



**ALINE BASTOS DE PAIVA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE  
POLIANILINA COM DIÓXIDO DE ESTANHO**

**LAVRAS – MG**

**2018**

**ALINE BASTOS DE PAIVA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA COM  
DIÓXIDO DE ESTANHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva

Orientador

Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2018**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Paiva, Aline Bastos de

Obtenção e Caracterização de Filmes de Polianilina com dióxido de estanho / Aline Bastos de Paiva. – 2018.

49 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva.

Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Polianilina. 2. Dióxido de estanho. 3.  *Casting*. I. Silva, Joaquim Paulo da. II. Ugucioni, Julio Cesar. III. Título.

**ALINE BASTOS DE PAIVA**

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIANILINA COM  
DIÓXIDO DE ESTANHO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 15 de Março de 2018.

Prof.Dr. Alfredo Rodrigues de Sena Neto UFLA

Prof. Dr. Flávio Augusto de Melo Marques UFLA

Prof. Dr. Joaquim Paulo da Silva  
Orientador

Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni  
Coorientador

**LAVRAS – MG  
2018**

*Dedico aos meus pais  
Vanda e Wantuil.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Vanda e Wantuil pelo apoio incondicional que me deram. A minha irmã Roberta pela amizade. Aos meus avós pelo apoio e compreensão da minha ausência em diversos momentos. Ao meu namorado Deivison por sempre me apoiar em minhas decisões.

Agradeço a todos os professores que diretamente ou indiretamente contribuíram para minha formação. Em especial aos Prof. Dr. Joaquim Paulo de Silva e Prof. Dr. Julio Cesar Ugucioni pela paciência e empenho ao me orientar nestes dois anos de mestrados, foram mais do que orientadores foram amigos, concelheiros e em alguns momentos pais e a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Tatiana Ramos Cardoso por sempre acreditar em minha capacidade e me fazendo acreditar que posso mais que imagino.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos do Mestrado em Física Amanda, Cristian, Eliete, Gabriel, Isaac, João, Lauziene, Luciane, Nayara, Pablo, Pedro Henrique, Pedro Oliveira, Rafael e Rodrigo pelos momentos divididos juntos, especialmente à Ana Luiza, à Izabel e à Juliana por se tomarem companheiras de laboratórios e amigas. Muitos obrigado por dividirem comigo os ruins e bons momentos.

Gostaria de agradecer ao estudante do mestrado Giovanni Romeu Carvalho (Departamento de Física da UFJF) pela disponibilidade na realização das medidas de espectroscopia Raman e efeito Hall.

Ao Prof. Dr. Fábio Aparecido Ferri (Departamento de Física da UFSCar) pela disponibilidade na realização das medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

Ao Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Matérias (GE2M) e à Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria José Valenzuela Bell pela realização das medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras, (<http://www.prp.ufla.br/labs/microscopiaeletronica/>) e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

Agradeço, também, à CAPES pelo apoio financeiro. Finalmente, ao Departamento de Física da UFLA e todos os funcionários que nele trabalham pelo apoio e carinho durante o início da minha jornada acadêmica.

## RESUMO

Materiais compósitos tem atraído grande interesse para desenvolvimento de pesquisas de novos materiais com propriedades específicas. Várias classes de materiais têm sido utilizadas na confecção de compósitos, podendo ser formados por uma fase orgânica e outra inorgânica. Nessa pesquisa foram estudados compósitos a base de polianilina (PANI) e dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ), visando futuras aplicações em dispositivos sensores. PANI é um polímero condutor, que apresenta as seguintes propriedades: alta condutividade elétrica ( $10^3 \text{ S/cm}$ ), estabilidade química e pode ser obtido facilmente por síntese química.  $\text{SnO}_2$  é um semicondutor de *gap* largo, que apresenta as seguintes propriedades: uma alta condutividade elétrica quando dopado; transparência na região do visível; estabilidade térmica, mecânica e química. Esse semicondutor vem sendo utilizado em diversas aplicações, tais como sensores de gases, eletrodos em baterias de íons de lítio, etc. Para produção da PANI e do compósito foi usada a técnica de polimerização por meio de uma rota química conhecida da literatura, onde se acrescentou diferentes concentrações de  $\text{SnO}_2$ . Filmes de PANI e PANI/ $\text{SnO}_2$  foram produzidos usando a técnica de *casting*. O material precursor foi caracterizado utilizando espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e os filmes foram caracterizados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX) e efeito Hall. Na FTIR foram identificados os grupos funcionais referentes PANI e as ligações Sn-O, porém não identificou-se picos associados a ligações químicas entre o polímero e o óxido. Na MEV do  $\text{SnO}_2$  observou-se que ao triturar o óxido houve uma diminuição nos tamanhos dos grãos, mas não houve uma homogeneidade nesses tamanhos. Na MEV dos filmes observou que com o aumento da concentração do óxido, aumentou a rugosidade superficial nos filmes dos compósitos. No Raman do  $\text{SnO}_2$ , foram identificadas a estrutura do óxido que é tetragonal do tipo rutilo, além da presença das bandas associadas a vacâncias de oxigênio e desordem estrutural. Ao analisar a espectroscopia Raman dos filmes, como no FTIR, não se indentificou nem uma ligação química entre os materiais que formam o compósito. Na DRX, a PANI apresentou-se com estrutura amorfa, e os compósitos apresentaram picos referentes ao  $\text{SnO}_2$ , confirmando a estrutura do tipo rutilo. Finalmente os resultados de resistência de folha ( $R_S$ ) mostraram que a PANI apresentou valores próximo dos encontrados na literatura e os materiais compósitos com baixa concentração de óxido apresentaram menores valores de  $R_S$ .

**Palavras-chave:** Polianilina. Dióxido de estanho. *Casting*.

## ABSTRACT

Composite materials have attracted large interest for research in the development of new materials with specific properties. Several classifications of materials may be utilized to the production of composites, as the formed by organic and inorganic phases. The materials of this research were polyaniline and tin dioxide for composites obtaining for future application in sensors. PANI is a conducting polymer which has the following properties: high electrical conductivity ( $10^3 S/cm$ ), chemical stability and easy obtaining for chemical synthesis.  $SnO_2$  is a semiconductor of wide bandgap which has the following properties: high electrical conductivity if doped; transparency in the visible region; thermal, mechanical and chemical stability. This semiconductor has been used in several applications, such as gas sensors, electrodes in lithium-ion batteries, etc. PANI and the composite were obtained by chemical polymerization, where different concentrations of  $SnO_2$  were tested. PANI and PANI/ $SnO_2$  films were obtained by casting technique. The precursor material was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and the films were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Hall effect. FTIR spectroscopy presented functional groups of PANI and Sn-O bonds, however, it was not observed peaks of chemical bonds between the polymer and the oxide. SEM of  $SnO_2$  showed a decrease of grain size for the oxide passed by the grinder, but there was no homogeneity for grains sizes. Besides, SEM of the films presented that the increase of oxide concentration leads to the increase of the surface roughness in the composites. The oxide structure was tetragonal rutile according to Raman spectroscopy. The presence of oxygen vacancy and structural disorder were also identified. Raman spectroscopies of the composites films do not identify chemical bonds between the materials, as confirmed by FTIR. PANI presented amorphous structure by the XRD results. The composites confirm the presence of  $SnO_2$  in tetragonal rutile structure. Finally, for the sheet resistance ( $R_S$ ), PANI showed values similar to those found in literature and composites with the lower concentration of oxide revealed lower values of  $R_S$ .

**Keywords:** Polyaniline. Tin Dioxide. *Casting*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de uma das formas de classificação dos materiais compósitos. . . . .	14
Figura 2.2 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) no estado fundamental, b) após a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$ . . . . .	16
Figura 2.3 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$ , b) na hibridização tipo $sp^2$ . . . . .	17
Figura 2.4 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$ , b) na hibridização tipo $sp^2$ . . . . .	17
Figura 2.5 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital $2s$ para o orbital $2p_z$ , b) na hibridização tipo $sp$ . . . . .	18
Figura 2.6 – Estrutura não dopada da polianilina. . . . .	19
Figura 2.7 – Escala da condutividade de alguns materiais comparados com a condutivi- dade da PANI e do trans-poliacetileno dopados e não dopados. . . . .	19
Figura 2.8 – Representação dos orbitais $\pi$ e $\sigma$ do carbono quando ocorre o processo de hibridização tipo $sp^2$ . . . . .	20
Figura 2.9 – Estrutura cristalina do $SnO_2$ . . . . .	21
Figura 2.10 – Espectro do espalhamento Rayleigh, Raman Stoke e Raman anti-Stokes. . . . .	23
Figura 2.11 – Esquema do funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura. . . . .	25
Figura 2.12 – Modelo para medidas de Efeito Hall. . . . .	26
Figura 4.1 – Espectro Infravermelho (FTIR) das amostras: a-PANI, b-PSG1, c-PST1, d-PSG2, e-PST2, f-PSG3 e g-PST3. . . . .	32
Figura 4.2 – Morfologia superficial do $SnO_2$ , as imagens a), b) e c) corresponde ao gra- nulado e d, e) e f) ao triturado. . . . .	34
Figura 4.3 – Variação dos tamanhos de grãos do $SnO_2$ , a) tamanho médio por grupos e b) número de grãos por tamanho médio. . . . .	35
Figura 4.4 – Morfologia superficial do filme: a) PANI, b)PSG1, c) PSG2, d) PSG3, e) PST1, f) PST2, g)PST3. . . . .	36
Figura 4.5 – Espectros Raman: a) $SnO_2$ Granulado e b) $SnO_2$ Triturado. . . . .	37
Figura 4.6 – Exemplificação dos modos de vibração característicos do $SnO_2$ . . . . .	38
Figura 4.7 – Espectros Raman dos cinco pontos do filme de PANI. . . . .	39
Figura 4.8 – Espectros Raman dos cinco pontos do filme de PST1. . . . .	40

Figura 4.9 – Espectros Raman dos filmes de PANI, PST1, PSG2 e PSG3, a) no intervalo de  $300\text{ cm}^{-1}$  a  $1750\text{ cm}^{-1}$  e b) no intervalo de  $300\text{ cm}^{-1}$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ . . . 41

Figura 4.10 – Difratoograma das amostras: PANI, PSG1, PST1, PSG2, PST2, PSG3 e PST3. 42

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Estados de oxidação da PANI . . . . .	20
Tabela 3.1 – Materiais utilizado na síntese da PANI com SnO <sub>2</sub> e na produção dos filmes	27
Tabela 3.2 – Nomenclaturas adotadas para os compósitos. . . . .	28
Tabela 4.1 – Picos identificados nos espectros de FTIR das amostras: PANI, PSG1, PST1, PSG2, PST2, PSG3 e PST3. . . . .	33
Tabela 4.2 – Razão entre a intensidade dos picos 1463 cm <sup>-1</sup> e 1558 cm <sup>-1</sup> . . . . .	33
Tabela 4.3 – Razão entre as áreas integradas dos picos referentes aos defeitos ( $A_{D_1}$ e $A_{D_2}$ ) com relação a área do $E_g$ ( $A_{E_g}$ ). . . . .	38
Tabela 4.4 – Picos identificados nos espectros de Raman da amostra PANI. . . . .	40
Tabela 4.5 – Resistividade de folha $R_S$ das amostras PANI, PSG1, PSG2, PSG3, PST1, PST2 e PST3 . . . . .	43

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>13</b>
<b>2.1</b>	<b>Materiais Compósitos</b>	<b>13</b>
<b>2.2</b>	<b>Polímeros Condutores</b>	<b>14</b>
<b>2.3</b>	<b>Polianilina (PANI)</b>	<b>18</b>
<b>2.4</b>	<b>Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>)</b>	<b>21</b>
<b>2.5</b>	<b>Métodos de Caracterização</b>	<b>22</b>
<b>2.5.1</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>22</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>22</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Difratometria de Raios X (DRX)</b>	<b>24</b>
<b>2.5.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>24</b>
<b>2.5.5</b>	<b>Efeito Hall</b>	<b>25</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Parte Experimental</b>	<b>27</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>27</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Síntese PANI</b>	<b>27</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Síntese PANI/SnO<sub>2</sub></b>	<b>28</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Preparação dos Filmes de PANI e PANI/SnO<sub>2</sub></b>	<b>29</b>
<b>3.2</b>	<b>Técnicas de Caracterização usadas nesse estudo</b>	<b>29</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>29</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>29</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Difratometria de Raios X (DRX)</b>	<b>30</b>
<b>3.2.4</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>30</b>
<b>3.2.5</b>	<b>Efeito Hall</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>31</b>
<b>4.1</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>31</b>
<b>4.2</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</b>	<b>33</b>
<b>4.2.1</b>	<b>MEV do SnO<sub>2</sub></b>	<b>33</b>
<b>4.2.2</b>	<b>MEV dos Filmes</b>	<b>35</b>
<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia Raman</b>	<b>37</b>
<b>4.3.1</b>	<b>Espectroscopia Raman do SnO<sub>2</sub></b>	<b>37</b>

<b>4.3.2</b>	<b>Espectroscopia Raman dos Filmes</b>	<b>39</b>
<b>4.4</b>	<b>Difratometria de Raios X (DRX)</b>	<b>41</b>
<b>4.5</b>	<b>Efeito Hall</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais compósitos tem atraído grande interesse no desenvolvimento de pesquisas especialmente por apresentarem propriedades físicas e químicas muito distintas de seus componentes separados. As características desses materiais levam a uma grande abrangência e diversidade de aplicações em diferentes áreas, tais como óptica, eletrônica, fotônica, mecânica (FAHMI et al., 2009). Esses materiais são formados por uma matriz, que pode ser composta por polímeros, materiais cerâmicos, metálicos entre outros, e uma fase dispersa, que está associada as mudanças das propriedades desses materiais, podendo ser encontrado na natureza ou ser produzidos em laboratórios. Um exemplo de compósito natural seriam os ossos; eles são constituídos por colágeno e sais minerais. (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

Os cientistas e engenheiros vem estudando varias combinações de diferentes materiais, com a intenção de produzir novos materiais com características que não são encontradas na natureza, nem disponível em um material apenas. Um exemplo de variação nas propriedades mecânicas é o caso de compósitos poliméricos reforçados com fibras de carbono, cujo acréscimo desse reforço possibilita o aumento da resistência mecânica do polímero. Nesse sentido, compósitos poliméricos com diferentes características físicas e químicas vem sendo produzidos, e suas propriedades estão sendo estudadas. Os polímeros condutores são um desses materiais que vem sendo amplamente aplicado como matriz em materiais compósitos (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

Segundo Faez (2000) o estudo das propriedades elétricas de materiais poliméricos iniciou-se por volta dos anos 50, com o processo de “dopagem” de alguns polímeros com partículas condutoras, obtendo “polímeros condutores extrínsecos”. O termo “dopagem” foi utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos, sendo que para o caso dos polímeros seria relacionado ao acréscimo de portadores de carga responsáveis pelo aumento da condutividade na vizinhança de sua cadeia principal. Somente a partir anos 70, surgiram os primeiros polímeros conhecidos como “condutores intrínsecos”; estes não necessitam de “dopagem” para conduzirem eletricidade. Os termos “extrínseco” e “intrínseco” foram herança da teoria de semicondutores inorgânicos, que era conhecida e bem estabelecida nessa época (FAEZ et al., 2000a; MATTOSO, 1996; ZOPPI; PAOLI, 1993).

Os polímeros condutores podem ser obtidos por três rotas de sínteses distintas: 1) Síntese química; 2) Eletroquímica; e 3) Fotoeletroquímica. A síntese química tem sido a mais utilizada em escala industrial, pois é de fácil obtenção em larga escala. Além disso, os polí-

meros condutores se destacam por uma variedade de aplicações (DESHMUKH et al., 2017b; FAEZ et al., 2000a; MATTOSO, 1996; ZOPPI; PAOLI, 1993). Segundo Zoppi (1993) os polímeros condutores podem ser utilizados em baterias, sensores e dispositivos eletrônicos, como transistores de efeito de campo (FETs) (ZOPPI; PAOLI, 1993).

Dos polímeros intrinsecamente condutores destaca-se a polianilina (PANI). Esse polímero apresenta as seguintes propriedades: 1) alta condutividade elétrica ( $10^3 S/cm$ ); 2) estabilidade ambiental; e 3) baixo custo de produção. A PANI possui uma diversidade de aplicações listadas na literatura, tais como: eletrodos, dispositivos eletrocromáticos, LEDs, tintas anticorrosivas, células solares, dispositivos para armazenamento de energia e sensores químicos. Porém devido à presença de duplas ligações conjugadas e anéis aromáticos na sua estrutura química, a PANI apresenta baixa resistência mecânica, o que limita as suas aplicações (AFIFY et al., 2018; DESHMUKH et al., 2017b; FAEZ et al., 2000a; MATTOSO, 1996; ZOPPI; PAOLI, 1993).

O dióxido de estanho ( $SnO_2$ ) é apresentado nesse trabalho como um material para atuar nas melhorias das propriedades da PANI, configurando assim um material compósito com características distintas.  $SnO_2$  é um semicondutor do tipo-n, que possui alta condutividade elétrica quando dopado, transparência na região do visível, estabilidades térmica, mecânica e química. Devido estas características, ele vem sendo utilizado como sensor de gás, eletrodo em baterias de íons de lítio, etc.  $SnO_2$  apresenta uma boa seletividade e sensibilidade quando aplicado como sensores, podendo detectar uma grande diversidade de elementos químicos (GUO et al., 2016; MACIEL et al., 2003)

Neste trabalho estudou como o acréscimo do  $SnO_2$  interferiu na propriedades estruturais e elétricas nos filmes de PANI. Para isso utilizamos a polimerização *in-situ*, por meio de uma rota conhecida da literatura, onde foi acrescentado diferentes concentrações de  $SnO_2$  no processo de polimerização da anilina.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, serão expostos os referenciais teóricos utilizados para a compreensão do material de estudo. O capítulo foi dividido em cinco seções: 2.1 Materiais Compósitos; 2.2 Polímeros Condutores; 2.3 Polianilina (PANI); 2.4 Dióxido de Estanho; e 2.5 Métodos de Caracterização. Nesse último são apresentadas uma breve introdução teórica aos métodos de caracterização usados nesse estudo.

### 2.1 Materiais Compósitos

Os compósitos vem sendo utilizados pela sociedade há milênios, um exemplo são tijolos feitos de argila reforçada com palha. Porém a identificação dos compósitos como uma classe de materiais ocorreu na metade do século XX. Define-se material compósito como “qualquer material multifásico que exibe uma proporção significativa das ambas fases que o constituem” (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

Os compósitos apresentam uma combinação das características de suas fases isoladas. Em alguns casos surgem novas características físicas e químicas não existentes nos materiais que os compõem. Devido às suas características diferenciadas, há uma grande variedade de aplicações para estes materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2000; TITA, 2003).

Eles podem ser classificados de acordo com suas fases. Muitos compósitos são constituídos por duas fases: matriz e fase dispersa. A matriz, que é a fase contínua do compósito, ela envolve a fase dispersa. As classes dos metais, cerâmicas e polímeros podem ser usados como matrizes em materiais compósitos. A fase dispersa se trata do reforço do compósito (CALLISTER; RETHWISCH, 2000; TITA, 2003).

A fase dispersa se trata do reforço do compósito. Essa fase pode ser dividida em três diferentes reforços. Como mostrado na Figura 2.1, eles são classificados como: 1 - Partículas, 2 - Fibras e 3 - Estruturais. Cada classificação ainda pode ser dividida em pelo menos duas subdivisões, como é visto na Figura 2.1 (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

Nesse trabalho buscou-se estudar um compósito de matriz polimérica reforçado com partículas de um óxido. As características mecânicas e elétricas dos polímeros estão relacionadas com sua estrutura polimérica. Pode-se modificar essas características alterando sua estrutura, através de redução/oxidação e/ou introduzindo outros materiais, adicionando cargas, plastificante, estabilizadores, etc. Esses materiais são chamados de aditivos. A adição deles tem como objetivo deixar os polímeros com propriedades específicas. Com essas modifica-

Figura 2.1 – Esquema de uma das formas de classificação dos materiais compósitos.



Fonte: Callister et al, 2000 modificada.

ções abre-se um leque com uma variedade enorme de diferentes aplicações para esses materiais (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

Como se observa na Figura 2.1, a adição de partículas pode ser dividida em duas sub-classificações, em compósitos reforçados por partículas pequenas e compósitos com partículas grandes. Em geral, nos compósitos reforçados por partículas pequenas, as partículas contém o diâmetro entre 10 e 100 nm, conhecido como nanocompósitos. A interação entre a matriz e o reforço são tratadas a níveis atômicos. Já nos compósitos com partículas grandes, o tamanho pode variar de 100 nm até dimensões macroscópicas, partículas usadas nesse estudo (CALLISTER; RETHWISCH, 2000).

## 2.2 Polímeros Condutores

A partir do conceito de macromolécula, formulado por Herman Staudinger em 1920, começou-se a estudar novos materiais com estrutura química polimérica, como plásticos, borrachas e tintas. Na década de 30, foram produzidos e comercializados os primeiros polímeros sintéticos. Com o passar dos anos, pesquisas buscaram melhorias nas propriedades destes materiais. Em 1960, foram produzidos os primeiros polímeros com elevada resistência mecânica e química, temperatura de transição vítrea acima de 300°C e estrutura química mais complexa. Estes polímeros contavam como característica a condutividade baixa, justificando a aplicação como isolantes na indústria elétrica (DIAS; SILVA, 2012; HEEGER, 2001; ZOPPI; PAOLI, 1993).

Os polímeros apresentam uma estrutura macromolecular, formada pela repetição de unidades estruturais menores (monômeros) ao longo de sua cadeia. Esses materiais podem ser

formados por carbono e hidrogênio, podendo conter outros elementos. Em sua maioria os polímeros são bons isolantes elétricos (CALLISTER; RETHWISCH, 2000; SPERLING, 2005).

Os polímeros isolantes apresentam cadeias saturadas, ou seja, suas cadeias são formadas apenas por ligações simples, onde sua condutividade elétrica quando misturados com partículas condutoras, como negro de fumo ou metais, é da ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-1}$  S/cm. A condutividade destes polímeros aumenta com o aumento destas partículas, obedecendo a Lei de Ohm, porém sua resistência mecânica é inversamente proporcional a quantidade de partículas. Estes materiais são conhecidos como polímeros extrinsecamente condutores, pois sua condutividade se dá através da presença dessas partículas (BOTAN, 2006; DIAS; SILVA, 2012; ZOPPI; PAOLI, 1993).

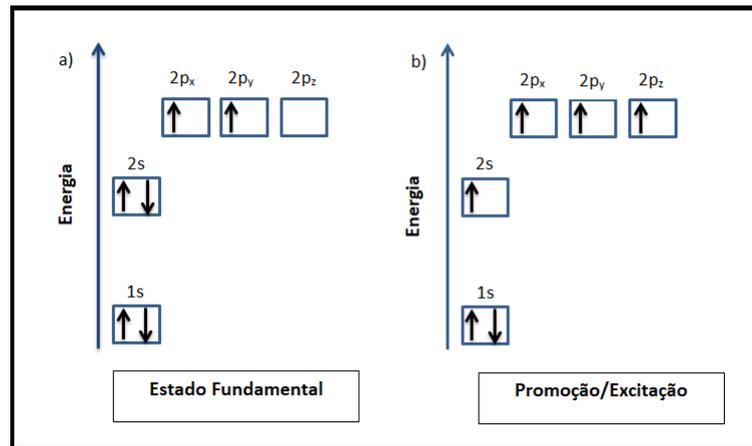
Em 1970, Shirakawa e colaboradores produziram filmes de cis-poliacetileno com coloração acobreada e de trans-poliacetileno com coloração prateada, por meio de uma adaptação de um método de polimerização desenvolvido por Ziegler-Nata, na década de 50. Estes derivados do poliacetileno possuíam condutividades maiores do que os poliacetilenos polimerizados pelo método de Ziegler-Nata, mesmo assim suas condutividades eram pequenas, da ordem de  $10^{-6}$  S/cm para o cis-poliacetileno e  $10^{-1}$  S/cm para trans-poliacetileno (DIAS; SILVA, 2012; MATTOSO, 1996).

Em 1977, o primeiro polímero intrinsecamente condutor foi produzido por Shirakawa, MacDiarmid e Heeger. Eles conseguiram produzir filmes de poliacetileno com condutividade entre  $10^3$  e  $10^5$  S/cm, oxidando-o com vapores de cloro, bromo ou iodo. A descoberta proporcionou aos três o prêmio Nobel de Química do ano 2000 (DIAS; SILVA, 2012). Segundo Heeger, (2000), a magnitude da condutividade é definida pelo grau de simetria de sua cadeia polimérica, resultando em propriedade semicondutora ou metálica (HEEGER, 2001). A condução de elétrons nos polímeros pode ocorrer através da oxidação ou redução da cadeia polimérica utilizando agentes de transferência de carga, conhecidos também como agentes dopantes. O termo dopagem é usado fazendo referência a dopagem dos semicondutores inorgânicos. Os polímeros condutores são chamados conjugados ou intrinsecamente condutores, pois possuem ligações duplas e simples alternadas, sendo isso a principal diferença entre os condutores e os isolantes (BOTAN, 2006; DIAS; SILVA, 2012; MATTOSO, 1996; ZOPPI; PAOLI, 1993).

A condutividade dos polímeros pode ser associada as ligações entre os átomo de carbono. Esse elemento possui seis elétrons distribuídos em seus orbitais sendo que no estado fundamental, quatro elétrons são de valência, que podem estabelecer até quatro ligações cova-

lentes; e dois são elétrons de condução. Para estabelecer ligações químicas o átomo de carbono passa por duas etapas: i) etapa de promoção e ii) etapa de hibridização. Na primeira etapa um elétron do orbital  $2s$  é excitado para o orbital  $2p_z$ , obedecendo o princípio de exclusão de Pauli, como mostrado na Figura 2.2 (DIAS; SILVA, 2012).

Figura 2.2 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) no estado fundamental, b) após a promoção de um elétron do orbital  $2s$  para o orbital  $2p_z$ .

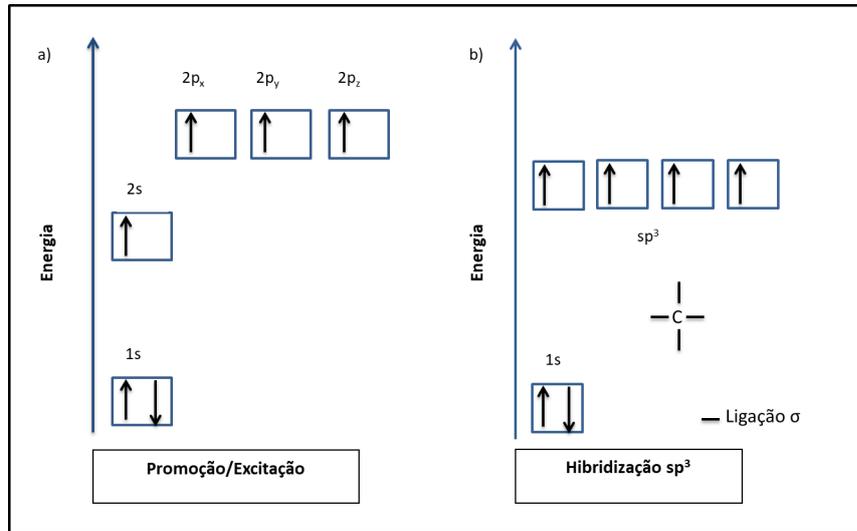


Fonte: Autora.

Na etapa seguinte, a hibridização, surgem orbitais híbridos, que estão representados no esquema da Figura 2.3. O carbono pode apresentar três tipos de hibridização:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ .

Na hibridização do tipo  $sp^3$ , ocorre os elétrons dos orbitais  $2s$  e  $2p$  se misturam, dando origem a um orbital intermediário  $sp^3$ . Possibilitando-o a realizar quatro ligações  $\sigma$  entre os átomos, como mostra a figura 2.3. As ligações sigma são fortes, elas são responsáveis pela estrutura do material. Das possíveis hibridizações do átomo de carbono, a  $sp^3$  é a mais comum (DIAS; SILVA, 2012; HEEGER, 2001; ZOPPI; PAOLI, 1993).

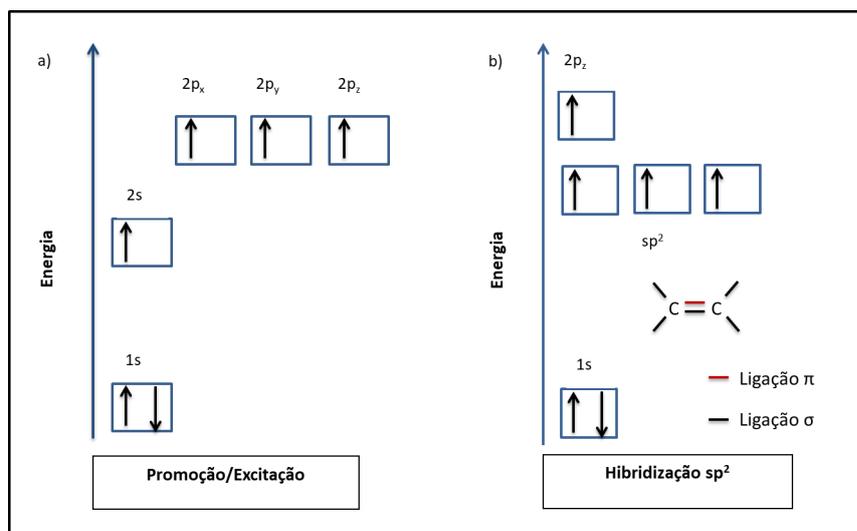
Figura 2.3 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital  $2s$  para o orbital  $2p_z$ , b) na hibridização tipo  $sp^2$ .



Fonte: Autora.

Na hibridização do tipo  $sp^2$ , nesse caso, um dos orbitais  $2p$  não se hibridiza. Nessa hibridização o átomo pode realizar apenas três ligações, deixando um elétron deslocalizado no orbital do tipo  $p_z$ , proporcionando uma ligação  $\pi$ , nela são formadas três ligações tipo  $\sigma$  no orbital  $sp^2$  e uma ligação tipo  $\pi$  no orbital  $2p_z$ , como representado na Figura 2.4. As ligações do tipo  $\pi$  são fracas, possibilitando o elétron se mover pelo material (DIAS; SILVA, 2012; HEEGER, 2001; ZOPPI; PAOLI, 1993).

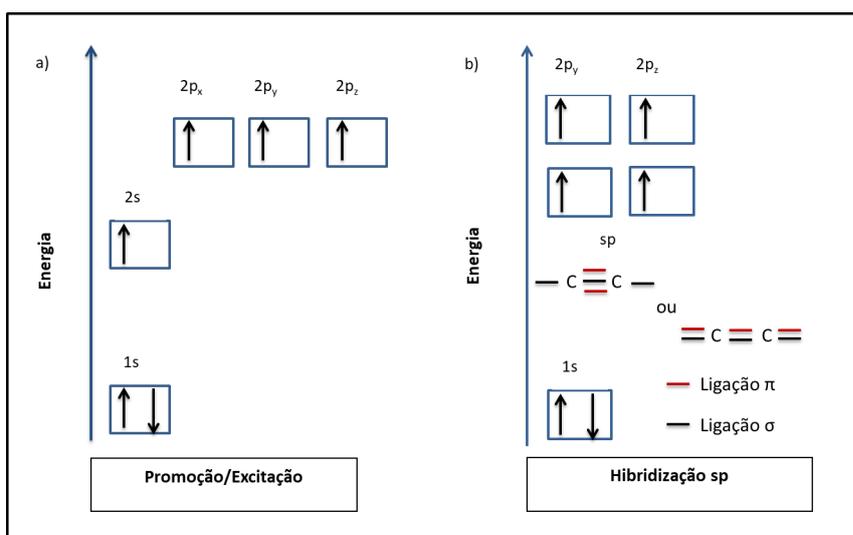
Figura 2.4 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital  $2s$  para o orbital  $2p_z$ , b) na hibridização tipo  $sp^2$ .



Fonte: Autora.

Na hibridização do tipo  $sp$ , apenas um orbital  $2p$  se hibridiza com o orbital  $2s$ . o átomo de carbono estabelece uma ligação tripla ( $-C \equiv$ ) ou duas ligações duplas ( $=C=$ ), nela são formadas duas ligações tipo  $\sigma$  no orbital  $sp$  e duas ligações tipo  $\pi$  no orbital  $2p_y$  e  $2p_z$ . A Figura 2.5 esta exemplificado o processo de hibridização  $sp$  (DIAS; SILVA, 2012; HEEGER, 2001; ZOPPI; PAOLI, 1993).

Figura 2.5 – Diagrama da distribuição eletrônica do carbono: a) após a promoção de um elétron do orbital  $2s$  para o orbital  $2p_z$ , b) na hibridização tipo  $sp$



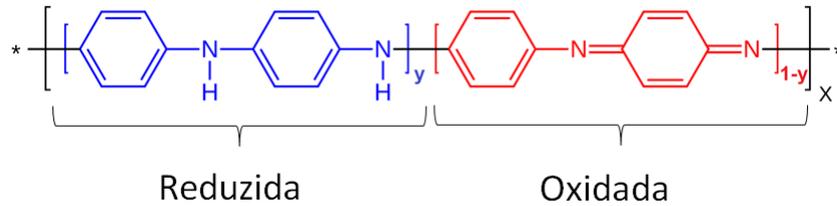
Fonte: Autora.

Como os polímeros condutores são conjugados, eles sofrem o processo de hibridização  $sp^2$ . Os polímeros são formados por três ligações tipo  $\sigma$ , que são responsáveis pela estrutura, por serem ligações fortes, e por uma ligação  $\pi$ , que caracteriza estados deslocalizados. As ligações  $\pi$  podem gerar bandas  $\pi$ , que pode ser completamente preenchidas ou não, dando caráter metálico ou semicondutor aos polímeros.

### 2.3 Polianilina (PANI)

Dos polímeros condutores, a polianilina (PANI) tem se destacado por possuir boa estabilidade química, baixo custo e fácil obtenção. A Figura 2.6 mostra sua estrutura química, composta por ligações duplas e simples alternadas, característica de um polímero condutor. Essa estrutura, também conhecida como  $\pi$ -conjugada, não garante a condutividade da PANI. É necessário um processo de dopagem, que pode ser obtida através de síntese eletroquímica e química. Esse processo introduz cargas ao longo da cadeia (DESHMUKH et al., 2018; SOUZA; FROTA; SANCHES, 2018; GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2018).

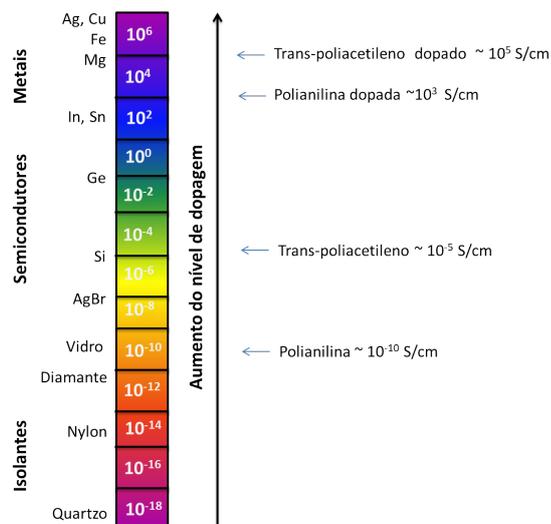
Figura 2.6 – Estrutura não dopada da polianilina.



Fonte: (MACDIARMID; EPSTEIN, 1989), modificada.

A condutividade da PANI pode variar dependendo do quão reduzida ou oxidada sua cadeia polimérica se encontra. Podendo ser oxidada/reduzida utilizando ácido/base. PANI pode alcançar a condutividade de  $\sigma = 10^3 S/cm$ , igualando a condutividade de metais. A figura 2.7 faz uma comparação da condutividade de alguns materiais conhecidos com a PANI dopada e não dopada (AFIFY et al., 2018; MACDIARMID, 2001).

Figura 2.7 – Escala da condutividade de alguns materiais comparados com a condutividade da PANI e do trans-poliacetileno dopados e não dopados.

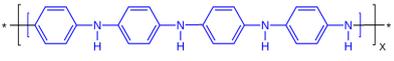
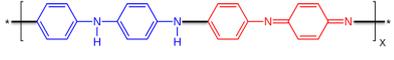
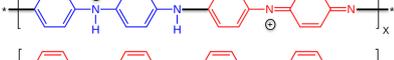


Fonte: MacDiarmid, 2001 modificada.

Sua composição química é dada pela fórmula representada pela Figura 2.6, a variável (y) representa as unidades reduzidas e (1-y) são as unidades oxidadas. Quando y é 0 o polímero está completamente oxidados e quando é 1, está completamente reduzido. PANI pode ser identificada em até cinco graus de oxidação: i) y = 0, essa recebe o nome de Pernigrilina; ii) y = 0,25, seu nome é Nigranilina; iii) y = 0,75 é a Protoesmeraldina; iv) y = 1 é a Leucoesmeraldina. Todos esses estados de oxidações possuem condutividade baixa. No entanto, para y = 0,5, no estado de oxidação esmeraldina, ela pode ter duas formas, na forma base esmeraldina que tem condutividade baixa, de coloração azulada, e na forma sal esmeraldina que dentre os

possíveis estados de oxidação é a que possui maior condutividade, e sua coloração é verde esmeralda. Essa última seria o quinto estado de oxidação identificado na literatura. A Tabela 2.1 apresenta os principais estados de oxidação com sua representação química e características (MACDIARMID; EPSTEIN, 1989).

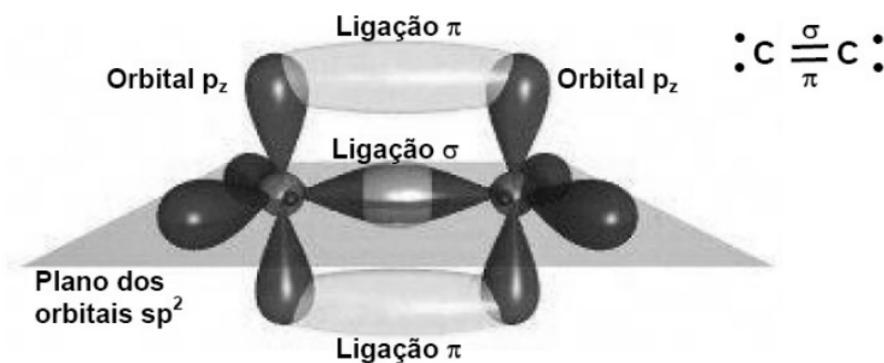
Tabela 2.1 – Estados de oxidação da PANI

Estados de oxidação	Estrutura	Cor / Características
Leucoesmeraldina		Amarela / Completamente reduzida
Base Esmeraldina		Azul / Parcialmente oxidada
Sal Esmeraldina		Verde / Parcialmente oxidada
Pernigranilina		Violeta / Completamente oxidada

Fonte: FAEZ et al, 2000 modificada.

Devido a hibridização tipo  $sp^2$ , a PANI é um polímero conjugado. Os carbonos de sua cadeia formam ligações tipo  $\pi$ , como exemplificado na Figura 2.8. Porém em seu estado com maior condutividade há a presença de íons positivos deslocalizados ao longo de sua estrutura, possibilitando uma corrente iônica. Isso explica a alta condutividade da PANI apenas no estado de oxidação Sal Esmeraldina (GARCÍA-FERNÁNDEZ et al., 2018).

Figura 2.8 – Representação dos orbitais  $\pi$  e  $\sigma$  do carbono quando ocorre o processo de hibridização tipo  $sp^2$ .



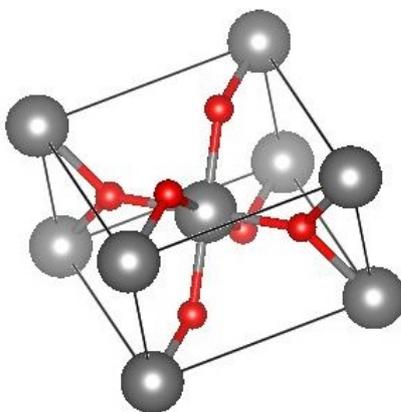
Fonte: (PADILLA, 2011).

Devido a essas propriedades elétricas, a PANI possui uma grande variedade de aplicações tais como: fabricação de diodos emissores de luz, dispositivos eletrocromáticos, baterias, sensores químicos, tintas anticorrosivas (FAEZ et al., 2000b; ZOPPI; PAOLI, 1993).

## 2.4 Dióxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ )

Semicondutores de *gap* largo estão atraindo a atenção de pesquisadores, devido sua grande variedade de aplicações. Desses, podemos destacar o dióxido de estanho  $\text{SnO}_2$ , pertencente a família dos óxidos condutores transparentes (TCO - transparent conducting oxides).  $\text{SnO}_2$  possui como características: i) *gap* direto de 3,6 eV; ii) estabilidade térmica química; iii) semicondutor tipo-n; iv) cristaliza na estrutura tetragonal tipo rutilo, pertencendo ao grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  ( $P4_2/mnm$ ). Sua célula unitária está exemplificado na Figura 2.9, ela contém dois átomo de estanho e quatro átomo de oxigênio. Devido a essas características,  $\text{SnO}_2$  possui várias aplicações tecnológicas, na qual podemos citar o uso em células solares, visores de telas de cristal líquido, dispositivo eletroquímicos, sensores de gás, entre outros (MACIEL et al., 2003; MUNNIX; SCHMEITS, 1983; RANGEL et al., 2011).

Figura 2.9 – Estrutura cristalina do  $\text{SnO}_2$ .



Fonte: Autora.

$\text{SnO}_2$  é um semicondutor transparente, intrinsecamente tipo-n, devido aos defeitos em sua rede. Pesquisas atribuem essa característica à vacância de oxigênio ( $V_O$ ), ou à presença de átomos de estanho intersticiais ( $\text{Sn}_i$ ), estes são considerados defeitos nativos. Alguns pesquisadores associam esta características a substituição de átomos do oxigênio por um outro elemento (dopagem não intencional) é o motivo do  $\text{SnO}_2$  ser um semicondutor tipo-n, sendo o átomo de hidrogênio o mais provável. Porém, pesquisadores experimentais associam o ex-

cesso de elétrons os defeitos de  $V_O$  e  $Sn_i$ , pois a presença do hidrogênio não foi comprovada experimentalmente (SINGH et al., 2008; VARLEY et al., 2009).

## 2.5 Métodos de Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados estruturalmente, morfológicamente e eletricamente. As técnicas usadas foram: espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), espalhamento Raman, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e efeito Hall. Nesta seção estão apresentados as teorias que f.

### 2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho estuda a interação da radiação eletromagnética no infravermelho com a matéria. Essa interação nos permite verificar a composição química do material e seus grupos funcionais. Para que a amostra absorva ou emita radiação no infravermelho é necessário que o material possua vibração periódica do momento de dipolo elétrico ( $\vec{\mu}$ ) (GUARANY, 2004; SALA, 2008).

A absorção (ou emissão) na região do infravermelho ocorre quando a diferença de energia da molécula e da radiação eletromagnética dada por:

$$\Delta E = h\nu \quad (2.1)$$

onde  $h$  é a constante de Planck ( $6,6256 \times 10^{-34}$  J-s) e  $\nu$  é a frequência da radiação (SALA, 2008).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é uma técnica de análise que pode ser executada com menor tempo de aquisição. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação, essa é guiada através de um interferômetro de Michelson e depois de passar pela amostra o sinal é medido por um interferograma. Realizando-se a transformada de Fourier no sinal, essa resulta em um espectro idêntico ao da espectroscopia de infravermelho convencional (GUARANY, 2004; SALA, 2008).

### 2.5.2 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928 por C. V. Raman. Essa técnica trata da irradiação de uma amostra a ser estudada com uma fonte intensa monocromática de radiação no espectro

geralmente na região do visível, mas que também pode ser na região do infravermelho curto ou do ultravioleta (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; SALA, 2008).

A espectroscopia Raman não necessita que a amostra tenha vibração periódica do momento de dipolo elétrico ( $\vec{\mu}$ ) como na FTIR, sendo essa a principal diferença entre as técnicas. A radiação emitida na amostra gera a variação do dipolo, e graças a essa geração, o Raman consegue detectar vibrações que não são detectadas no FTIR (SALA, 2008).

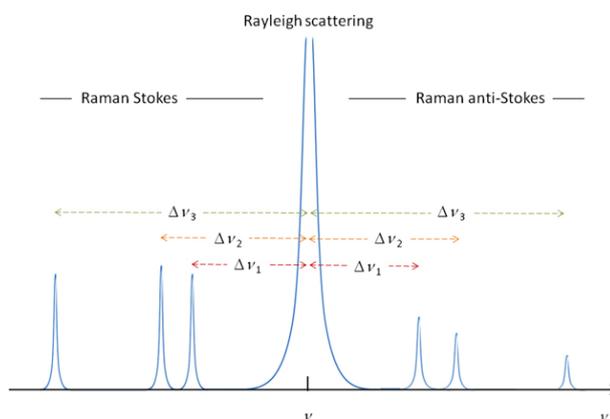
O espalhamento Raman trata de colisões inelásticas entre a radiação e a amostra. Esse tipo de colisão gera uma diferença de energia entre a radiação incidente e a emitida, que é dada por:

$$\Delta E = h\nu_i - h\nu_e, \quad (2.2)$$

onde  $\nu_i$  é a frequência da radiação incidente e  $\nu_e$  é a frequência da radiação espalhada (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; SALA, 2008).

Quando  $\Delta E$  é positivo, ou seja,  $\nu_i$  maior que  $\nu_e$ , há um aumento no deslocamento Raman para a esquerda (Raman Stokes). Nesse caso a radiação interage com a amostra, fazendo ela vibrar. Se  $\Delta E$  é negativo,  $\nu_i$  menor que  $\nu_e$ , há um deslocamento Raman para a direita (Raman anti-Stokes). Nesse caso, a amostra apresenta vibração e quando se incide uma determinada radiação, esta excitação da amostra faz com que ela ceda energia para a onda, fazendo esta aumentar sua frequência. E para  $\Delta E = 0$ , há o espalhamento Rayleigh, situado no centro do espectro, como mostrado na Figura 2.10. A Figura 2.10 exemplifica o diagrama dos três tipos de espalhamento (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990; MOURA et al., 2016; SALA, 2008).

Figura 2.10 – Espectro do espalhamento Rayleigh, Raman Stoke e Raman anti-Stokes.



Fonte: (ANDREWS, 2014).

### 2.5.3 Difratometria de Raios X (DRX)

Em 1895 Roentgen, percebeu que ao utilizar os tubos de Crookes para emitir raios catódicos, uma tela de bário apresentava fluorescência a uma distância considerável. Roentgen percebeu que os raios responsáveis pela fluorescência chegavam na tela mesmo com objetos posicionados entre o tubo e a tela. Ele chamou esse raios de Raios X. Em 1912, William Lawrence Bragg estudou a difração de raios X em cristais NaCl e ZnS. Elaborando sua lei (Lei de Bragg) que relacionou o comprimento de onda com o ângulo de reflexão. William Henry Bragg, pai de W. L. Bragg, construiu o primeiro espectrômetro de raios X em 1913. Inicialmente o espectrômetro foi utilizado para estudar a distribuição espectrais. Nos anos seguintes pai e filho conseguiram determinar a estrutura cristalina de materiais utilizando essa técnica. Essa contribuição proporcionou a eles o premio Nobel de Física em 1915 (CULLITY, 1978).

A partir dos estudos de W. L Bragg e W. H. Bragg, a difração de raios X (DRX) vem sendo utilizada na cristalografia. O processo de difração ocorre quando raios X incidentes sobre a amostra são espalhados de forma elástica, por átomos ou íons da rede cristalina do material. Os raios difratados se interferem formando um padrão. A diferença de caminho é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

onde,  $n$  é um número inteiro de comprimento de onda, para que a interferência seja construtiva,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância entre os planos  $hkl$  (índices de Miller),  $\theta$  é o ângulo de incidência medido a partir do plano de reflexão (ASHCROFT; MERMIN, 2011; CULLITY, 1978)

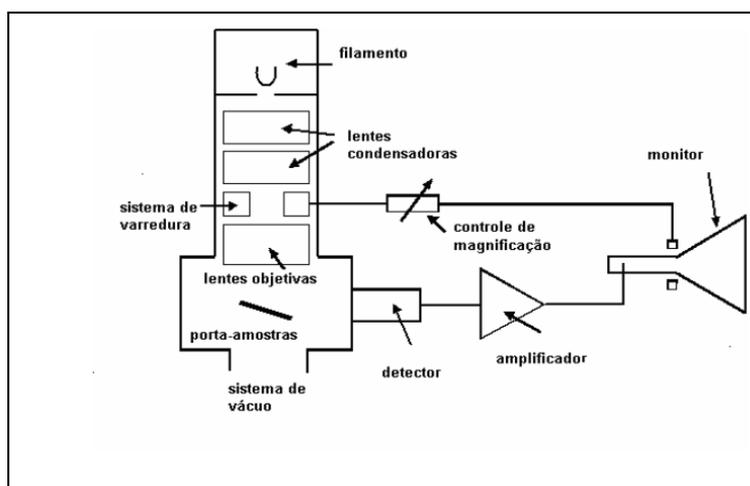
### 2.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Segundo Dedavid (2007), o primeiro registro descrevendo o conceito de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi feito em 1935 por Knoll Zworykin. Colaboradores utilizaram a MEV em 1942 para observação de amostras espessas, nos laboratórios RCA, no entanto, sua resolução era extremamente baixa. Com melhorias no equipamento tornou-se possível uma maior resolução, chegando aos equipamentos hoje usados (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

MEV, conforme se pode observar na Figura 2.11, consiste na emissão de um feixe de elétrons por um filamento de tungstênio, que é controlado por um sistema de lentes eletromag-

néticas, diafragmas e bobinas. Esse feixe é incidido sobre a amostra e sua interação com ela gera elétrons (secundários, retroespalhados, absorvidos, transmitidos e difratados) e fótons (fotoluminescentes e raios X), os quais são captados por detectores, amplificados e processados, gerando uma imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 2.11 – Esquema do funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.



Fonte: (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

### 2.5.5 Efeito Hall

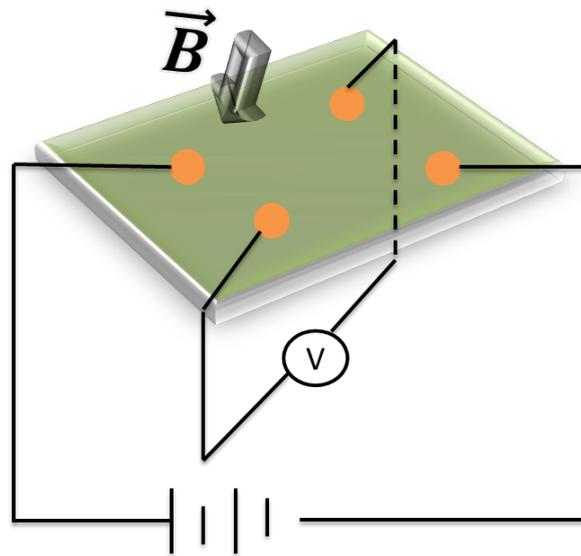
Em 1879, Edwin H. Hall descobriu que quando se injeta corrente elétrica em um semicondutor, e aplica-se um campo magnético perpendicular a essa corrente, uma voltagem é criada perpendicular ao campo e a corrente, como é mostrado no esquema da Figura 2.12. A interação do campo magnético com os elétrons em movimento, pode ser descrita pela força de Lorentz (MAURITY et al., 2012). A contribuição magnética dessa força pode ser calculada por:

$$\vec{F} = e\vec{v} \times \vec{B}. \quad (2.4)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $\vec{v}$  é a velocidade do elétron e  $\vec{B}$  é o campo magnético.

O sentido desta força depende do sinal dos portadores de carga e tem direção perpendicular ao produto vetorial da velocidade das cargas com o campo magnético aplicado (MAURITY et al., 2012).

Figura 2.12 – Modelo para medidas de Efeito Hall.



Fonte: Autora.

Devido a mudança da velocidade dos elétrons surge um campo elétrico  $E_H$ . Considerando as dimensões da amostra, pode-se calcular e obter o potencial  $V_H$ , que é conhecido como potencial elétrico Hall, através da seguinte equação:

$$V_H = E_H d = -v B d \quad (2.5)$$

pode-se escrever o módulo da velocidade como a média das velocidade dos portadores  $\langle v \rangle$ . Essa velocidade média pode ser calculada por:

$$\langle v \rangle = \frac{J}{en} \quad (2.6)$$

onde  $R_H = \frac{1}{en}$ , e é conhecido como coeficiente Hall. Para portadores negativos (elétrons) esse valor é positivo. Para portadores positivos (buracos) o coeficiente Hall é negativo. Assim, pode-se determinar se o semicondutor é tipo-n ou tipo-p (KITTEL, 2000; MAURITY et al., 2012).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Parte Experimental

##### 3.1.1 Materiais

Os materiais utilizados na síntese da PANI e PANI com SnO<sub>2</sub> com a procedência e pureza estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Materiais utilizado na síntese da PANI com SnO<sub>2</sub> e na produção dos filmes

Material	Fabricante	Pureza
ácido clorídrico ( <i>HCl</i> )	Sigma-Aldrich	37%
ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA) ( <i>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>H</i> )	Simga-Aldrich	95%
persulfato de amônio (APS) ( <i>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></i> )	Synth	99,9%
clorofórmio ( <i>CHCl<sub>3</sub></i> )	Synth	99,8%
acetona ( <i>CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></i> )	Alphatec	99,8%
anilina ( <i>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></i> )	Vetec e destilada no Laboratório de Óleo Essencial da UFLA	
dióxido de estanho ( <i>SnO<sub>2</sub></i> )	Extraído do amalgama odontológico por síntese de separação	

##### 3.1.2 Síntese PANI

Foi preparado 100 ml de solução aquosa 0,37 M de HCl. Desta, 40 ml foram utilizados para diluir o DBSA na concentração de 11 mM. O DBSA diluído foi colocado em banho de gelo, no agitador magnético. Após 10 minutos de agitação adicionou 27,4 μM de anilina, e deixado em agitação por mais 10 min. Separadamente, preparou-se a solução de APS na concentração de 13 mM em 40 ml da mesma solução aquosa de HCl. A solução de APS é acrescentada na solução de anilina com DBSA, por gotejamento. Após acrescentar o APS, a solução ficou em agitação por 10 minutos. O material sintetizado foi levado à geladeira por 24 h para que a síntese ocorresse lentamente e que se formasse uma cadeia polimérica com maior massa molar (STEJSKAL; GILBERT, 2002). A solução foi filtrada a vácuo com água deionizada e acetona e seca a temperatura ambiente. O resultado dessa síntese foi macerado, tornando-se um pó verde-esmeralda, indicando que o material produzido é PANI no estado de oxidação Sal Esmeraldina.

### 3.1.3 Síntese PANI/SnO<sub>2</sub>

O dióxido de estanho usado nesse trabalho foi obtido do amálgama odontológico. O amálgama odontológico é uma liga metálica que contém basicamente: mercúrio (Hg), prata (Ag), estanho (Sn), cobre (Cu) (DRUMMOND; CAILAS; CROKE, 2003). As proporções destes elementos podem variar de fabricante para fabricante (RATHORE; SINGH; PANT, 2012). Ag, Sn e Cu são separados do Hg por destilação à vácuo. Em seguida é feita a separação do Sn usando ácido nítrico, que precipita em forma de SnO<sub>2</sub> (PEREIRA et al., 2010). SnO<sub>2</sub> foi dividido em duas partes, uma delas foi triturada no moinho de bola modelo MA350, pertencente a Marconi, durante 10 minutos.

Para o preparo dos materiais compósitos, uma parte do SnO<sub>2</sub> foi processada em moinho de bolas com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas do óxido antes da polimerização. Assim, foram obtidos 6 materiais compósitos contendo 1, 2, 3 g de SnO<sub>2</sub>, sendo 3 com o SnO<sub>2</sub> granulado (sem processamento em moinho de bolas) e 3 com o SnO<sub>2</sub> triturado (com processamento em moinho de bolas).

A síntese do material compósito é muito parecida com a síntese do material puro. Para isso, foi preparada 100 ml de solução de HCl com concentração de 0,37 M. O DBSA foi diluído em 20 ml na concentração de 11mM, em outra alíquota de 20 ml de solução de HCl foi diluído o SnO<sub>2</sub>, nas concentrações anteriormente descritas. Essas duas soluções, de DBSA e SnO<sub>2</sub>, foram misturados sob agitação constante e em banho de gelo. Após 10 minutos de agitação adicionou 27,4 μM de anilina, e a solução permaneceu sob agitação por mais 10 min. A partir deste momento, os procedimentos que foram adotados para essa síntese foram similares aos da síntese da PANI. Como resultado final, também foi obtido um pó com coloração verde esmeralda. Para os compósitos adotou-se as nomenclaturas apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Nomenclaturas adotadas para os compósitos.

Amostras	Nomenclaturas
PANI com 1 g de SnO <sub>2</sub> Granulado	PSG1
PANI com 2 g de SnO <sub>2</sub> Granulado	PSG2
PANI com 3 g de SnO <sub>2</sub> Granulado	PSG3
PANI com 1 g de SnO <sub>2</sub> Triturado	PST1
PANI com 2 g de SnO <sub>2</sub> Triturado	PST2
PANI com 3 g de SnO <sub>2</sub> Triturado	PST3

### 3.1.4 Preparação dos Filmes de PANI e PANI/SnO<sub>2</sub>

Na preparação dos filmes foram utilizados a PANI ou PANI/SnO<sub>2</sub> obtidos nas sínteses, nas concentrações de 20 mg/ml em 20 ml de clorofórmio. Essa solução permaneceu sob agitação magnética durante 10 min até a dissolução total dos materiais. Após esse tempo, uma alíquota de 1 ml foi depositada sobre substratos de vidro, que após a evaporação total do solvente, resultou no filme usado nesse estudo.

## 3.2 Técnicas de Caracterização usadas nesse estudo

### 3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Essa técnica foi usada para a caracterização do material obtido nas sínteses. Para isso, 1,5mg do resultado da síntese foi misturado em 0,3 g de KBr, prensado e as pastilhas usadas nas medidas (resultando em uma pastilha final com aproximadamente 0,5% de PANI). As pastilhas foram presadas utilizando uma prensa hidráulica ATLASTM da SPECAC 25T, aplicando-se uma pressão de 10 kgf.cm<sup>2</sup>. Para as medidas, utilizou-se um espectrômetro MIR (Modelo VERTEX 70 da marca Bruker), com suporte próprio para a disposição das pastilhas. As medidas foram realizadas em absorbância e transmitância com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e varredura de 64 scans, com intervalo de varredura: 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> no Laboratório de Espectroscopia de Materiais do Departamento de Física da UFJF. As medidas foram realizadas pelo Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materias (GE2M) e pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Maria José Valenzuela Bell.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman dos óxidos foram feitas utilizando o aparelho da marca Horiba, modelo LabRAM HR Evolution, excitado com um laser verde ( $\lambda = 532nm$ ) do Laboratorio de Espactroscopia do Departamento de Física da UFLA, com a colaboração da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Tatiana Ramos Cardoso.

Os filmes foram investigados utilizando espectroscopia Raman com o intuito de estudar suas características estruturais. Utilizou-se o aparelho da Bruker, modelo Senterra, com a radiação excitante de  $\lambda = 633nm$  produzida por um laser de *He – Ne* do Laboratório de Nanotecnologia e Nanociência (NANO) do Departamento de Física da UFJF. Para a realização das medidas contamos com a colaboração estudante do mestrado Giovanni Romeu Carvalho.

### **3.2.3 Difractometria de Raios X (DRX)**

A difração de raios X foi usada com objetivo de estudar a estrutura cristalina dos filmes, focando especialmente na estrutura do SnO<sub>2</sub>. O difratômetro de raios X utilizado nesse estudo foi da marca SHIMADZU, modelo XRD-6100, como fonte de raios X, um tubo com anodo máximo de 2kW e detector do tipo cintilador presente no Laboratório MEV/ X-Ray do Departamento de Física da UFSCar. Para isso contamos com a colaboração do Prof. Dr. Fábio Aparecido Ferri nessa análise.

### **3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As análises morfológicas desse trabalho foram feitas por meio do uso da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Nesse trabalho foram utilizados dois microscópios: 1) um da marca JOEL, Modelo JSM 5800 LV, com uma fonte de tensão de 21kV (Laboratório MEV/ X-Ray) do Departamento de Física da UFSCar, com a colaboração do Prof. Dr. Fábio Aparecido Ferri; 2) o da marca LEO EVO 40 XVP (Carl Zeiss) com sistema de microanálise de raios X da Bruker (Quantax EDS) e criosystem (Gatan), com uma fonte de tensão de 20 kV (Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural) do Departamento de Fitopatologia da UFLA.

### **3.2.5 Efeito Hall**

A resistência de folha foi obtido através do Efeito Hall. As medidas foram realizadas utilizando o aparelho da marca Ecopia, modelo HMS-3000, que consiste de uma fonte de corrente continua com um sistema de chaveamento pela técnica de Van der Pauw, um ímã permanente com valor nominal de 0,564 T, porta amostras modelo SPCB-01 e placa com conexão para os contatos do porta amostras. As dimensões das amostras foram de aproximadamente 5 x 5 mm até 30 x 30 mm. Essas medidas foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia e Nanociência (NANO) do Departamento de Física da UFJF e contamos com a colaboração do estudante de mestrado Giovanni Romeu Carvalho.

## 4 RESULTADOS

Nesse capítulo serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas neste trabalho. Elas estão divididas em: 4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), 4.2 Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), 4.4 Difratometria de Raios X (DRX) e 4.5 Efeito Hall.

### 4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

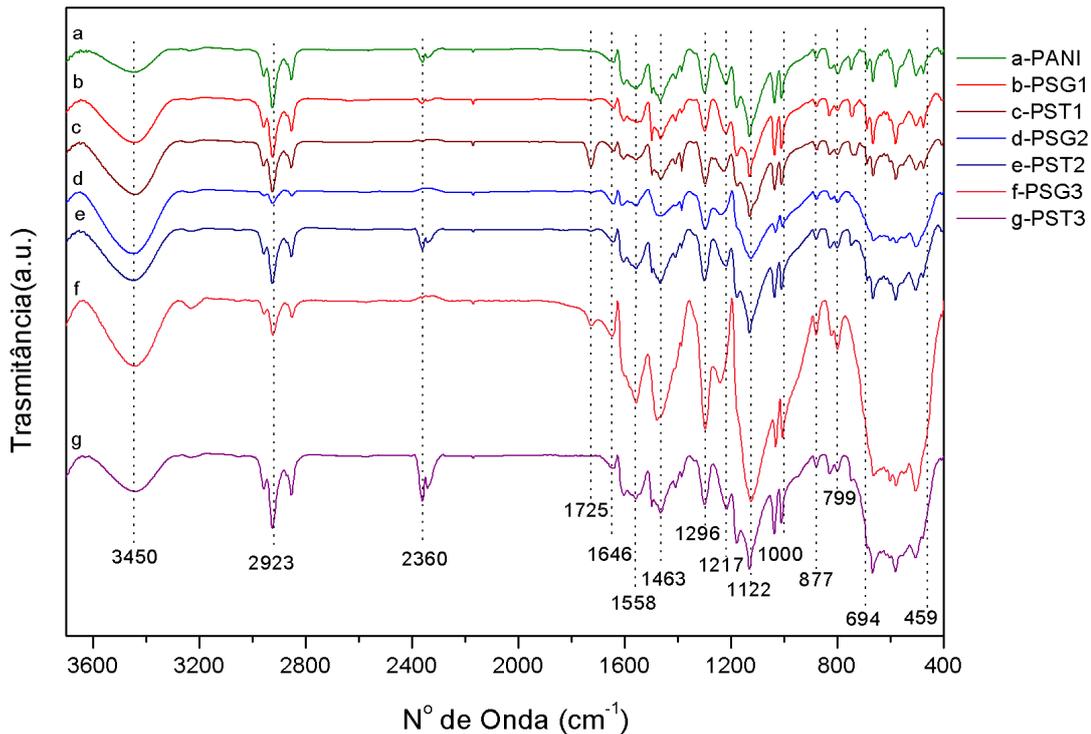
Essa caracterização foi utilizada com o intuito de identificar os grupos funcionais referentes a PANI, e se houve alguma vibração que possa indicar algum tipo de ligação entre a PANI e o SnO<sub>2</sub>. Essa caracterização foi feita utilizando o material em pó.

Na Figura 4.1 são apresentados os espectros das amostras. Neles foram identificados os picos característicos da PANI. Estes picos estão apresentados na Tabela 4.1, onde os picos 2850–2956 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento C–H da amina aromática (PAWAR et al., 2010). A banda em 1646 cm<sup>-1</sup> é associada com estiramento da ligação carbono do anel benzeno e o nitrogênio da cadeia do polímero (C = N) (DESHMUKH et al., 2017a). As bandas em torno de 1558 e 1463 cm<sup>-1</sup> são associados aos estiramentos da ligações C=C dos anéis quinoide e benzênico, respectivamente (AFIFY et al., 2018; DESHMUKH et al., 2018; PARK; JANG; KIM, 2018; SOUZA; FROTA; SANCHES, 2018). Os picos na região de 1296 e 1217 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento C–N da amina aromática, característicos da PANI no seu estado sal esmeraldina (DESHMUKH et al., 2018; DESHMUKH et al., 2018; DESHMUKH et al., 2017b; DESHMUKH et al., 2017a; PARK; JANG; KIM, 2018; SOUZA; FROTA; SANCHES, 2018). O pico 1122 cm<sup>-1</sup> é referente a ligação C–H do anel benzênico (PARK; JANG; KIM, 2018). A identificação do DBSA se dá pela presença do pico em 1000 cm<sup>-1</sup>, comprovando a dopagem do polímero (XIONG et al., 2018). Os picos em 877 e 799 cm<sup>-1</sup> referem-se a vibração C–H dos anéis benzênico no plano e fora do plano, respectivamente (AFIFY et al., 2018; DESHMUKH et al., 2018; DESHMUKH et al., 2017a).

É possível identificar também a banda larga na região entre 694 e 449 cm<sup>-1</sup> que é referente a ligação Sn – O – Sn, comprovando a presença do óxido na estrutura do material compósito (AMMARI et al., 2017; KESHTKAR; RASHIDI; KOOTI, 2017; GOUTHAM et al., 2018). Segundo Ammari et al. (2017), a banda na região 2360 cm<sup>-1</sup> é devida a absorção de CO<sub>2</sub> presente no ambiente (AMMARI et al., 2017). A banda na região 3450 cm<sup>-1</sup> é devida a presença de moléculas de H<sub>2</sub>O e grupos OH (DESHMUKH et al., 2018; DESHMUKH et al.,

2017b; GOUTHAM et al., 2018; PARK; JANG; KIM, 2018). Nas amostras c e f observa-se a presença do pico  $1725\text{ cm}^{-1}$  proveniente da ligação C–O, que acredita-se estar presente no ambiente (DESHMUKH et al., 2017b).

Figura 4.1 – Espectro Infravermelho (FTIR) das amostras: a-PANI, b-PSG1, c-PST1, d-PSG2, e-PST2, f-PSG3 e g-PST3.



Fonte: Autor

Através do FTIR pode-se calcular o grau de oxidação da PANI. O estado de oxidação está diretamente ligado ao número de anéis quinoide e benzênico. Para realizar o cálculo, divide-se as intensidades dos picos referente aos anéis  $R_Q = I_Q/I_B$ , onde  $I_Q$  e  $I_B$  são as intensidades dos picos do anel quinoide ( $1463\text{ cm}^{-1}$ ) e do anel benzênico ( $1558\text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. Quanto mais próximo de 1 for o valor de  $R_Q$ , maior é a condutividade da PANI (BOAVENTURA et al., 2009).

Na Tabela 4.2 apresenta os resultados do cálculo da razão da intensidade dos picos. Não houve mudanças significativas entre a amostra de PANI pura com os compósitos. Esse resultado mostra que a síntese resultou em um polímero com uma condutividade elevada.

O principal resultado dessa análise é que não foram identificadas ligações entre o óxido e o polímero, comprovando a formação do material compósito. No entanto, por meio do FTIR

Tabela 4.1 – Picos identificados nos espectros de FTIR das amostras: PANI, PSG1, PST1, PSG2, PST2, PSG3 e PST3.

Nº de Ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais
2956-2850	C - H
1646	$C_B$ - N
1558	estiramento C = C dos anéis quinoides
1463	estiramento C = C dos anéis benzênicos
1296 e 1217	C-N e C-N <sup>+</sup> , PANI Sal Esmeraldina
1122	C-H (condutividade)
1000	DBSA
877 e 799	C-H dos anéis benzênico no plano e fora do plano
3450	H <sub>2</sub> O e grupos OH
2360	CO <sub>2</sub> do ambiente
1725	C- O do ambiente
694 - 459	Sn - O

Tabela 4.2 – Razão entre a intensidade dos picos  $1463 \text{ cm}^{-1}$  e  $1558 \text{ cm}^{-1}$ .

Amostras	$R_{\frac{Q}{B}}$
PANI	1,032
PSG1	1,047
PSG2	1,025
PSG3	1,055
PST1	1,050
PST2	1,047
PST3	1,048

não é possível obter mais informações estruturais sobre os materiais que formam o compósito. Para obtenção dessa informação foram feitas medidas de Raman e DRX.

## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

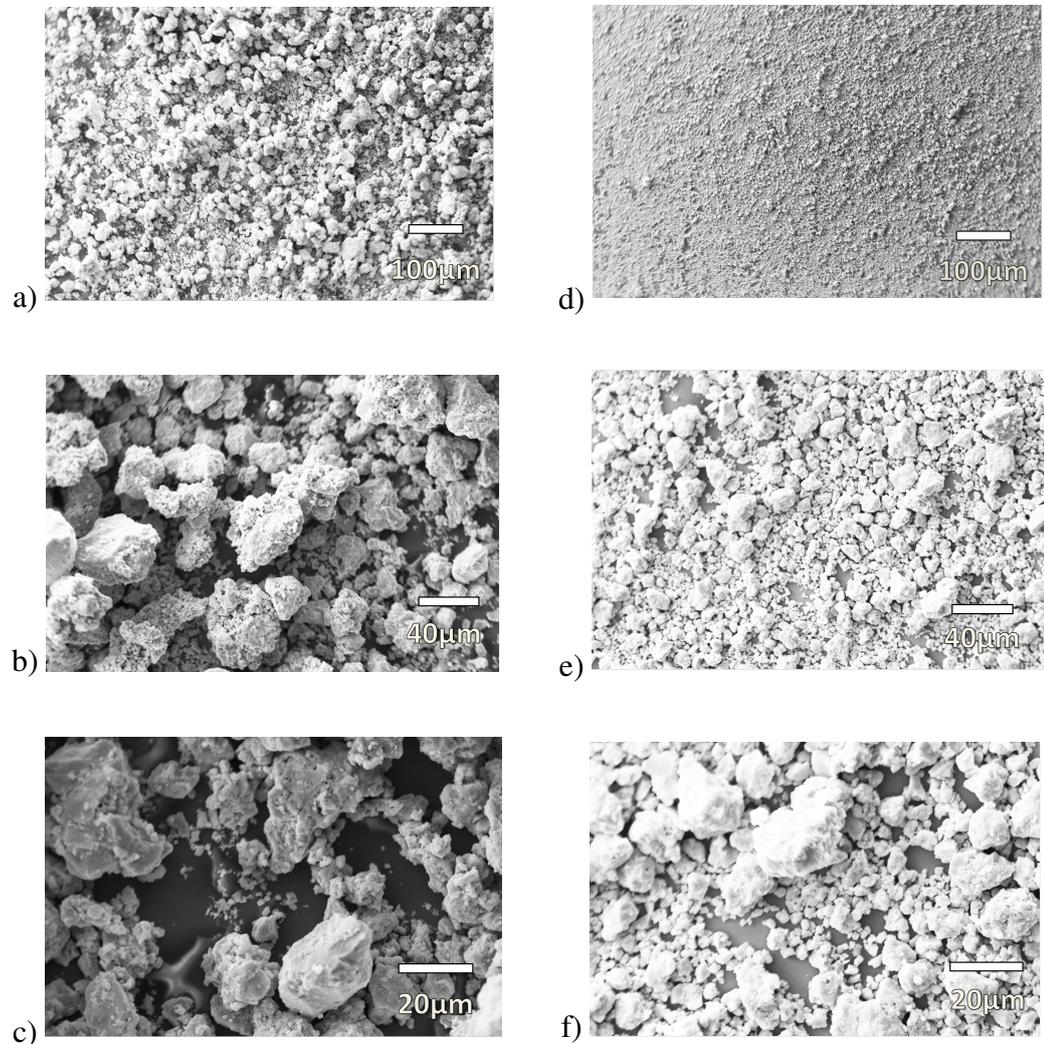
A microscopia foi utilizada neste trabalho com dois objetivos: i) verificar se a trituração interferiu no tamanho dos cristais do SnO<sub>2</sub> e ii) como se apresenta a morfologia do filme. Utilizando esses objetivos esta seção foi dividida em 4.2.1 MEV do SnO<sub>2</sub> e 4.2.2 MEV dos Filmes.

### 4.2.1 MEV do SnO<sub>2</sub>

Comparando os SnO<sub>2</sub> triturado no moinho de bolas com o granulado, verificou-se que no geral os grãos do óxido triturado são menores, como é mostrado ao se comparar as Figuras 4.2 a) e d). Porém, quando se aproxima a imagem (Figura 4.2 c) e f)), observa-se que o SnO<sub>2</sub>

triturado contém partículas da mesma ordem de grandeza do SnO<sub>2</sub> não triturado, isso mostra que não houve homogeneidade no tamanho dos grãos.

Figura 4.2 – Morfologia superficial do SnO<sub>2</sub>, as imagens a), b) e c) corresponde ao granulado e d, e) e f) ao triturado.

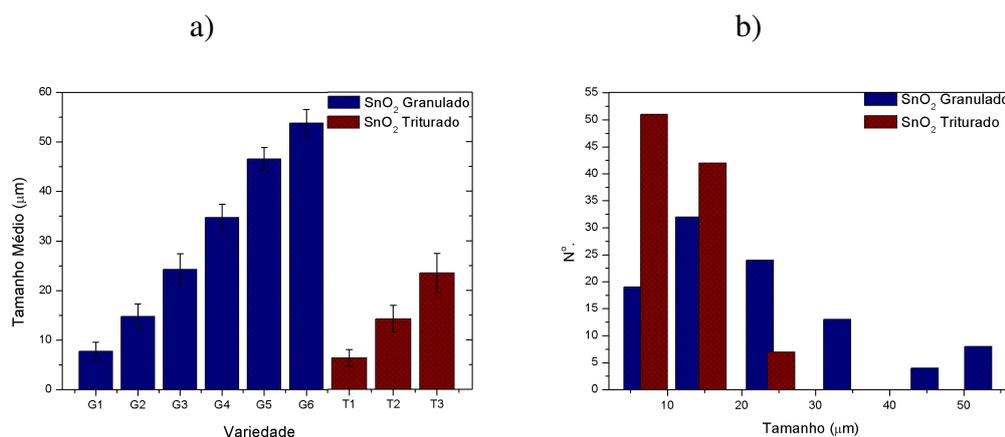


Fonte: Autor

Por meio do programa ImageJ, mediu-se o comprimento de 50 grãos de cada imagem do SnO<sub>2</sub> granulado e triturado (Figura 4.2 b), c) e e) e f)). Os resultados médios dos tamanhos de grãos são apresentados na Figura 4.3 a). SnO<sub>2</sub> granulado foi separado em seis grupos de tamanhos de grãos (G1, G2, G3, G4, G5 e G6), com variação 10  $\mu m$ . Enquanto o SnO<sub>2</sub> triturado foi separado em três grupos (T1, T2 e T3), com mesma variação. Observou-se que ao triturar o óxido, os grãos maiores foram quebrados, diminuindo a oferta desses grãos. Foi observada uma dispersão no tamanhos dos grãos, não havendo homogeneidade. Este problema poderia ser sanado com o uso de peneiras granulométrica.

A Figura 4.3 b) apresenta o número de grãos em função do tamanho médio. Pode-se observar que no SnO<sub>2</sub> granulado há uma maior dispersão de tamanhos sendo em maior número grãos do tamanho médio de 14,7  $\mu\text{m}$  e para o óxido triturado o tamanho médio da maioria dos grão é 6,3  $\mu\text{m}$ . Este resultado mostra que a diferença entre a maioria dos grão dos dois óxido é de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ .

Figura 4.3 – Variação dos tamanhos de grãos do SnO<sub>2</sub>, a) tamanho médio por grupos e b) número de grãos por tamanho médio.



Fonte: Autor

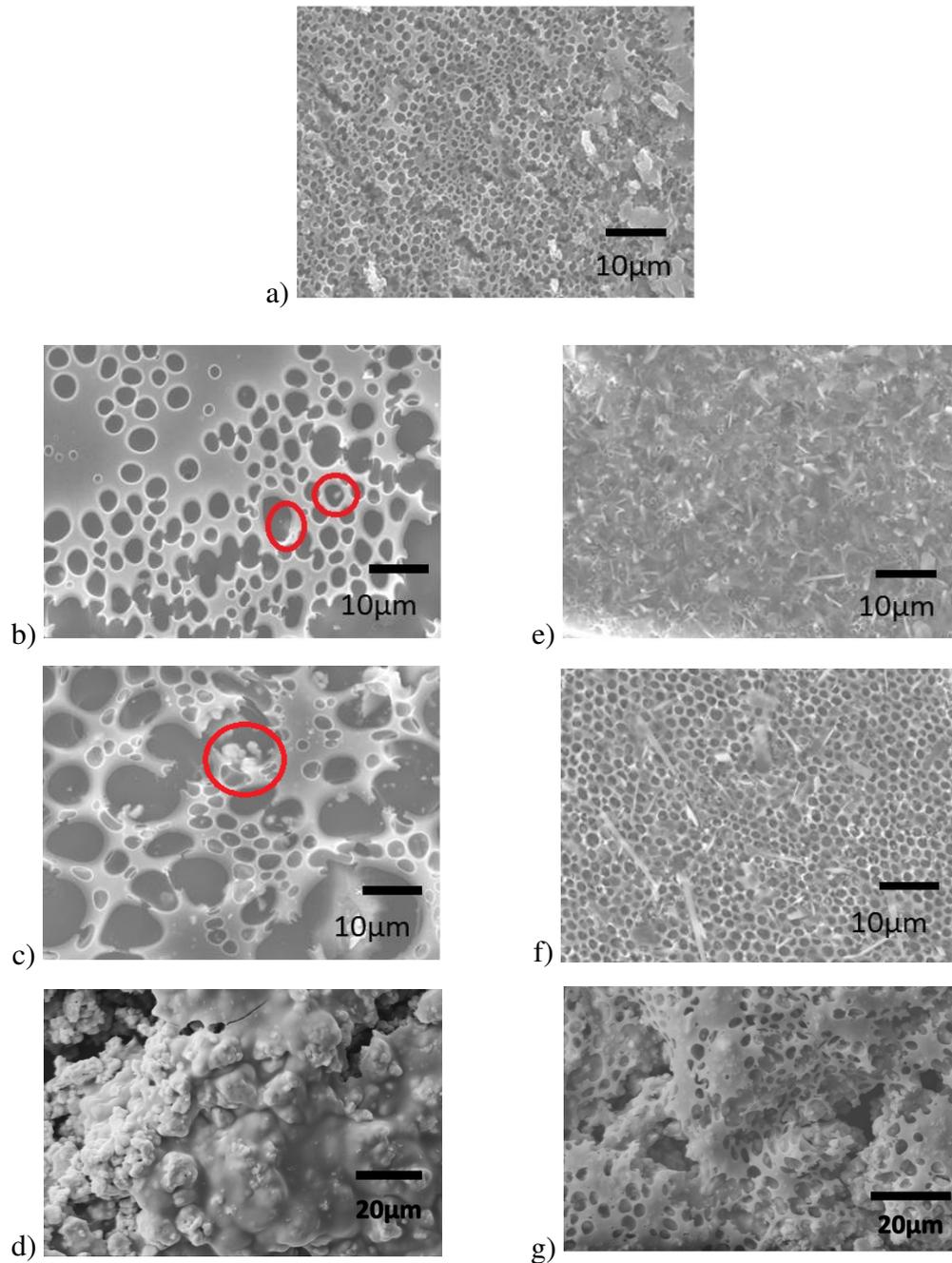
#### 4.2.2 MEV dos Filmes

A morfologia dos filmes observada nas Figuras 4.4 mostra como a concentração de SnO<sub>2</sub> interfere na estrutura dos filmes. Com o aumento da concentração de SnO<sub>2</sub>, observa-se que as superfícies se tornam mais rugosas quando comparadas com o filme de PANI pura (Figura 4.4a), apresentando algumas rachaduras. O SnO<sub>2</sub> também interfere na fixação do filme no substrato: quanto a maior concentração de SnO<sub>2</sub>, menor a fixação. O acréscimo de SnO<sub>2</sub> com o aumento do tamanho de grão pode atuar na piora da uniformidade dos filmes, dificultando a aderência do material precursor ao substrato. Ao contrário do que se esperaria segundo a literatura. Como solução para melhoria dessas propriedades seria produzir filmes com grãos de óxido da ordem de nanômetros (KHUSPE et al., 2013).

Nos filmes de PSG1 e PSG2 foram identificados grãos (circulados em vermelho nas Figuras 4.4b e c) que acredita-se ser a presença dos cristais de SnO<sub>2</sub> dispersos entre as cadeias do polímero. Nessas mesmas imagens, são observadas estruturas superficiais que se acredita ser devido a rápida evaporação do clorofórmio, que gerou estruturas similares a crateras. Estruturas

similares são vistas na Figuras 4.4 a), f) e g), comprovando que essa característica está associada ao polímero e a evaporação do solvente e não relacionada com a presença do óxido.

Figura 4.4 – Morfologia superficial do filme: a) PANI, b) PSG1, c) PSG2, d) PSG3, e) PST1, f) PST2, g) PST3.



Fonte: Autor

Nas Figuras 4.4 e) e f) observa-se estruturas em forma de agulhas e sem orientação definida. Não foram encontradas informações sobre essas estruturas na literatura, mas acredita-se que são estruturas relacionadas a PANI.

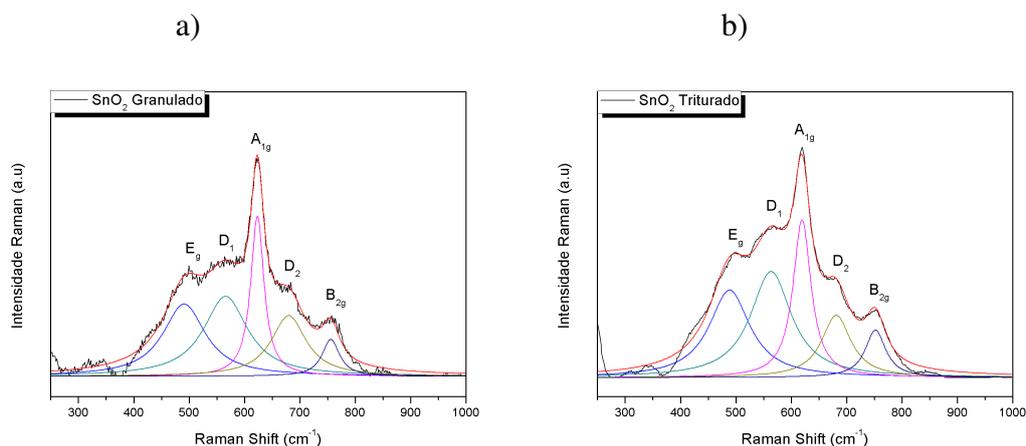
### 4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi feita no óxido e nos filmes. Observou-se o comportamento estrutural do SnO<sub>2</sub> por meio dessa técnica, além de verificar se houve alguma interação química entre os componentes do compósito no filme. Esta seção foi dividida em 4.3.1 Espectroscopia Raman do SnO<sub>2</sub> e 4.3.2 Espectroscopia Raman dos Filmes.

#### 4.3.1 Espectroscopia Raman do SnO<sub>2</sub>

Os espectros do óxido foram decompostos em cinco curvas lorentzianas, como é mostrado na Figura 4.5 a) e b). Observou-se que houve um deslocamento dos picos em relação aos modos vibracionais encontrados na literatura. Os picos identificados no SnO<sub>2</sub> granulado estão localizados em: 491.19, 564.33, 622.34, 679.64 e 755.88 cm<sup>-1</sup>. No SnO<sub>2</sub> triturado, esses picos foram identificados em: 488.54, 563.36, 619.33, 681.29 e 754.09 cm<sup>-1</sup>. Segundo Macchi et al. (2017), atribui-se aos picos em 475, 632 e 775 cm<sup>-1</sup> aos modos vibracionais E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub> e B<sub>2g</sub>, característicos do SnO<sub>2</sub> tipo *Bulk* na sua forma tetragonal tipo rutilo. Os modos vibracionais na estrutura do SnO<sub>2</sub> são apresentados na Figura 4.6. Os picos em torno de 542 e 693 cm<sup>-1</sup> (542 cm<sup>-1</sup> ⇒ D<sub>1</sub> e 693 cm<sup>-1</sup> ⇒ D<sub>2</sub>) estão associados a vacância de oxigênio e a desordem do material (BATZILL; DIEBOLD, 2005; CHEN et al., 2017; MACCHI et al., 2017).

Figura 4.5 – Espectros Raman: a) SnO<sub>2</sub> Granulado e b) SnO<sub>2</sub> Triturado.

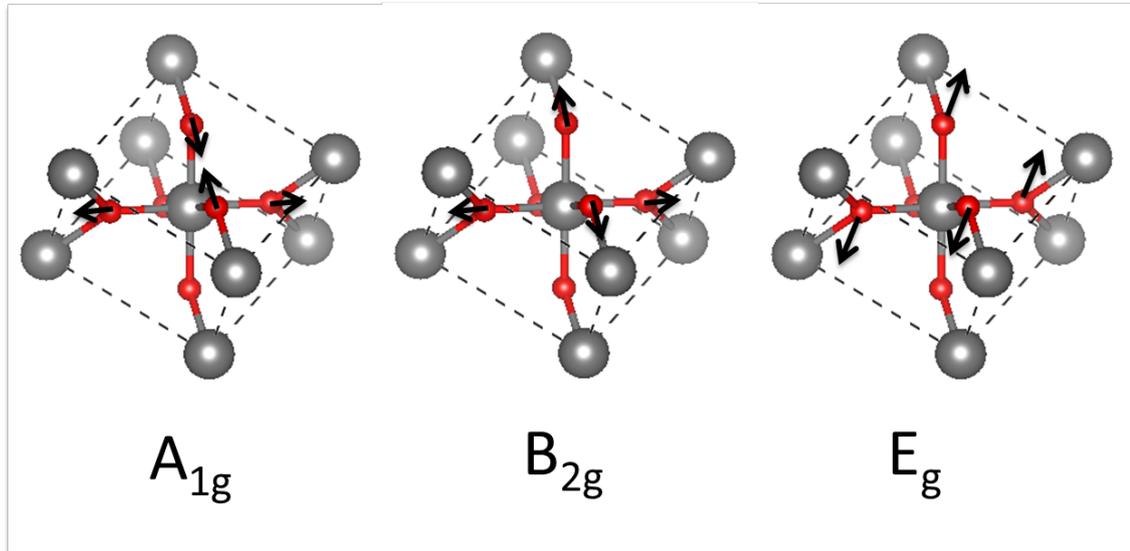


Fonte: Autor

Foram observados deslocamentos para menores valores de número de onda para os picos A<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> e E<sub>g</sub>. Esses deslocamentos são associados ao material particulado (em forma de grãos), quanto maior for o deslocamento para menores valores de número de ondas, menor o

tamanho dos grãos. O resultado obtido para os óxidos utilizados nesse trabalho mostra que se tratam de partículas pequenas. Além disso, foi observado um maior deslocamento para o SnO<sub>2</sub> triturado, que está de acordo com as imagens da MEV (CHEN et al., 2017).

Figura 4.6 – Exemplificação dos modos de vibração característicos do SnO<sub>2</sub>



Fonte: Autor

A razão entre as áreas integradas dos picos A<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub>, D<sub>1</sub>, e D<sub>2</sub> em relação a E<sub>g</sub> são apresentadas na Tabela 4.3. Observou-se que houve um aumento nessa razão para o SnO<sub>2</sub> triturado em relação a A<sub>D1</sub>/A<sub>Eg</sub>, porém na razão A<sub>D2</sub>/A<sub>Eg</sub> houve uma diminuição. Liu et al. (2014) atribui a vacância de oxigênio ao pico em 542 cm<sup>-1</sup> (D<sub>1</sub>). O aumento da razão A<sub>D1</sub>/A<sub>Eg</sub> para o óxido triturado estaria relacionado com ao aumento de vacância de oxigênio nessa amostra (LIU et al., 2012). Esse resultado pode ser associado a extração mecânica do oxigênio durante o processo de moagem.

Tabela 4.3 – Razão entre as áreas integradas dos picos referentes aos defeitos (A<sub>D1</sub> e A<sub>D2</sub>) com relação a área do E<sub>g</sub> (A<sub>Eg</sub>).

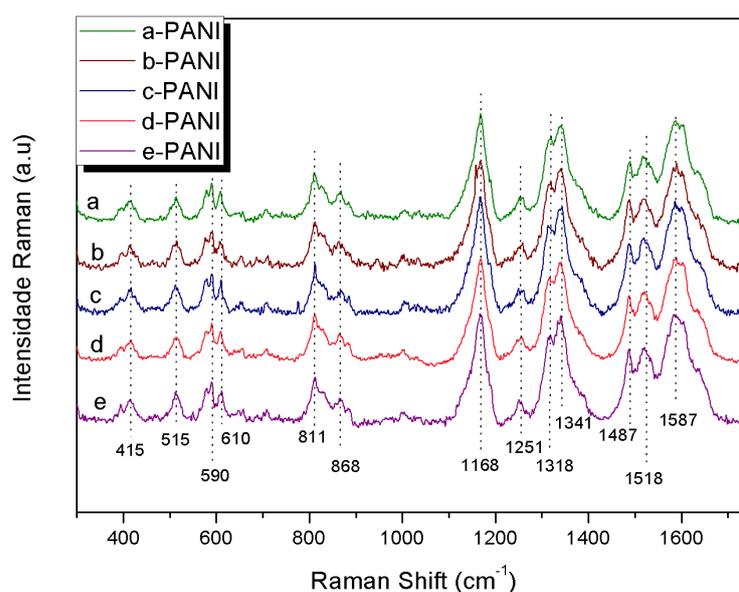
Amostras	A <sub>D1</sub> /A <sub>Eg</sub>	A <sub>D2</sub> /A <sub>Eg</sub>
SnO <sub>2</sub> Granulado	1,15	0,71
SnO <sub>2</sub> Triturado	1,22	0,53

A razão A<sub>D2</sub>/A<sub>Eg</sub>, ao contrário da outra, diminuiu para o SnO<sub>2</sub> triturado. O pico D<sub>2</sub> pode estar associado a desordem estrutural do óxido e acredita-se que a probabilidade da desordem nos cristais *Bulk* seja maior que em grãos cristalinos menores. Isso resulta em valores menores dessa razão para o óxido triturado.

### 4.3.2 Espectroscopia Raman dos Filmes

Para todas as amostras foram feitas 5 medidas de espectroscopia Raman em cinco pontos distintos com o intuito de verificar homogeneidade dos filmes. Ao comparar os espectros não foram observadas diferenças nas posições dos picos das amostras. Na Figura 4.7 estão apresentados os espectros de cinco pontos do filme de PANI. Neles podemos identificar os picos característicos da PANI que estão apresentados na Tabela 4.4, tais como a banda em  $1587\text{ cm}^{-1}$  que está relacionada ao estiramento da ligação C=C do anel quinoide. O pico em  $1518\text{ cm}^{-1}$  é associado a ligação C=N do anel quinoide. O pico localizado em  $1487\text{ cm}^{-1}$  é relacionado ao estiramento da ligação dupla entre o carbono e o nitrogênio do anel quinoide. Os picos em  $1341$  e  $1318\text{ cm}^{-1}$  são relacionados ao estiramento da ligação C–N<sup>+</sup> característicos da PANI no estado de oxidação sal esmeraldina e está relacionado ao número de portadores de cargas. O pico  $1252\text{ cm}^{-1}$  é devido ao estiramento da ligação C–N do anel benzênico e o pico  $1168\text{ cm}^{-1}$  refere-se a flexão do C–H do anel quinoide (ALMEIDA; EDWARDS; FERREIRA, 2018; XI-ONG et al., 2018). As bandas  $868$  e  $811\text{ cm}^{-1}$  são deformações do anel benzênico (ALMEIDA; EDWARDS; FERREIRA, 2018). As bandas em  $610$  e  $590\text{ cm}^{-1}$  são as deformações da amina. Por fim, as bandas na regiões  $515$  e  $415\text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformação do anel benzênico fora do plano (LIU et al., 2017).

Figura 4.7 – Espectros Raman dos cinco pontos do filme de PANI.



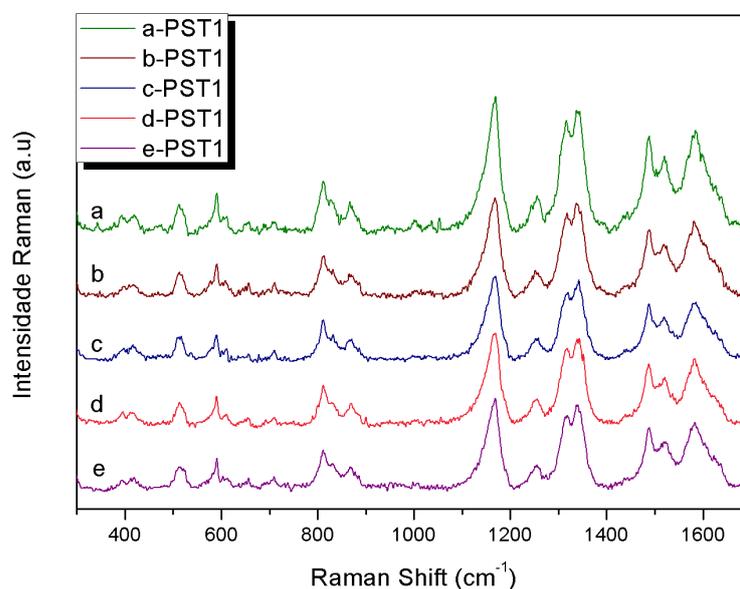
Fonte: Autor

Tabela 4.4 – Picos identificados nos espectros de Raman da amostra PANI.

Raman Shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos funcionais
1587	estiramento C = C dos anéis quinoides
1518 e 1487	estiramento C = N dos anéis quinoides
1341 e 1318	estiramento C-N <sup>+</sup> , PANI Sal Esmeraldina
1252	estiramento C - N dos anéis benzênicos
1168	flexão C - do anéis quinoides
868, 811, 515 e 415	deformações no anéis benzênicos
610 e 590	deformações da aminas

A Figura 4.8 apresenta os espectros de cinco pontos distintos no filme de PST1, comprovando também a homogeneidade dos filmes mesmo com a presença do SnO<sub>2</sub>. Nesses espectros são identificados os picos característicos da PANI. Ao comparar os espectros dos filmes de PANI com os compósitos, observou-se que com o acréscimo do SnO<sub>2</sub> não ocorreu variação na posição dos picos característicos da PANI acima de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , como mostra a Figura 4.9 a).

Figura 4.8 – Espectros Raman dos cinco pontos do filme de PST1.



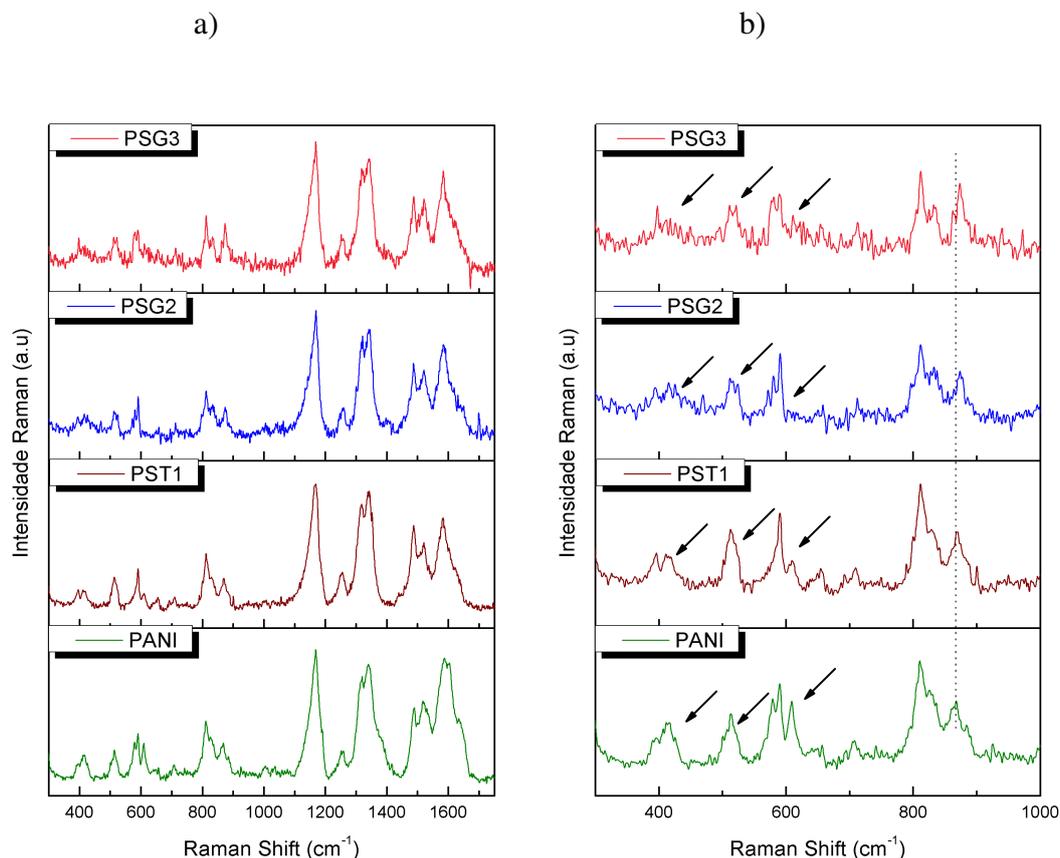
Fonte: Autor

Ocorreu um deslocamento para maiores valores de número de onda no pico localizado em 868  $\text{cm}^{-1}$ , observado na Figura 4.9 b). Esse deslocamento está associado a presença do SnO<sub>2</sub> na estrutura dos compósitos.

Observou-se também para essa mesma Figura (Figura 4.9 b)) que houve redução na intensidade dos picos em torno de 415, 515 e 610  $\text{cm}^{-1}$  (indicados na Figura 4.9 b) por setas)

com o aumento da concentração de SnO<sub>2</sub>. Esse resultado leva a crer que os modos vibracionais do SnO<sub>2</sub> estão suprimindo os modos vibracionais da PANI, confirmando a presença do SnO<sub>2</sub> entre as cadeias.

Figura 4.9 – Espectros Raman dos filmes de PANI, PST1, PSG2 e PSG3, a) no intervalo de 300 cm<sup>-1</sup> a 1750 cm<sup>-1</sup> e b) no intervalo de 300 cm<sup>-1</sup> a 1000 cm<sup>-1</sup>.

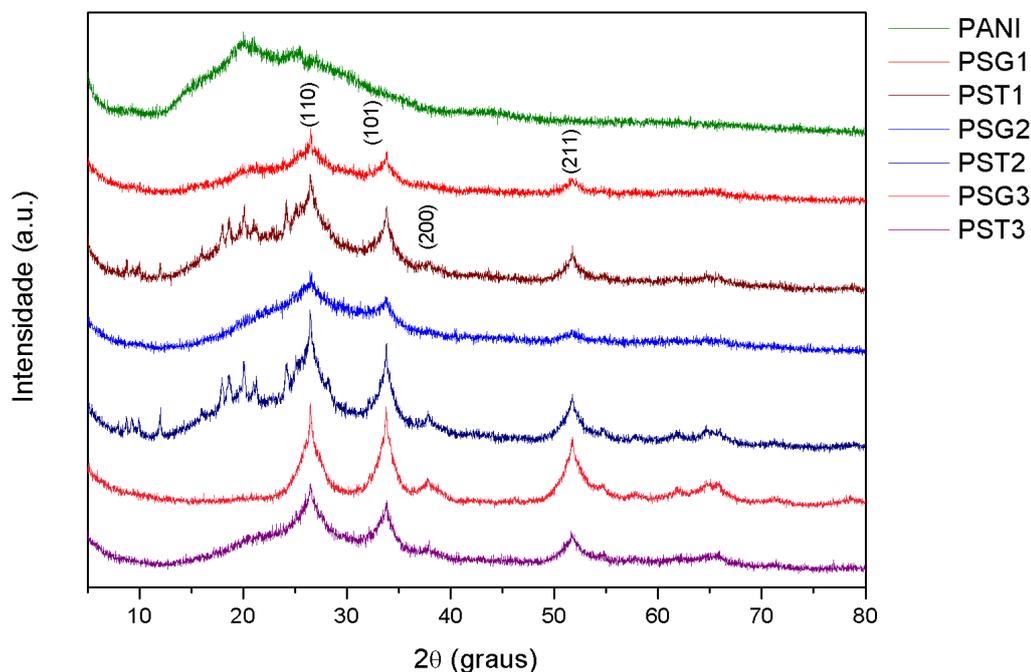


Fonte: Autor

#### 4.4 Difractometria de Raios X (DRX)

Ao analisar o difratograma na Figura 4.10, verificamos uma banda larga 10 e 35 ° referente característico da PANI amorfa. Essa banda larga está presente em todas as amostras (YU et al., 2011). Nas amostra que contém estanho foram identificados os planos cristalinos referentes aos SnO<sub>2</sub> na sua forma tetragonal tipo rutilo, como identificado anteriormente pela técnica de Raman, com picos e seus referentes planos: 26.42°, (110); 33.85°, (101); 37.75°, (200) e 51.77°, (211). Palos gráficos dos compósitos o plano preferencial dos grãos cristalinos é (110). Foi utilizado com referencia os picos cristalográficos da ficha cristalográfica da JCPDS 41-1445 (GUO et al., 2016; PENG et al., 2014).

Figura 4.10 – Difratoograma das amostras: PANI, PSG1, PST1, PSG2, PST2, PSG3 e PST3.



Fonte: Autor

Os espectros das amostras PST1 e PST2 apresentaram picos entre  $10^\circ$  e  $20^\circ$  não observados na literatura. Acredita-se que esse picos estão relacionados as estruturas desconhecidas observadas na Figuras 4.4 e) e f). Estudos posteriores devem ser feitos para melhor entendimento destas estruturas.

#### 4.5 Efeito Hall

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados de resistência de folha ( $R_S$ ) para a PANI e os compósitos. Foram feitas cinco medidas em cada amostra e calculado a média e o desvio padrão dos valores de  $R_S$ . Observa-se que a PANI apresentou uma  $R_S$  da ordem de  $10k\Omega/\square$ . Com o acréscimo de óxido essa  $R_S$  decresce para ordem de  $k\Omega/\square$ , porém com concentrações elevadas a  $R_S$  volta crescer.

A  $R_S$  da PANI pode variar dependendo do ácido dopante (WEI; CHEN; GU, 2010). Segundo Wei et al. (2010) a  $R_S$  da PANI com DBSA varia na ordem de  $10^4$  dependendo do ácido inorgânico o qual é executada a síntese. Esse resultado mostra que  $R_S$  obtida nesse trabalho é da mesma ordem de grandeza.

Tabela 4.5 – Resistividade de folha  $R_S$  das amostras PANI, PSG1, PSG2, PSG3, PST1, PST2 e PST3

Amostras	Resistência de Folha ( $R_S$ ) ( $\Omega/\square$ )	$\pm$ ( $\Omega/\square$ )
PANI	$1,105 \times 10^4$	$0,005 \times 10^4$
PSG1	$1,157 \times 10^3$	$0,003 \times 10^3$
PSG2	$3,702 \times 10^3$	$0,002 \times 10^3$
PSG3	$2,304 \times 10^4$	$0,018 \times 10^4$
PST1	$3,948 \times 10^3$	$0,006 \times 10^3$
PST2	$1,235 \times 10^4$	$0,001 \times 10^4$
PST3	$5,036 \times 10^4$	$0,007 \times 10^4$

A diminuição da  $R_S$  é observada com o acréscimo de 1 g de  $\text{SnO}_2$ . Essa diminuição é devido ao acréscimo de portadores de cargas negativas nos compósitos. Como foi dito anteriormente, o  $\text{SnO}_2$  apresenta majoritariamente portadores de cargas negativas, que possuem maior mobilidade se comparados com lacunas (portadores de cargas positivas). Como a mobilidade é inversamente proporcional a resistência, essa decresce.

O aumento da  $R_S$  entre os compósitos pode ser explicado devido a características morfológicas. Os filmes com concentração maiores de  $\text{SnO}_2$  apresentaram mais rupturas e aumento da rugosidade superficial, defeitos estruturais que atuam no aumento da  $R_S$ .

Em relação na diferença de  $R_S$  entre as amostras de  $\text{SnO}_2$  granulado e triturado, acredita-se que, devido ao tamanho dos grãos do triturado, ao realizar a filtração a vácuo, parte do óxido pode ter sido removido do material precursor. Nesse sentido, observa-se um aumento da  $R_S$  do compósito co  $\text{SnO}_2$  triturado em relação ao granulado.

## 5 CONCLUSÃO

Finalizando esse trabalho, foi possível obter PANI condutora e materiais compósitos a base de PANI e SnO<sub>2</sub> por meio de sínteses químicas, que foram caracterizados utilizando FTIR. Como principais conclusões, observou-se por meio dessa técnica que tanto a PANI como os compósitos apresentaram os grupos funcionais relacionados a PANI. Além disso, observou-se que não ocorreu interação química entre a PANI e o SnO<sub>2</sub> porque não foi encontrado ligações do tipo estanho-carbono ou estanho-nitrogênio. Ainda observou-se a presença de uma banda relacionada a ligações estanho-oxigênio, reforçando essa hipótese.

Concluiu-se, ainda que o polímero, por meio dos resultados de FTIR, se encontra no estado Sal Esmeraldina por apresentar relação próxima a 1 das intensidades dos picos relacionados aos anéis benzênico e quinoide. Além disso, a presença da banda relacionada a dopagem foi identificada nos espectros de FTIR.

Foram também obtidos filmes desses materiais por meio da técnica de *casting*. Esses filmes foram caracterizados por técnicas estruturais, morfológica e elétrica. Nas imagens de MEV para a PANI observou-se uma superfície mais uniforme, mas formada por estruturas superficiais similares a “crateras”, que sua formação é associada a rápida evaporação do solvente durante o processo de secagem a temperatura ambiente. Os filmes compósitos apresentaram estruturas similares, mas é possível identificar a presença dos grãos do óxido envolto pelo polímero. Ainda, para as amostras de compósitos com 1 e 2 g de SnO<sub>2</sub> triturado, foram observadas estruturas similares a agulhas que acredita-se ser referente ao polímero, no entanto, não foi possível identificar sua origem .

As microscopias do óxido disperso mostraram que o material granulado apresenta em sua maior parte, grãos maiores que o triturado, o que é se se esperar. No entanto, alguns grãos da ordem de tamanho do granulado também foram identificados no óxido triturado. Isso mostra que não houve uniformidade na trituração, no entanto, a variedade de grãos foi menor no triturado que no granulado. No geral a diferença de tamanho entre os grão a maioria dos grãos foi de 10  $\mu m$ .

Estruturalmente, os óxido foram analisados pela espectroscopia Raman. Nesse caso, não observou-se diferenças estruturais marcantes entre os SnO<sub>2</sub>, mas notou-se que ocorreu um pequeno deslocamento de algumas bandas para valores de menor número de onda, que estão relacionados ao tamanho dos grãos. Além disso, foram encontrados bandas relacionadas a

defeitos de vacância de oxigênio e desordem estrutural. No geral, foram identificados os modos vibracionais relacionados a estrutura do tipo rutilo.

Os filmes foram analisados estruturalmente usando espectroscopia Raman e DRX. No Raman, observou-se que o filme de PANI apresentou modos vibracionais relacionados a esse polímero, reforçando a ideia que a técnica de crescimento do filme não afetou a estrutura do material precursor na produção do filme. Nos materiais compósitos, foi observado que na região referente aos modos vibracionais do SnO<sub>2</sub>, houve o deslocamento de um pico e outros foram suprimidos. Esse resultado confirmou a presença do óxido na estrutura dos filmes.

O DRX da PANI mostrou que ela está estruturalmente amorfa, o que era esperado. Os picos presentes nos espectros dos compósitos confirmaram a estrutura do tipo rutilo para o óxido, com orientação preferencial no plano (110). Ainda notou-se a presença de picos não identificados que podem estar relacionados as estruturas em forma de agulha presentes nas imagens de MEV.

Finalmente, os resultados de Efeito Hall mostraram que a PANI apresentou uma R<sub>S</sub> das ordem de 10 kΩ/□, próximo dos valores encontrados na literatura. Com o acréscimo do óxido, essa resistência diminui devido a presença de mais portadores negativos inseridos a rede pelo SnO<sub>2</sub>. Outro ponto a se destacar é referente ao aumento da R<sub>S</sub> com o acréscimo de maior quantidade de óxido. Esse fato é explicado por meio do aumento da rugosidade e presença de rupturas nos filmes, que dificultam a condutividade elétrica. Além disso, a diferença de R<sub>S</sub> entre óxido granulado e triturado foi significativa e acredita-se que parte do óxido triturado tenha sido removida durante o processo de síntese do compósito.

De todos os resultados, pode-se vislumbrar diferentes aplicações para os materiais obtidos. Quando a aplicação exigir um compósito com maior condutividade, a amostra PSG1 seria a mais adequada para essa aplicação. Uma possível aplicação desse compósito seria na confecção de dispositivos do tipo EGFET, que vem sendo aplicados como sensores e biossensores.

Para finalizar esse trabalho, pretende-se entender o comportamento de algumas estruturas encontradas nas microscopias e relaciona-las as demais técnicas de caracterização, além de estudar a aplicação desse material como filmes sensores em dispositivos EGFET. Como contribuições a comunidade científica, esse trabalho será base para escrita de pelo menos um artigo, apresentando os principais resultados, muitos deles não encontrados na literatura.

## REFERÊNCIAS

- AFIFY, T. et al. Efficient in situ synthetic routes of polyaniline/poly (vinyl alcohol)/tio<sub>2</sub> nanocomposites using gamma irradiation. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1153, p. 128–134, 2018.
- ALMEIDA, D.; EDWARDS, E.; FERREIRA, N. Self-sustaining hybrid electrode prepared from polyaniline, carbon nanotubes, and carbon fibers: morphological, structural, and electrochemical analyses. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Springer, v. 22, n. 1, p. 69–80, 2018. ISSN 1433-0768.
- AMMARI, A. et al. Thermal-frequency dependence study of the sub-band localized states effect in sb-doped sno<sub>2</sub> based sol-gel thin films. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 632, p. 66–72, 2017.
- ANDREWS, D. L. **Molecular Photophysics and Spectroscopy**. [S.l.]: Morgan & Claypool Publishers, 2014. (2053-2571). ISBN 978-1-627-05288-7.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do estado sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2, p. 47 – 154, 2005. ISSN 0079-6816.
- BOAVENTURA, R. F. d. S. et al. **Estudo da síntese de polianilina e sua industrialização**. Tese (Doutorado), 2009.
- BOTAN, R. Síntese e caracterização de polianilina protonadas com diferentes ácidos protônicos funcionalizados. **Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais)**, UFSC, Florianópolis, p. 19–21, 2006.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos Da Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 4. ed. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Tradução de: *Fundamentals of materials science and engineering - an integrated approach*. ISBN 978-85-216-2517-9.
- CHEN, C. et al. Defect-related optical bandgap narrowing and visible photoluminescence of hydrothermal-derived sno<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 24, p. 18603–18609, Dec 2017. ISSN 1573-482X.
- COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 1990.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. [S.l.: s.n.], 1978.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007. ISBN 978-85-7430-702-2.
- DESHMUKH, M. A. et al. Edta\_pani/swcnts nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper (ii), lead (ii) and mercury (ii) ions. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 259, p. 930–938, 2018.

- DESHMUKH, M. A. et al. Hybrid electrochemical/electrochromic cu (ii) ion sensor prototype based on pani/ito-electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, v. 248, p. 527–535, 2017.
- DESHMUKH, M. A. et al. Edta-modified pani/swnts nanocomposite for differential pulse voltammetry based determination of cu (ii) ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier, 2017.
- DESHMUKH, M. A. et al. Eda modified pani/swnts nanocomposite for determination of ni (ii) metal ions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 537, p. 303–309, 2018.
- DIAS, I. F. L.; SILVA, M. A. T. da. **Polímeros Semicondutores**. 1. ed. São Paulo: LIVRARIA DA FISICA, 2012. ISBN 9788578611637.
- DRUMMOND, J. L.; CAILAS, M. D.; CROKE, K. Mercury generation potential from dental waste amalgam. **Journal of Dentistry**, v. 31, n. 7, p. 493 – 501, 2003. ISSN 0300-5712.
- FAEZ, R. et al. Polímeros condutores. **Química nova na Escola**, v. 19, n. 11, p. 13–18, 2000.
- FAEZ, R. et al. Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 10, n. 3, p. 130–137, 2000.
- FAHMI, A. et al. Functional hybrid materials. **Materials today**, Elsevier, v. 12, n. 5, p. 44–50, 2009.
- GARCÍA-FERNÁNDEZ, M. J. et al. Proposed mechanisms for the removal of nitrate from water by platinum catalysts supported on polyaniline and polypyrrole. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 225, p. 162–171, 2018. ISSN 0926-3373.
- GOUTHAM, S. et al. Room temperature lpg resistive sensor based on the use of a few-layer graphene/sno 2 nanocomposite. **Microchimica Acta**, Springer, v. 185, n. 1, p. 69, 2018.
- GUARANY, C. A. Estudos de materiais ferroelétricos por espectroscopia no infravermelho. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2004.
- GUO, X. et al. Study on preparation of sno 2-tio 2/nano-graphite composite anode and electro-catalytic degradation of ceftriaxone sodium. **Chemosphere**, Elsevier, v. 164, p. 421–429, 2016.
- HEEGER, A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 73, n. 3, p. 681, 2001.
- KESHTKAR, S.; RASHIDI, A.; KOOTI, M. Development of tin dioxide quantum dots/multi-walled carbon nanotubes and tin dioxide quantum dots/carbon nanohorns nanohybrids as low temperatures natural gas sensors. **Ceramics International**, Elsevier, v. 43, n. 16, p. 14326–14333, 2017.
- KHUSPE, G. et al. Ammonia gas sensing properties of csa doped pani-sno2 nanohybrid thin films. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 185, p. 1–8, 2013.
- KITTEL, C. **Introdução À Física Do Estado Sólido** . [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.

LIU, L. et al. Identification of oxygen vacancy types from raman spectra of  $\text{SnO}_2$  nanocrystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, v. 43, n. 10, p. 1423–1426, 2012.

LIU, X. et al. Facile fabrication of conductive polyaniline nanoflower modified electrode and its application for microbial energy harvesting. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 255, p. 41–47, 2017.

MACCHI, C. et al. Vacancy-like defects in nanocrystalline  $\text{SnO}_2$ : influence of the annealing treatment under different atmospheres. **Philosophical Magazine**, Taylor & Francis, p. 1–20, 2017.

MACDIARMID, A. G. Nobel lecture: “synthetic metals”: A novel role for organic polymers. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 73, n. 3, p. 701, 2001.

MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines: a novel class of conducting polymers. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, Royal Society of Chemistry, v. 88, p. 317–332, 1989.

MACIEL, A. et al. Dióxido de estanho nanoestruturado como sensor de  $\text{NO}_x$  nanostructured tin dioxide as a  $\text{NO}_x$  gas sensor. **Cerâmica**, Directory of Open Access Journals, v. 49, n. 311, p. 163–167, 2003.

MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química nova**, v. 19, n. 4, p. 388–399, 1996.

MAURITY, A. et al. Construção de um sistema de caracterização das propriedades de transporte de filmes finos pelo efeito hall. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Sociedade Brasileira de Física, p. 1–8, 2012.

MOURA, C. C. et al. Raman spectroscopy and coherent anti-stokes raman scattering imaging: prospective tools for monitoring skeletal cells and skeletal regeneration. **Journal of The Royal Society Interface**, The Royal Society, v. 13, n. 118, p. 20160182, 2016.

MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Electronic structure of tin dioxide surfaces. **Physical Review B**, APS, v. 27, n. 12, p. 7624, 1983.

PADILLA, R. M. A. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2011.

PARK, C. H.; JANG, S. K.; KIM, F. S. Conductivity enhancement of surface-polymerized polyaniline films via control of processing conditions. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 429, p. 121–127, 2018.

PAWAR, S. et al. Synthesis and characterization of polyaniline:  $\text{TiO}_2$  nanocomposites. **International Journal of Polymeric Materials**, Taylor & Francis, v. 59, n. 10, p. 777–785, 2010.

PENG, P. et al. Synthesis and performance of apple-like tin oxide as anode for li-ion batteries. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 262, p. 61–65, 2014.

PEREIRA, H. A. B. d. S. et al. Recovery of silver residues from dental amalgam. **Journal of Applied Oral Science**, SciELO Brasil, v. 18, n. 2, p. 121–126, 2010.

- RANGEL, J. H. G. et al. Síntese e caracterização estrutural de  $\text{SnO}_2$  dopado com Ni. **HOLOS**, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, v. 4, 2011.
- RATHORE, M.; SINGH, A.; PANT, V. A. The dental amalgam toxicity fear: a myth or actuality. **Toxicology international**, Medknow Publications, v. 19, n. 2, p. 81, 2012.
- SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. [S.l.]: UNESP, 2008.
- SINGH, A. K. et al. Sources of electrical conductivity in  $\text{SnO}_2$ . **Physical Review Letters**, APS, v. 101, n. 5, p. 055502, 2008.
- SOUZA, V. S. de; FROTA, H. O. da; SANCHES, E. A. Polyaniline- $\text{CuO}$  hybrid nanocomposite with enhanced electrical conductivity. **Journal of Molecular Structure**, Elsevier, v. 1153, p. 20–27, 2018.
- SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4. ed. São Paulo: John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0-471-70606-X.
- STEJSKAL, J.; GILBERT, R. Polyaniline. preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 857–867, 2002.
- TITA, V. **Contribuição ao estudo de danos e falhas progressivas em estruturas de material compósito polimérico**. Tese (Doutorado) — Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- VARLEY, J. et al. Hydrogen interactions with acceptor impurities in  $\text{SnO}_2$ : First-principles calculations. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 24, p. 245206, 2009.
- WEI, L.; CHEN, Q.; GU, Y. Effects of inorganic acid in DBSA-PANI polymerization on transparent PANI- $\text{SiO}_2$  hybrid conducting films. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 501, n. 2, p. 313–316, 2010.
- XIONG, S. et al. Synthesis and performance of highly stable star-shaped polyaniline electrochromic materials with triphenylamine core. **Journal of Electronic Materials**, Springer, v. 47, n. 2, p. 1167–1175, 2018.
- YU, Q.-Z. et al. Polyaniline nanowires on  $\text{TiO}_2$  nano/microfiber hierarchical nano/microstructures: Preparation and their photocatalytic properties. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 129, n. 1, p. 666–672, 2011.
- ZOPPI, R. A.; PAOLI, M.-A. D. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: perspectivas atuais. **Química nova**, v. 16, n. 6, p. 560–569, 1993.