molares maiores. Uma possível explicação é que as cadeias menores tendem a ser organizar de maneira mais coerente, enquanto que, em cadeias poliméricas maiores o impedimento estérico atua de forma a impedir a organização das cadeias poliméricas e estas ficam mais enoveladas, facilitando a saída de HCl.

Figura 23. (A) Curvas de TGA-DTG e (B) curvas de espectrometria de massa para o fragmento com m/z 36 (HCl) das amostras de PANI-ES bulk com massa molar média de 5000, 50000 e 100000 g mol⁻¹.

A Figura 24 apresenta os espectros Raman da ES 5000, ES 50000 e ES100000 obtidos em diferentes temperaturas. Em 20 °C, os espectros das polianilinas comerciais apresentam as bandas características dos segmentos polarônicos, em aproximadamente 1585 (νC-C), 1502 (νC-C), 1339/1318 (νC-N⁺), 1254 (νC-N) e 1165 cm⁻¹ (βC-H),^{98, 102, 106} confirmando que os polímeros estão predominantemente na forma dopada.

Raman em 150 °C da PANI-ES de menor massa molar (5000 g mol^{-1}) a intensidade relativas das bandas dos segmentos tipo fenazínicos é maior do que para os polímeros com maior massa molar média, indicando que há maior formação de segmentos tipo fenazínicos quanto menor for a massa molar do polímero.

Este resultado está em concordância com o mecanismo e organização molecular das cadeias de PANI proposto na Figura 21, uma vez que quanto menor a massa molar, menores são as cadeias poliméricas e estas tendem a se organizar de modo mais estendido que cadeias longas, possuindo maiores regiões onde há o alinhamento das cadeias favorecendo a formação de ligações cruzadas, enquanto que, cadeias maiores, tendem a se organizar de maneira mais enovelada, reduzindo os sítios disponíveis para ocorrer a formação de ligações cruzadas.

5.4. Conclusões

Neste capítulo foi estudado o papel da morfologia e da massa molar média no comportamento térmico da forma sal de esmeraldina da polianilina, PANI-ES. Os resultados de TGA-MS e Raman foram consistentes e mostraram que a PANI-ES com morfologia de nanofibras é mais resistente ao processo de desdopagem durante o tratamento térmico, enquanto na PANI-ES *bulk*, o processo de desdopagem térmica é favorecido, inclusive quando a massa molar do polímero aumenta. No espectro Raman das fibras de PANI-ES foi observada a formação de grandes quantidades de segmentos tipo fenazínicos, este comportamento foi explicado considerando o maior ordenamento molecular presente nas fibras do que na PANI *bulk*. É proposto na literatura que os segmentos tipo fenazina atuam na estabilização dos segmentos polarônicos na matriz polimérica, mantendo certo grau de dopagem, em concordância com os resultados observados para as nanofibras de PANI-ES.

6. Comportamento em alta pressão das formas base e sal de esmeraldina da polianilina com morfologia *bulk* e nanofibras

6.1. Motivação

Nos dois capítulos anteriores foram reportados os resultados considerando o efeito do estado de oxidação e da morfologia no comportamento térmico da PANI. Neste capítulo serão reportados os resultados da influência da morfologia, *bulk* e fibras, no comportamento das PANI-EB e PANI-ES em condições extremas de pressão, durante o processo de compressão-descompressão até 15 GPa (*ca.* 148038 atm), monitorando por espectroscopia Raman e no infravermelho (FTIR). Estes experimentos foram conduzidos no European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy (LENS) sob orientação do Prof. Roberto Bini, durante o estágio realizado no exterior.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Instrumentação

As amostras para as medidas dos espectros Raman das formas dopada (PANI-ES) e desdopada (PANI-EB) da PANI com morfologia *bulk* e fibras foram carregadas na cela de pressão de diamante (*Membrane Diamond Anvil Cell*, MDAC) preenchendo completamente o compartimento da gaxeta (porta amostra). Um *chip* de rubi (10 - 15 μm) foi adicionado à amostra para as medidas da pressão *in-situ*, por meio do monitoramento da linha R_1 de fluorescência do rubi.¹⁹⁴

Para as medidas de FTIR, eram necessários filmes finos e homogêneos de PANI, o preparo dos filmes foi realizado da seguinte maneira: um pequeno grão de amostra foi colocado no centro do diamante superior da MDAC e esta foi fechada, comprimindo a amostra entre os diamantes. Após este procedimento, a MDAC foi aberta e o excesso de amostra nas bordas e fora do centro do diamante foi removido, deixando amostra somente no

centro do platô do diamante. O procedimento foi repetido até a obtenção de um filme fino e homogêneo no centro do diamante da MDAC. A gaxeta foi fixada no diamante inferior da cela e um pequeno *chip* (10 - 15 μm) de rubi foi posicionado dentro da gaxeta, no diamante inferior, para realizar as medidas da pressão *in-situ*.¹⁹⁴

A MDAC era equipada com diamantes, tipo IIa, o platô do diamante da menor face era de 400 μm e a gaxeta utilizada era de aço inoxidável. A gaxeta foi “indentada” até ficar com uma espessura de 50 – 60 μm e, então, um compartimento de 150 μm de diâmetro foi feito no centro da região “indentada” utilizando uma microfuradeira *home-made*. Como meio de compressão foi utilizado argônio líquido, carregado pela técnica de *cryo-loading*, que é hidrostático até 10 GPa e quase-hidrostático até 15 GPa.

Os espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Bruker – IFS 120 HR modificado para realizar medidas utilizando a MDAC, a resolução espectral foi de 1 cm^{-1} e a aquisição foi de 200 a 500 varreduras. A excitação da fluorescência do rubi foi realizada utilizando a segunda harmônica do laser no 1064 nm (Nd:YAG) com comprimento de onda em 532 nm, coletando com um detector CCD. Os espectros Raman com radiação excitante em 647,1 nm (laser de Kr^+) foram obtidos em um *set-up* Raman *home-made* utilizando a geometria de retroespalhamento, o laser foi focado na amostra utilizando uma lente objetiva de 20 $\times$ e a potência foi mantida entre 1 – 10 mW. A radiação espalhada foi dispersa com um monocromador contendo uma rede de difração de 900 linhas/mm e analisada com um detector CCD. A resolução espectral foi de 0,7 cm^{-1} e o tempo de aquisição foi de 600 s.

6.3. Resultados e discussão

Os resultados reportados neste capítulo compõem o primeiro estudo sistemático do monitoramento das variações estruturais da PANI em condições de alta pressão. A faixa de

pressão utilizada neste estudo foi escolhida baseando-se em artigos da literatura para PANI,¹⁹⁵ poliacetileno,¹⁹⁶ e nanotubos de carbono.¹⁹⁷

O comportamento em alta pressão da forma desdopada da PANI (PANI-EB) com morfologias *bulk* e nanofibras foi analisado utilizando ambas as técnicas (Raman e FTIR). Entretanto, os experimentos de FTIR apresentaram melhores resultados quanto ao seu comportamento em alta pressão. Já o comportamento da forma dopada da PANI (PANI-ES) foi analisado somente utilizando a espectroscopia Raman. Infelizmente, devido à grande condição de ressonância na região do NIR^{48-49, 124, 186, 198} e a instabilidade do polímero durante o procedimento de preparo do filme sobre o diamante para os experimentos de FTIR, estes experimentos não puderam ser realizados. Os resultados de FTIR e Raman estão apresentados em seções separadas para um melhor entendimento.

6.3.1. Experimentos de FTIR em função da pressão

A estabilidade em alta pressão da PANI-EB com morfologias *bulk* e fibras foi verificada em temperatura ambiente por meio de FTIR durante o ciclo de compressão-descompressão até 15 GPa. A pressão foi aumentada em passos de 1 GPa e a cada aumento de pressão um espectro de FTIR foi obtido. As bandas características do espectro de infravermelho da PANI-EB em condições ambientes de temperatura e pressão são devido aos segmentos quinônicos em 1593 ($\nu_{C=C(Q)}$), 1505 ($\nu_{C-C(B)}$), 1379 ($\nu_{C-C(Q)}$), 1310 ($\beta_{C-H(Q)} + \beta_{C-H(B)}$), 1167 ($\beta_{C-H(B)}$) e 830 ($\beta_{C-H \text{ o.p. } (B)} + \text{ring. def.}_{(Q)}$) cm^{-1} ,¹⁰⁰ Figura 25. (Onde (Q) significa anel quinônico e (B) anel benzênico).

De acordo com a Figura 25, o aumento da pressão causa um alargamento e um deslocamento das bandas para maiores valores de frequência, precedendo a quase completa amorfização (perda da organização molecular de curto e longo alcance) do polímero, observada em *ca.* 14 GPa. Durante o passo de descompressão, a reversibilidade da

amorfização parcial é claramente observada e o espectro obtido após a diminuição da pressão é muito similar ao espectro inicial da PANI-EB, salvo um pequeno alargamento das bandas devido ao estresse ao qual o polímero foi submetido. O espectro recuperado tem praticamente o mesmo perfil do espectro inicial, entretanto, algumas diferenças são observadas como a diminuição da banda em 1595 cm^{-1} , a banda em 1379 cm^{-1} desapareceu completamente, a banda em 1310 foi deslocada para 1285 cm^{-1} e a banda em 830 deslocou-se para 816 cm^{-1} . De acordo com a análise vibracional do espectro de infravermelho da PANI-EB, é sabido que as bandas em 1310 ($\beta_{\text{C-H(Q)}} + \beta_{\text{C-H(B)}}$) e 830 (ring. def.(Q) + $\beta_{\text{C-H o.p. (B)}}$) cm^{-1} possuem a contribuição dos segmentos quinônicos e benzênicos e, em ambas bandas, o componente de maior frequência está associado aos segmentos quinônicos. O deslocamento destas bandas para valores de frequência menores após o ciclo de compressão-descompressão sugere uma diminuição da contribuição dos componentes devido aos segmentos quinônicos nestas bandas.

Considerando a diminuição na intensidade da banda em 1595 cm^{-1} , o desaparecimento da banda em 1379 cm^{-1} , que são bandas puramente características de segmentos quinônicos, e os deslocamentos das bandas em 1310 e 830 cm^{-1} , discutidos no parágrafo anterior, estes resultados sugerem que os anéis quinônicos são mais sensíveis à pressão aplicada do que os anéis benzênicos. Zeng et al.¹⁹⁹ reportaram um resultado similar para PANI-EB sintetizada quimicamente, utilizando dicromato de potássio como agente oxidante. No estudo, foi reportada a diminuição das bandas em *ca.* 1390 cm^{-1} e 1590 cm^{-1} quando a pressão era aumentada acima de $3,9\text{ GPa}$. Neste estudo foi sugerido que estava ocorrendo a diminuição dos segmentos quinônicos, interpretada devido à uma baixa estabilidade estrutural destes segmentos quando em condição de alta pressão.

É importante ressaltar que a banda em 1505 cm^{-1} característica dos segmentos benzênicos persiste com alta intensidade até em 14 GPa e no espectro recuperado após a descompressão. Este resultado pode sugerir que em condições de alta pressão as cadeias

poliméricas tendem a se organizar de uma maneira específica, fazendo com que o caráter benzênico dos anéis seja intensificado, e as interações entre os anéis quinônicos podem resultar em uma reação induzida pela pressão entre as cadeias da PANI-EB.

Figura 25. Espectros de FTIR da (A) PANI-EB-*bulk*, (B) PANI-EB-IF e (C) PANI-EB-RM obtidos durante o processo de compressão (painéis superiores) e descompressão (painéis inferiores) a 298 K para pressões selecionadas.

Com o objetivo de verificar o comportamento dos anéis benzênicos e quinônicos das cadeias de PANI-EB em função da pressão, as áreas das bandas em 1593 e 1505 cm^{-1} foram integradas e a razão de intensidades (I_{1593}/I_{1505}) foi plotada em função da pressão durante o ciclo de compressão-descompressão em 298 K, Figura 26A. Durante o processo de compressão dois padrões podem ser observados, o primeiro partindo de pressão ambiente até 9 GPa. Nesta faixa de pressão, a razão de intensidade (I_{1593}/I_{1505}) permanece praticamente estável. O segundo padrão de comportamento ocorre na faixa de pressão entre 9 – 15 GPa, acima de 9 GPa a diminuição na razão de intensidades é observada. Este comportamento é

justificado devido à diminuição da intensidade da banda característica dos segmentos quinônicos em *ca.* 1593 cm^{-1} .

De acordo com a Figura 26A, *ca.* 9 GPa é o limiar de pressão onde a interação entre os anéis quinônicos é forte o suficiente para iniciar uma reação de acoplamento entre dois anéis quinônicos adjacentes, reação representada esquematicamente na Figura 26B. O mesmo mecanismo de reação já foi reportado para a PANI-EB, mas, neste caso, a reação ocorria devido ao aquecimento do polímero.¹⁹² Os resultados aqui reportados sugerem que a reação está ocorrendo entre dois segmentos quinônicos adjacentes, por meio do acoplamento do nitrogênio imínico ao anel quinônico, resultando em um segmento não aromático formado por 3 anéis. Este segmento é recuperado em uma forma metaestável após a descompressão do sistema. Por fim, os resultados apresentados na Figura 25 e Figura 26 mostraram que a morfologia não teve um papel fundamental no comportamento da PANI-EB em condição de alta pressão. Sugerindo que apesar das diferenças na morfologia, *bulk* e fibras, os arranjos das cadeias em ambas as morfologias supramoleculares não tiveram influência no comportamento polimérico, em nível molecular, em condições extremas de pressão, até 15 GPa.

Figura 26. (A) Razão entre as intensidades ($I_{1593\text{ cm}^{-1}}/I_{1505\text{ cm}^{-1}}$) da área integrada das bandas em 1593 e 1505 cm^{-1} da PANI-EB com morfologia *bulk* e fibras durante o ciclo de compressão-

descompressão a 298 K. (B) Reação de ligação cruzada induzida pela pressão na PANI-EB.

Adaptação das refs.^{37, 39, 40}

Os deslocamentos das frequências em função da pressão de 8 bandas relacionadas com os modos vibracionais discutidos na Figura 25, são apresentados na Figura 27. O deslocamento de frequência não apresenta nenhuma descontinuidade que poderia sugerir modificações no empacotamento das cadeias. O deslocamento de todos os modos vibracionais foi praticamente linear com inclinação de reta entre 0,8 e 4 $\text{cm}^{-1} / \text{GPa}$. Considerando estes resultados e as modificações observadas nos espectros de FTIR durante o ciclo de compressão-descompressão, pode-se concluir que não estão ocorrendo maiores mudanças entre as cadeias poliméricas quando submetidas à alta pressão, além da reação de acoplamento entre os anéis quinônicos, extensivamente discutida nos parágrafos anteriores.

Figura 27. Evolução das bandas do espectro de IR em função da pressão ao longo do processo de compressão a 298 K da (A) PANI-EB-*bulk* (B) PANI-EB-IF e (C) PANI-EB-RM.

Considerando que os resultados mostraram que não houve diferenças significativas, devido às diferentes morfologias, no comportamento dos polímeros, a cinética da reação foi

acompanhada em 9,0, 10,5, 11,1 e 12,0 GPa, em temperatura igual a 298K, utilizando a PANI-EB-IF como amostra. Para estudar a cinética da reação de acoplamento dos anéis quinônicos foi acompanhada a redução da área integrada da banda em 1593 cm^{-1} em função do tempo. De acordo com o mecanismo proposto para esta reação e o esquema apresentado na Figura 26B, é esperado que a reação siga uma cinética de pseudo-segunda ordem, uma vez que duas cadeias estão envolvidas no mecanismo de acoplamento. Neste sentido, os dados foram ajustados de acordo com a equação de pseudo-segunda ordem (1).

$$A(t) = \frac{A_0}{A_0 kt + 1} \quad (1)$$

onde k é a constante de velocidade de acoplamento dos anéis quinônicos, A_0 e $A(t)$ é a área integrada da banda de absorção em 1593 cm^{-1} inicial e no tempo t , respectivamente.

A diminuição da área integrada da banda dos segmentos quinônicos em função do tempo e o ajuste utilizando a lei de reação de segunda ordem são apresentados na Figura 28A. De acordo com os resultados apresentados o aumento na pressão favorece a reação por meio do aumento na constante de velocidade da reação, no entanto, também é observada uma diminuição na quantidade de anéis quinônicos que reagiram. A diminuição na extensão da reação, passando de *ca.* 40 % (9,0 GPa) para *ca.* 20 % (11,1 e 12,0 GPa), pode ser devido ao impedimento estérico do sistema que aumenta drasticamente com o aumento da pressão, dificultando a mobilidade das cadeias poliméricas, impedindo que ocorra o ordenamento molecular necessário para que a reação ocorra.

Figura 28. (A) Redução da área integrada da banda dos segmentos quinóide (1595 cm^{-1}) em função do tempo em 9,0 GPa (losangos), 10,5 GPa (círculos), 11,1 GPa (quadrados) e 12,0 GPa (triângulos). A constante de velocidade para cada valor de pressão está apresentada na figura. (B) Ajuste quadrático do $\ln k$ em função da pressão em temperatura ambiente (298 K).

A partir dos valores da constante de velocidade, k , parâmetros termodinâmicos podem ser extraídos e melhor analisados. A determinação do volume de ativação da reação foi realizada de acordo com a relação entre a constante de velocidade e a pressão, dada pela equação (2):

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (2)$$

onde, de acordo com a teoria do estado de transição, $\Delta V^\ddagger$ é o volume de ativação da reação. A dependência não linear do $\ln k$ em função da pressão está representada na Figura 28B e, de acordo com os dados apresentados, a relação $\ln k$ vs pressão pode ser descrita por uma função quadrática (apresentada na figura), com $a = -46,78$, $b = 7,13$ e $c = -0,28$. Utilizando a relação quadrática, o volume de ativação em qualquer pressão é obtido de acordo com a equação (3).

$$\Delta V^\ddagger = -(b + 2cP)RT \quad (3)$$

Considerando a dependência quadrática do $\ln k$ em função da pressão, a relação mostra claramente que em aproximadamente 13 GPa espera-se que ocorra a inversão no sinal do volume, $\Delta V^\ddagger$, de negativo ($-5,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em 9 GPa) para positivo ($1,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ em 14 GPa). Um volume de ativação negativo significa que há uma diminuição do volume com a reação, então esta é favorecida com o aumento da pressão, ao passo que, um volume de ativação positivo, significa que é necessário um aumento do volume para que a reação ocorra e, em um ambiente confinado, esta situação indica que a reação deixa de ser favorecida para pressões superiores a 13 GPa. Este resultado sugere que o aumento da pressão causa o impedimento do sistema de modo que a reação passa a não ser mais favorecida, provavelmente devido à mobilidade restrita das cadeias poliméricas e, neste caso, a reação está ocorrendo somente em sítios específicos que apresentem orientação favorável e que são formados durante a compressão da amostra.

6.3.2. Experimentos Raman em função da pressão

A estabilidade da PANI-EB e PANI-ES com morfologias *bulk* e fibras foi estudada também por espectroscopia Raman durante o ciclo de compressão-descompressão até 15 GPa. A pressão foi aumentada em passos de 1 GPa e a cada aumento um espectro Raman foi obtido. Para melhor clareza dos resultados e considerando que os polímeros apresentaram o

mesmo comportamento independentemente da morfologia, os resultados serão discutidos especificamente para um dos polímeros.

A Figura 29 apresenta os espectros Raman da PANI-EB-IF durante o ciclo de compressão (A) – descompressão (B) em temperatura ambiente (298 K). As bandas características do espectro Raman da PANI-EB em pressão ambiente são devido aos segmentos quinônicos em 1590 (ν_{C-C}), 1470 ($\nu_{C=N}$), 1218 (ν_{C-N}) e 1164 (β_{C-H}) cm^{-1} ,^{98, 102, 106} (Figura 29A, espectro de baixo). Os resultados observados para a evolução do espectro Raman em função da pressão são muito similares aos dados de FTIR. Resumidamente, observa-se o alargamento e o deslocamento das bandas para maiores valores de frequência e a quase completa amorfização do polímero ocorrendo em *ca.* 14 GPa. Com a descompressão do sistema, a amorfização é parcialmente reversível e o espectro Raman obtido após o retorno à pressão ambiente é bastante similar ao espectro Raman inicial, apresentando apenas as bandas ligeiramente mais largas devido ao estresse ao qual o polímero foi submetido. Entretanto, é importante lembrar que a forma desdopada da PANI, forma base de esmeraldina (PANI-EB), apresenta uma grande condição de ressonância com a radiação excitante utilizada (647,1 nm),^{40, 48, 105} dificultando, ou melhor, tornando impossível a observação da ocorrência da formação de outras espécies e/ou segmentos durante o processo de compressão e descompressão.

Figura 29. Espectros Raman da PANI-EB-IF durante a (A) compressão e (B) descompressão ($\lambda_0 = 647,1$ nm).

A Figura 30 apresenta os espectros Raman obtidos durante a compressão (A) e a descompressão (B) da PANI-ES-IF. Em pressão ambiente, o espectro da PANI-ES apresenta as bandas características dos segmentos polarônicos em 1168 (β_{C-H}), 1514 (ν_{C-C}), 1581 (ν_{C-C}) e um ombro em 1310 ($\nu_{C-N^{++}}$) cm^{-1} (Figura 30A, espectro de baixo).^{98-99, 101-102, 106} O aumento da pressão causa o mesmo fenômeno reportando anteriormente, na PANI-EB, um alargamento e deslocamento das bandas Raman para maiores valores de frequência, a perda quase completa das características espectrais é observada em *ca.* 14 GPa, indicando a amorfização praticamente completa da PANI-ES nesta pressão. Durante a etapa de descompressão (Figura 30B) algumas das características espectrais são recuperadas, apontando para a reversibilidade da amorfização também na PANI-ES. Considerando que o espectro da PANI-ES obtido após a remoção total da pressão, são observados os aparecimentos de bandas em 1227, 1460 e 1591 cm^{-1} , bandas características da forma desdopada da PANI (PANI-EB),^{98, 102, 106} e de bandas em 1395 e 1645 cm^{-1} , características de segmentos tipo fenazínico,^{152, 159, 186-188, 190} estes

resultados sugerem que a pressão induz uma amorfização reversível na PANI-ES, mas também que estão ocorrendo em condições de alta pressão os processos de desdopagem da PANI e a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de PANI-ES, em pequena extensão.

Figura 30. Espectros Raman da PANI-ES-IF durante a (A) compressão e (B) descompressão ($\lambda_0 = 647,1$ nm).

6.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentado um estudo sobre a estabilidade das formas ES e EB da PANI em alta pressão. Os experimentos de FTIR mostraram uma reação induzida pela pressão na PANI-EB iniciando em *ca.* 9 GPa e que a morfologia não possuiu um papel fundamental no comportamento da PANI-EB até pressões de 15 GPa, uma vez que o limiar da reação foi o mesmo para os polímeros com morfologia *bulk* e fibras. Esta reação ocorreu pelo acoplamento de dois anéis quinônicos, resultando em um segmento não aromático formado por três anéis. Além disso, a cinética da reação foi acompanhada para quatro pressões (9,0, 10,5 11,1 e 12,0 GPa) e os resultados mostraram que o aumento da pressão acelera a reação, porém a quantidade de anéis quinônicos que reagem diminui, ocorrendo uma inversão no

volume de ativação da reação, de negativo em 9 GPa para positivo em 14 GPa, sugerindo que o impedimento do sistema é tal que, em altas pressões, a reação deixa de ser favorecida, ocorrendo somente em sítios que tem a orientação favorável e que são formados durante a compressão do sistema.

Os experimentos de Raman em função da pressão para a PANI-ES e a PANI-EB mostraram um alargamento e um deslocamento das bandas para maiores valores de frequência com o aumento da pressão. A amorfização quase completa dos polímeros foi observada em *ca.* 14 GPa e durante a descompressão as características espectrais das amostras foram recuperadas. Para a PANI-ES, observou-se a ocorrência de algumas mudanças espectrais após a descompressão do sistema, sugerindo a desdopagem e a formação de ligações cruzadas induzidas pela pressão.

7. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de compósitos de nanofibras de PANI-ES e nanopartículas de ouro

7.1. Motivação

A busca de materiais com baixa dimensionalidade e que apresentem propriedades específicas cresceu muito ao longo da última década. Neste sentido, ao buscarmos uma nanofibra de PANI que apresentasse intensificação SERS, acabamos chegando a uma síntese de um compósito de PANI com nanopartículas de ouro, por meio de uma pequena modificação na síntese interfacial que leva a formação de nanofibras de PANI. Os compósitos de PANI-Au foram caracterizados quanto à sua morfologia, estrutura, comportamento térmico e eletroquímico. Além disso, o comportamento térmico desse material e a sua resposta frente a exposição com radiação no UV-VIS foi estudada e comparado com as nanofibras de PANI sem nanopartículas de ouro.

7.2. Parte Experimental

7.2.1. Descrição do procedimento da síntese dos compósitos de nanofibras de PANI com nanopartículas de ouro, denominados “PANI-Au”

Os compósitos de PANI-Au foram preparados de acordo com o procedimento de polimerização interfacial da anilina por APS,⁵⁰ modificando a fase aquosa da síntese pela adição de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Conforme foi descrito no item 3.4, a polimerização interfacial consiste na mistura de duas soluções. As duas soluções foram preparadas separadamente: na primeira, anilina foi adicionada a 10 mL de clorofórmio e, na segunda, APS e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (concentrações de anilina, APS e $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ indicadas abaixo) foram dissolvidos em 10 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L^{-1} . A solução contendo a fase aquosa foi adicionada lentamente a solução que continha a fase orgânica e o sistema reacional foi mantido estático a temperatura ambiente (25 °C) por 24 h (Figura 31). O produto obtido foi isolado e purificado

por centrifugação (7000 rpm por 10 min.) substituindo o sobrenadante ao final de cada ciclo por HCl 1,0 mol L⁻¹, o processo foi repetido três vezes.

A síntese foi realizada para três razões molares de anilina:HAuCl₄; 1:5 (denominada PANI-Au-I), 1:95 (denominada PANI-Au-II) e 1:240 (denominada PANI-Au-III) e a razão molar de anilina:APS foi mantida constante, igual a 4:1, para todas as sínteses.

Figura 31. Ilustração esquemática da síntese interfacial modificada utilizada na obtenção dos compósitos de PANI-Au.

7.2.2. Preparação dos filmes por drop-casting de PANI-ES e PANI-Au

Para obtenção dos filmes foram preparadas dispersões de PANI-ES e PANI-Au em HCl 1,0 mol L⁻¹, e os filmes foram obtidos pela deposição de 1 mL das respectivas dispersões nos substratos de vidro, previamente limpos, e secos sob pressão reduzida em dessecador à temperatura ambiente. Os filmes obtidos por *drop-casting* foram chamados “PANI-ES” e “PANI-Au-I, II ou III”.

7.2.3. Procedimento de tratamento térmico e irradiação com UV-VIS das amostras

Os tratamentos térmicos dos filmes de PANI-ES (síntese IF, controle) e dos compósitos de PANI-Au a 150 °C durante 30 min foram realizados em uma estufa com circulação natural de ar. A irradiação com luz UV-VIS dos filmes de PANI-ES (IF, controle)

e dos compósitos de PANI-Au foram realizados em uma câmara de irradiação onde as amostras foram colocadas a 5 cm de distância da lâmpada e o tempo de exposição foi de 15 h. A fonte de radiação UV-VIS foi uma lâmpada de mercúrio (Hg) (Philips – HPL-N) sem o bulbo de vidro. A lâmpada emitia intensa radiação em 365, 366 e 391 nm, na região do UV do espectro eletromagnético, e linhas de emissão em 404, 408, 436, 496, 546, 577, 579 e 691 nm, na região do visível (Figura 32). Para evitar o aquecimento das amostras devido ao tempo de irradiação, a câmara de irradiação possuía um sistema de refrigeração por *cooler* e a temperatura das amostras durante todo o processo de irradiação foi monitorada utilizando um termômetro, colocado junto das amostras.

Figura 32. Espectro de emissão da lâmpada mercúrio (Hg) (Philips – HPL-N) usada como fonte de radiação UV-VIS.

7.2.4. Caracterização eletroquímica

Os eletrodos de Au depositados sobre cristal de quartzo (Q-Sense) foram limpos utilizando solução piranha alcalina $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1/1/5 em volume) a 70 °C por 5 min e lavados com água deionizada. Após a limpeza, os eletrodos foram colocados em banho ultrassônico por 5 min em água e etanol, respectivamente, secos com fluxo de nitrogênio e mantidos em uma câmara de UV/Ozônio (ProCleaner Plus BioForce) por 15 min. Filmes de

PANI-ES, PANI-Au-I, PANI-Au-II e PANI-Au-III foram preparados por *drop-casting* pela deposição de 100 μL da suspensão aquosa nos eletrodos e deixados em repouso para secar durante uma noite. A mudança na frequência (Δf) foi monitorada utilizando-se uma microbalança Quartz Crystal Microbalance – com monitoramento de dissipação (ΔD) (QCM-D) (Q-Sense E4). A variação de frequência pode ser relacionada com a mudança de massa (Δm), em um filme rígido, de acordo com a equação de Sauerbrey (4).²⁰⁰

$$\Delta f_n = - \left(\frac{2 f_n^2}{n^2 \sqrt{\mu \rho}} \right) \frac{\Delta m}{A} = - \frac{\Delta m}{C * A} \quad (4)$$

Onde Δf é o deslocamento de frequência (Hz), A é a área ativa do eletrodo de cristal de quartzo, ρ é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$), μ é o módulo de cisalhamento ($2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) e f_n é a frequência de oscilação do cristal para a harmônica n (5 MHz para a frequência fundamental). A sensibilidade teórica para a oscilação na massa (C) foi calculada utilizando os parâmetros do cristal de quartzo e o valor de $17,7 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$. Para confirmar o valor de sensibilidade de massa, foram realizados experimentos com eletrodeposição de cobre em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 em solução aquosa de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . O valor de C obtido foi de $17,9 \pm 0,5 \text{ ng cm}^{-2} \text{ Hz}^{-1}$, em concordância com o valor teórico, validando os cálculos de massa. A diminuição na frequência de ressonância indica que houve um aumento na massa sobre o eletrodo. Após a determinação da massa de compósito nos eletrodos, a caracterização eletroquímica dos compósitos foi realizada utilizando um Autolab PSTAT 30 (Eco Chemie), utilizando os filmes como eletrodo de trabalho (WE), platina como contra eletrodo (CE) e $\text{Ag/AgCl/NaCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrodo de referência (RE).

7.3. Resultados e discussão

A Figura 33 apresenta as imagens de SEM dos compósitos PANI-Au-I, PANI-Au-II e PANI-Au-III que possuem diferentes proporções molares anilina: HAuCl_4 . As imagens confirmam que síntese proposta neste capítulo gera uma grande quantidade de nanofibras

homogêneas de compósitos de PANI-Au. A distribuição de diâmetro das nanofibras de PANI considerando mais de 200 medidas variou de 70 a 120 nm (*inset* Figura 33). No entanto, o perfil da curva distribuição de diâmetro mostra grande desvio nos resultados, dificultando a discussão quanto à observação de diferenças significativas no diâmetro das fibras dos compósitos. Todavia, os diâmetros médios dos compósitos foram maiores do que os valores de diâmetro reportados para nanofibras de PANI sem a presença de nanopartículas de ouro, de *ca.* 55 nm.^{17, 50, 177} A micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para o compósito com maior concentração de ouro é apresentada na Figura 33B e confirma a presença de nanopartículas de ouro dentro das fibras de PANI, os espectros de EDS (Figura 33C) para os três compósitos de PANI-Au também confirmam a presença de ouro nas amostras, reforçando o sucesso na obtenção de nanopartículas de ouro dentro das nanofibras de PANI.

Figura 33. (A) Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos de PANI-Au preparados pela síntese interfacial modificada (IF). *Inset*: Histograma da distribuição de diâmetro das nanofibras de PANI considerando mais de duzentas medidas. (B) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do compósito PANI-Au-III (confirmando a presença de nanopartículas de ouro dentro das fibras de PANI) e (C) espectros de EDS para os compósitos de PANI-Au.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas para verificar a estabilidade térmica dos compósitos e comparar com a estabilidade térmica das fibras de PANI, estão

apresentadas na Figura 34. A curva de TGA da PANI-ES na Figura 34 apresenta três grandes eventos de perda de massa, nas seguintes faixas de temperatura, 25 – 100, 120 – 300 e 300 – 750 °C, atribuídos à saída de água e HCl adsorvido, perda de HCl dopante e fortemente ligado e o processo de decomposição irreversível do polímero, respectivamente.^{133, 178, 182, 192} De acordo com a Figura 34 observa-se que a decomposição da PANI-ES começa em 370 °C (temperatura de *onset*, T_{onset}), a temperatura onde ocorre a máxima decomposição do polímero é em *ca.* 495 °C e que a massa residual é de 0,1 %, indicando a decomposição total da amostra. As curvas de TGA dos compósitos apresentaram os mesmos três eventos de perda de massa da PANI-ES, entretanto, utilizando a análise de TGA, é possível determinar a massa de ouro em cada compósito. A massa de ouro em cada compósito em relação à massa seca de PANI foi de 13,3 % para PANI-Au-I, 46,8% para PANI-Au-II e 53,4 % para PANI-Au-III. A análise da temperatura de *onset* dos compósitos mostra que a presença de nanopartículas de Au nos compósitos aumentou a T_{onset} quando comparada com a da PANI-ES, os valores observados para a T_{onset} foram, 460 °C, para PANI-Au-I, 480 °C, PANI-Au-II e 495 °C, PANI-Au-III. Este resultado sugere que o comportamento térmico dos compósitos foi melhorado quando comparado com o da PANI-ES, esta melhora foi recentemente atribuída às fortes interações entre as cadeias de PANI e as nanopartículas de Au.⁸⁰

Figura 34. Curvas de TGA-DTG da PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au. As temperaturas de início (T_{onset}) e máximo de degradação, e a porcentagem de resíduo estão marcadas na figura.

O grau de dopagem dos compósitos foi monitorado por espectroscopia de absorção eletrônica UV-VIS-NIR. A Figura 35A mostra que as amostras dos três compósitos apresentaram uma larga banda de absorção em *ca.* 800 nm que se estende até a região do NIR, esta banda é atribuída aos pólarons deslocalizados da PANI-ES, e é característica da forma sal de esmeraldina, condutora, da PANI.^{49, 124, 186} Este resultado confirma que todos os compósitos apresentaram alto grau de dopagem, indicando que, ao contrário de algumas

sínteses de compósitos de PANI com nanopartículas metálica, cujo produto da síntese, é PANI na sua forma desdopada, não condutora, PANI-EB.^{9, 13-16}

É sabido que a espectroscopia Raman ressonante (RR) é uma poderosa técnica no estudo de diferentes estados de oxidação e graus de dopagem da PANI. Utilizando radiação excitante no 632,8 nm, ocorre uma intensificação das bandas dos segmentos quinônicos (PANI-EB) e das bandas das estruturas tipo fenazínica, proveniente de ligações cruzadas inter e intracadeias, enquanto que utilizando uma radiação excitante no 1064 nm, as bandas dos segmentos polarônicos da PANI-ES são intensificadas. Além disso, a técnica do RR já foi utilizada na identificação de grupos cromofóricos que são formados após submeter a PANI a diversos tipos de tratamentos.^{186-187, 190, 192}

Os espectros RR dos compósitos de PANI-Au utilizando as radiações excitantes em 632,8 e 1064 nm, são apresentados nas Figura 35B e Figura 35C, respectivamente. O espectro dos três compósitos de PANI-Au excitados com radiação em 632,8 nm (Figura 35B) apresenta bandas em 1166 (β_{C-H}), 1257 (ν_{C-N}), 1318-1340 (ν_{C-N}^{+}), 1515 (β_{N-H}), 1584 (ν_{C-C}) e 1623 cm^{-1} (ν_{C-C}), que estão associadas aos segmentos polarônicos da PANI-ES, indicando que os compósitos estão predominantemente na forma dopada da polianilina.^{98-99, 101-102, 106} Os espectros RR excitados com radiação em 1064 nm (Figura 35C) apresenta as mesmas bandas discutidas anteriormente, características dos segmentos polarônicos, em 1174, 1257, 1349, 1501, 1588 e 1614 cm^{-1} . Estes resultados RR, para ambas as radiações excitantes, estão em concordância com os dados de UV-VIS-NIR, sugerindo alto grau de dopagem nos polímeros presentes nos compósitos.

Figura 35. (A) Espectro de absorção eletrônica no UV-VIS-NIR dos compósitos de PANI-Au, (B) Espectro Raman dos compósitos de PANI-Au ($\lambda_0 = 632.8$ nm), (C) Espectro Raman ressonante dos compósitos de PANI-Au ($\lambda_0 = 1064$ nm).

Com o objetivo de caracterizar as respostas eletroquímicas dos compósitos de PANI-Au e a sua dependência com a quantidade de nanopartículas de ouro presente, quatro filmes foram preparados, por *drop-casting*, na superfície de ouro do cristal de quartzo (PANI-ES, PANI-Au-I, PANI-Au-II e PANI-Au-III). A frequência e a dissipação do ouro que recobre o cristal de quartzo foram monitoradas antes e após a deposição dos filmes das amostras. Os filmes apresentaram variação da dissipação (ΔD) menor que 10% do valor da variação da frequência (Δf), classificando-os como filmes acusticamente rígidos, permitindo o uso da equação de Sauerbrey (4) para determinação da massa total depositada, Figura 36A.

A massa média depositada de amostra para a formação dos filmes foi de $3,5 (\pm 0,6) \mu\text{g cm}^{-2}$ (Figura 36B). A oscilação na massa de amostra depositada deu principalmente pela dificuldade em preparar suspensões para os compósitos de PANI-Au com a mesma massa de compósito por mL de suspensão, influenciando a massa depositada por *drop-casting* nos

eletrodos. A corrente específica da PANI-ES e dos compósitos foi determinada normalizando a corrente de cada voltamograma pela massa de cada filme

Figura 36. (A) Variação na dissipação (linha tracejada) e na frequência (linha cheia) da 3^a (preto), 5^a (vermelho) e 7^a (azul) harmônicas antes e após a deposição dos filmes de PANI-ES e dos compósitos; (B) massa calculada usando a 5^a harmônica, considerando todos os filmes como acusticamente rígidos e (C) Voltametria cíclica da PANI-ES (■) e dos compósitos de PANI-Au com diferentes quantidades de Au: PANI-Au-I (●), PANI-Au-II (▲) e PANI-Au-III (◆), em HCl 1.0 mol L⁻¹ a 50 mV s⁻¹, utilizando Pt e Ag/AgCl_{3 mol L⁻¹ NaCl} como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. *Inset*: Capacitância em função da razão molar anilina:H₂AuCl₄ (símbolos cheios), calculados por meio dos voltamogramas, integrando

a corrente anódica e dividindo por ΔE : 0.66, 0.52, 0.57 e 0.55 V para PANI-ES, PANI-Au-I, PANI-Au-II e PANI-Au-III, respectivamente; e a capacitância em função da razão molar anilina:HAuCl₄ normalizada pela massa de nanopartículas de Au, determinada pelas curvas de TGA (símbolos vazados).

A Figura 36C apresenta os voltamogramas cíclicos da PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au. O perfil de todos os voltamogramas foi bastante similar, observando-se dois picos largos associados ao processo de oxidação da PANI, do estado de oxidação leucoesmeraldina para esmeraldina, durante a varredura para potencial positivo, e o processo reverso, de redução da forma esmeraldina para a leucoesmeraldina, durante a varredura para potencial negativo.⁴⁶ A magnitude da corrente específica apresentou uma grande dependência com a quantidade de nanopartículas de Au nos compósitos, a corrente específica foi maior para o compósito com a menor quantidade de NP de Au (PANI-Au-I) quando comparada com o valor observado para as nanofibras de PANI sem nanopartículas de Au (PANI-ES).

Para uma quantidade intermediária de nanopartículas de Au no compósito (PANI-Au-II) foi observada um decréscimo considerável na corrente específica e o compósito com maior quantidade de nanopartículas de Au (PANI-Au-III) apresentou o menor valor de corrente específica entre os compósitos, porém, ainda assim, foi maior do que a corrente específica da PANI-ES. Estes resultados sugerem que a presença de nanopartículas de Au favorece a interconectividade entre as cadeias de PANI aumentando a eletroatividade dos compósitos, e esta propriedade tem grande dependência com a quantidade de nanopartículas presentes.

O *inset* da Figura 36C apresenta a capacitância, calculada pela integração da corrente anódica dividida pela ΔE de cada voltamograma, ($F\ g^{-1}$) da PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au. Observa-se que há uma dependência da capacitância com a quantidade de nanopartículas de Au. A capacitância aumentou drasticamente, até *ca.* 475 $F\ g^{-1}$, em

comparação com a PANI-ES, para o compósito com menor quantidade de nanopartículas de Au (PANI-Au-I). Entretanto, com o aumento da quantidade de nanopartículas de Au, um decaimento exponencial da capacitância dos filmes é observado. Este resultado sugere que a presença de nanopartículas de Au em pequenas quantidades aumenta a eletroatividade (capacitância) dos compósitos devida, provavelmente, à melhor interconectividade entre as cadeias de PANI. O decaimento da capacitância com o aumento da quantidade de nanopartículas de Au está relacionado com a adição de maior quantidade de material não eletroativo nos compósitos. Com o aumento das nanopartículas de Au, a razão entre a massa de material eletroativo (PANI) e a massa de material não eletroativo (Au NP) diminui, resultando em menor corrente específica e capacitância. Este efeito pode ser observado no resultado reportado no *inset* da Figura 36C, símbolos abertos, onde a capacitância dos filmes foi normalizada somente pela massa de PANI, obtida a partir dos dados de TGA (Figura 34).

Fica evidente que a diminuição na capacitância, padronizada pela massa total de amostra (símbolos vazados *inset* Figura 36C), não é tão pronunciada quanto o resultado que não leva em consideração massa total de amostra (símbolos cheios *inset* Figura 36C). Este resultado sugere que pode existir uma composição ótima onde o efeito da melhora na interconectividade das cadeias de PANI é mais importante do que a quantidade de nanopartículas de Au. Os resultados eletroquímicos observados indicam que estes compósitos de PANI-Au podem ser materiais promissores na aplicação em dispositivos como, por exemplo, capacitores, células solares, entre outros.

Com o objetivo de abrir perspectivas futuras para a aplicação dos compósitos de PANI-Au, o comportamento dos compósitos frente ao aquecimento e à irradiação com luz UV-VIS foi verificado e monitorado por espectroscopia Raman. Os espectros Raman do filme de PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au após aquecimento a 150 °C por 25 minutos estão apresentados na Figura 37. O espectro Raman do filme de PANI-ES após aquecimento

apresenta bandas adicionais em 575, 1392 e 1644 cm^{-1} , atribuídas à presença de segmentos tipo fenazínicos,^{149-150, 152, 155-159, 186-187, 190}. Não foram observadas mudanças significativas nas intensidades relativas das bandas características dos segmentos polarônicos em 1169, 1257, 1340, 1515, 1584 e 1623 cm^{-1} ,^{98-99, 101-102, 106} indicando que a PANI-ES não sofreu desdopagem térmica.

Após o aquecimento dos filmes dos compósitos de PANI-Au, os espectros Raman apresentaram uma diminuição nas intensidades relativas dos segmentos polarônicos em 1318 - 1340 cm^{-1} (Figura 35B), e um aumento na intensidade das bandas dos segmentos quinônicos em 1592 ($\nu_{\text{C-C}}$), 1470 ($\nu_{\text{C=N}}$), e 1222 ($\nu_{\text{C-N}}$) cm^{-1} , características da forma base de esmeraldina da polianilina, forma não condutora,^{98, 102, 106} indicando a ocorrência do processo de desdopagem térmica nos compósitos de PANI-Au. As bandas características da formação de segmentos tipo fenazínicos, só foram observadas no espectro Raman do compósito PANI-Au-I. Este resultado sugere que com o aumento da quantidade de nanopartículas de Au a formação de ligações cruzadas não é favorecida.

Figura 37. Espectros Raman do filme de PANI-ES e dos filmes dos compósitos de PANI-Au após aquecimento a 150 °C durante 25 min ($\lambda_0 = 632.8$ nm).

No mecanismo para a formação de ligações cruzadas na forma sal de esmeraldina da polianilina ocorre o acoplamento entre o nitrogênio protonado dos radicais cátion com os anéis benzênicos, resultando em anéis tipo fenazínicos.^{180, 186-187, 192, 201-202} Considerando este mecanismo, é sugerido que nos compósitos as nanopartículas de ouro estão interagindo, preferencialmente, com os átomos de nitrogênio dos segmentos polarônicos,⁸⁰ (Figura 38A) impedindo a ocorrência do acoplamento que resulta na formação de ligações cruzadas durante o aquecimento e favorecendo o processo de desdopagem térmica nos compósitos (Figura 38B), como foi observado nos resultados apresentados na Figura 37.

Figura 38. Esquema proposto para a interação entre as nanopartículas de ouro e as cadeias de polianilina nos compósitos (PANI-Au), (A) evitando a formação de ligações cruzadas e (B) permitindo o processo de desdopagem térmica. (Adaptação das refs. ^{80, 192}).

A exposição com luz UV-VIS foi realizada por 15 h, o espectro Raman do filme de PANI-ES e dos compósitos de PANI-Au são apresentados na Figura 39. Após irradiação, o espectro Raman do filme de PANI-ES apresentou as bandas dos segmentos tipo fenazina em 575 , 1395 e 1645 cm^{-1} com alta intensidade, indicando a formação extensiva de segmentos provenientes de ligações cruzadas. Outra observação a ser feita é a presença da banda de fraca intensidade em 1469 cm^{-1} , atribuída aos segmentos quinônicos da PANI-EB,^{20-21, 23} devido ao processo de desdopagem.

Os espectros Raman dos compósitos de PANI-Au também apresentam as bandas dos segmentos tipo fenazínico após a irradiação com luz no UV-VIS, porém com intensidade relativa menor do que as bandas observadas para no espectro da PANI-ES. É importante mencionar que a intensidade relativa da banda dos segmentos quinônicos (1469 cm^{-1}) em relação às bandas dos segmentos polarônicos (1336 cm^{-1}) é menor nos compósitos do que na PANI-ES, sugerindo menor desdopagem nos compósitos. Este resultado sugere que a irradiação com luz UV-VIS induz a formação de ligações cruzadas na PANI-ES e nos compósitos com pequenas mudanças no grau de dopagem dos polímeros.

Figura 39. Espectros Raman do filme de PANI-ES e dos filmes dos compósitos de PANI-Au após 15 h de irradiação com lâmpada UV-VIS ($\lambda_0 = 632.8$ nm).

A formação de ligações cruzadas devido à irradiação com luz UV-VIS pode ser explicada considerando um mecanismo de catálise utilizando nanopartículas metálicas proposto na literatura. É proposto que sob irradiação UV-VIS, os elétrons das nanopartículas metálicas podem se transferir para um aceptor de elétrons, como o O_2 , gerando uma espécie oxidativa ($O_2^{\cdot-}$) e, conseqüentemente, cargas positivas, buracos, serão gerados nas nanopartículas de Au. Para neutralizar as cargas positivas, as nanopartículas de Au capturam elétrons das moléculas vizinhas. Considerando estes processos, após a geração de cargas positivas nas nanopartículas, a neutralização destas cargas ocorre pela remoção de um elétron

das cadeias de PANI, gerando novos radicais cátions e, portanto, novos sítios para que ocorra o processo de ciclização, resultando na formação de anéis tipo fenazínicos (Figura 40).

Figura 40. Representação esquemática da formação de ligações cruzadas tipo-fenazínicas nos compósitos de PANI-Au após irradiação com lâmpada UV-VIS. (Adaptação das referências. 203-204)

7.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentada a síntese de nanocompósitos de fibras de PANI com nanopartículas de ouro. Os dados de UV-VIS-NIR e Raman mostraram que a PANI estava,

majoritariamente, na forma dopada (PANI-ES). Esta síntese em meio ácido leva à formação de compósitos de PANI-Au, sendo que as nanofibras de PANI estão na forma sal de esmeraldina. A caracterização eletroquímica indicou que a eletroatividade e capacitância dos compósitos foram intensificadas quando comparadas com a PANI-ES e estas propriedades tiveram uma dependência com a quantidade de nanopartículas de Au nos compósitos. Frente ao aquecimento, os espectros Raman dos compósitos não apresentaram as bandas características de segmentos tipo fenazínico, porém foi observado o processo de desdopagem térmico. A inibição na formação de ligações cruzadas foi explicada considerando a interação entre as nanopartículas de ouro com os átomos de nitrogênio carregados dos radicais cátion das cadeias de PANI. Sob condição de irradiação com luz UV-VIS, foi observado a manutenção do grau de dopagem dos compósitos e a extensiva formação de ligações cruzadas, explicada por meio do mecanismo de atividade catalítica das nanopartículas de Au, que atuam gerando novos sítios ativos para a formação das ligações cruzadas.

8. Polianilina na forma sal de esmeraldina como molécula prova para substratos SERRS excitados em 1064 nm

8.1. Motivação

Em trabalho anterior do grupo, ⁹⁶ que foi uma das motivações deste capítulo, foi reportado o efeito SERS da PANI-EB em colóides de ouro e prata utilizando radiação excitante em 633 e 1064 nm. Neste trabalho foi verificada a detecção de PANI-EB até a concentração de 10^{-5} mol L⁻¹ e, observou-se também, que os usos dos colóides de prata causam a oxidação da PANI-EB para PANI pernigranilina. No estudo apresentado neste capítulo o objetivo foi utilizar a forma dopada da polianilina, PANI-ES, como molécula prova para a avaliação do desempenho SERRS de nanoestruturas de ouro utilizando radiação excitante em 1064 nm. Os substratos de ouro utilizados foram nanoesferas, nanobastões curtos e longos e nanoplacas. A escolha destas estruturas se deve ao fato da ressonância do plasmon de superfície (SPR) de cada uma estar em uma região distinta do espectro eletromagnético, abrangendo a faixa de 525 até 936 nm (desde o visível ao infravermelho próximo). É importante deixar explícito que quando ocorre a coincidência da energia da radiação excitante com a energia correspondente a uma transição eletrônica da molécula adsorvida, neste caso, há uma intensificação adicional ao efeito SERS devido ao efeito Raman ressonante (RR), o efeito resultante é uma combinação dos efeitos SERS e RR, chamado SERRS.

8.2. Materiais e Métodos

8.2.1. Preparo das dispersões de PANI-ES em água/N,N-dimetilacetamida

Polianilina comercial na forma base de esmeraldina (PANI-EB) com massa molar média de 100000 g mol⁻¹ foi utilizada para a obtenção da dispersão de PANI-ES. 100 mg de PANI-EB foi lentamente adicionada a 5 mL de N,N-dimetilacetamida (DMA) sob agitação.

Após 12 h de agitação constante, a solução foi filtrada em funil de Büchner para remoção das partículas insolúveis. 2 mL da solução de PANI-EB/DMA foi adicionada em 18 mL de água deionizada (pH a *ca.* 6), a concentração de PANI-EB foi determinada por espectroscopia UV-VIS, considerando a absorvidade molar em 630 nm da unidade constitucional tetramérica da PANI-EB nm ($\epsilon_{630} = 2.20 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),²⁰⁵ a concentração determinada foi de $3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (considerando o número de unidades tetraméricas). A solução de PANI-EB em água/DMA teve o pH ajustado para 2,5 pela adição de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para a obtenção da forma dopada da PANI (PANI-ES), resultando em uma dispersão de coloração verde escura, cor característica da PANI-ES.

8.2.2. Síntese de nanoesferas de ouro

As nanoesferas de ouro com diâmetro médio de 40 nm foram preparadas seguindo o procedimento descrito por Frens.²⁰⁶ Resumidamente, 2 mL de uma solução de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,007 \text{ g mL}^{-1}$) foram adicionados a 19 mL de água deionizada. A solução resultante foi aquecida a 100°C e mantida em sistema de refluxo por 5 min, após este período, foi adicionado 1 mL de uma solução de citrato de sódio (0,5 % m/m). O sistema foi mantido a 100°C por 1 h e as nanoestruturas de ouro foram isoladas e purificadas por centrifugação (4 vezes a 7000 rpm por 15 min). Após purificação, as nanoestruturas foram suspensas em 5 mL de água deionizada.

8.2.3. Síntese de nanobastões de ouro

Os nanobastões de ouro foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura.²⁰⁷⁻²⁰⁸ Foi preparada uma solução “semente” por meio da mistura de 5 mL de solução de CTAB ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) com 5 mL de solução aquosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,0005 \text{ mol L}^{-1}$); a este sistema foram adicionados 0,6 mL de solução de NaBH_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$),

previamente resfriada e mantida a 0 °C, a solução resultante foi agitada vigorosamente durante 2 min.

A solução de “crescimento” foi preparada pela adição de um volume específico (abaixo) de solução aquosa de AgNO_3 ($0,004 \text{ mol L}^{-1}$) a 5 mL de solução de CTAB ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) seguida da adição de 5 mL de solução aquosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$), o sistema foi agitado por 1 min após a adição de 0,07 mL de solução de ácido ascórbico ($0,0788 \text{ mol L}^{-1}$). Para obtenção dos nanobastões curtos e nanobastões longos o volume de solução de AgNO_3 utilizado foi 0,20 e 0,25 mL, respectivamente. A etapa final da síntese consistiu na adição de 12 μL da solução semente à cada solução de crescimento (nanobastões curtos e nanobastões longos). A solução resultante foi mantida a 30 °C por 10 min e a reação foi interrompida pela adição de 500 mL da solução de decanotiol (0,1% v/v). Os nanobastões de ouro foram isolados e purificados por centrifugação (4 vezes a 7000 rpm por 15 min) e suspensos em 5 mL de água deionizada.

8.2.4. Síntese de nanoplacas de ouro

As nanoplacas de ouro foram preparadas de acordo com o procedimento descrito a seguir.²⁰⁹ 10 mL de solução aquosa de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,5 \text{ mmol L}^{-1}$) foram adicionados a 30 mL de solução aquosa de citrato de sódio ($0,833 \text{ mmol L}^{-1}$), a essa solução foram adicionados 10 mL de solução de CTAB (15 mmol L^{-1}). A solução final foi aquecida a 80 °C e o sistema foi mantido nesta temperatura por 1 h. As nanoplacas de ouro foram isolados e purificados por centrifugação (4 vezes a 7000 rpm por 1 min) e suspensos em 5 mL de água deionizada.

8.2.5. Preparo das suspensões de PANI-ES e nanoestruturas de ouro

Soluções de PANI-ES em água/DMA com concentração de $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-6}$ and $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas a partir da solução de PANI-ES em

água/DMA com concentração conhecida. A 50 μL de cada solução foram adicionados 10 μL de HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) seguido da adição de 440 μL de suspensão contendo as nanoestruturas de ouro, resultando em suspensões de nanoestruturas de ouro com PANI-ES com concentração de: $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

8.2.6. Instrumentação

Os espectros de absorção eletrônica na região do UV-VIS-NIR foram obtidos em um espectrômetro Shimadzu UVPC-3101. Os espectros em transmissão foram obtidos utilizando-se cubetas de 5,0 mm de caminho óptico para a dispersão de PANI-ES e 1,0 mm para as suspensões com nanoestruturas de ouro.

As amostras para obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram preparadas por *drop-casting* das suspensões contendo nanoestruturas de ouro em chip silício.

8.3. Resultados e Discussão

Nossos estudos começaram com a síntese de nanoestruturas de ouro (Au) que apresentassem morfologias bem definidas. O interesse na síntese de nanoesferas, nanobastões e nanoplacas de ouro é que essas nanoestruturas apresentam banda de ressonância do plasmon de superfície (SPR) em regiões distintas do espectro eletromagnético. A Figura 41 apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das nanoesferas, nanobastões curtos, nanobastões longos e nanoplacas de ouro (Figura 41 A-D, respectivamente). As nanoesferas apresentaram diâmetro médio de 49,5 nm (Figura 41A); os nanobastões curtos mediam 29,5 nm de comprimento e 12,4 de largura (Figura 41B); os nanobastões longos 36,6 nm de comprimento e 10,6 de largura (Figura 41C) e as nanoplacas

exibiram dimensões variando de 300 a 600 nm (Figura 41D). Vale ressaltar que foi detectada a presença de poliedros junto com as nanoplacas na Figura 41D.

Figura 41. Micrografias de SEM para (A) nanoesferas de ouro, $\lambda_{\text{SPR}} = 525$ nm; (B) nanobastões curtos, $\lambda_{\text{SPR}} = 680$ nm; (C) nanobastões longos, $\lambda_{\text{SPR}} = 800$ nm; e (D) nanoplacas, $\lambda_{\text{SPR}} = 960$ nm.

Na Figura 42 são apresentados os espectros de extinção das nanoestruturas de ouro mostradas na Figura 41, juntamente com o espectro de absorção eletrônico da PANI-ES. É importante mencionar que os espectros de extinção e absorção estão apresentados em escala arbitrária de intensidade e devem ser utilizados somente para destacar as diferenças em relação à posição relativa das bandas. O espectro UV-VIS-NIR da PANI-ES apresenta a banda característica dos carregadores de carga livre iniciando em 600 nm e se estendendo até a região do infravermelho próximo (NIR), atribuída aos pólarons deslocalizados da forma condutora da PANI.^{48-49, 124, 186}

As nanoestruturas de ouro possuem SPR ajustável dependendo da sua morfologia: nanoesferas, nanobastões curtos e longos possuem picos de SPR bem definidos em 525, 680 e 800 nm, respectivamente. Para os nanobastões essas bandas são atribuídas ao modo

longitudinal do SPR.²¹⁰ As nanoplacas de ouro apresentaram uma banda extremamente larga, tendo o máximo da extinção iniciando em 600 nm e se estendendo até a região do NIR do espectro, a largura da banda de extinção das nanoplacas de ouro é devido à presença de poliedros de diversos tamanhos, como foi apresentado na Figura 41. Portanto, o uso das nanoestruturas de ouro como substratos SERRS, que apresentam SPR em regiões distintas do espectro eletromagnético, permite o estudo da eficiência de cada nanoestrutura em função da posição do SPR, monitorando o espectro SERRS da PANI-ES.

Figura 42. Espectro de extinção UV-VIS-NIR para as nanoesferas, nanobastões curtos e longos e nanoplacas de ouro (traços rosa, vinho, preto e amarelo, respectivamente). O espectro de absorção UV-VIS-NIR da PANI-ES (verde) também é apresentado. O comprimento de onda da radiação utilizada nos experimentos SERRS e o máximo de extinção de cada nanoestrutura estão representados na figura.

Como o objetivo era verificar a intensificação do sinal do espectro SERRS da PANI-ES utilizando as diferentes nanoestruturas de ouro como substrato, foi preciso, primeiramente, verificar o espectro Raman ressonante (RR) da PANI-ES obtido com radiação excitante em 1064 nm, radiação utilizada no experimento. O espectro Raman ressonante da PANI-ES em solução de água/DMA obtido para diferentes concentrações é apresentado na Figura 43. Em

todos os espectros as bandas características dos segmentos polarônicos da PANI-ES são claramente identificadas em 1173 (β_{C-H}), 1331-1360 (ν_{C-N+}), 1501(ν_{C-C}) e 1592 cm^{-1} (ν_{C-C}).^{96, 101, 211} É importante ressaltar que a frequência das bandas em *ca.* 1331-1360 cm^{-1} são dependentes do grau de deslocalização dos elétrons π nas cadeias de PANI, fornecendo informação quanto às modificações estruturais sofridas pelo polímero.^{99, 104, 212} Na figura 43 constata-se que o espectro Raman da PANI-ES em água/DMA excitado com 1064 nm apresentou uma boa relação sinal ruído até a concentração de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PANI-ES devido a alta condição de ressonância da forma condutora da PANI com a radiação excitante utilizada, como foi observado na Figura 42.

Figura 43. Espectro Raman ressonante para soluções de PANI-ES em DMA/água em diferentes concentrações: 1 mmol L^{-1} , 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$, e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A radiação excitante utilizada foi $\lambda_0 = 1064\text{nm}$.

Foram obtidos os espectros SERRS da PANI-ES em diferentes concentrações utilizando as nanoestruturas de ouro como substratos. É importante lembrar que no mecanismo químico do SERS pressupõe-se uma interação efetiva entre o adsorbato, neste caso a PANI-ES, e a superfície metálica, podendo resultar em mudanças espectrais consideráveis do perfil do espectro do adsorbato. Baseando-se nesta premissa, seria esperado que um eventual deslocamento das frequências Raman ou variação das intensidades relativas das bandas da PANI-ES seriam considerados evidências da ocorrência do mecanismo químico neste sistema. Por outro lado, se nenhuma variação espectral fosse observada no espectro SERRS da PANI-ES, pode-se assumir que a maior parte da intensificação SERRS seria proveniente do mecanismo eletromagnético. O monitoramento das bandas características dos segmentos polarônicos da PANI-ES poderia indicar a ocorrência de mudanças estruturais nas cadeias de PANI. Se esta modificação resultar em uma estrutura polarônica mais localizada, o deslocamento de frequência observado seria para maiores números de onda, enquanto que, se a modificação resultar em uma estrutura com pólarons mais deslocalizados, o deslocamento seria para números de onda menores.

Os espectros SERRS de diversas concentrações de PANI-ES nas suspensões contendo nanoesferas, nanobastões curtos, nanobastões longos e nanoplacas de ouro são apresentados na Figura 44 A-D, respectivamente. Todos os perfis dos espectros SERRS apresentados na Figura 44 são muito similares, apresentando as mesmas bandas que foram observadas no espectro RR da PANI-ES (Figura 43) em *ca.* 1173, 1331-1360, 1502 e 1592 cm^{-1} , indicando que, qualquer alteração, se existente, entre as cadeias de PANI e as nanoestruturas de ouro não foi suficientemente expressiva para causar modificações no espectro SERRS da PANI quando comparado com o espectro RR.

O uso das nanoesferas de ouro como substrato SERRS, com o máximo de extinção em 525 nm, permitiu a observação de sinal SERRS da PANI-ES até a concentração de 1 $\mu\text{mol L}^{-1}$

(Figura 44A), diminuindo a concentração mínima na qual pode ser observado o espectro de PANI-ES em uma ordem de magnitude quando comparado com a condição de RR. Um resultado bastante similar é obtido quando são utilizados os nanobastões curtos de ouro como substrato, com o máximo do SPR em 680 nm (Figura 44B). Entretanto, quando são utilizados os nanobastões de ouro longos (com máximo de extinção em 800 nm) como substrato, foi possível obter espectro SERRS da PANI-ES até a concentração de 100 nmol L^{-1} , ou seja, houve um aumento em duas ordens de grandeza em relação ao espectro RR (Figura 44C). Esta observação resulta da combinação do efeito Raman ressonante da PANI-ES e do aumento da intensificação SERS quando os nanobastões longos são utilizados como substratos. Neste caso, a performance SERS melhorada do nanobastão de ouro longo em relação às nanoesferas e nanobastões curtos pode ser atribuída à melhor coincidência entre as posições do pico do SPR do nanobastão longo e o comprimento de onda de excitação utilizado.

Os espectros SERRS da PANI-ES utilizando nanoplacas de ouro como substratos são apresentados na Figura 44D e os resultados concordam com a observação feita anteriormente. Neste caso, a banda do SPR é larga e se estende até a região do NIR, coincidindo exatamente com o comprimento de onda da radiação excitante (1064 nm), possibilitando a detecção de sinal SERRS da PANI-ES em concentrações de até 10 nmol L^{-1} .

Os nossos resultados apresentados até o momento indicam que as cadeias de PANI-ES podem estar experimentando alta intensificação de campo local devido ao mecanismo eletromagnético do efeito SERS. Já foi reportado na literatura que a PANI reage quando adsorvida em nanopartículas de prata (Ag), sofre oxidação passando para a forma oxidada da PANI, base pernigranilina (PANI-PB), mas não reage quando está adsorvida em nanopartículas de ouro, devido a menor reatividade das superfícies de ouro.⁹⁶ Os resultados apresentados concordam com esta observação, uma vez que não foram observadas mudanças

nos valores de frequência e/ou nas intensidades relativas das bandas da PANI-ES comparando-se os espectros SERRS e RR.

Figura 44. Espectros SERRS obtidos para diferentes concentrações de PANI-ES utilizando como substrato (A) nanoesferas de Au ($\lambda_{\text{SPR}} = 525$ nm), (B) nanobastões curtos de Au ($\lambda_{\text{SPR}} = 680$ nm), (C) nanobastões longos de Au ($\lambda_{\text{SPR}} = 800$ nm) e (D) nanoplacas de Au ($\lambda_{\text{SPR}} = 960$ nm).

nm). A radiação excitante utilizada foi 1064 nm, a concentração de PANI-ES de cada espectro e o espectro de cada nanoestrutura estão apresentados na figura.

O fator de intensificação analítico (*analytical enhancement factor*) (AEF, equação 5) proposto por Le Ru *et al.* foi empregado na determinação da intensificação da intensidade Raman devido à presença das nanoestruturas de Au como substratos.²¹³

$$AEF = \frac{I_{SERRS}/c_{SERRS}}{I_{RR}/c_{RR}} \quad (5)$$

Na equação (5), I_{SERRS} e I_{RR} correspondem a intensidade integrada na faixa de frequência entre 1300 – 1400 cm^{-1} nos espectros SERRS e RR, respectivamente, e c_{SERRS} e c_{RR} são as concentrações da molécula prova (PANI-ES) presente nas suspensões utilizadas para obter os espectros SERRS e RR, respectivamente. Uma importante característica do AEF para o SERRS é que o cálculo leva em consideração somente quanto de intensificação do sinal é esperado do efeito SERRS quando comparado com o RR, nas mesmas condições experimentais. Portanto, não são levados em consideração a quantidade de material adsorvido no substrato e as características específicas do adsorbato. Consequentemente, este fator de intensificação pode ser utilizado como a determinação do limite de detecção devido à intensificação do sinal.²¹⁴ Os resultados da aplicação da equação (5) para as diferentes concentrações de PANI-ES utilizadas nos experimentos SERRS são apresentados na Tabela 3; o espectro RR da PANI-ES em solução utilizado como referência foi obtido para uma concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($c_{RR} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), uma vez que os valores do AEF podem variar com a concentração, a concentração do espectro de referência (c_{RR}) foi fixada visando eliminar esse fator.

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que os valores do AEF variaram de 4 a 2×10^4 vezes, aumentando com o deslocamento do SPR das nanoestruturas para o vermelho, indicando que a coincidência entre a energia da radiação excitante e o SPR resultaram em

maiores valores de AEF. Este resultado era esperado baseando-se nas considerações do mecanismo eletromagnético da intensificação SERRS, e na dependência deste com o SPR das nanoestruturas.²¹⁵ Outro ponto a ser considerado é que os valores de AEF apresentados na

Tabela 3 aumentam quando a concentração de PANI-ES no espectro SERRS, refletindo a equação 5. Apesar das limitações da equação 5, a escolha dela para estimar a intensificação do sinal SERRS neste caso foi feita porque há uma dificuldade intrínseca em estimar precisamente o número de moléculas que contribuem para o sinal SERRS.

Tabela 3. Fator de intensificação analítico (AEF) em função da concentração da molécula prova (PANI-ES) no espectro SERRS das nanoestruturas de ouro considerando a intensidade integrada na faixa de 1300 – 1400 cm⁻¹.

Nanoestrutura de ouro (λ_{SPR})	Fator de intensificação analítico (AEF)				
	C _{SERRS}	C _{SERRS}	C _{SERRS}	C _{SERRS}	C _{SERRS}
	(100 μ M)	(10 μ M)	(1 μ M)	(100 nM)	(10 nM)
Nanoesferas (525 nm)	4	42	173	-	-
Nanobastões curtos (680 nm)	5	32	158	-	-
Nanobastões longos (800 nm)	-	67	227	1737	-
Nanoplacas (960 nm)	-	286	1396	6132	19836

A contribuição do mecanismo eletromagnético na intensidade do espectro SERRS da PANI-ES excitado em 1064 nm pode ser demonstrada como apresentado na Figura 45. Na

Figura 45, a intensidade SERRS da banda do segmento polarônico da PANI-ES do espectro SERRS obtido para a concentração de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ (concentração que apresentou intensidade SERRS mensurável para todas as nanoestruturas utilizadas neste estudo) do polímero foi correlacionada com o valor da extinção de cada nanoestrutura em 1064 nm. A extinção de cada nanoestrutura foi normalizada utilizando o valor de extinção em 400 nm para evitar diferenças na concentração e nas variações experimentais. A variável de correlação foi o máximo de extinção de cada nanoestrutura de ouro λ_{SPR} .²¹⁶ Pode ser observada uma boa correlação entre a o aumento na intensidade SERRS com o deslocamento do SPR das nanoestruturas para o vermelho, indicando que a intensificação SERRS observada nos experimentos foi majoritariamente devida ao mecanismo eletromagnético.

Figura 45. Correlação entre as intensidades SERRS normalizadas da banda do radical cátion integrada na faixa de $1300 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ (círculos azuis) da PANI-ES para a concentração de $10 \mu\text{M}$ e a extinção em 1064 nm normalizada (quadrados vermelhos), em função do máximo de extinção das nanoestruturas de ouro.

8.4. Conclusões

Neste capítulo, a eficiência SERRS de diferentes substratos na região do NIR foi avaliada utilizando PANI-ES como molécula prova. Foram preparadas nanoestruturas de ouro como substrato SERRS apresentando diferentes SPR frequências. Especificamente, o SPR das nanoestruturas utilizando foi de 525 nm até próximo da energia da radiação excitante (1064 nm) 960 nm dependendo da morfologia da nanoestrutura, nanoesferas, nanobastões curtos e longos e nanoplacas. As intensidades SERRS observadas, o fator de intensificação analítico (AEF) e o limite de detecção aumentaram conforme o pico do SPR das nanoestruturas de ouro aproximou-se da energia da radiação excitante, sugerindo que o mecanismo eletromagnético é o responsável pela intensificação SERRS. Os valores altos do limite de detecção alcançado indicam que PANI-ES é ótima molécula prova para substratos SERRS com intensificação no NIR.

9. Considerações finais

Nesta tese são apresentados os resultados da influência da morfologia no comportamento da PANI na sua forma não condutora (PANI-EB) quanto na condutora (PANI-ES) frente a diferentes perturbações, como aquecimento e alta pressão. Além disso, foram apresentados também os resultados da caracterização de compósitos de PANI-Au e, pontualmente, um estudo do uso da PANI-ES como molécula para avaliar o desempenho de substratos SERRS excitados com laser em 1064 nm.

Foi mostrado que os segmentos induzidos termicamente, formados pelas ligações cruzadas, são diferentes dependendo da forma da PANI, na PANI-ES ocorre a formação de um segmento aromático, tipo-fenazínica, enquanto que a PANI-EB a estrutura formada é heterocíclica não aromática (capítulo 4). Os resultados da influencia da morfologia no comportamento térmico da PANI-ES mostraram que a morfologia de nanofibras é mais resistente que a PANI-ES *bulk* ao processo de desdopagem durante o tratamento térmico (capítulo 5).

No capítulo 6 foram apresentados os resultados do comportamento da PANI em alta pressão, onde foi observado uma reação induzida pela pressão na PANI-EB iniciando em *ca.* 9 GPa e, neste caso, a morfologia não possuiu um papel fundamental no comportamento da PANI-EB até pressões de 15 GPa. O aumento da pressão acelerou a reação, sugerindo que em pressões superiores a 13 GPa, o impedimento do sistema é tal que, a reação deixa de ser favorecida.

A síntese do nanocompósito de fibras de PANI com nanopartículas de ouro, reportada no capítulo 7, resultou em um compósito com as nanofibras de PANI na forma protonada e os resultados mostraram que a eletroatividade e capacitância dos compósitos foram intensificadas quando comparadas com a PANI-ES.

Por fim, no capítulo 8 foi mostrado que a PANI-ES é uma excelente molécula para avaliar a eficiência de substratos SERRS excitados em 1064 nm. A PANI-ES apresentou grande estabilidade, refletida na manutenção das frequências Raman características da molécula, permitindo desta forma, avaliar a contribuição quase que exclusiva do mecanismo eletromagnético de cada nanoestrutura de ouro que atua na intensificação SERRS.

Referências Bibliográficas

1. De Paoli, M. A.; Menescal, R. K. *Quim. Nova* **1986**, *9* (2), 133-140.
2. Heeger, A. J. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (14), 2591-2611.
3. MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (14), 2581-2590.
4. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1977**, (16), 578-580.
5. Shirakawa, H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2001**, *40* (14), 2575-2580.
6. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Bigelow, R. W.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Huang, W. S.; Macdiarmid, A. G. *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 303-309.
7. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Angelopoulos, M.; Huang, W. S.; Macdiarmid, A. G. *Synth. Met.* **1987**, *21* (1), 63-70.
8. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; Macdiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39* (17), 1098-1101.
9. Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (3), 1013-1015.
10. Macdiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 285-290.
11. Bredas, J. L.; Street, G. B. *Accounts Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309-315.
12. Stafstrom, S.; Bredas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; Macdiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59* (13), 1464-1467.
13. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth. Met.* **1990**, *36* (2), 139-182.
14. Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23* (2), 277-324.
15. Stejskal, J.; Gilbert, R. G. *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74* (5), 857-867.
16. Huang, J. X.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (2), 314-315.
17. Huang, J.; Kaner, R. B. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2004**, *43* (43), 5817-5821.
18. Huang, J. X.; Kaner, R. B. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (11), 783-786.
19. Virji, S.; Huang, J.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. *Nano Lett.* **2004**, *4* (3), 491-496.

-
20. Li, D.; Huang, J. X.; Kaner, R. B. *Accounts Chem. Res.* **2009**, *42* (1), 135-145.
21. Ponzio, E. A.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M. *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (13), 4419-4427.
22. Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M. *Quim. Nova* **2002**, *25* (2), 287-299.
23. Barbero, C.; Miras, M. C.; Schnyder, B.; Haas, O.; Kotz, R. J. *Mater. Chem.* **1994**, *4* (12), 1775-1783.
24. Hangarter, C. M.; Bangar, M.; Mulchandani, A.; Myung, N. V. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (16), 3131-3140.
25. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R. *Synth. Met.* **1993**, *61* (1-2), 15-21.
26. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *161* (2), 419-423.
27. Kelly, F. M.; Meunier, L.; Cochrane, C.; Koncar, V. *Displays* **2013**, *34* (1), 1-7.
28. Tallman, D. E.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G. G. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (2), 73-84.
29. Spinks, G. M.; Dominis, A. J.; Wallace, G. G.; Tallman, D. E. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (2), 85-100.
30. Lira, L. M.; de Torresi, S. I. C. *Electrochem. Commun.* **2005**, *7* (7), 717-723.
31. Mattoso, L. H. C. *Quim. Nova* **1996**, *19* (4), 388-399.
32. Higuchi, M.; Ikeda, I.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (4), 1072-1078.
33. Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zabin, A. J. G.; das Neves, S. *Quim. Nova* **2000**, *23* (2), 204-215.
34. Silva, C. H. B.; da Costa Ferreira, A. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. J. *Mater. Chem. A* **2014**.
35. Wang, J.; Zhang, D. *Adv. Polym. Technol.* **2013**, *32* (S1), E323-E368.
36. Wang, X.; Shen, Y.; Xie, A.; Li, S.; Cai, Y.; Wang, Y.; Shu, H. *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26* (6), 3063-3067.
37. Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (10), 1415-1442.
38. Zhang, D.; Wang, Y. *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *134* (1), 9-19.

-
39. Letheby, H. J. *Chem. Soc.* **1862**, *15* (0), 161-163.
40. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Polymer* **1993**, *34* (9), 1833-1845.
41. De Albuquerque, J. E.; Melo, W. L. B.; Faria, R. M. *J. Polym. Sci. B-Polym. Phys.* **2000**, *38* (10), 1294-1300.
42. Stafstrom, S.; Sjogren, B.; Bredas, J. L. *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), E219-E226.
43. Xia, Y. N.; Wiesinger, J. M.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Chem. Mat.* **1995**, *7* (3), 443-445.
44. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Somasiri, N. L. D.; Epstein, A. J. Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis. In *Conducting Polymers*, Alcácer, L., Ed. Springer Netherlands: 1987; pp 105-120.
45. Wei, Y.; Tang, X.; Sun, Y.; Focke, W. W. *J. Polym. Sci. A – Polym. Chem.* **1989**, *27* (7), 2385-2396.
46. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; Macdiarmid, A. G. *J. Chem. Soc.-Faraday Trans I* **1986**, *82*, 2385-&.
47. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1995**, *69* (1-3), 85-92.
48. Lee, K.; Heeger, A. J.; Cao, Y. *Synth. Met.* **1995**, *72* (1), 25-34.
49. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, *65* (2-3), 103-116.
50. Huang, J.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *126* (3), 851-855.
51. Huang, J. X.; Kaner, R. B. *Chem. Commun.* **2006**, (4), 367-376.
52. Wei, Z.; Zhang, Z.; Wan, M. *Langmuir* **2002**, *18* (3), 917-921.
53. Huang, J.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *125* (2), 314-315.
54. Dong, H.; Prasad, S.; Nyame, V.; Jones, W. E. *Chem. Mat.* **2004**, *16* (3), 371-373.
55. Li, W. G.; Wang, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (8), 2278-2279.
56. Sawall, D. D.; Villahermosa, R. M.; Lipeles, R. A.; Hopkins, A. R. *Chem. Mat.* **2004**, *16* (9), 1606-1608.
57. Chiou, N. R.; Epstein, A. J. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (13), 1679-1683.
58. Chiou, N.-R.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **2005**, *153* (1-3), 69-72.

-
59. Hirata, M.; Sun, L. *Sens. Actuator A-Phys.* **1994**, *40* (2), 159-163.
60. Hong, K. H.; Oh, K. W.; Kang, T. J. *J. App. Polym. Sci.* **2004**, *92* (1), 37-42.
61. Dhawan, S. K.; Kumar, D.; Ram, M. K.; Chandra, S.; Trivedi, D. C. *Sens. Actuator B-Chem* **1997**, *40* (2-3), 99-103.
62. Zhang, X.; Manohar, S. K. *Chem. Commun.* **2004**, (20), 2360-2361.
63. Zhang, X.; Goux, W. J.; Manohar, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (14), 4502-4503.
64. Wu, C.-Y.; Benatar, A. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37* (4), 738-743.
65. Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B.; Yang. *Nano Lett.* **2005**, *5* (6), 1077-1080.
66. Nobrega, M. M.; Martins, V. L.; Torresi, R. M.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (8), 4267-4274.
67. Zhu, F.-R.; Zhang, L.; Zeng, J.-L.; Zhu, L.; Zhu, Z.; Zhu, X.-Y.; Li, R.-H.; Xiao, Z.-L.; Cao, Z. *J Therm. Anal. Calorim.* **2014**, *115* (2), 1133-1141.
68. Wang, W.; Sun, S.; Gu, S.; Shen, H.; Zhang, Q.; Zhu, J.; Wang, L.; Jiang, W. *RSC Adv.* **2014**.
69. Stejskal, J.; Hajná, M.; Kašpárková, V.; Humpolíček, P.; Zhigunov, A.; Trchová, M. *Synth. Met.* **2014**, *195* (0), 286-293.
70. Silva, R. C.; Sarmento, M. V.; Nogueira, F. A. R.; Tonholo, J.; Mortimer, R. J.; Faez, R.; Ribeiro, A. S. *RSC Adv.* **2014**.
71. Pei, Z.; Ding, L.; Lu, M.; Fan, Z.; Weng, S.; Hu, J.; Liu, P. *J. Phys. Chem. C* **2014**.
72. Massoumi, B.; Fathalipour, S. *Polym. Sci. Ser. A* **2014**, *56* (3), 373-382.
73. Kyrychenko, A.; Karpushina, G. V.; Svechkarev, D.; Kolodezny, D.; Bogatyrenko, S. I.; Kryshnal, A. P.; Doroshenko, A. O. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (39), 21059-21068.
74. Alvaro, M.; Aprile, C.; Ferrer, B.; Sastre, F.; Garcia, H. *Dalton Trans.* **2009**, *0* (36), 7437-7444.
75. Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2003**, *104* (1), 293-346.
76. Costa, J. C. S.; Ando, R. A.; Sant'Ana, A. C.; Rossi, L. M.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A.; Corio, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11* (34), 7491-7498.

-
77. Huang, Y.-F.; Park, Y. I.; Kuo, C.; Xu, P.; Williams, D. J.; Wang, J.; Lin, C.-W.; Wang, H.-L. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (20), 11272-11277.
78. Bai, Y.; Gan, M.; Qiu, W.; Cheng, F.; Fu, D.; Li, Z.; Li, S. *Polym. Sci. Ser. B* **2014**, *56* (3), 377-383.
79. Xu, Q.; Leng, J.; Li, H.-b.; Lu, G.-j.; Wang, Y.; Hu, X.-Y. *React. Funct. Polym.* **2010**, *70* (9), 663-668.
80. Liu, S.; Xu, H.; Ou, J.; Li, Z.; Yang, S.; Wang, J. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132* (2-3), 500-504.
81. xia, y.; Li, T.; Ma, C.; Gao, C.; Chen, J. *RSC Adv.* **2014**.
82. Rozlívková, Z.; Trchová, M.; Šeděnková, I.; Špírková, M.; Stejskal, J. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (18), 5933-5941.
83. Bogdanović, U.; Vodnik, V. V.; Ahrenkiel, S. P.; Stojković, M.; Ćirić-Marjanović, G.; Nedeljković, J. M. *Synth. Met.* **2014**, *195* (0), 122-131.
84. Castagna, R.; Momente, R.; Pariani, G.; Zerbi, G.; Bianco, A.; Bertarelli, C. *Polymer Chem.* **2014**.
85. Lang, X.; Zhang, L.; Fujita, T.; Ding, Y.; Chen, M. *J. Power Sources* **2012**, *197*, 325-329.
86. Xiao, Y.; Wang, W.-Y.; Chou, S.-W.; Lin, T.-W.; Lin, J.-Y. *J. Power Sources* **2014**, *266*, 448-455.
87. Wang, G. H.; Jiang, K. Z.; Xu, M. L.; Min, C. G.; Ma, B. H.; Yang, X. K. *J. Power Sources* **2014**, *266*, 222-225.
88. Chen, X.; Guo, B.; Hu, P.; Wang, Y. *Electroanal.* **2014**, *26* (7), 1513-1521.
89. Sala, O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2 ed.; Editora UNESP: São Paulo, 2008; p 276.
90. Long, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Chichester, 2002.
91. Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*. 4 ed.; Chichester, 2004.
92. *Raman Spectroscopy Theory and Practice*. Plenum Press: New York, 1967.
93. Clark, R. J. H.; Dines, T. J. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1986**, *25* (2), 131-158.

-
94. Salvatierra, R. V.; Moura, L. G.; Oliveira, M. M.; Pimenta, M. A.; Zarbin, A. J. G. *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43* (8), 1094-1100.
95. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
96. Izumi, C. M. S.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16334-16340.
97. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I. *Synth. Met.* **1986**, *16* (2), 189-198.
98. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1297-1305.
99. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (38), 8952-8961.
100. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102* (38), 7382-7392.
101. Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31* (12), 1041-1049.
102. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (17), 6998-7006.
103. Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; Macdiarmid, A. G. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (17), 12496-12508.
104. Niaura, G.; Mažeikien, R.; Malinauskas, A. *Synth. Met.* **2004**, *145* (2-3), 105-112.
105. Folch, S.; Regis, A.; Gruger, A.; Colomban, P. *Synth. Met.* **2000**, *110* (3), 219-227.
106. Gruger, A.; Novak, A.; Régis, A.; Colomban, P. *J. Mol. Struct.* **1994**, *328* (0), 153-167.
107. Otto, A.; Mrozek, I.; Grabhorn, H.; Akemann, W. *J. Phys.-Condes. Matter* **1992**, *4* (5), 1143-1212.
108. Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57* (3), 783-826.
109. Bassett, W. A. *High Pressure Res.* **2009**, *29* (2), 163-186.
110. Drickamer, H. G. *Accounts Chem. Res.* **1986**, *19* (11), 329-334.
111. Drickamer, H. G.; Frank, C. W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1972**, *23* (1), 39-64.

-
112. Bini, R.; Schettino, V. Chapter 4: High-pressure Technical Survey. In *Materials Under Extreme Conditions*, 2014; pp 79-158.
113. Dunstan, D. J. *Rev. Sci. Instrum.* **1989**, *60* (12), 3789-3795.
114. Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D. *J. App. Phys.* **1973**, *44* (12), 5377-5382.
115. Klotz, S.; Chervin, J. C.; Munsch, P.; Le Marchand, G. *J. Phys. D-Appl. Phys.* **2009**, *42* (7).
116. Faria, L. F. O.; Nobrega, M. M.; Temperini, M. L. A.; Ribeiro, M. C. C. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44* (3), 481-484.
117. Piermarini, G. J.; Block, S.; Barnett, J. D.; Forman, R. A. *J. App. Phys.* **1975**, *46* (6), 2774-2780.
118. Forman, R. A.; Piermarini, G. J.; Barnett, J. D.; Block, S. *Science* **1972**, *176* (4032), 284-285.
119. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1999; p p. 190.
120. Thermogravimetry (TG). In *Introduction to Thermal Analysis*, Brown, M., Ed. Springer Netherlands: 2001; Vol. 1, pp 19-54.
121. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, 2009.
122. Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G. *Synth. Met.* **1986**, *13* (1-3), 193-205.
123. Fou, A. C.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7115-7120.
124. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8* (4), 1782-1789.
125. Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F. *Macromolecules* **1997**, *30* (9), 2712-2716.
126. Moon, D. K.; Ezuka, M.; Maruyama, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1993**, *26* (2), 364-369.
127. Frisch, M. J. *et al. Gaussian 03, Revision D.01*. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
128. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
129. Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.

-
130. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623-11627.
131. Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (45), 11683-11700.
132. Zvereva, E. E.; Shagidullin, A. R.; Katsyuba, S. A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (1), 63-69.
133. Zeng, X.-R.; Ko, T.-M. *Polymer* **1998**, *39* (5), 1187-1195.
134. Traore, M. K.; Stevenson, W. T. K.; McCormick, B. J.; Dorey, R. C.; Wen, S.; Meyers, D. *Synth. Met.* **1991**, *40* (2), 137-153.
135. Chen, C.-H. *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2003**, *89* (8), 2142-2148.
136. Conklin, J. A.; Huang, S. C.; Huang, S. M.; Wen, T. L.; Kaner, R. B. *Macromolecules* **1995**, *28* (19), 6522-6527.
137. Tsocheva, D.; Zlatkov, T.; Terlemezyan, L. *J. Therm. Anal. Calorim.* **1998**, *53* (3), 895-904.
138. Wei, Y.; Jang, G.-W.; Hsueh, K. F.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Polymer* **1992**, *33* (2), 314-322.
139. Ding, L.; Wang, X.; Gregory, R. V. *Synth. Met.* **1999**, *104* (2), 73-78.
140. Luo, K.; Shi, N.; Sun, C. *Polym. Degrad. Stabil.* **2006**, *91* (11), 2660-2664.
141. Bhadra, S.; Khastgir, D. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93* (6), 1094-1099.
142. Amano, K.; Ishikawa, H.; Kobayashi, A.; Satoh, M.; Hasegawa, E. *Synth. Met.* **1994**, *62* (3), 229-232.
143. Hagiwara, T.; Yamaura, M.; Iwata, K. *Synth. Met.* **1988**, *25* (3), 243-252.
144. Kulkarni, V. G.; Campbell, L. D.; Mathew, W. R. *Synth. Met.* **1989**, *30* (3), 321-325.
145. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1297-1305.
146. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (17), 6998-7006.
147. Gruger, A.; Novak, A.; Regis, A.; Colomban, P. *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 153-167.

-
148. Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Raman Spectrosc.* **2000**,*31* (12), 1041-1049.
149. Ferreira, D. C.; Pires, J. R.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2011**,*115* (6), 1368-1375.
150. Do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2004**,*37* (25), 9373-9385.
151. da Silva, J. E. P.; de Faria, D. L. A.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2000**,*33* (8), 3077-3083.
152. Do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**,*35* (1), 121-125.
153. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A. *Spectrosc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**,*71* (3), 869-875.
154. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**,*93* (1), 291-297.
155. Ciric-Marjanovic, G.; Blinova, N. V.; Trchova, M.; Stejskal, J. *J. Phys. Chem. B* **2007**,*111* (9), 2188-2199.
156. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Holler, P.; Stejskal, J. *J. Phys. Chem. B* **2008**,*112* (23), 6976-6987.
157. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Stejskal, J. *J. Raman Spectrosc.* **2008**,*39* (10), 1375-1387.
158. Sedenkova, I.; Trchova, M.; Stejskal, J. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**,*93* (12), 2147-2157.
159. Wu, L. L.; Luo, J.; Lin, Z. H. *J. Electroanal. Chem.* **1996**,*417* (1-2), 53-58.
160. Mathew, R.; Mattes, B. R.; Espe, M. P. *Synth. Met.* **2002**,*131* (1-3), 141-147.
161. Folch, S.; Regis, A.; Gruger, A.; Colomban, P. *Synth. Met.* **2000**,*110* (3), 219-227.
162. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I. *Synth. Met.* **1986**,*16* (2), 189-198.
163. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C. *Electrochim. Acta* **1999**,*44* (12), 1887-1891.

-
164. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, *8* (4), 1782-1789.
165. Lee, K.; Heeger, A. J.; Cao, Y. *Synth. Met.* **1995**, *72* (1), 25-34.
166. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, *65* (2-3), 103-116.
167. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Polymer* **1993**, *34* (9), 1833-1845.
168. Stafstrom, S.; Sjogren, B.; Bredas, J. L. *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), E219-E226.
169. Izumi, C. M. S.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16334-16340.
170. Silva, C. H. B.; Ferreira, D. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (8), 1653-1659.
171. Durnick, T. J.; Wait, S. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42* (2), 211-226.
172. Takahashi, M.; Goto, M.; Ito, M. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *121* (4-5), 458-463.
173. Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Sun, Y.; Tang, X.; Druy, M. A.; Glatkowski, P. J.; Cajipe, V. B.; Fischer, J. E.; Cromack, K. R.; Jozefowicz, M. E.; Ginder, J. M.; McCall, R. P.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1991**, *41* (1-2), 735-738.
174. Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; Penneau, J. F. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *249* (1-2), 97-107.
175. Izumi, C. M. S.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3204-3212.
176. Izumi, C. M. S.; Ferreira, D. C.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **2009**, *159* (12), 1165-1173.
177. Jain, M.; Annapoorni, S. *Synth. Met.* **2010**, *160* (15-16), 1727-1732.
178. Traore, M. K.; Stevenson, W. T. K.; McCormick, B. J.; Dorey, R. C.; Wen, S.; Meyers, D. *Synth. Met.* **1991**, *40* (2), 137-153.
179. Ding, L.; Wang, X.; Gregory, R. V. *Synth. Met.* **1999**, *104* (2), 73-78.
180. Chen, C.H. *J. App. Polym. Sci.* **2003**, *89* (8), 2142-2148.
181. Luo, K.; Shi, N. L.; Sun, C. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (11), 2660-2664.
182. Bhadra, S.; Khastgir, D. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (6), 1094-1099.

-
183. Hagiwara, T.; Yamaura, M.; Iwata, K. *Synth. Met.* **1988**,*25* (3), 243-252.
184. Amano, K.; Ishikawa, H.; Kobayashi, A.; Satoh, M.; Hasegawa, E. *Synth. Met.* **1994**,*62* (3), 229-232.
185. Kulkarni, V. G.; Campbell, L. D.; Mathew, W. R. *Synth. Met.* **1989**,*30* (3), 321-325.
186. Pereira da Silva, J. E.; de Faria, D. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2000**,*33* (8), 3077-3083.
187. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**,*93* (1), 291-297.
188. Sedenkova, I.; Trchova, M.; Stejskal, J. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**,*93* (12), 2147-2157.
189. Ferreira, D. C.; Pires, J. R.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2011**,*115* (6), 1368-1375.
190. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**,*71* (3), 869-875.
191. Mathew, R.; Mattes, B. R.; Espe, M. P. *Synth. Met.* **2002**,*131* (1-3), 141-147.
192. Nobrega, M. M.; Silva, C. H. B.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Phys. Chem. B* **2012**,*116* (48), 14191-14200.
193. Tsukruk, V. V. *Prog. Polym. Sci.* **1997**,*22* (2), 247-311.
194. Mao, H. K.; Bell, P. M.; Shaner, J. W.; Steinberg, D. J. *J. App. Phys.* **1978**,*49* (6), 3276-3283.
195. Bao, Z.-X.; Liu, C. X.; Pinto, N. J. *Synth. Met.* **1997**,*87* (2), 147-150.
196. Balzaretti, N. M.; Perottoni, C. A.; da Jornada, J. A. H. *J. Raman Spectrosc.* **2003**,*34* (4), 259-263.
197. Anis, B.; Haubner, K.; Bornert, F.; Dunsch, L.; Rummeli, M. H.; Kuntscher, C. A. *Phys. Rev. B* **2012**,*86* (15).
198. Pereira da Silva, J. E.; Temperini, M. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I. *Electrochim. Acta* **1999**,*44* (12), 1887-1891.
199. Zeng, X. R.; Gong, K. C.; Weng, K. N.; Xiao, W. S.; Gan, W. H.; Ko, T. M. *Chem. Phys. Lett.* **1997**,*280* (5-6), 469-474.

-
200. Dey, P.; Blakey, I.; Thurecht, K. J.; Fredericks, P. M. *Langmuir* **2014**.
201. Scherr, E. M.; Macdiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Sun, Y.; Tang, X.; Druy, M. A.; Glatkowski, P. J.; Cajipe, V. B.; Fischer, J. E.; Cromack, K. R.; Jozefowicz, M. E.; Ginder, J. M.; McCall, R. P.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1991**, *41* (1-2), 735-738.
202. Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; Penneau, J. F. *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **1988**, *249* (1-2), 97-107.
203. Abdou, M. S. A.; Holdcroft, S. *Can. J. Chem.* **1995**, *73* (11), 1893-1901.
204. Peřinka, N.; Drřková, M.; Hajná, M.; Jařurek, B.; řulcová, P.; Syrový, T.; Kaplanová, M.; Stejskal, J. *J Therm Anal Calorim* **2014**, 1-7.
205. Moon, D. K.; Ezuka, M.; Maruyama, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1993**, *26* (2), 364-369.
206. Frens, G. *Nat. Phys. Sci.* **1973**, *241* (105), 20-22.
207. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mat.* **2003**, *15* (10), 1957-1962.
208. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107* (18), 3372-3378.
209. Chu, H.-C.; Kuo, C.-H.; Huang, M. H. *Inorg. Chem.* **2005**, *45* (2), 808-813.
210. van der Zande, B. M. I.; Bohmer, M. R.; Fokkink, L. G. J.; Schonenberger, C. *Langmuir* **2000**, *16* (2), 451-458.
211. Silva, C. H. B.; Ferreira, D. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (8), 1653-1659.
212. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A. *Synth. Met.* **2006**, *156* (9-10), 654-663.
213. Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13794-13803.
214. Rodrigues, D. C.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (4), 1169-1176.
215. Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects*. Elsevier.

-
216. Lee, A.; Andrade, G. F. S.; Ahmed, A.; Souza, M. L.; Coombs, N.; Tumarkin, E.; Liu, K.; Gordon, R.; Brolo, A. G.; Kumacheva, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (19), 7563-7570.

Anexo A – Súmula Curricular

1. Dados Pessoais

Nome: Marcelo Medre Nobrega

Data de Nascimento: 22/06/1987

Nacionalidade: Brasileira

Local de Nascimento: Londrina – PR

2. Formação Acadêmica

2011 – Atual: *Doutorando em Química – Universidade de São Paulo com período sanduíche no European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy.*

Orientadora: Marcia Laudelina Arruda Temperini

Orientador Sanduíche: Prof. Dr. Roberto Bini

Bolsista do (a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processos: 2010/18107-8 e 2013/05983-2

2009 - 2011 *Mestrado em Ciências de Alimentos - Universidade Estadual de Londrina*

Orientador: Fábio Yamashita

Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico(CNPq)

2005 - 2008 *Graduação em Química, bacharel com habilitação tecnológica - Universidade Estadual de Londrina*

Orientador: Dionisio Borsato

Bolsista do (a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

3. Estágios

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Monitoria Voluntária da disciplina CCM – 0214 - Química III

2º Semestre de 2012

Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química da universidade Estadual de Londrina

Iniciação científica 08/2005 - 12/2008

Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

4. Produção Científica

1. **Nobrega, Marcelo M.**, Ceppatelli M., Temperini M. L. A., Bini R. The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, p. 27559 - 27566. 2014

2. **Nobrega, Marcelo M.**, Martins, Vitor L, Torresi, Roberto Manuel, Temperini, Marcia L. A. Journal of Physical Chemistry. C, v.118, p.4267 - 4274, 2014.

3. **Nobrega, Marcelo M.**, Souza, Klester S., Andrade, Gustavo F. S., Camargo, Pedro H. C., Temperini, Marcia L. A. Journal of Physical Chemistry. C, v.117, p.18199 - 18205, 2013.

-
4. Faria, Luiz F. O., **Nobrega, Marcelo M.**, Temperini, Marcia L. A., Ribeiro, Mauro C. C. Journal of Raman Spectroscopy, v.44, p.481 - 484, 2013.
 5. **Nobrega, Marcelo M.**, Silva, Claudio H. B., Constantino, Vera R. L., Temperini, Marcia L. A. The Journal of Physical Chemistry. B, v.116, p.14191 - 14200, 2012.
 6. **Nobrega, Marcelo M.**, Olivato, Juliana B., Muller, C. M. O., Yamashita, Fabio. Journal of Polymers and the Environment, v.21, p.166 - 171, 2013.
 7. **Nobrega, Marcelo M.**, Bona, Evandro, Yamashita, Fabio. Materials Science & Engineering.C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems, v.33, p.4331 – 4336, 2013
 8. Olivato, J. B., **Nobrega, Marcelo M.**, Müller, C. M. O., Shirai, M. A., Yamashita, F., Grossmann, Maria V. E. Carbohydrate Polymers. , v.92, p.1705 - 1710, 2013.
 9. Olivato, Juliana B., Müller, C. M. O., **Nobrega, Marcelo M.**, Yamashita, Fabio, Grossmann, Maria V. E. Polímeros (São Carlos. Online), v.23, p.346 - 351, 2013.
 10. **Nobrega, Marcelo M.**, Olivato, J. B., Muller, C. M. O., Yamashita, F. Polímeros (São Carlos. Impresso) v.22, p.467 - 474, 2012.
 11. **Nobrega, Marcelo M.**, Olivato, Juliana B., Grossmann, Maria V. E., Bona, Evandro, Yamashita, Fabio. Journal of Applied Polymer Science (Print).v.124, p.3695 - 3703, 2012.
 12. **Nobrega, Marcelo M.**, Bona, Evandro, Muller, C. M. O, Yamashita, Fabio. Polymer Engineering and Science., v.52, p.35 - 41, 2012.
 13. **Nobrega, Marcelo M.**, Olivato, Juliana B., Bilck, Ana Paula, Grossmann, Maria V. E., Yamashita, Fábio. Materials Science & Engineering.C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems (Print), v.32, p.2220 - 2222, 2012.
 14. Medri, Waldir, Soeiro, Jose da Costa, Yotsumoto, Ana Satie, Dalmas, Jose Carlos, **Nobrega, Marcelo M.**. Semina. Ciências Exatas e Tecnológicas (Impresso). , v.33, p.49 - 56,

2012.

15. Olivato, Juliana B., Grossmann, Maria V. E., Yamashita, Fabio, **Nobrega, Marcelo M.**, Scapin, Monica R. S., Eiras, Daniel, Pessan, Luiz A. International Journal of Food Science & Technology (Print). , v.46, p.1934 - 1939, 2011.

16. Borsato, Dionisio, Moreira, Ivanira, Pinto, Jurandir P., Moreira, Mariete B., **Nobrega, Marcelo M.**, Constantino, Leonel V. Acta Scientiarum. Technology (Online). , v.32, p.187 - 192, 2010.

17. Borsato, Dionísio, Silva, Rui S. S. F., Bona, E., **Nobrega, Marcelo M.**, Pina, M. V. R., Moreira, M.B. Semina. Ciências Agrárias (Impresso). , v.31, p.391 - 404, 2010.

18. Borsato, Dionísio, Moreira, Ivanira, **Nobrega, Marcelo M.**, Moreira, Mariete B., Dias, Gabriel H., Silva, Rui S. S. F., Bona, Evandro. Química Nova (Impresso). , v.32, p.2328 - 2332, 2009.

19. Borsato, Dionísio, **Nobrega, Marcelo M.**, Moreira, Ivanira, Moreira, Mariete B., Silva, Rui S. S. F., Bona, Evandro. Química Nova (Impresso), v.32, p.2109 - 2113, 2009.