

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Bismark Nogueira da Silva

**Utilização de filmes de polianilina na preparação de nanopartículas
metálicas e bimetálicas**

Juiz de Fora

2019

Bismark Nogueira da Silva

Utilização de filmes de polianilina na preparação de nanopartículas metálicas e bimetálicas

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Inorgânica.

Orientadora: Profa. Dra. Celly Mieke Shinohara Izumi

Juiz de Fora

2019

*Dedico este trabalho aos meus pais Sebastião e Lúcia por todo carinho e apoio
que me deram.*

Agradecimentos

Agradeço à Deus, por toda as bênçãos concedidas durante o mestrado.

Aos meus pais por todo o apoio concedido.

À professora Celly M. S. Izumi, por todo empenho e dedicação em me orientar e ajudar na minha adaptação ao mestrado.

À professora Dra. Márcia L. A. Temperini por me receber tão bem e ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM-IQUSP) pela utilização do equipamento Raman Renishaw InVia e utilização do laboratório químico na purificação da anilina.

Ao mestrando Jayr Henrique (LEM-IQUSP) por sua disponibilidade em me ajudar na utilização dos equipamentos.

Aos professores do LabNano UFJF Dr. Gustavo Andrade e Dr. Antônio Sant'Ana pela disposição em ajudar-me.

Ao Dr. Braúlio S. Archanjo do INMETRO, em Duque de Caxias - RJ, pela utilização dos equipamentos de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

À Moyra, Beatriz e Flávia pela amizade e ajuda constante nos afazeres referentes ao mestrado.

Aos amigos de laboratório e Universidade Eduarda, William, Álvaro, Paulo e os demais componentes do LabNano.

À Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) e agências de fomento FAPEMIG e CNPq.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho, nanopartículas de Ag e nanopartículas bimetálicas de Ag-Au e Au-Ag sobre filmes de nanofibras de polianilina (PANI) foram preparadas. Cada etapa do trabalho foi caracterizada utilizando as espectroscopias de absorção no UV-VIS-NIR e Raman e as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. A análise da composição das nanopartículas bimetálicas foi realizada através da espectroscopia de raio X por dispersão em energia.

Nanofibras PANI dopadas com HCl foram sintetizadas via mistura rápida dos precursores persulfato de amônio e anilina. Essas nanofibras do sal de esmeraldina (ES), que possuem espessura média de 27 nm, foram imersas em solução básica para a desprotonação e formação da base de esmeraldina (EB). Slides de vidro e slides de vidro modificados com solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ foram utilizados como substrato para a deposição das nanofibras, através da imersão na suspensão do ES, formando filmes finos de PANI. Filmes espessos também foram preparados gotejando-se a suspensão da PANI sobre o slide de vidro. Além do filme dopado com HCl, filmes dopados com ácido cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico foram preparados imergindo os filmes das nanofibras EB nas soluções dos respectivos ácidos.

Os filmes do ES dopados com os diferentes ácidos e o filme EB foram imersos em solução de AgNO_3 para a redução dos íons Ag^+ e formação das nanopartículas de prata. Verificou-se que tamanho e a forma das nanopartículas de prata dependem fortemente do dopante e da espessura do filme ES. Observou-se a formação de nano e microestruturas na faixa de 2 a 370 nm com formas de agulhas, esferas, placas e fios.

O filme fino e espesso dopado com HCl com nanopartículas de prata depositadas foram posteriormente imersos em solução de HAuCl_4 para a formação das nanopartículas bimetálicas Ag-Au. Nanopartículas bimetálicas Au-Ag foram preparadas através da imersão do filme dopado com HCl, fino e espesso, primeiramente na solução do sal ouro e posteriormente na solução do sal de prata. As estruturas formadas apresentaram formas cúbicas, esféricas, fios com tamanho médio na faixa de 5 a 700 nm influenciadas pela espessura do filme e mecanismo de síntese. Além disso, modificações na estrutura polimérica são observadas com a indicação da presença de grupos fenazina, fenoxazina e safranina.

Palavras chave: PANI. Nanopartículas metálicas. Nanopartículas bimetálicas.

ABSTRACT

In this work, Ag nanoparticles and bimetallic nanoparticles of Ag-Au and Au-Ag on polyaniline (PANI) nanofibre films were prepared. Each stage of the work was characterized using UV-VIS-NIR absorption and Raman spectroscopies, and scanning and transmission electron microscopies. The analysis of the composition of the bimetallic nanoparticles was performed by energy dispersion using the X-ray spectroscopy.

PANI nanofibers doped with HCl were synthesised via a fast mixture of ammonium persulfate and aniline precursors. These nanofibers of esmeraldine salt (ES), which have an average thickness of 27 nm, were immersed in a basic solution for the deprotonation and formation of the base of esmeraldine base (EB). Bare glass substrates and modified glass substrates prepared by immersion in $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ solutions, were used for the deposition of nanofibers, through immersion in the suspension of the ES, forming thin films of PANI. Thick films were also prepared by dripping the suspension of the PANI on the glass slide. In addition to the film doped with HCl, films doped with citric acid, phosphoric acid, mandelic acid, and toluene sulfonic acid were also prepared.

The films of ES doped with the different acids and the EB film were immersed in AgNO_3 solution for the reduction of Ag^+ ions and formation of silver nanoparticles. It was noticed that the size and shape of the silver nanoparticles strong depend on the dopant and the thickness of the ES film. It was observed the formation of nano and microstructures in the range of 2 to 370 nm with shapes of needles, spheres, plates, and wires.

The thin and thick films doped with HCl containing silver nanoparticles were subsequently immersed in HAuCl_4 solution for the formation of bimetallic nanoparticles Ag-Au. It was also prepared bimetallic nanoparticles Au-Ag onto the films doped with HCl (thin and thick films) first by immersion in a gold salt solution and then immersion in a silver salt solution. The structures formed presented cubical, spherical, medium-sized wires in the range of 5 to 700 nm influenced by film thickness and synthesis mechanism. In addition, modifications in the polymeric structure were observed indicating the presence of phenazine, phenoxazine and safranin groups.

Keywords: PANI. Metal nanoparticles. Bimetallic nanoparticles.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 - Esquema da ressonância de plasmon de superfície localizada em nanopartículas metálicas. | 17 |
| Figura 2 - Escala de condutividade dos materiais isolantes, semicondutores, metais e dos polímeros condutores..... | 21 |
| Figura 3 - Estrutura geral da PANI..... | 25 |
| Figura 4 - Interconversão das diferentes formas da PANI e dos seguimentos quinônicos da EB em semiquinônicos na ES no processo de dopagem protônica. | 26 |
| Figura 5 - Imagens MET das (a) nanofibras ES formadas inicialmente na síntese lenta e do (b) crescimento secundário da PANI sobre as nanofibras ES. Imagens MEV da (c) PANI bulk e das (d) nanofibras ES formadas pela síntese rápida. | 27 |
| Figura 6 - Esquema da síntese de nanopartículas metálicas via redução química de íons metálicos por PCs. | 29 |
| Figura 7 – Imagens MEV das membranas PANI (a) porosa e (b) densa..... | 30 |
| Figura 8 - Imagens MEV das nanopartículas de prata depositadas sobre o filme PANI poroso dopado com os ácidos (a) clorídrico, (b) mandélico, (c) cítrico, (d) tolueno sulfônico, (e) trifluoro acético e (f) fosfórico. | 31 |
| Figura 9 - Imagens MEV das nanopartículas de prata depositadas sobre o filme PANI denso dopado com os ácidos (a) clorídrico, (b) mandélico, (c) cítrico, (d) tolueno sulfônico, (e) trifluoro acético e (f) fosfórico. | 32 |
| Figura 10 - Imagens MEV da estrutura bimetálica Au-Ag formada sobre membrana PANI em diferentes tempos de reação (a) 10 s e (b) 10 min. | 33 |
| Figura 11 - Espectros UV-VIS-NIR da PANI em diferentes estados de oxidação. | 34 |
| Figura 12 – (a) Esquema da mudança da morfologia das nanopartículas de prata exposta à luz UV. (b) Fotografia das soluções coloidais com nanopartículas de prata expostas à luz UV em diferentes períodos de tempo: 0, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 125 min com seus respectivos valores de absorção em nm. (c) Espectro UV-VIS-NIR das soluções coloidais indicando o deslocamento das bandas de ressonância plasmônica. | 35 |
| Figura 13 - (a) Imagens MET de nanobastões de ouro com diferentes dimensões numeradas de 1 a 5. (b) Soluções aquosas dos nanobastões. (c) Espectro UV-VIS-NIR das soluções aquosas dos nanobastões. | 36 |
| Figura 14 - Esquema representativo do espalhamento (a) Rayleigh, (b) Raman Stokes, (c) Raman anti-stokes e (d) Raman ressonante. | 38 |

| | |
|--|----|
| Figura 15 - Estrutura química dos grupos (a) fenazina, (b) fenoxazina e (c) safranina. | 40 |
| Figura 16 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) das formas EB, PB e ES da PANI..... | 39 |
| Figura 17 - Espectros UV-VIS-NIR da PANI bulk nas formas (a) EB e (b) ES dopada com HCl..... | 50 |
| Figura 18 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ e 1064 nm) da PANI bulk na forma (a) ES e (b) EB. | 51 |
| Figura 19 - Imagens (a) MEV e (b) MET das nanofibras ES dopadas com HCl. | 52 |
| Figura 20 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ e 1064 nm) das nanofibras ES dopadas com HCl..... | 53 |
| Figura 21 - a) Esquema do processo do tratamento superficial dos slides de vidro. b) Espectros UV-VIS-NIR dos filmes das nanofibras ES adsorvido em slide vidro modificado com solução piranha ácida e básica..... | 54 |
| Figura 22 - Imagens de microscopia óptica dos filmes finos das nanofibras ES dopadas com HCl adsorvidas em (a) slide de vidro não modificado e em (b) slide de vidro modificado..... | 55 |
| Figura 23 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) das nanofibras EB. | 56 |
| Figura 24 - Imagens MET das nanopartículas de prata reduzidas em filme de nanofibras (a) EB, (b) ES adsorvido em slides de vidro não modificados e (c) modificados..... | 57 |
| Figura 25 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes (a) F-EB e F-EB-Ag, (b) F-Cl e F-Cl-Ag, (c) F-Cl-M e F-Cl-M-Ag. | 59 |
| Figura 26 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes (a) F-EB e F-EB-Ag, (b) F-Cl e F-Cl-Ag e (c) F-Cl-M e F-Cl-M-Ag. | 61 |
| Figura 27 - Estruturas dos ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico. | 62 |
| Figura 28 - Imagens MEV das nanopartículas depositadas nos filmes (a) e (b) F-cit-Ag, (c) F-fosf-Ag, (d) F-fosf-M-Ag, (e) F-mand-Ag, (f) F-mand-M-Ag e (g) F-tolsul-Ag. | 64 |
| Figura 29 - Espectros UV-VIS-NIR para os filmes das nanofibras PANI sobre slide de vidro e slide de vidro modificado dopadas com os ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 | 65 |
| Figura 30 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes das nanofibras PANI sobre slides de vidro e slides de vidro modificado dopadas com os ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 31 - Imagem de microscopia óptica do filme espesso das nanofibras PANI dopada com HCl sobre slide de vidro. | 67 |
| Figura 32 - Imagens MEV das nanopartículas de prata reduzidas por filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (e) tolueno sulfônico. | 68 |
| Figura 33 - Espectros de (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes E-Cl e E-Cl-Ag. | 69 |
| Figura 34 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 | 70 |
| Figura 35 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 | 71 |
| Figura 36 - Imagens MEV do filme F-Cl-Ag-Au com a presença de estruturas (a) esféricas, (b) dispersas e (c) aglomerados de Ag e Au. | 72 |
| Figura 37 - Espectros EDS das estruturas (a) esféricas, (b) dispersas e (c) aglomeradas sobre o filme F-Cl-Ag-Au. | 73 |
| Figura 38 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes F-Cl-Ag e F-Cl-Ag-Au. | 75 |
| Figura 39 - Imagens MEV das (a) microestruturas, (b) estruturas e aglomerados de Ag e Au formadas na superfície do filme E-Cl-Ag-Au. | 76 |
| Figura 40 – Espectros EDS das (a) microestruturas, (b) nanopartículas dispersas e (c) aglomerados das estruturas de Ag e Au sobre o filme E-Cl-Ag-Au. | 77 |
| Figura 41 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes E-Cl-Ag e E-Cl-Ag-Au. | 78 |
| Figura 42 - Imagens MEV das (a) nanopartículas de Au depositadas sobre filme F-Cl-Au, (b) nanopartículas de Au quase esféricas e (c) nanopartículas com morfologia de nanobastões e nanofios de Au. | 79 |
| Figura 43 - Imagens MEV das (a) nanopartículas cúbicas e (b) de nanopartículas sobre estruturas esféricas sobre o filme F-Cl-Au-Ag. | 80 |
| Figura 44 - Espectros EDS dos (a) nanocubos e das (b) microesferas depositadas sobre o filme F-Cl-Au-Ag. | 80 |

| | |
|---|----|
| Figura 45 - Esquema da formação das nanopartículas bimetálicas Au-Ag sobre o filme F-Cl. | 81 |
| Figura 46 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes F-Cl-Au e F-Cl-Au-Ag. | 82 |
| Figura 47 - Imagens MEV das partículas de Au com (a) morfologia de bastões e fios e (b) aglomerados depositados sobre filme E-Cl-Au. | 83 |
| Figura 48 - Imagens MEV das nanopartículas bimetálicas formadas sobre o filme E-Cl-Au-Ag em três diferentes magnificações (a) $3\mu\text{m}$, (b) $1\mu\text{m}$ e (c) 50 nm | 84 |
| Figura 49 - Espectros EDS dos nanocubos bimetálicos formados no filme E-Cl-Au-Ag em dois diferentes pontos (a) e (b). | 85 |
| Figura 50 – Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) dos filmes E-Cl-Au e E-Cl-Au-Ag..... | 86 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Exemplos de nanopartículas bimetálicas de Au ou Ag associadas com outro metal e suas aplicações. | 19 |
| Tabela 2 - Estrutura dos principais polímeros condutores e seus valores de condutividade em S/cm. | 24 |
| Tabela 3 - Potenciais de redução de alguns íons metálicos e da PANI. | 29 |
| Tabela 4 - Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 488, 633, 676,4$ e 1064 nm) da LB, ES, EB e PB. | 41 |

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E SIGLAS

α_M – Polarizabilidade da esfera de metal

β – Deformação angular (no plano)

ν - Estiramento

ϑ_0 – Frequência do laser

ϑ_j – Frequência vibracional do modo j

Q_j – j -ésimo modo vibracional normal

Q_j^0 – Amplitude do Q_j

ε_0 – Permissividade do vácuo

ε_m – Permissividade do ambiente

$\varepsilon_M(\omega)$ - Permissividade da função dielétrica da esfera de metal

E_0 – Campo elétrico

n – índice de refração

P_M – Dipolo induzido

t - tempo

BMNPs – Nanopartículas bimetálicas

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

Cl – Ácido clorídrico

cit – Ácido cítrico

EB – Base de esmeraldina

ES – Sal de Esmeraldina

E – Filme de nanofibras de polianilina espesso

F – Filme de nanofibras de polianilina fino

fosf – Ácido fosfórico

M – Modificado

mand – Ácido mandélico

MNPs – Nanopartículas metálicas

NIR- Infravermelho próximo

PANI – Polianilina

PCs - Polímeros condutores

Pho – Fenoxazina

Phz – Fenazina

PB – Penigranilina base

LSPR – Ressonância do plasmon de superfície localizado

Saf – Safranina

tolsul – Ácido tolueno sulfônico

UV - Ultravioleta

UV-VIS-NIR – Espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 1.1 Nanopartículas metálicas e bimetálicas | 16 |
| 1.1.1 Nanopartículas metálicas..... | 16 |
| 1.1.2 Nanopartículas bimetálicas..... | 18 |
| 1.2 Polímeros condutores..... | 20 |
| 1.2.1 Polianilina..... | 25 |
| 1.2.2 Nanofibras de PANI | 27 |
| 1.3 Síntese de nanopartículas utilizando polímeros condutores | 28 |
| 1.4 Estudo espectroscópico da polianilina..... | 34 |
| 1.4.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR | 34 |
| 1.4.1 Espectroscopia Raman..... | 36 |
| 2 OBJETIVOS..... | 42 |
| 2.1 Objetivos gerais | 42 |
| 2.2 Objetivos específicos | 42 |
| 3 PARTE EXPERIMENTAL..... | 43 |
| 3.1 Reagentes | 43 |
| 3.2 Síntese PANI “bulk” ES e EB..... | 43 |
| 3.2.1 Síntese do sal de esmeraldina (ES)..... | 43 |
| 3.2.2 Síntese da base de esmeraldina (EB)..... | 43 |
| 3.3 Síntese das nanofibras PANI | 44 |
| 3.3.1 Síntese das nanofibras ES dopadas com ácido clorídrico | 44 |
| 3.4 Preparação dos filmes das nanofibras PANI..... | 44 |
| 3.4.1 Preparação dos substratos..... | 44 |
| 3.4.2 Preparação dos filmes finos e espessos das nanofibras PANI | 44 |
| 3.5 Dopagem dos filmes finos e espessos das nanofibras EB | 45 |
| 3.6 Síntese das nanopartículas de prata | 45 |
| 3.7 Síntese das nanopartículas bimetálicas prata e ouro..... | 46 |

| | |
|--|-----------|
| 3.8 Instrumentação..... | 47 |
| 3.8.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR | 47 |
| 3.8.2 Espectroscopia Raman ressonante | 47 |
| 3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)..... | 47 |
| 3.8.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)..... | 48 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 4.1 PANI <i>bulk</i> | 49 |
| 4.2 Nanofibras PANI | 52 |
| 4.3 Filmes finos das nanofibras EB e ES dopadas com ácido clorídrico..... | 53 |
| 4.4 Filmes finos das nanofibras PANI dopadas com ácidos cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico..... | 61 |
| 4.5 Filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com diferentes ácidos | 67 |
| 4.6 Nanopartículas bimetálicas de prata e ouro em filmes finos e espessos de nanofibras PANI dopadas com HCl | 72 |
| 4.6.1 Filmes finos e espessos imersos em solução de $AgNO_3$ ($0,01\ mol\ L^{-1}$) e $H AuCl_4$ ($0,01\ mol\ L^{-1}$) respectivamente..... | 72 |
| 4.6.2 Filmes finos e espessos imersos em solução de $H AuCl_4$ ($0,01\ mol\ L^{-1}$) e $AgNO_3$ ($0,01\ mol\ L^{-1}$) respectivamente..... | 78 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 87 |
| 6 PERSPECTIVAS FUTURAS | 89 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 90 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Nanopartículas metálicas e bimetálicas

1.1.1 Nanopartículas metálicas

Nanopartículas metálicas (MNPs) são utilizadas desde a antiguidade, quando utilizavam soluções coloidais de ouro para o tingimento de vidro (Goesmann e Feldmann, 2010). Porém, foi Michael Faraday o responsável pelo início dos estudos das propriedades dessas partículas nanométricas e da síntese de coloides de ouro em 1857 (Faraday, 1857). Com o passar dos anos as pesquisas em torno do mundo nanométrico evoluíram de tal modo que as propriedades desses materiais são exploradas em diversas aplicações nos dias atuais. De acordo com Goesmann e Feldmann (2010), nanopartículas são definidas como materiais que apresentam propriedades físico-químicas diferentes em comparação com seus equivalentes convencionais (*bulk*) por apresentarem pelo menos uma dimensão menor do que 100 nm. Deste modo, características como reatividade, toxicidade, absorção/espalhamento de luz, *band-gap*, ponto de fusão e calor específico, por exemplo, podem ser diferentes das exibidas em sistemas com maiores dimensões (Filho e Serra, 2015).

As diminuições do tamanho destes materiais metálicos conduzem a um aumento exponencial na área superficial em relação ao volume, o que torna a superfície das nanopartículas muito reativas. Essa característica torna as nanopartículas metálicas importantes ferramentas em reações de catálise, já que possuem um grande número de centros catalíticos ativos na superfície e poucos átomos internos inativos (Goesmann e Feldmann, 2010). Além disso, o pequeno tamanho destas partículas conduz a um melhoramento no comportamento magnético e a uma temperatura de fusão mais baixa.

Quando a estrutura eletrônica das nanopartículas metálicas é influenciada pelo seu tamanho, os fenômenos são chamados de efeitos quânticos dependentes do tamanho. O exemplo mais proeminente é a ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*). Esse fenômeno consiste na oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução causada pela interação com a luz que promove um dipolo induzido oscilante levando a uma intensificação do campo elétrico (Figura 1) (Kelly *et al.*, 2003). Em um modelo simples, se uma esférica metálica de raio “ r ” é muito menor do que o comprimento de onda (λ) da luz incidente, uma aproximação eletrostática

pode ser aplicada para avaliar o dipolo induzido (P_M) da esfera metálica sob a irradiação. P_M é proporcional ao campo elétrico incidente (E_0) de acordo com a seguinte equação:

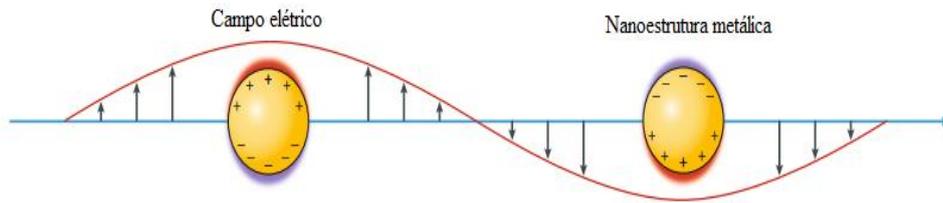
$$P_M = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_m} E_0 \text{ (Equação 1)}$$

Os termos ϵ_0 , ϵ_m e $\epsilon_M(\omega)$ correspondem à permissividade do vácuo, a permissividade do ambiente circundante e da função dielétrica da esfera de metal, respectivamente. O dipolo induzido também pode ser expresso em termos da polarizabilidade da esfera de metal (α_M), como $P_M = \epsilon_0\epsilon_m\alpha_M E_0$. Portanto, α_M pode ser definido como:

$$\alpha_M = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_M(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_m} \text{ (Equação 2)}$$

A Equação 2 nos diz que a polarizabilidade da esfera metálica experimenta uma intensificação ressonante quando o termo $\epsilon_M(\omega) + 2\epsilon_m$ tende a zero (Zhan *et al.*, 2018).

Figura 1 - Esquema da ressonância de plasmon de superfície localizada em nanopartículas metálicas.



Fonte: Adaptada de (Zhan *et al.*, 2018)

Isso significa que a cor das diferentes esferas metálicas é ditada pela frequência (comprimento de onda) na qual a permissividade relativa do metal satisfaz $\epsilon_M(\omega) = -2\epsilon_m$. A partir desta condição de ressonância, também podemos observar que a resposta plasmônica de uma partícula metálica é sensível ao seu ambiente local, uma mudança na ϵ_m altera o valor de $\epsilon_M(\omega)$ no qual a ressonância ($\epsilon_M(\omega) = -2\epsilon_m$) ocorre. Para um vidro típico no visível, o índice de refração, n , é 1,5 de modo que a permissividade relativa ($\epsilon_m = n^2$) é 2,25. A condição de ressonância é então satisfeita quando $\epsilon_M(\omega) = -4,5$. Para o ouro isso ocorre na parte verde do espectro, a 520 nm, enquanto que para a prata ocorre no violeta (420 nm) (Murray e Barnes, 2007).

Devido a esta grande intensificação do campo elétrico próximo à superfície, estruturas que suportam plasmon de superfície são interessantes para aplicações em dispositivos ópticos e marcadores biológicos. Em particular as MNPs de Ag e Au

despertam bastante interesse pois exibem LSPR na faixa visível do espectro. As MNPs também apresentam relevante importância em estudos analíticos e espectroscópicos através dos efeitos de intensificação por superfície como: fluorescência intensificada por superfície (SEF), espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) e espectroscopia de absorção no infravermelho intensificada por superfície (SEIRA) (Barnes, Dereux e Ebbesen, 2003; Tam *et al.*, 2007).

As nanopartículas metálicas podem ser sintetizadas usando duas abordagens técnicas chamadas de *top-down* e *bottom-up* (Ozin *et al.*, 2009). Na abordagem *top-down*, o material *bulk* é decomposto em nanopartículas como no caso da moagem. Na abordagem *bottom-up*, as nanopartículas se combinam de modo a formar o material *bulk* como na síntese de fase líquida (hidrólise, síntese hidrotérmica e processo sol-gel).

1.1.2 Nanopartículas bimetálicas

As propriedades LSPR das nanopartículas de Au podem ser aprimoradas através da formação de ligas com outros metais, como por exemplo a Ag. Essa liga forma um material híbrido que além de ter as propriedades pertencentes ao Au, incorpora aquelas pertencentes a Ag. O par Au-Ag é apenas um exemplo dos inúmeros sistemas bimetálicos que têm sido explorados. As novas propriedades ópticas associadas aos nanocristais bimetálicos permitiram aplicações inovadoras como geração de imagens, catálise, química plasmônica avançada e espectroscopia (Gilroy *et al.*, 2016).

Em termos de ordenação atômica, as estruturas bimetálicas podem ser divididas em ligas e compostos intermetálicos. A liga é constituída de dois metais que são distribuídos aleatoriamente, enquanto que um composto intermetálico se refere a um sistema que tem ordem atômica de longo alcance e estequiometria bem definida. Esta especificação é importante porque ligas e compostos intermetálicos tendem a ter propriedades diferentes, mesmo se eles compartilham a mesma composição elementar e proporção atômica (Gilroy *et al.*, 2016). A Tabela 1 reúne alguns exemplos de aplicação de nanopartículas bimetálicas contendo Au ou Ag associado a outro metal. Como pode ser observado nanopartículas bimetálicas de Au-Ag podem ter diferentes aplicações, isso porque a síntese e a ordenação atômica dos metais variam em cada caso.

Tabela 1 - Exemplos de nanopartículas bimetálicas de Au ou Ag associadas com outro metal e suas aplicações.

| Composição | Aplicação | Referência |
|---|--|---------------------------------------|
| Au-Pd | Aplicação na reação de acoplamento de Suzuki. | (Nasrollahzadeh <i>et al.</i> , 2014) |
| Ag-Pd | Eletrodo de carbono vítreo modificado para detecção de L-cisteína. | (Murugavelu e Karthikeyan, 2014) |
| Ag-Cu | Investigação de estudos de toxicidade in vitro. | (Thakore <i>et al.</i> , 2015) |
| Au-Pt | Aplicação em imunossensor eletroquímico para detecção de antígeno carcinoembrionário. | (Cao <i>et al.</i> , 2013) |
| Au-Ag (Síntese pelo método de redução) | Atividade antibacteriana. | (Bankura <i>et al.</i> , 2014) |
| Au-Ag (Síntese verde) | Catalisadores na redução de 2-, 3-, 4-nitrofenóis e na degradação do alaranjado de metila. | (Kumari, Jacob e Philip, 2015) |

Fonte: Adaptada de (Sharma *et al.*, 2017)

Uma extensa coleção de protocolos para a síntese de nanopartículas bimetálicas é encontrada na literatura. A principal rota sintética consiste no crescimento mediado por gérmen (*Seed-Mediated Growth*). Nesse processo, nanopartículas pré-formadas chamadas de gérmen com características bem definidas servem como núcleos no processo de nucleação heterogênea de átomos provenientes da redução de um metal. Outro método a ser considerado é a substituição galvânica na qual ocorre um processo eletroquímico envolvendo a oxidação de um metal M (referido como sacrifício e que terá a função de molde (*template*)) pelos íons de outro metal N que tem um potencial de redução mais positivo. Tendo esta condição satisfeita, os íons metálicos de N removem os elétrons do metal M, se reduzem e se depositam na superfície do molde, enquanto o seu interior se dissolve. A estrutura final é caracterizada por uma nanoestrutura bimetálica oca que

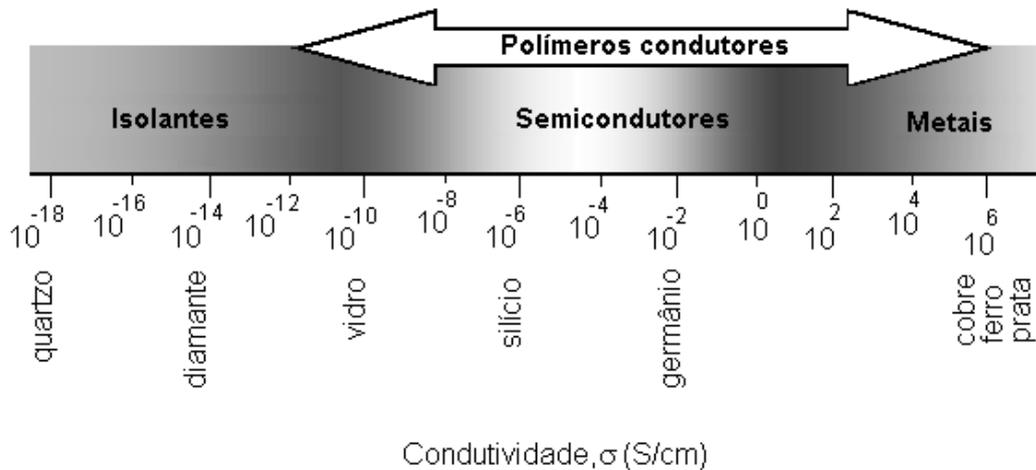
assume a forma do molde inicial. A corredução é um dos métodos mais simples para a formação de ligas e compostos intermetálicos. Esse método envolve a redução simultânea de dois precursores contendo íons metálicos, que então formam núcleos e crescem juntos para gerar nanocristais. Outra rota poderosa para a síntese de nanocristais bimetálicos consiste na decomposição térmica concorrente, também conhecida como termólise. Similar à corredução, a decomposição térmica simultânea de dois precursores contendo metais resulta na formação de núcleos que se formam e crescem juntos para formar nanocristais bimetálicos (Gilroy *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, uma nova metodologia de síntese de nanopartículas tem sido explorada por diversos autores (Wang *et al.*, 2007; Xu *et al.*, 2011). Essa síntese consiste na utilização de membranas de polímeros condutores, como polianilina (PANI) e polipirrol (PPy), como substrato e agente redutor para a formação de nanopartículas metálicas (MNPs) e bimetálicas (BMNPs) depositadas em suas superfícies formando os chamados nanocompósitos.

1.2 Polímeros condutores

A descoberta de polímeros que conduzem corrente elétrica mudou completamente a visão que se tinha a respeito dessas macromoléculas orgânicas, principalmente quanto as suas aplicações. Até então os polímeros eram conhecidos por sua alta resistividade elétrica, contudo (Chiang *et al.*, 1977) demonstraram que a condutividade do poliacetileno, um dos polímeros conjugados, pode ser aumentada em várias ordens de grandeza quando em contato com moléculas como Cl₂, Br₂, I₂ ou AsF₅. Esses polímeros podem associar as propriedades mecânicas e processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético similar aos dos metais e semicondutores inorgânicos (MacDiarmid, 2001). A Figura 2 apresenta uma escala com o valor da condutividade (S/cm) de materiais isolantes, semicondutores, metais e dos polímeros condutores (PCs).

Figura 2 - Escala de condutividade dos materiais isolantes, semicondutores, metais e dos polímeros condutores.

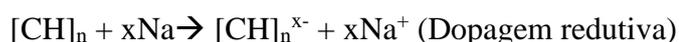
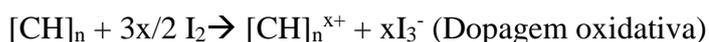


Fonte: (Medeiros *et al.*, 2012)

Os PCs também são chamados de polímeros conjugados devido à presença na cadeia polimérica de ligações duplas (C=C) alteradas por ligações simples (C-C). Esse fator permite uma deslocalização dos elétrons de valência ao longo do sistema π da cadeia polimérica, o qual é responsável pelas propriedades eletrônicas do polímero como a condutividade elétrica (Ak e Toppare, 2009). Na hibridização sp^2 presente nos carbonos conjugados o orbital p_z encontra-se em uma direção perpendicular aos orbitais hibridizados. São estes orbitais p_z , quando sobrepostos, que geram a deslocalização das ligações π . A configuração mais favorável para este sistema é a planar na qual o máximo de sobreposições de orbitais p_z são obtidos, o que gera materiais mais rígidos e insolúveis. Porém, em sistemas reais grandes torções angulares entre as ligações diminuem a deslocalização dos sistemas π , o que conseqüentemente diminui a condutividade do material (Nogueira, 2010). Dessa forma, os polímeros conjugados são compostos intrinsecamente isolantes ou semicondutores, os quais têm sua condutividade aumentada quando submetidos ao processo de dopagem.

Dopagem é um termo utilizado em analogia ao processo de dopagem de semicondutores no qual adiciona-se “impurezas” químicas em sua estrutura levando a um aumento da condutividade deste material. Existem dois tipos de impurezas químicas: a do tipo-n na qual um elemento como o fosforo é adicionado ao semicondutor como o silício e quatro dos cinco elétrons de valência daquele se ligam a esse covalentemente restando apenas um elétron livre que ganha movimento e gera corrente elétrica. O outro

tipo é chamado de tipo-p no qual um elemento como o boro é adicionado ao silício e os três elétrons de valência daquele se ligam a esse de forma que surgem lacunas que conduzem corrente elétrica. A dopagem polimérica consiste em uma reação redox na qual o polímero neutro é oxidado ou reduzido e convertido a um complexo iônico. Esse é constituído por um cátion ou ânion polimérico e um contra íon que é a forma reduzida de um agente oxidante ou forma oxidada de um agente redutor. O uso de um agente oxidante corresponde a uma impureza do tipo-p e de um agente redutor do tipo-n na dopagem de semicondutores. Portanto, para que o polímero tenha sua condutividade aumentada deve possuir insaturações que permitam que reações redox possam ocorrer durante a dopagem (Bredas e Street, 1985). A dopagem do poliacetileno, que causa um aumento da condutividade de 10^{-5} S/cm para 10^4 S/cm pode ser realizada através da reação de oxirredução do polímero com um halogênio (tipo-p) como o I_2 ou com um metal alcalino como o sódio (tipo-n) como ilustrado abaixo (Nordén e Krutmeijer, 2000):

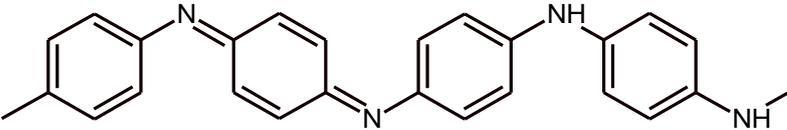
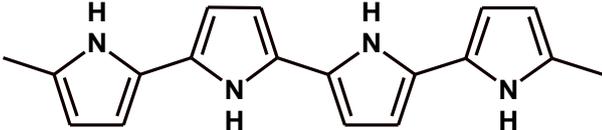
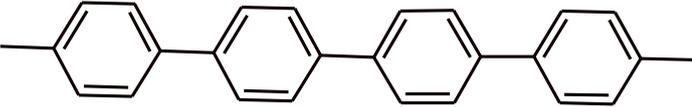
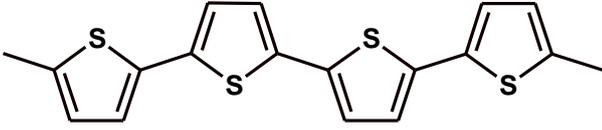


Inicialmente esse aumento da condutividade nos PCs era explicado pelo modelo de bandas, análogo ao utilizado para os semicondutores inorgânicos. Neste modelo, a interação de uma célula unitária do polímero com todos os seus vizinhos leva a formação de bandas eletrônicas. Os mais altos níveis eletrônicos ocupados são chamados de bandas de valência (BV) e os mais baixos não ocupados de bandas de condução (BC). A largura da banda proibida ou *band-gap* (E_g) entre BV e BC determinam as propriedades elétricas intrínsecas do material. Se este *gap* é estreito à temperatura ambiente, a excitação térmica dos elétrons da BV para a BC da origem a condutividade. Quando o *gap* é muito grande a excitação térmica não é suficiente para que ocorra a condução. Para os polímeros conjugados, o *band-gap* é em torno de 1,5 eV de maneira que são considerados isolantes. Na dopagem do tipo-p um elétron é removido da BV e na do tipo-n um elétron é adicionado na BC formando bandas semi-preenchidas. Quando as bandas estão cheias ou vazias não ocorre condução. Porém, o modelo de bandas não explica o fato de que a condutividade de alguns polímeros como o poliacetileno e o polipirrol estar associada à portadores de cargas de spin zero ao invés de elétrons desemparelhados (Bredas e Street, 1985).

Diante disso, para explicar a condutividade nos polímeros condutores foi proposto os portadores de carga chamados de *solitons*, *polarons* e *bipolarons*. Esses são defeitos estruturais na cadeia polimérica causados durante a polimerização ou via processo de dopagem. Em uma dopagem do tipo-p, ocorre uma distorção da cadeia polimérica devido a remoção de um elétron, isso ocorre devido a mudança na geometria do polímero carregado em comparação com o neutro. Dessa forma, há a formação de uma carga positiva e spin $\frac{1}{2}$, localizados em unidades repetitivas, a qual é chamada de *polaron* positivo. A remoção de um segundo elétron do *polaron* gera uma espécie com carga $+2e$ e spin zero e é denominada de *bipolarons*. Esses casos ocorrem em polímeros que possuem os estados fundamentais não degenerados como o polipirrol e polianilina. Os *solitons* ocorrem em polímeros com os estados fundamentais degenerados, no qual a curva de energia potencial do estado fundamental apresenta dois mínimos de igual energia, como no caso do trans-poliacetileno (Bredas e Street, 1985).

Devido a sua condutividade e processabilidade o poliacetileno (PA), a polianilina (PANI) e o polipirrol (PPy) encontram-se entre os polímeros condutores mais estudados. A Tabela 2 apresenta as estruturas dos principais polímeros conjugados e o seu valor da condutividade após a dopagem.

Tabela 2 - Estrutura dos principais polímeros condutores e seus valores de condutividade em S/cm.

| Polímero Condutor | Condutividade (S/cm) |
|---|-----------------------------------|
|  <p>Poliacetileno</p> | 10 ³ a 10 ⁶ |
|  <p>Polianilina</p> | 10 a 10 ³ |
|  <p>Polipirrol</p> | 600 |
|  <p>Poli(p-fenileno)</p> | 500 |
|  <p>Politiofeno</p> | 200 |

Fonte: Adaptada de (Faez *et al.*, 2000)

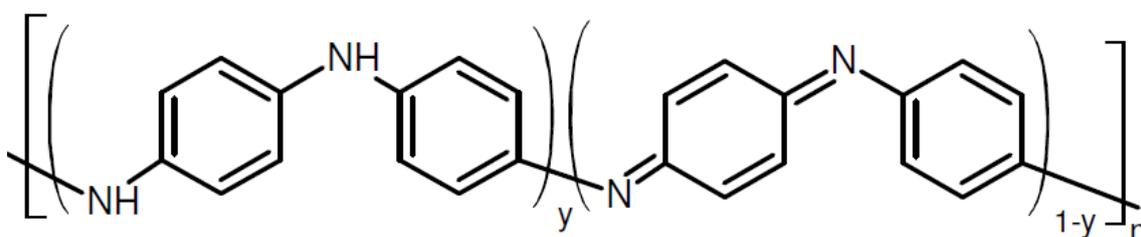
1.2.1 Polianilina

Em 1862, Letheby, sintetizou a PANI pela primeira vez quando observou a mudança de cor, quando submetido a diferentes tratamentos de pH, de um produto da oxidação da anilina (Letheby, 1862). Contudo, somente em 1968 observou-se que esse polímero apresentava alta condutividade elétrica dependente da acidez (Surville, Jozefowicz e Yu, 1968). A partir de então os estudos acerca das propriedades e aplicações da polianilina se intensificaram.

A PANI é um dos polímeros condutores mais promissores devido a sua fácil síntese, dopagem, baixo custo, alta condutividade e estabilidade. Suas propriedades físico-químicas são exploradas em diversas aplicações como em OLEDs, capacitores, dispositivos eletrocromáticos, sensores biológicos, entre outros (Boeva e Sergeyev, 2014; Heinze, 1991; Baker, Huang e Kaner, 2017).

Embora seja um homopolímero, tendo como monômero a anilina, a PANI pode apresentar segmentos benzênicos e quinônicos em diferentes proporções dependendo do seu estado de oxidação. A sua estrutura geral é apresentada na Figura 3. Quando $y = 1$ temos a forma totalmente reduzida chamada de leucoesmeraldina (LB), quando $y = 0,5$ a PANI se encontra na forma semi-oxidada denominada de esmeraldina (EB) e quando $y = 0$ a estrutura representa a forma totalmente oxidada chamada de pernigranilina (PB) (MacDiarmid e Epstein, 1989).

Figura 3 - Estrutura geral da PANI

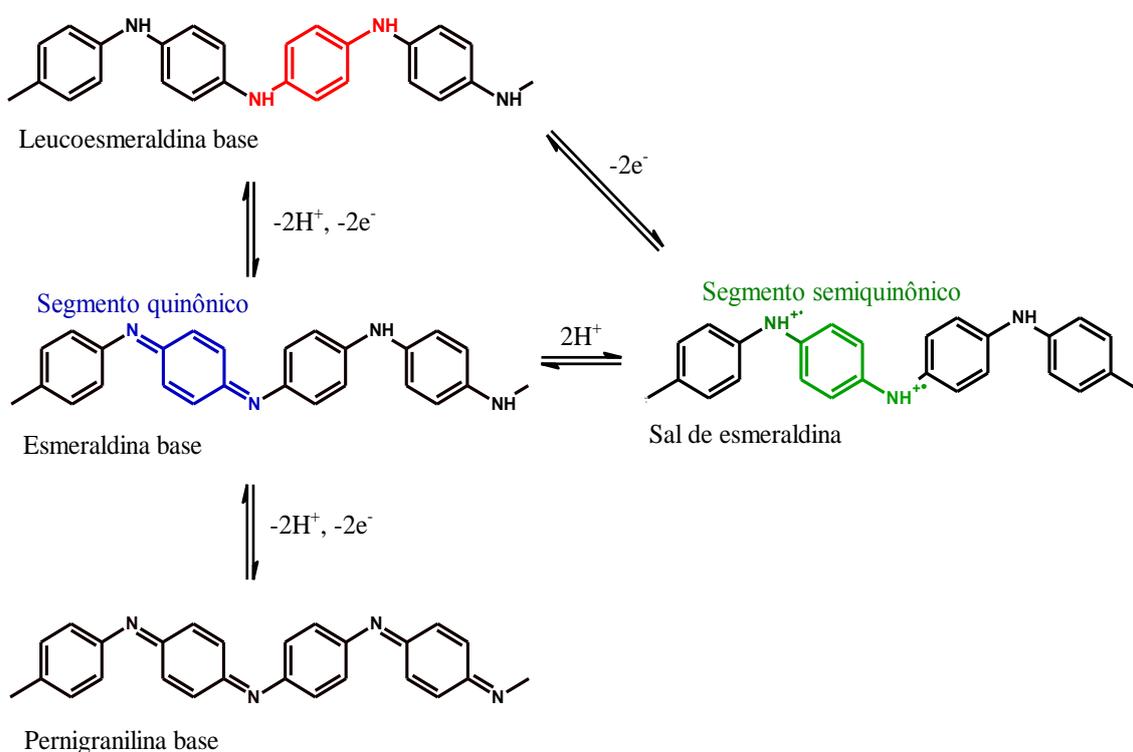


Fonte: Adaptada de (MacDiarmid e Epstein, 1989)

Assim como os demais polímeros condutores, a PANI pode ser dopada através de reações redox. A forma reduzida, LB, pode ser dopada com Cl_2 , $(\text{NO})(\text{PF}_6)$, FeCl_3 , SnCl_4 ou H_2O_2 passando para a forma condutora sal de esmeraldina (ES). Porém, a PANI também pode ser dopada através de uma reação ácido/base na qual a forma semi-oxidada,

EB, reage com um ácido protônico (ácidos de Brønsted) formando o ES. Essa protonação ocorre preferencialmente nos nitrogênios imínicos. Nessa reação o número de elétrons relacionado ao polímero permanece inalterado e os segmentos semi-quinônicos (radicais cátions) são formados através de uma reação redox interna. A Figura 4 apresenta a interconversão das diferentes formas da PANI e dos segmentos quinônicos (em azul) na EB em segmentos semiquinônicos (em verde) no ES durante o processo da dopagem ácida.

Figura 4 - Interconversão das diferentes formas da PANI e dos segmentos quinônicos da EB em semiquinônicos na ES no processo de dopagem protônica.



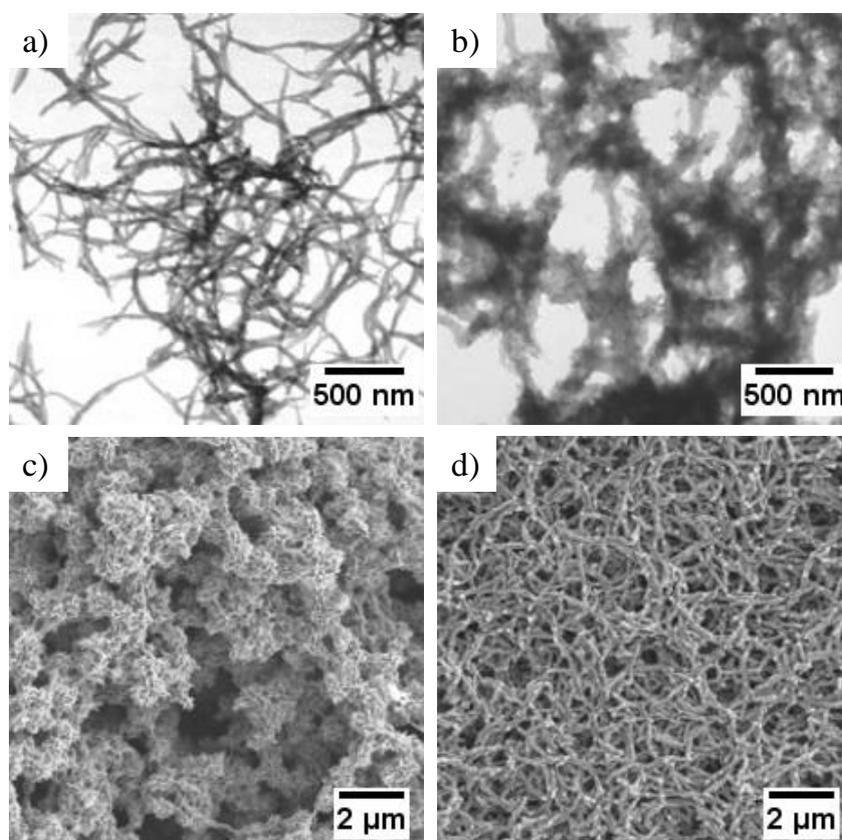
Fonte: Adaptada de (MacDiarmid e Epstein, 1989)

A síntese convencional da PANI consiste na mistura lenta de uma solução do agente oxidante ($(NH_4)_2S_2O_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$ ou $KClO_3$) com o monômero, anilina, em ácido forte, como o HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou $HClO_4$. Dentre esses o sistema mais comum consiste na utilização do persulfato de amônio em soluções aquosas de HCl . Esse método de síntese química produz um pó verde escuro o qual é classificado como sendo o ES.

1.2.2 Nanofibras de PANI

Uma grande variedade morfológica da PANI é descrita na literatura como fios, esferas, bastões e placas (Bhandari, 2018). Para a obtenção de uma estrutura específica, condições de síntese devem ser alteradas. Experimentos realizados por Huang e Kaner (2004) demonstraram que quando a solução do persulfato de amônio é gotejada lentamente sobre a solução da anilina, nanofibras PANI são formadas em um estágio inicial do processo de polimerização (Figura 5a). Quando mais oxidante é gotejado sobre a solução contendo o monômero, as nanofibras tornam-se estruturas base para o crescimento secundário (Figura 5b) levando a formação de aglomerados irregulares contendo nanofibras e partículas (*bulk*) (Figura 5c). Uma forma de suprimir esse crescimento secundário consiste em consumir todos os reagentes durante a formação das nanofibras. Para isso, o persulfato de amônio deve ser vertido sobre a solução da anilina de uma só vez, levando a formação de somente nanofibras PANI (Figura 5d).

Figura 5 - Imagens MET das (a) nanofibras ES formadas inicialmente na síntese lenta e do (b) crescimento secundário da PANI sobre as nanofibras ES. Imagens MEV da (c) PANI bulk e das (d) nanofibras ES formadas pela síntese rápida.



Fonte: Adaptada de (Huang e Kaner, 2004)

De acordo com Li e Kaner (2005) a formação de coloides estáveis de nanofibras de polianilina é observado após a centrifugação ser empregada para purificar nanofibras de polianilina preparadas da mistura rápida. Quando nanofibras são lavadas com água e separadas por centrifugação para remover o excesso de ácido e outros subprodutos, o sobrenadante torna-se mais intensamente verde à medida que as nanofibras se tornam mais puras com um número crescente de lavagens. Essas nanoestruturas de PANI são de grande interesse, uma vez que combinam as propriedades dos condutores orgânicos de pequena dimensão com materiais de grande área superficial (Huang e Kaner, 2004).

1.3 Síntese de nanopartículas utilizando polímeros condutores

Uma importante classe de materiais que envolve os polímeros condutores e nanopartículas metálicas são os chamados nanocompósitos. Esses são definidos como sólidos multifásicos que possuem pelo menos umas das fases menor do que 100 nm ou estruturas que se repetem entre as diferentes fases na escala nanométrica (Frontini e Pouzada, 2015).

A incorporação de metais em polímeros condutores pode melhorar a transferência de elétrons aumentando a condutividade e estabilidade. A estrutura polimérica também tem um papel importante na dispersão, agregação e formação das nanoestruturas metálicas proporcionando uma alta superfície e densidade eletrônica. Dessa forma, nanocompósitos são muito atrativos devido as suas várias aplicações e sinergismo (Hatchett e Josowicz, 2008). Por exemplo, polianilina, politiofeno e polipirrol têm sido utilizados como substratos para a deposição de espécies metálicas em aplicações catalíticas. A catálise em superfícies metálicas incorporadas em polímeros condutores é melhorada devido ao ambiente condutor. Além disso, esses materiais também são utilizados em sensores e equipamentos eletrônicos (Xu *et al.*, 2014).

Existem vários métodos para o preparo de nanocompósitos PCs/MNPs, sendo que a maioria das técnicas de fabricação empregam a deposição eletroquímica ou eletropolimerização na quais as nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos podem ser imobilizados nos polímeros conjugados. Apesar dos grandes avanços na sínteses desses compostos é desejável uma rota sintética que tenha um controle delicado do tamanho, morfologia e estrutura das MNPs depositadas nos polímeros (Xu *et al.*, 2014).

Como pode-se observar na Tabela 3, a PANI possui um potencial de redução menor do que íons metálicos como Ag^+ , Au^{3+} , Pt^{2+} e Pd^{2+} . Devido a esse fator, uma vez

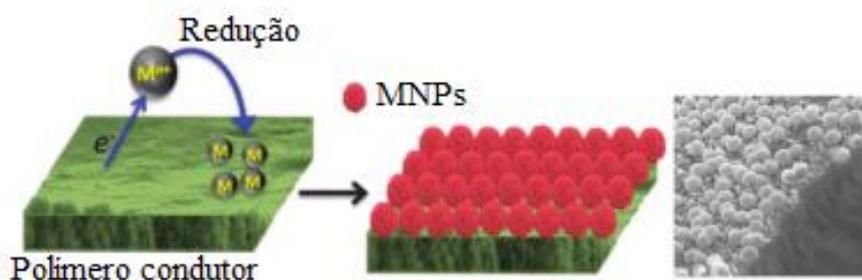
que esse polímero entre em contato os íons metálicos, esses irão ser reduzidos pelos PCs para formar metais sólidos. A Figura 6 apresenta o esquema de redução das MNPs sobre a superfície de membranas de PCs.

Tabela 3 - Potenciais de redução de alguns íons metálicos e da PANI.

| | E^0 (V) |
|--|---------------|
| $Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Au_{(s)}$ | +1,52 |
| $Pt^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Pt_{(s)}$ | +1,188 |
| $Pd^{+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Pd_{(s)}$ | +0,915 |
| $Ag^{+}_{(aq)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)}$ | +0,80 |
| PANI | +0,70 ~ +0,75 |

Fonte: Adaptada de (Xu *et al.*, 2014; Dean, 1999)

Figura 6 - Esquema da síntese de nanopartículas metálicas via redução química de íons metálicos por PCs.

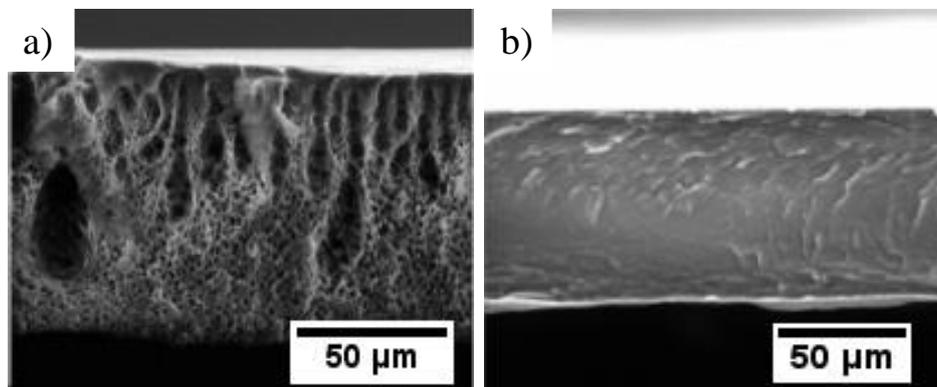


Fonte: Adaptada de (Xu *et al.*, 2014; Dean, 1999)

Na literatura, encontra-se trabalhos que propõe a fabricação de membranas PANI as quais são utilizadas como substrato para a deposição de nanopartículas metálicas. Wang *et al.* (2007) sintetizaram dois tipos de membranas PANI uma porosa e uma densa. A Figura 7a apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme poroso na qual fica claro a presença dos poros distribuídos pelo mesmo. Já na Figura 7b, observamos a imagem MEV do filme denso, o qual não apresenta porosidade. Essas membranas foram imersas em soluções ácidas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) de ácido clorídrico, cítrico, fosfórico, mandélico, tolueno sulfônico e trifluoro acético por um período de 24 h para a

dopagem. Posteriormente essas membranas foram imersas em uma solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) por períodos que variaram de minutos até 24 h, dependendo do tempo de reação, para a redução dos íons prata.

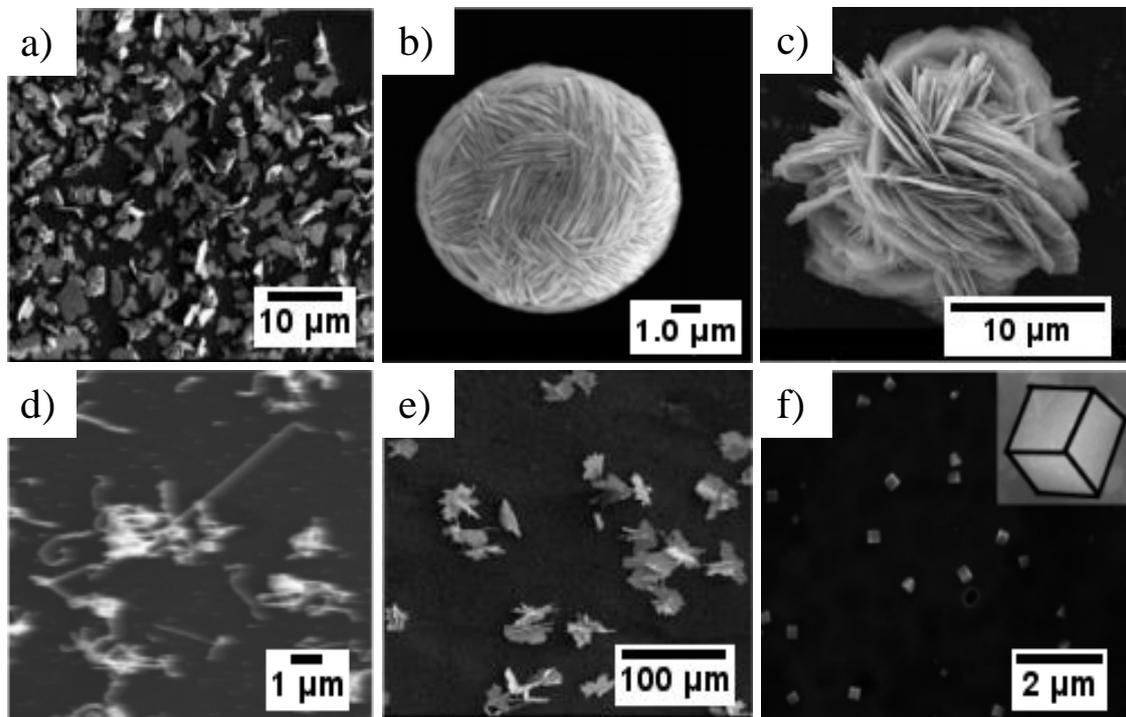
Figura 7 – Imagens MEV das membranas PANI (a) porosa e (b) densa.



Fonte: Adaptada de (Wang *et al.*, 2007)

Como pode ser observado na Figura 8, as morfologias e tamanhos da prata metálica depositada sobre as membranas porosas dopadas com diferentes ácidos foram bem diferentes. De acordo com Wang *et al.* (2007) essa diferença de tamanho é controlado pela diferença de potencial de redução dos íons metálicos e a PANI e pelas propriedades da superfície polimérica. Já a diferença morfológica correspondente aos vários dopantes pode ser influenciada pela energia superficial da membrana que pode ser controlada pela natureza dos dopantes e pelos estados redox da membrana PANI. As diferenças morfológicas também podem estar relacionadas à diferença na composição e conformação resultante da inserção de dopantes na membrana. Esses poderiam alterar o espaçamento entre as cadeias favorecendo o crescimento do metal ao longo de uma direção específica se os parâmetros de rede coincidirem com a distância inter-cadeias.

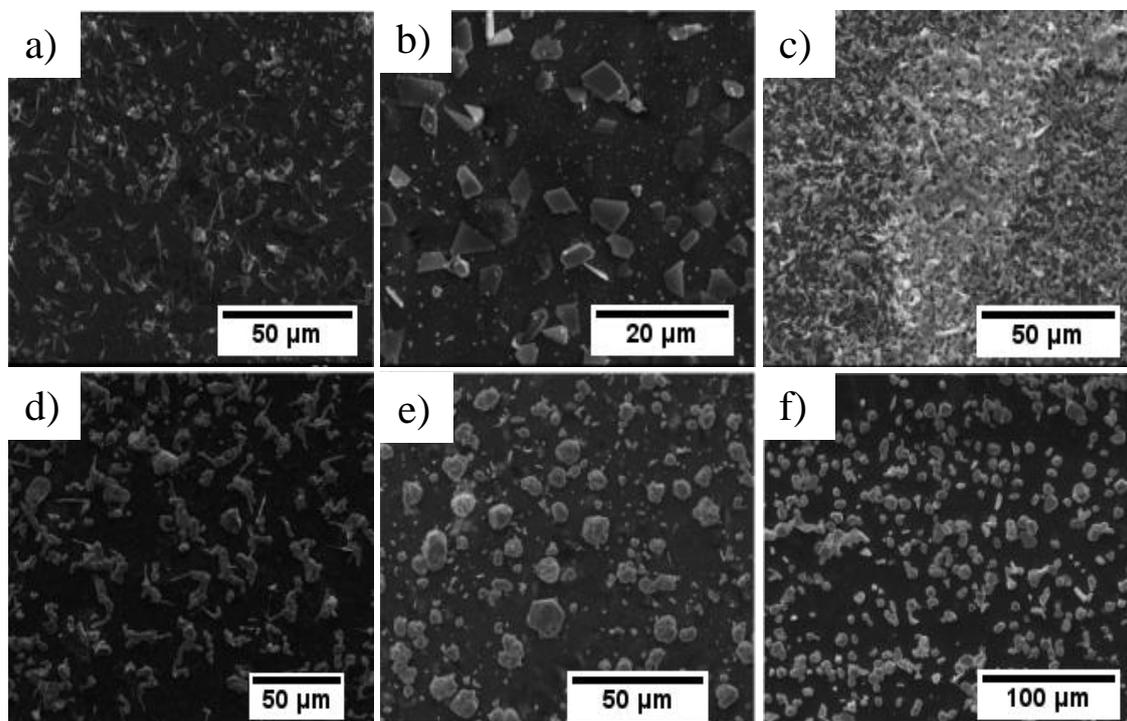
Figura 8 - Imagens MEV das nanopartículas de prata depositadas sobre o filme PANI poroso dopado com os ácidos (a) clorídrico, (b) mandélico, (c) cítrico, (d) tolueno sulfônico, (e) trifluoro acético e (f) fosfórico.



Fonte: Adaptada de (Wang *et al.*, 2007)

Os metais reduzidos nos filmes densos exibem menor variação nas suas morfologias (Figura 9). Em geral, o crescimento de Ag sobre os filmes densos PANI dopados com seis diferentes ácidos exibe grandes estruturas, maiores do que alguns microns, com morfologia aleatória. A única exceção é o filme PANI dopado com ácido mandélico, que produz grandes plaquetas Ag com uma espessura de 20 µm. Outra observação interessante é que todos os filmes de PANI dopados com ácido exibem crescimento de nanocubos com dimensões variando de 60 a 200 nm, similares aos nanocubos de Ag crescidos sobre a membrana PANI dopada com ácido fosfórico. A maioria desses nanocubos são muito pequenos e se apresentam em grande número sobre a superfície da PANI.

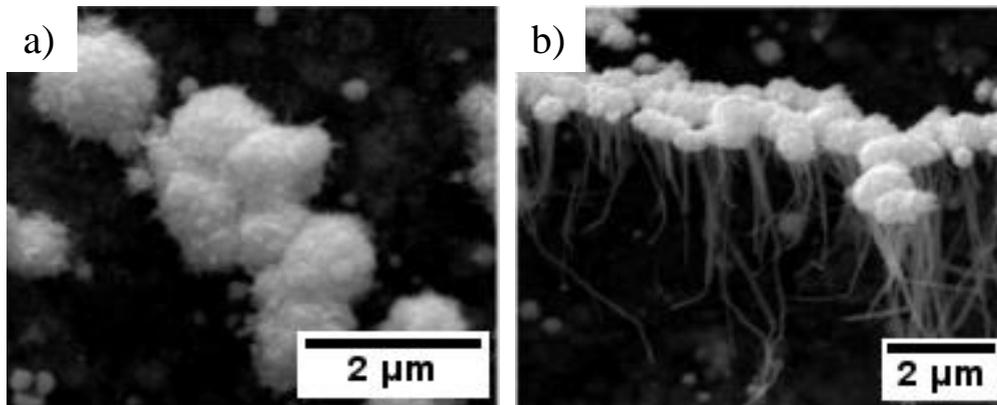
Figura 9 - Imagens MEV das nanopartículas de prata depositadas sobre o filme PANI denso dopado com os ácidos (a) clorídrico, (b) mandélico, (c) cítrico, (d) tolueno sulfônico, (e) trifluoro acético e (f) fosfórico.



Fonte: Adaptado de (Wang *et al.*, 2007)

Xu *et al.* (2011) sintetizaram sobre membrana EB estruturas bimetalicas Au-Ag para isso a imergiram em uma solução de AuCl_3 (20 mmol L^{-1}) por um período de 3 h. Posteriormente a membrana foi enxaguada com água para a retirada do excesso do sal de ouro e imersa em solução de AgNO_3 (20 mmol L^{-1}) também por um período de 3 h. A Figura 10 mostra as imagens MEV da morfologia das estruturas formadas em diferentes tempos de reação. Inicialmente, 10 s de reação, pode ser encontrado Ag sobre as partículas de Au, principalmente na interface entre Au e o substrato PANI (Figura 10a). Posteriormente, 10 min de reação, nanofios de prata com comprimento médio de $10 \mu\text{m}$ crescem na superfície das partículas de Au formando uma estrutura com formato de água viva (Figura 10b). Através da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) constatou-se que em toda estrutura formada encontra-se a presença de ambos metais, ou seja, formou-se uma liga Au-Ag.

Figura 10 - Imagens MEV da estrutura bimetálica Au-Ag formada sobre membrana PANI em diferentes tempos de reação (a) 10 s e (b) 10 min.



Fonte: Adaptada de (Xu *et al.*, 2011)

O mecanismo proposto por Xu *et al.* (2011) para a formação dessa liga consiste inicialmente na redução dos íons Au^{3+} , formando partículas e nanopartículas de Au, pelo filme PANI. Ao imergir o filme na solução do sal de prata ocorre a redução dos íons Ag^+ pela superfície do filme a qual se oxida, passando da forma EB para a PB. A superfície é então reduzida novamente pelas camadas mais internas do filme que ainda se encontram na forma EB. A redução de íons prata pela EB continuará até que a maioria da PANI seja oxidada, ou os elétrons dos substratos da PANI não possam mais atingir a superfície. O que é único no caso da fabricação das ligas com morfologia de água-viva é a redução de íons Ag^+ na interface entre Au/PANI a qual é o local de nucleação para o crescimento de Ag. Em primeiro lugar, os íons Ag^+ vão abaixo da partícula Au e são reduzidos pela EB. A PANI oxidada (PB), por sua vez, é reduzida pelo Au preexistente e retorna à forma reduzida, EB, e os íons Au^{3+} ou Au^+ resultantes seriam redispersos na solução aquosa. À medida que os íons Ag^+ são reduzidos, eles formam nanofios de Ag que tem o papel de um fio condutor, transferindo elétrons do Au para a PANI oxidado a PB e formando a EB, que são então usados para reduzir os íons Ag^+ . Além disso, os íons Au^+ na solução podem reagir com Ag para se tornar o metal Au novamente.

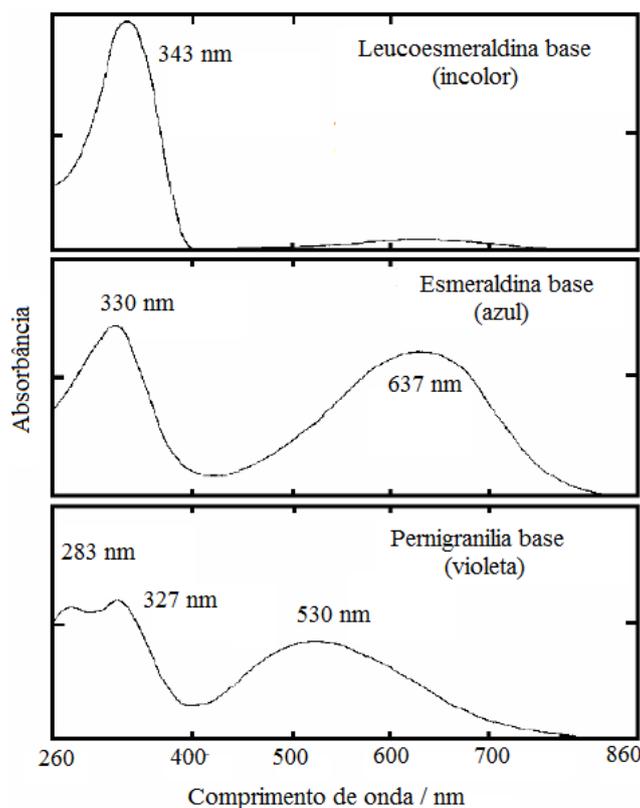
1.4 Estudo espectroscópico da polianilina

1.4.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

A PANI apresenta diferentes transições eletrônicas na região do visível quando seu estado de oxidação e protonação varia o que torna a espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR uma técnica importante para a caracterização deste polímero.

Na Figura 11 são mostrados os espectros UV-VIS-NIR dos diferentes estados de oxidação da PANI. A leucoesmeraldina apresenta uma banda de absorção em 343 nm atribuída a transição $\pi-\pi^*$ devido à presença de somente segmentos benzênicos em sua estrutura. A esmeraldina base também apresenta uma banda em 330 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e uma banda em 637 nm atribuída a transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. A pernigranilina apresenta bandas em 327 nm, uma banda em 283 nm e outra em 530 nm. A forma condutora, sal de esmeraldina, apresenta uma banda em 380 nm referente à transição $\pi-\pi^*$, uma banda em 420 nm e um calda que se estende no sentido do infravermelho atribuídas aos segmentos polarônicos.

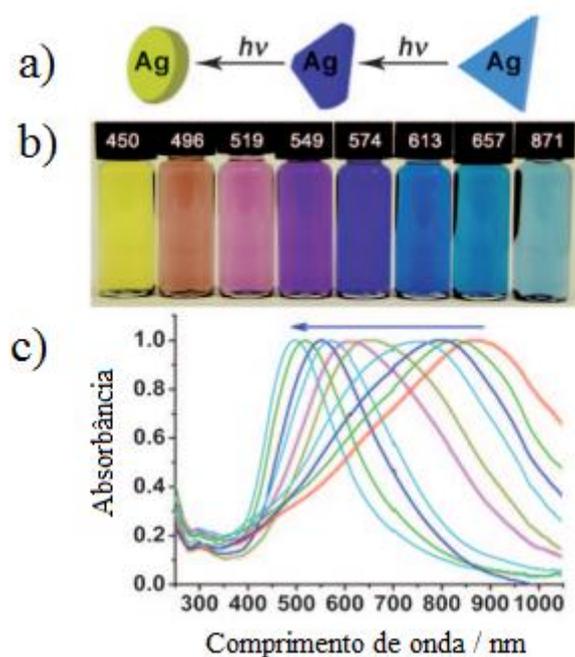
Figura 11 - Espectros UV-VIS-NIR da PANI em diferentes estados de oxidação.



Fonte: Adaptada de (Kang, Neoh e Tan, 1998)

A espectroscopia UV-VIS-NIR também é uma técnica importante para a caracterização de nanopartículas como de Au e Ag as quais apresentam propriedades ópticas na região do visível como a LSPR que causa uma intensa absorção de luz. As MNPs de diferentes tamanhos, formas e metais mostram diferentes propriedades de absorção e, portanto, apresentam diferentes espectros. A Figura 12a apresenta uma ilustração de nanopartículas de prata com morfologia triangular as quais tem suas morfologias modificadas (arredondadas) após serem irradiadas com luz UV por um período de tempo de 125 minutos. Diferentes cores das soluções coloidais são observadas para estas NPs de prata expostas em diferentes períodos de tempos à luz UV (Figura 12b) passando do azul (t = 0 min) para o amarelo (t = 125 min). A Figura 12c apresenta os espectros UV-VIS-NIR das soluções coloidais obtidos durante diferentes períodos de exposição à luz UV (0, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 125 min) evidenciando o deslocamento das bandas de ressonância plasmônica de acordo com a mudança morfológica das nanopartículas.

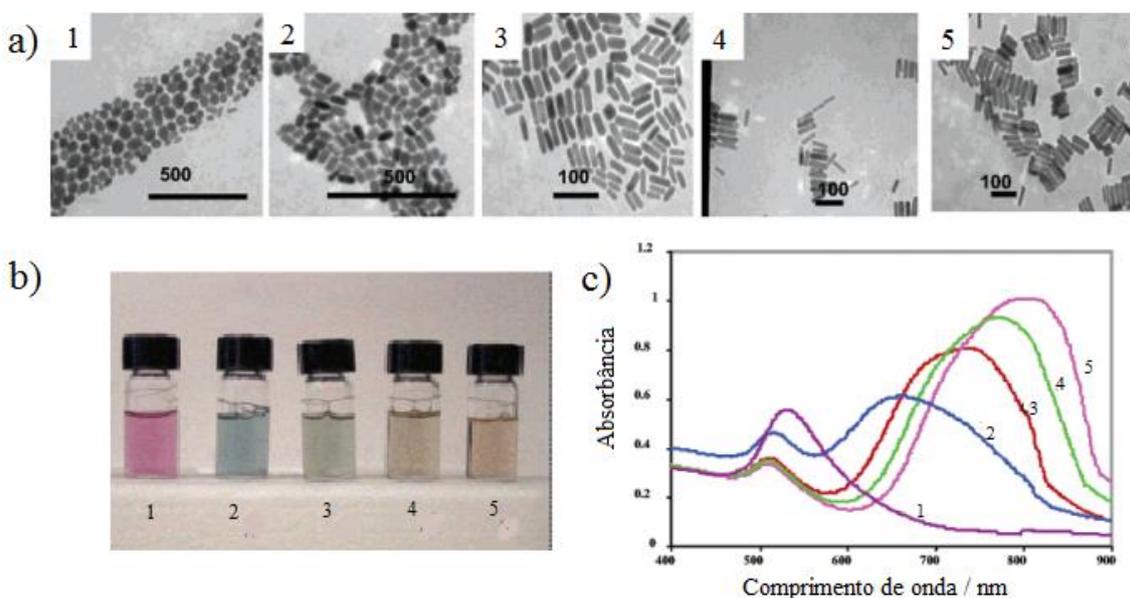
Figura 12 – (a) Esquema da mudança da morfologia das nanopartículas de prata exposta à luz UV. (b) Fotografia das soluções coloidais com nanopartículas de prata expostas à luz UV em diferentes períodos de tempo: 0, 60, 70, 80, 90, 100, 110 e 125 min com seus respectivos valores de absorção em nm. (c) Espectro UV-VIS-NIR das soluções coloidais indicando o deslocamento das bandas de ressonância plasmônica.



Fonte: Adaptada de (Zhang *et al.*, 2009)

Já a Figura 13a apresenta imagens MET de nanopartículas de ouro de mesma morfologia (nanobastões), porém com diferentes dimensões, as quais foram numeradas de 1 a 5. As soluções aquosas contendo essas diferentes nanopartículas apresentam cores distintas (Figura 13b) e os espectros UV-VIS-NIR apresentam bandas de ressonância plasmônica em diferentes comprimentos de onda (Figura 13c).

Figura 13 - (a) Imagens MET de nanobastões de ouro com diferentes dimensões numeradas de 1 a 5. (b) Soluções aquosas dos nanobastões. (c) Espectro UV-VIS-NIR das soluções aquosas dos nanobastões.



Fonte: Adaptada de (Murphy *et al.*, 2005)

Dessa forma, a espectroscopia UV-VIS-NIR é uma importante ferramenta para caracterizar nanocompósitos constituídos de nanopartículas metálicas e polímeros condutores.

1.4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman utiliza uma luz monocromática a qual é incidida em uma amostra e uma pequena parte dessa radiação é espalhada. Nesse processo, ocorre a indução da polarização da molécula analisada pelo campo elétrico da radiação. Sendo que a força da polarização induzida (P) dos elétrons é dada pela Equação 3:

$$P = \alpha E \text{ (Equação 3)}$$

Nessa equação, α corresponde à polarizabilidade, que é a medida da deformação da nuvem eletrônica na presença do campo elétrico incidente (E).

Substituindo na Equação 3 as definições de E e α chega-se na forma estendida (Equação 4), na qual $\vartheta_0, \vartheta_j, t, Q_j, Q_j^0$ correspondem à frequência do laser, frequência vibracional do modo j, tempo, j-ésimo modo vibracional normal e amplitude do Q_j (Sala, 2008).

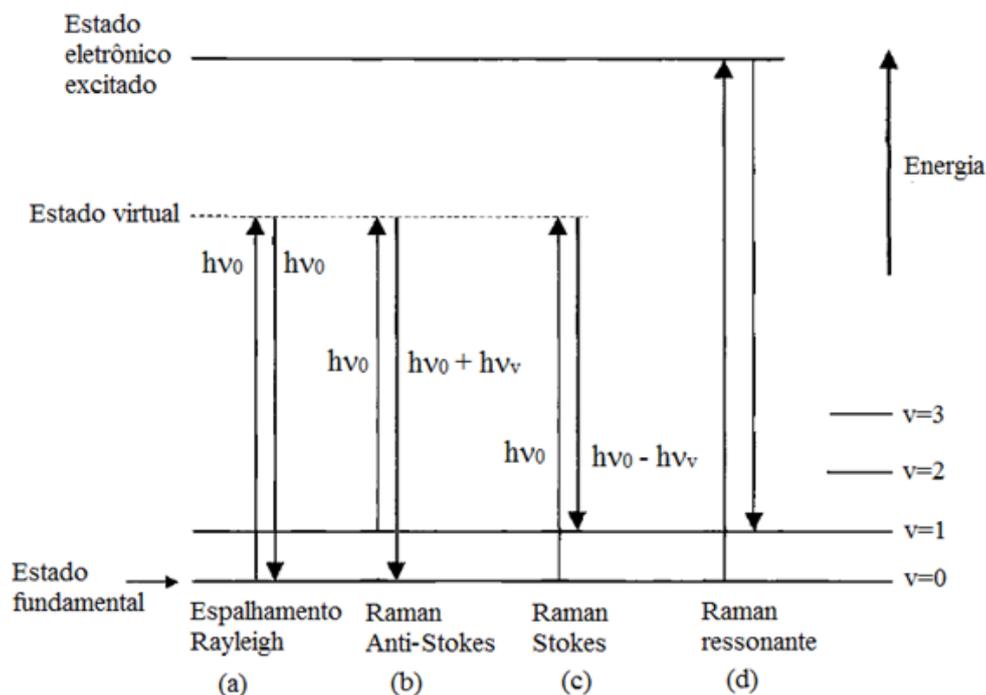
$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \vartheta_0 t + E_0 Q_j^0 \left(\frac{d\alpha}{dQ_j} \right) \left(\frac{\cos 2\pi(\vartheta_0 + \vartheta_j) + \cos 2\pi(\vartheta_0 - \vartheta_j)}{2} \right)$$

(Equação 4)

O primeiro termo da Equação 3 corresponde ao espalhamento elástico, chamado de espalhamento Rayleigh, o qual possui a mesma frequência ($h\nu_0$) da luz incidente como pode ser observado no esquema da Figura 14a. Já o espalhamento inelástico, chamado de espalhamento Raman, ocorre de duas maneiras distintas chamadas de Stokes e anti-Stokes. No espalhamento anti-Stokes, referente ao segundo termo da equação, ocorre a transição para um estado virtual a partir de um estado vibracional excitado e ocorre o decaimento do fóton do nível virtual para o fundamental ($h\nu_0 + h\nu_v$) (Figura 14b). No espalhamento Raman Stokes, referente ao terceiro termo da equação, o fóton ($h\nu_0$) leva a molécula para o nível virtual, e então há o decaimento para um nível vibracional excitado ($h\nu_v$) de modo que o fóton espalhado terá uma energia menor do que o incidente ($h\nu_0 - h\nu_v$) (Figura 14c) (McCreery, 2000).

O efeito Raman ressonante ocorre quando a frequência da radiação que incide na amostra apresenta uma energia próxima ou igual à energia de uma transição eletrônica da molécula (Figura 14d). A intensidade das bandas relacionadas aos cromóforos pode ser intensificada por um fator de 10^5 . A espectroscopia Raman ressonante permite a obtenção de informações vibracionais de diferentes cromóforos através da escolha de linhas de excitação adequadas para a excitação de cada um deles (Clark e Dines, 1986).

Figura 14 - Esquema representativo do espalhamento (a) Rayleigh, (b) Raman Stokes, (c) Raman anti-stokes e (d) Raman ressonante.

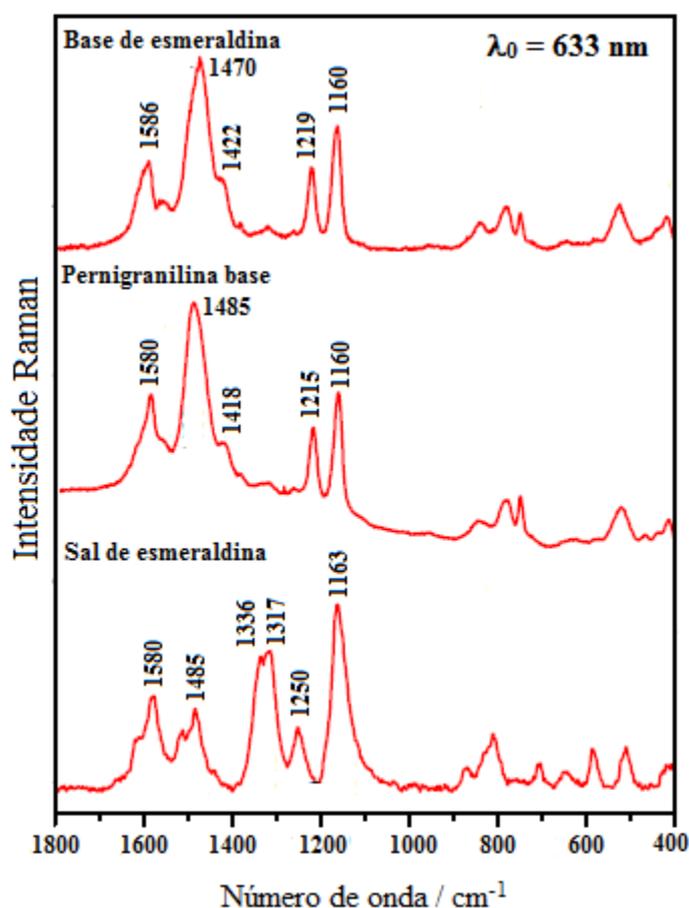


Fonte: Adaptada de (McCreery, 2000)

Cada polímero apresenta um espectro vibracional característico determinado pela estrutura polimérica de forma que a espectroscopia Raman pode ser usada na determinação estrutural de polímeros. Além disso, esta técnica fornece também informações acerca da força de ligações químicas, interações intermoleculares e conformação. Os polímeros condutores, em especial, são compostos multi-cromofóricos de forma que a espectroscopia Raman ressonante torna-se também uma importante técnica de caracterização desses compostos (Izumi, 2006).

Izumi (2006) sintetizou o ES através da mistura das soluções ácidas do persulfato de amônio e anilina. A EB foi preparada através da deprotonação do ES com NH_4OH . Já a PB foi preparada através de uma reação de oxidação da EB. A Figura 16 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dessas diferentes formas da PANI. A EB apresenta as bandas $1586 \text{ (}\nu\text{C=C)}$, $1470 \text{ (}\nu\text{C=N)}$, $1422 \text{ (}\nu\text{C-C do anel quinônico)}$, $1219 \text{ (}\nu\text{C-N do anel benzênico)}$, $1160 \text{ cm}^{-1} \text{ (}\beta\text{C-H do anel quinônico)}$. No espectro da PB ocorre o deslocamento das bandas $1586, 1470, 1422 \text{ e } 1219 \text{ cm}^{-1}$ para $1580, 1485, 1418 \text{ e } 1215 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. O ES apresentou as bandas $1580 \text{ (}\nu\text{C=C)}$, $1485 \text{ (}\nu\text{C=N)}$, $1336/1317 \text{ (}\nu\text{C-N}^{\cdot+})$, $1250 \text{ (}\nu\text{C-N do anel benzênico)}$ e $1163 \text{ (}\beta\text{C-H do anel semiquinônico)}$ cm^{-1} .

Figura 15 - Espectros Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) das formas EB, PB e ES da PANI.

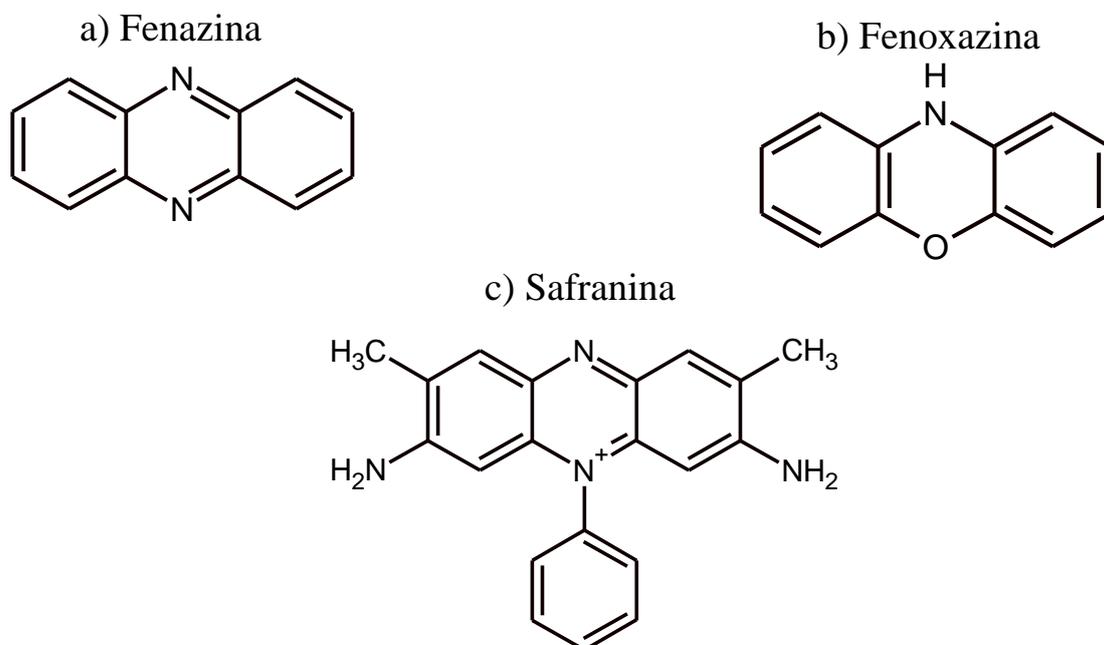


Fonte: Adaptada de (Izumi, 2006)

Furukawa *et al.* (1988) sintetizou a LB, EB e ES eletroquimicamente e realizou a atribuição vibracional ($\lambda_0 = 488$ nm) utilizando polianilinas substituídas com ^{15}N , deuteradas e compostos modelos derivados de N-N'-difenil-1,4-benzenodiamina. Malinauskas, Niaura e Mažeikien (2004) prepararam filmes ES por deposição eletroquímica do polímero a partir da solução contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ácido sulfúrico e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de anilina, em uma densidade com corrente anódica constante. A atribuição Raman foi feita utilizando o laser 1064 nm. Ciric-Marjanovic, Trchová e Stejskal (2007) utilizaram o persulfato de amônio ($0,25 \text{ mol L}^{-1}$) em água como agente oxidante da anilina ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) para a polimerização dessa. Posteriormente, o produto formado foi imerso em solução de hidróxido de amônio (1 mol L^{-1}) para converter quaisquer formas intermediárias protonadas (ES) nas bases correspondentes (EB). Estudos vibracionais foram realizados utilizando o laser de excitação 633 nm. Esse trabalho e outros (Nascimento *et al.*, 2004; Izumi, Constantino e Temperini, 2005; Zujovic *et al.*, 2010)

também identificaram a presença de grupos fenezina (Phz), fenoxazina (Pho) e safranina (Saf) (Figura 15) formados entre a cadeias poliméricas da PANI. Utilizando oligômeros da PANI em diferentes estados de oxidação e o laser 676,4 nm, Boyer *et al.* (1998) realizou a atribuição vibracional da LB, EB e PB.

Figura 16 - Estrutura química dos grupos (a) fenazina, (b) fenoxazina e (c) safranina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um resumo das principais bandas característica dos diferentes estados de oxidação da PANI e suas respectivas atribuições são descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 488, 633, 676,4$ e 1064 nm) da LB, ES, EB e PB.

| Comprimento de onda cm^{-1} | | | | | Atribuição |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|
| LB | ES | | EB | PB | |
| 488 nm | 1064 nm | 633 nm | 633 nm | 676,4 nm | |
| | | 1640 ³ | 1634 ³ | | Phz, Saf, Pho |
| 1621 ¹ | 1621 ² | 1624 ³ | 1628 ³ | | vC-C (B) |
| | | 1594 ³ | 1592 ³ | | vC=C (SQ) |
| | 1592 ² | | | 1579 ⁴ | vC-C (Q) |
| | | 1513 ³ | | | β N-H |
| | 1504 ² | | | | vC-N + Q19a |
| | | | 1469 ³ | 1480 ⁴ | vC=N |
| | | 1404 ³ | 1414 ³ | | vC-C (Q) Phz, Saf, Pho |
| | | 1337 ³ | | | vC-N ⁺ (SQ) |
| 1221 ¹ | | 1260 ³ | 1218 ³ | 1215 ⁴ | vC-N (B) |
| 1181 ¹ | 1177 ² | 1169 ³ | | | β C-H (SQ) |
| | | | 1165 ³ | 1157 ⁴ | β C-H (Q) |
| | | 576 ³ | | | Phz, Saf, Pho |

B → Segmentos benzênico; Q → Segmentos quinônicos; SQ → Segmentos semiquinônicos.
 1) (Furukawa *et al.*, 1988); 2) (Malinauskas, Niaura e Mažeikien, 2004); 3) (Ciric-Marjanovic, Trchová e Stejskal, 2007); 4) (Boyer *et al.*, 1998).

Fonte: Elaborada pelo autor.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O trabalho tem como objetivo geral preparar e caracterizar nanopartículas metálicas de Ag e bimetálicas de Ag-Au e Au-Ag reduzidas na superfície de filmes de nanofibras PANI.

2.2 Objetivos específicos

- Síntese e caracterização espectroscópica da PANI “*bulk*” ES e EB;
- Síntese e caracterização espectroscópica dos filmes das nanofibras ES e EB;
- Preparação e caracterização das nanopartículas metálicas de Ag sobre filmes de nanofibras PANI dopadas com diferentes ácidos e desprotonada;
- Preparação e caracterização das nanopartículas bimetálicas de Ag-Au e Au-Ag sobre o filme das nanofibras PANI dopada com HCl.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Acetona (C_3H_6O) (Sigma-Aldrich 99%), ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) (Sigma-Aldrich 99%), ácido clorídrico (HCl) (Sigma-Aldrich), ácido fosfórico (H_3PO_4) (Sigma-Aldrich), ácido mandélico ($C_8H_8O_3$) (Sigma-Aldrich 99%), ácido p-tolueno sulfônico ($C_7H_8O_3S$) (Sigma-Aldrich 99%), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Sigma-Aldrich 95 – 99%), álcool etílico (C_2H_6O) (Sigma-Aldrich), anilina (C_6H_7N) (Sigma-Aldrich 99%), hidróxido de amônio (NH_4OH) (Cinética), metilpirrolidona (NMP) (C_5H_9NO) (Sigma-Aldrich 99%), nitrato de prata ($AgNO_3$) (Sigma-Aldrich), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (Sigma-Aldrich), persulfato de amônio ($(NH_4)_2S_2O_8$) (Sigma-Aldrich), ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$) (Sigma-Aldrich 99,9%).

A anilina foi purificada através de destilação a pressão reduzida. Os demais reagentes foram utilizados como recebidos.

3.2 Síntese PANI “*bulk*” ES e EB

3.2.1 Síntese do sal de esmeraldina (ES)

Para a realização da síntese do ES foi adotado o procedimento descrito na literatura (MacDiarmid *et al.*, 1987). Foram adicionados 2,87 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ (12,6 mmol) a 100 mL de uma solução aquosa de HCl 1 mol/L e 5 mL de anilina (54,7 mmol) à 75 mL de HCl 1 mol/L. Posteriormente, gotejou-se a solução de $(NH_4)_2S_2O_8$ à solução de anilina em banho de gelo sob agitação por 1,5 h. Formou-se então um precipitado verde escuro, o qual foi filtrado em funil de Buchner e lavado com porções de HCl 1 mol/L até que o filtrado tornou-se incolor. Esse sólido foi seco a vácuo à temperatura ambiente.

3.2.2 Síntese da base de esmeraldina (EB)

A EB foi obtida através da desprotonação da ES (MacDiarmid *et al.*, 1987). Foram adicionados 125 mL de NH_4OH 0,1 mol L^{-1} ao ES obtido anteriormente permanecendo sob agitação por 10 minutos. O pH foi ajustado para aproximadamente 8 gotejando-se uma solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} . A suspensão permaneceu sob agitação por 15 h e o sólido de coloração azul intenso foi filtrado em um funil de Buchner e lavado com porções de NH_4OH 0,1 mol L^{-1} . O processo de tratamento do sólido com 125 mL da solução de NH_4OH 0,1 mol L^{-1} foi repetido sob agitação por mais 1 h. O sólido foi então filtrado a vácuo, lavado com NH_4OH 0,1 mol L^{-1} e seco em dessecador.

3.3 Síntese das nanofibras PANI

3.3.1 Síntese das nanofibras ES dopadas com ácido clorídrico

A síntese das nanofibras ES foi realizada de acordo com o procedimento relatado na literatura (Huang e Kaner, 2004). Foi preparada uma solução de anilina (3,2 mmol) em 10 mL de HCl (1 mol L⁻¹) e outra solução de NH₄S₂O₈ (0,8 mmol) em 10 mL do mesmo ácido. A solução da anilina foi completamente vertida sobre a solução do persulfato de amônio sob agitação. A polimerização foi observada quando a cor verde, característica do ES, tornou-se perceptível.

Com a finalidade de estabilizar e purificar as nanofibras preparadas através da rápida mistura das soluções de anilina e persulfato de amônio em ácido clorídrico, como relatado na literatura (Li e Kaner, 2005), essas foram lavadas com água e separadas através da centrifugação com velocidade de 3000 rpm por 0,5 h.

3.4 Preparação dos filmes das nanofibras PANI

3.4.1 Preparação dos substratos

Slides de vidro modificados e não modificados foram utilizados para a fabricação dos filmes finos das nanofibras ES e EB.

Os substratos não modificados consistem em lâminas de vidro as quais passaram por um processo de 4 lavagens com acetona, álcool etílico e água deionizada, separadamente.

Os substratos modificados foram preparados a partir da adaptação de um procedimento descrito na literatura (Cheung, Stockton e Rubner, 1997). Inicialmente os slides foram limpos em acetona, posteriormente em álcool etílico e por último em água deionizada. As lâminas secas foram mergulhadas em solução de H₂SO₄(conc.)/H₂O₂ (7:3 v/v) por 1 h e posteriormente enxaguadas com água. Em seguida, foram banhados em solução de H₂O/H₂O₂/NH₄OH (5:1:1 v/v) por 0,5 h e posteriormente foram enxaguados abundantemente com água.

3.4.2 Preparação dos filmes finos e espessos das nanofibras PANI

Para a preparação dos filmes finos, slides de vidro foram imersos na suspensão das nanofibras dopadas com HCl por 0,5 h para a adsorção dessas no substrato. Depois foram enxaguadas abundantemente com água deionizada e secos ao ar.

Para a fabricação dos filmes das nanofibras EB, o filme de nanofibras dopado com HCl foi imerso em solução de NH_4OH 0,1 M por 24 h para a desprotonação do mesmo.

Os filmes espessos das nanofibras dopadas com HCl foram fabricados gotejando-se duas gotas da suspensão das nanofibras sobre o slide de vidro e seco ao ar. A preparação dos filmes das nanofibras EB consistiu na imersão dos filmes dopados com HCl na solução de NH_4OH 0,1 M por 24 h.

3.5 Dopagem dos filmes finos e espessos das nanofibras EB

Os filmes finos e espessos de nanofibras EB foram imersos em soluções ácidas (1 mol L^{-1}) de ácido clorídrico, cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico por um período de 24 h para a dopagem da PANI.

3.6 Síntese das nanopartículas de prata

Para a síntese das nanopartículas de prata, adaptou-se o procedimento descrito na literatura (Wang *et al.*, 2007).

Os filmes finos de PANI sobre o vidro não modificados e modificados e os filmes espessos dopados com diferentes ácidos foram imersos em solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 por um período de 24 h para a redução dos íons prata pela polianilina e consequente formação das nanopartículas.

Os seguintes filmes de nanofibras PANI foram fabricados:

- a) Fino dopado com ácido clorídrico em slide de vidro (F-Cl) e imerso em solução de sal de prata (F-Cl-Ag);
- b) Fino dopado com ácido cítrico em slide de vidro (F-cit) e imerso em solução de sal de prata (F-cit-Ag);
- c) Fino dopado com ácido fosfórico em slide de vidro (F-fosf) e imerso em solução de sal de prata (F-fosf-Ag);
- d) Fino dopado com ácido mandélico em slide de vidro (F-mand) e imerso em solução de sal de prata (F-mand-Ag);
- e) Fino dopado com ácido tolueno sulfônico em slide de vidro (F-tolsul) e imerso em solução de sal de prata (F-tolsul-Ag);
- f) Fino EB em slide de vidro (F-EB) e imerso em solução de sal de prata (F-EB-Ag);
- g) Fino dopado com ácido clorídrico em slide de vidro modificado (F-Cl-M) e imerso em solução de sal de prata (F-Cl-M-Ag);

- h) Fino dopado com ácido cítrico em slide de vidro modificado (F-cit-M) e imerso em solução de sal de prata (F-cit-M-Ag);
- i) Fino dopado com ácido fosfórico em slide de vidro modificado (F-fosf-M) e imerso em solução de sal de prata (F-fosf-M-Ag);
- j) Fino dopado com ácido mandélico em slide de vidro modificado (F-mand-M) e imerso em solução de sal de prata (F-mand-M-Ag);
- k) Fino dopado com ácido tolueno sulfônico em slide de vidro modificado (F-tolsul-M) e imerso em solução de sal de prata (F-tolsul-M-Ag);
- l) Espesso dopado com ácido clorídrico em slide de vidro (E-Cl) e imerso em solução de sal de prata (E-Cl-Ag);
- m) Espesso dopado com ácido cítrico em slide de vidro (E-cit) e imerso em solução de sal de prata (E-cit-Ag);
- n) Espesso dopado com ácido fosfórico em slide de vidro (E-fosf) e imerso em solução de sal de prata (E-fosf-Ag);
- o) Espesso dopado com ácido mandélico em slide de vidro (E-mand) e imerso em solução de sal de prata (E-mand-Ag);
- p) Espesso dopado com ácido tolueno sulfônico em slide de vidro (E-tolsul) e imerso em solução de sal de prata (E-tolsul-Ag).

3.7 Síntese das nanopartículas bimetálicas prata e ouro

Para sintetizar as nanopartículas bimetálicas de prata e ouro, os filmes finos em slide de vidro não modificados e espessos foram imersos em solução de AgNO_3 (1 mol L^{-1}) por 24 h, retirados e enxaguados com água deionizada. Posteriormente esse filme foi imerso em solução de HAuCl_4 (1 mol L^{-1}) por 24 h, retirados e enxaguados com água deionizada. O processo inverso, imersão em HAuCl_4 e posteriormente em AgNO_3 também foi realizado. Dessa forma os seguintes filmes foram sintetizados:

- a) Fino dopado com HCl imerso em sal de prata e posteriormente em sal de ouro (F-Cl-Ag-Au);
- b) Espesso dopado com HCl imerso em sal de prata e posteriormente em sal de ouro (E-Cl-Ag-Au);
- c) Fino dopado com HCl imerso em sal de ouro (F-Cl-Au);
- d) Fino dopado com HCl imerso em sal de ouro e posteriormente em sal de prata (F-Cl-Au-Ag);
- e) Espesso dopado com HCl imerso em sal de ouro (E-Cl-Au);

- f) Espesso dopado com HCl imerso em sal de ouro e posteriormente em sal de prata (E-Cl-Au-Ag);

3.8 Instrumentação

3.8.1 Espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR

As análises referentes à absorção no UV-VIS-NIR foram obtidas utilizando um espectrômetro Shimadzu UV-1800 operando na região de 380 a 1100 nm. Os espectros UV-VIS-NIR de soluções foram medidos utilizando cubetas de quartzo com caminho óptico 1 cm. Para obtenção dos espectros dos filmes foram utilizados slides de vidro com 1 cm de largura.

3.8.2 Espectroscopia Raman ressonante

Os espectros Raman foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman dispersivo da Bruker, modelo Senterra utilizando-se as radiações excitante $\lambda_0 = 633$ com a potência do laser de 0,2 mW. Os dados espectrais foram obtidos usando uma objetiva de magnificação 50 vezes (NA= 0,51) e tempo de integração de 50 s. Os espectros FT-Raman foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100, com excitação em 1064 nm utilizando a potência de 50 mW.

Espectros Raman utilizando a radiação excitante $\lambda_0 = 633$ nm foram também obtidos no Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química (USP), utilizando um equipamento Raman Renishaw InVia com um detector CCD acoplado à um microscópio Leica, o feixe do laser foi focalizado na amostra com uma lente objetiva de magnificação de 50 vezes. Imagens de microscopia óptica dos slides de vidro contendo filmes de PANI foram registradas utilizando este mesmo equipamento.

3.8.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico tipo “field emission gun” FEI, modelo Magellan, utilizando uma tensão de 5 kV, com corrente no filamento de 10 μ A, (INMETRO, em Duque de Caxias, RJ) e no FESEM JEOL JSM-7401F utilizando uma tensão de 5 kV, com corrente no filamento de 10 μ A, (Instituto de Química da USP). As amostras foram analisadas sobre fita de carbono, a fita foi colada sobre o filme e posteriormente retirada. Em ambos equipamentos a coleta de raios X característicos foram empregadas para se estudar a composição elementar das amostras (Espectroscopia de raio X por dispersão em energia

– EDS). Para a obtenção dessas imagens MEV foi gotejada uma gota da suspensão ácida das nanofibras sobre um slide de silício limpo formando um filme sobre esse substrato. As medidas do tamanho médio das estruturas foram realizadas utilizando o *software* ImageJ.

3.8.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônica de marca FEI, modelo Tecnai Spirit, nas condições de trabalho de 120 kV e em um microscópio de marca FEI, modelo Titan 80-300 nas condições de trabalho de 80 kV, equipado com um analisador de dispersão em energia por raio-X (DER), (INMETRO, em Duque de Caxias, RJ). As imagens foram obtidas pelo Dr. Braúlio S. Archanjo e pela mestrandia Moyra Freitas Vieira. Para a obtenção dessas imagens TEM o filme foi dissolvido em metilpirrolidona e foi gotejado uma gota sobre a grade de cobre recoberta com carbono. As medidas do tamanho médio das estruturas metálicas foram realizadas utilizando o *software* ImageJ.

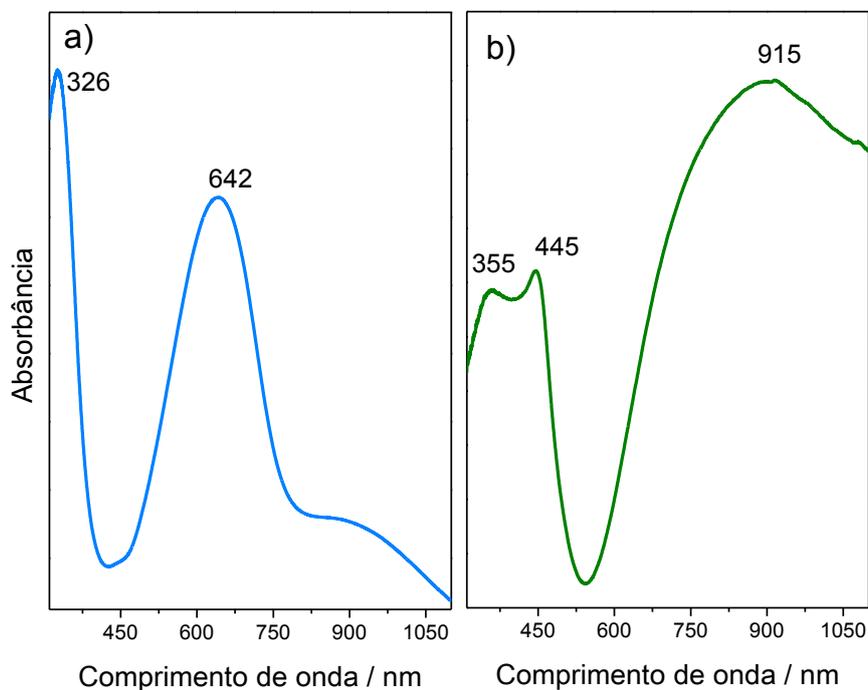
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PANI *bulk*

A PANI *bulk* nas formas ES (dopada com HCl) e EB foram sintetizadas quimicamente utilizando persulfato de amônio como agente oxidante. Os espectros UV-VIS-NIR e Raman ressonante destes polímeros foram utilizados como padrões na caracterização dos sistemas investigados neste trabalho. Para a realização das medidas de absorção no UV-VIS-NIR a ES foi dispersa em solução aquosa de HCl e a EB dissolvida em metilpirrolidona.

A Figura 17 apresenta os espectros de absorção no UV-VIS-NIR da EB (Figura 17a) e ES (Figura 17b) os quais concordam com aqueles reportados na literatura (Huang e MacDiarmid, 1993; Kang, Neoh e Tan, 1998). A EB apresenta uma banda de absorção em 326 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e outra em 642 nm atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. O ombro que se encontra em aproximadamente 900 nm deste espectro está relacionada com a não desprotonação total da forma ES. A ES apresenta uma banda em 355 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, uma em 445 nm característica da forma semiquinônica e 915 nm a qual é atribuída aos segmentos dopados.

Figura 17 - Espectros UV-VIS-NIR da PANI *bulk* nas formas (a) EB e (b) ES dopada com HCl.



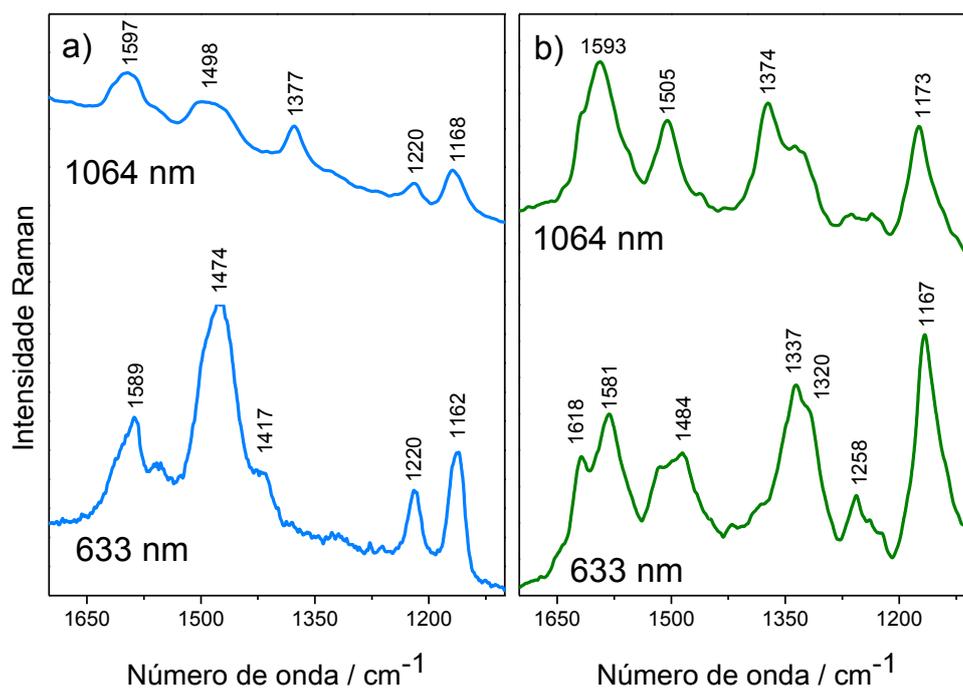
Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos espectros UV-VIS-NIR podemos inferir que o efeito Raman ressonante irá ocorrer quando se utilizar a radiação excitante 1064 nm para forma ES e a radiação 633 nm para a forma EB. Desta forma, foram utilizadas as duas radiações na caracterização da PANI *bulk*.

O espectro Raman ressonante da EB é mostrado na Figura 18a. Observa-se as bandas características desses segmentos utilizando a radiação 633 nm: 1589 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1474 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1417 ($\nu\text{C}-\text{C}$ do anel quinônico), 1220 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1162 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel quinônico). Novas bandas aparecem quando se utiliza a radiação em 1064 nm: 1597, 1498, 1377 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas à presença residual dos segmentos semiquinônicos que não foram desprotonados com o tratamento com NH_4OH e somente são observadas utilizando essa linha de excitação devido à ressonância dos segmentos semiquinônicos nessa radiação.

Ao se protonar a EB com ácidos protônicos, obtendo a forma ES, os segmentos quinônicos são convertidos em semiquinônicos. Devido a esse fator, algumas mudanças são detectadas no espectro da ES (Figura 18b). Utilizando a radiação 633 nm é observado o aparecimento da banda 1618 cm^{-1} ($\nu\text{C-C}$ anel benzênico), o deslocamento da banda 1589 cm^{-1} para 1581 cm^{-1} , o aparecimento das bandas 1337/1320 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^+$) atribuídas aos radicais cátions, o deslocamento da banda 1474 cm^{-1} para 1484 cm^{-1} com diminuição de sua intensidade, a banda 1220 cm^{-1} desaparece e surge a 1258 cm^{-1} e a banda 1162 cm^{-1} desloca-se para 1167 cm^{-1} . Utilizando a radiação 1064 nm observa-se os deslocamentos 1597 cm^{-1} para 1593 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} para 1505 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} para 1374 cm^{-1} e 1168 cm^{-1} para 1173 cm^{-1} .

Figura 18 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ e 1064 nm) da PANI *bulk* na forma (a) ES e (b) EB.

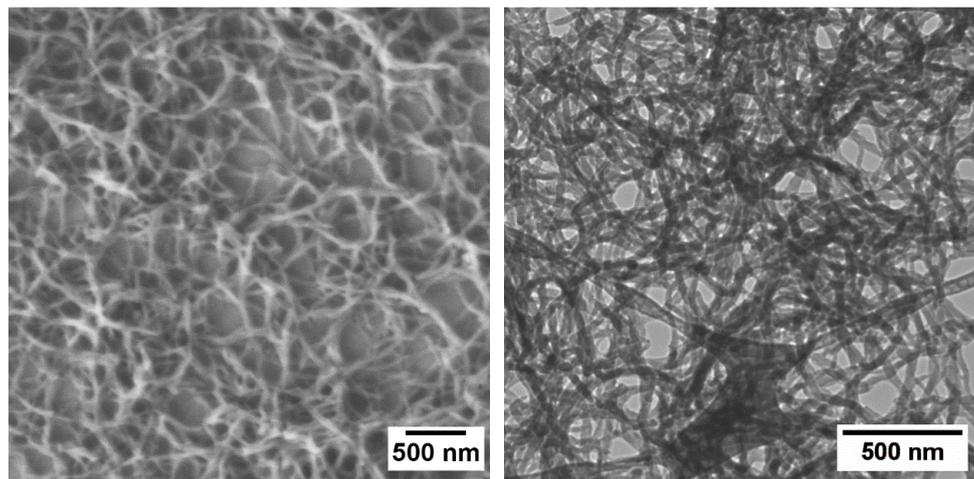


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

4.2 Nanofibras PANI

A rápida mistura das soluções ácidas de persulfato de amônio e de anilina levou a formação de um polímero com morfologia nanofibrilar, como pode ser observado nas imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 19a) e transmissão (Figura 19b), as quais apresentaram um diâmetro médio de 27 nm.

Figura 19 - Imagens (a) MEV e (b) MET das nanofibras ES dopadas com HCl.

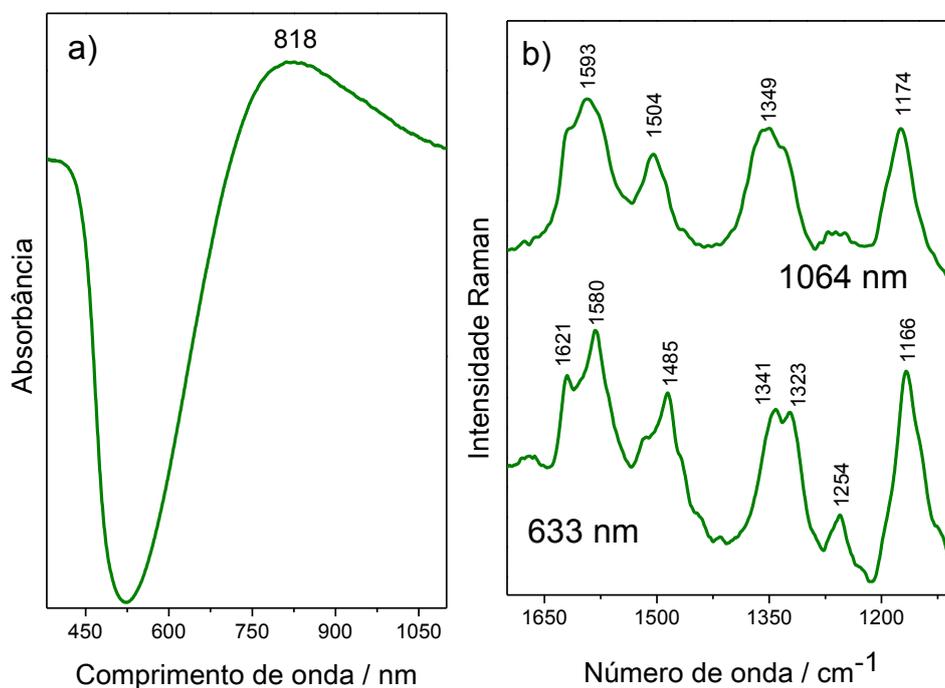


Fonte: Elaboradas pelo autor.

Para a realização da medida de absorção no UV-VIS-NIR um slide de vidro foi imerso na dispersão ácida contendo as nanofibras de modo que essas adsorveram neste substrato formando um filme fino. O espectro UV-VIS-NIR das nanofibras ES como sintetizadas (Figura 20a), apresenta uma banda no UV observada em cerca de 450 nm característica da forma polarônica e a banda em 818 nm com uma cauda que se estende até o NIR atribuídos aos segmentos semiquinônicos indicando que as fibras se encontram na forma dopada (ES).

O espectro Raman ressonante utilizando a excitação 633 nm das nanofibras ES em pó (Figura 20b) apresenta as bandas características dos segmentos semiquinônicos: 1621 (ν C-C anel benzênico), 1580 (ν C=C), 1485 (ν C=N), 1341/1323 (ν C-N⁺), 1254 (ν C-N) e 1166 (β C-H do anel semiquinônico). Utilizando a radiação 1064 nm o espectro Raman ressonante apresenta as bandas características 1593 (ν C-C do anel benzênico), 1504 (ν C-C do anel semiquinônico), 1349 (ν C-N⁺), 1174 cm^{-1} (β C-H anel semiquinônico). Estes resultados confirmam que as nanofibras de polianilina se encontram na forma condutora.

Figura 20 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ e 1064 nm) das nanofibras ES dopadas com HCl.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 Filmes finos das nanofibras EB e ES dopadas com ácido clorídrico

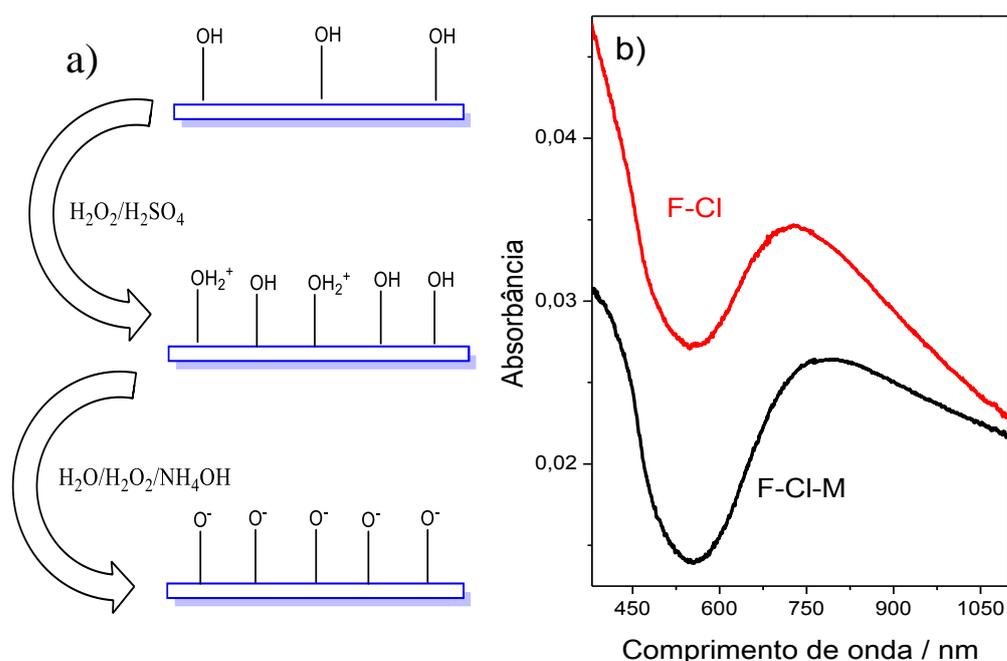
Como descrito na literatura (Wang *et al.*, 2007) diferenças na densidade, morfologia e estrutura dos filmes de PANI influenciam no tamanho e morfologia das nanopartículas reduzidas sobre a superfície polimérica. Dessa forma, foi proposto neste trabalho, além de slides de vidro, a utilização de slides de vidro modificados como substratos para deposição do filme das nanofibras PANI. Esse tratamento foi sugerido com o intuito de verificar se a modificação da superfície do vidro influencia de algum modo no filme formado.

A adsorção das nanofibras ES no slide de vidro ocorre devido as ligações de hidrogênio que ocorre entre a PANI e os grupos silanóis presentes na superfície. Já a interação das nanofibras ES com o slide de vidro modificado se dá majoritariamente por atração eletrostática, pois a PANI na sua forma protonada apresenta carga positiva e o slide de vidro modificado apresenta carga negativa. Essas cargas superficiais surgem depois do tratamento com $H_2O/H_2O_2/NH_4OH$ que desprotonam os grupos silanóis

protonados formados quando o vidro é tratado com H_2O_2/H_2SO_4 inicialmente (Figura 21a).

Através do espectro UV-VIS-NIR (Figura 21b) nota-se que o valor de absorbância em 800 nm é maior para o filme adsorvido em slide de vidro não modificado (F-CI) ($A_{800nm} = 0,036$) do que para o filme adsorvido em slide de vidro modificado (F-CI-M) ($A_{800nm} = 0,026$). Isso sugere que as interações de ligação de hidrogênio também são importantes neste processo de adsorção da PANI e que o filme formado sobre o slide não modificado é mais espesso que no vidro modificado.

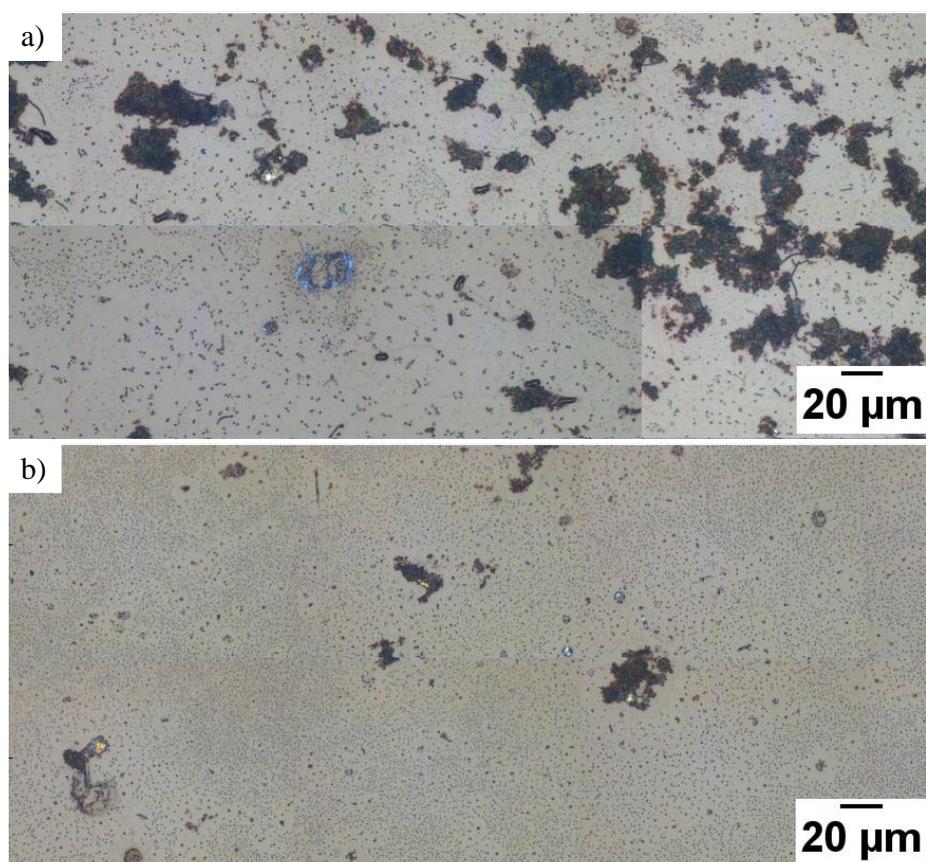
Figura 21 - a) Esquema do processo do tratamento superficial dos slides de vidro. b) Espectros UV-VIS-NIR dos filmes das nanofibras ES adsorvido em slide vidro modificado com solução piranha ácida e básica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 22 apresenta as imagens de microscopia óptica dos filmes finos das nanofibras PANI dopadas com HCl adsorvidas sobre slide de vidro (Figura 22a) e em slide de vidro modificado (Figura 22b). Nota-se a presença de agregados maiores de nanofibras no slide não modificado comparado com o slide modificado, concordando com os resultados obtidos por UV-VIS-NIR.

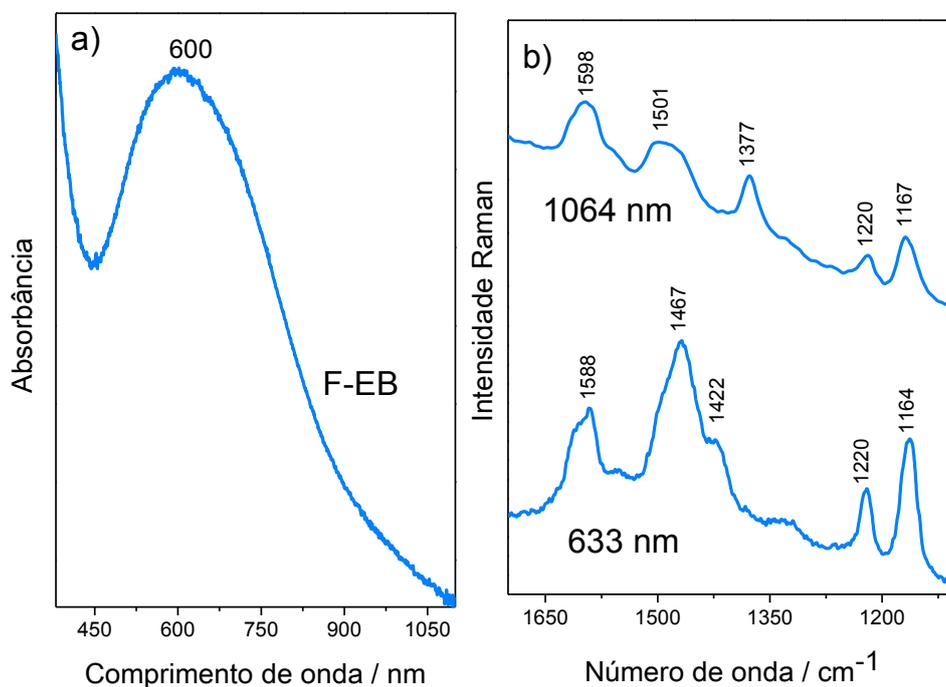
Figura 22 - Imagens de microscopia óptica dos filmes finos das nanofibras ES dopadas com HCl adsorvidas em (a) slide de vidro não modificado e em (b) slide de vidro modificado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O filme F-Cl foi tratado com solução de NH_4OH (1 mol L^{-1}) com o objetivo de desprotonar a ES, formando o filme fino das nanofibras EB (F-EB). O espectro UV-VIS-NIR (Figura 23a) do filme F-EB apresentou uma banda em aproximadamente em 380 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e outra em 600 nm referente à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. A Figura 23b apresenta os espectros Raman ressonante do filme F-EB nas radiações 633 e 1064 nm. O espectro com $\lambda_0 = 633\text{nm}$ apresentou as bandas 1588 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1467 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1422 ($\nu\text{C}-\text{C}$ anel quinônico), 1120 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1164 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ anel quinônico) que são características da forma EB. Utilizando a radiação 1064 nm o espectro apresentou as bandas atribuídas à presença residual dos segmentos semiquinônicos que não foram desprotonados.

Figura 23 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633$ nm) das nanofibras EB.



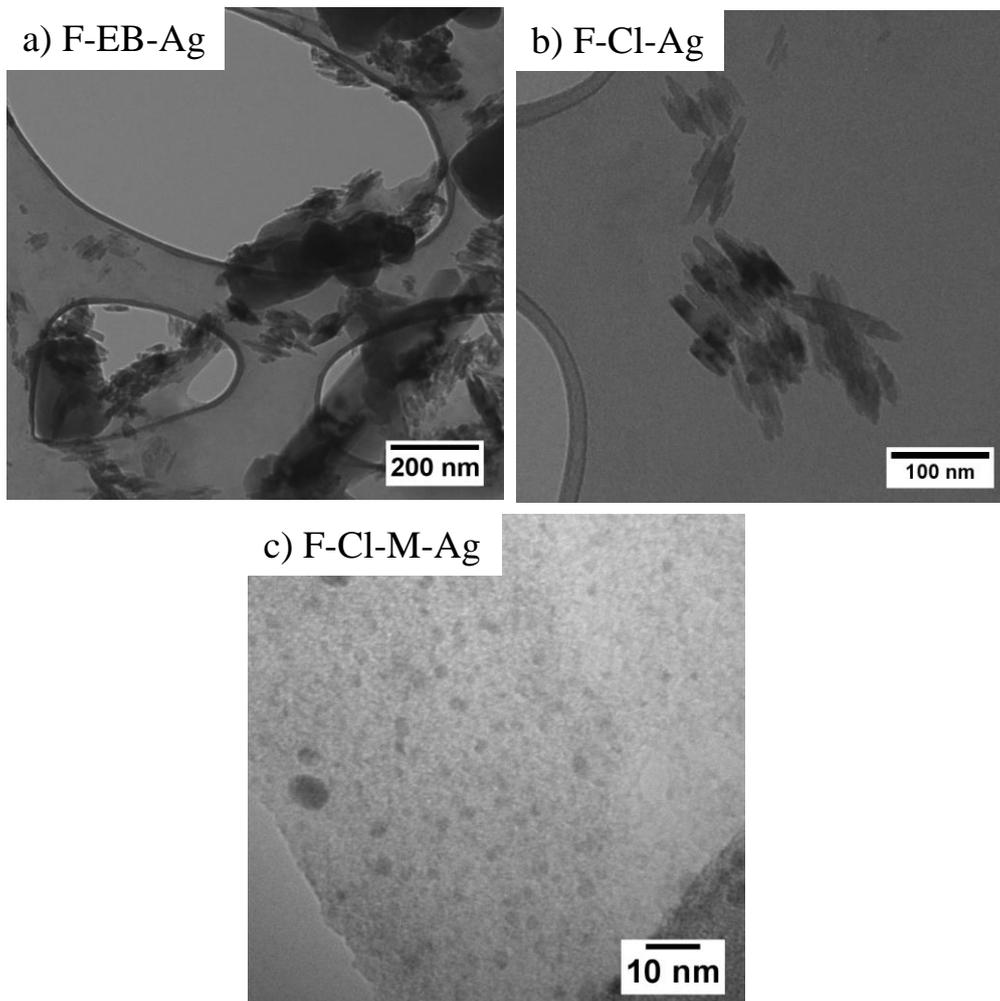
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes F-Cl, F-Cl-M e F-EB foram imersos em solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e após esse procedimento esses filmes foram denominados de F-Cl-Ag, F-Cl-M-Ag e F-Ag respectivamente.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 24) evidenciam a redução da prata pelos filmes PANI. As nanopartículas de prata formadas no filme das nanofibras EB (Figura 24a), após a imersão desse em solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), apresentam morfologia acicular com tamanho médio de $60 \times 10 \text{ nm}$. As nanopartículas formadas no filme adsorvido em slide de vidro não modificado (Figura 24b) também apresentaram morfologia acicular, porém com tamanho médio de $88 \times 17 \text{ nm}$. Já as nanopartículas formadas no filme adsorvido em slide de vidro modificado apresentou uma morfologia aproximadamente esférica com tamanho médio de 2 nm (Figura 24c).

Figura 24 - Imagens MET das nanopartículas de prata reduzidas em filme de nanofibras

(a) EB, (b) ES adsorvido em slides de vidro não modificados e (c) modificados.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A deposição de Ag^0 nas superfícies da membrana por meio da redução requer a transferência de elétrons da PANI para os íons Ag^+ . À medida que os íons metálicos se aproximam das superfícies da PANI, eles são reduzidos por esse polímero e formam núcleos. É provável que o tamanho desses núcleos metálicos seja dominado pela diferença no potencial de redução entre os íons metálicos e a PANI e pelas propriedades de superfície dos substratos (Wang *et al.*, 2007).

A dopagem do filme EB com o HCl, formando o filme ES, levou à formação de nanopartículas maiores do que aquelas sintetizadas no filme desprotonado. Isso indica, como descrito por Wang *et al.* (2007), que a inserção de prótons e contra íons na cadeia polimérica da PANI influencia na morfologia e tamanho das nanopartículas reduzidas por esses filmes. Os dopantes adicionados alteram o espaçamento entre as cadeias do

polímero o que pode favorecer o crescimento do metal ao longo de uma direção específica.

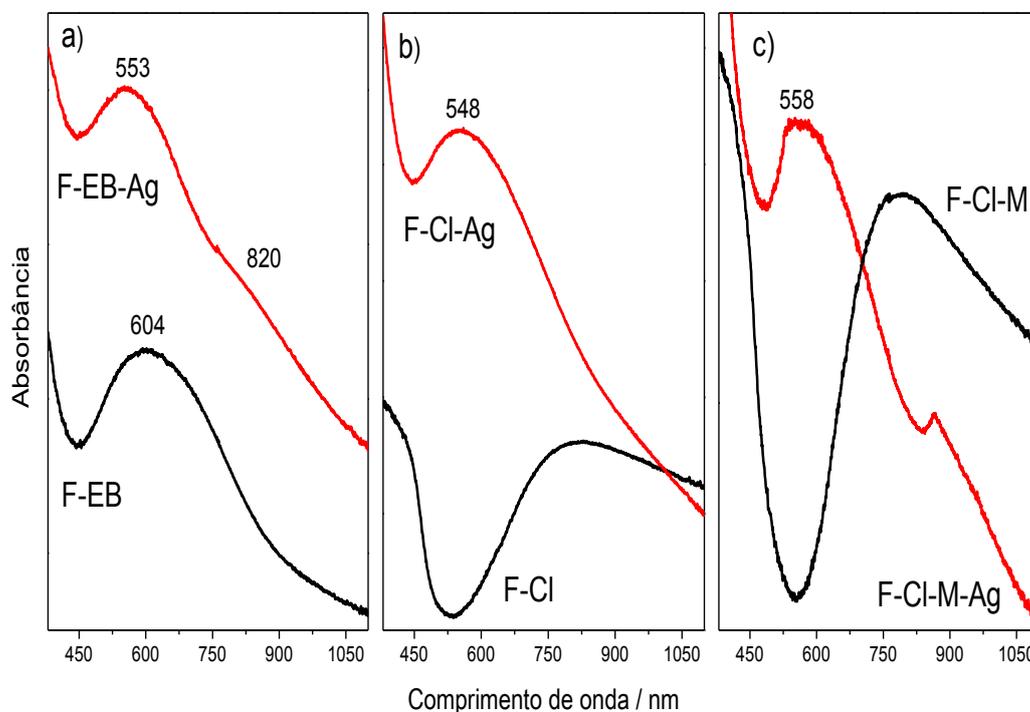
Já a diferença morfológica das NPs formadas no filme sobre o slide não modificado para com as formadas no filme sobre o slide modificado pode estar relacionada com o tratamento da superfície do vidro com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$. Como analisado anteriormente pelo espectro de absorção no UV-VIS-NIR e pelas imagens de microscopia óptica, esse tratamento leva à formação de filmes com agregados com menos nanofibras, o que leva a hipótese de que a quantidade de polímero, a espessura do filme e a natureza química (carga, capacidade de realizar ligações de hidrogênio) da superfície do vidro também direcionam o crescimento das nanopartículas.

O espectro UV-VIS-NIR do filme F-EB (Figura 25a) apresenta uma banda em aproximadamente em 380 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e uma banda em 604 nm atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. Quando o filme é imerso na solução de AgNO_3 (F-EB-Ag), a banda em aproximadamente em 380 nm permanece e ocorre o deslocamento de 604 nm para 553 nm e um ombro em 820 nm. O deslocamento hipsocrômico da banda em 604 nm é característico da oxidação da EB formando PB e o ombro em 820 nm sugere a formação de segmentos semiquinônicos.

Para o filme das nanofibras ES dopadas com HCl sobre os slides de vidro (F-Cl), o espectro UV-VIS-NIR (Figura 25b) apresenta o perfil característico da forma semiquinônica. Quando a prata é reduzida, formando o nanocompósito F-Cl-Ag, o espectro UV-VIS-NIR do filme apresenta uma banda em aproximadamente 380 nm e outra em 548 nm com uma cauda que se estende ao NIR. Este resultado indica que após o tratamento dos filmes com íons Ag^+ , os segmentos semiquinônicos são convertidos em quinônicos. A banda em 548 nm pode ser resultado da absorção dos segmentos quinônicos juntamente com a ressonância de superfície de plasmon de NPs de Ag.

O espectro UV-VIS-NIR (Figura 25c) do filme F-Cl-M é semelhante ao das nanofibras em suspensão. Quando a prata é reduzida pelo filme, formando o filme F-Cl-M-Ag, o espectro apresenta a banda em aproximadamente 380 nm e uma banda em 558 nm. Este resultado indica que os segmentos semiquinônicos são convertidos à quinônicos devido à redução de íons prata e que Ag-NPs se formam no filme.

Figura 25 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes (a) F-EB e F-EB-Ag, (b) F-Cl e F-Cl-Ag, (c) F-Cl-M e F-Cl-M-Ag



Fonte: Elaborada pelo autor

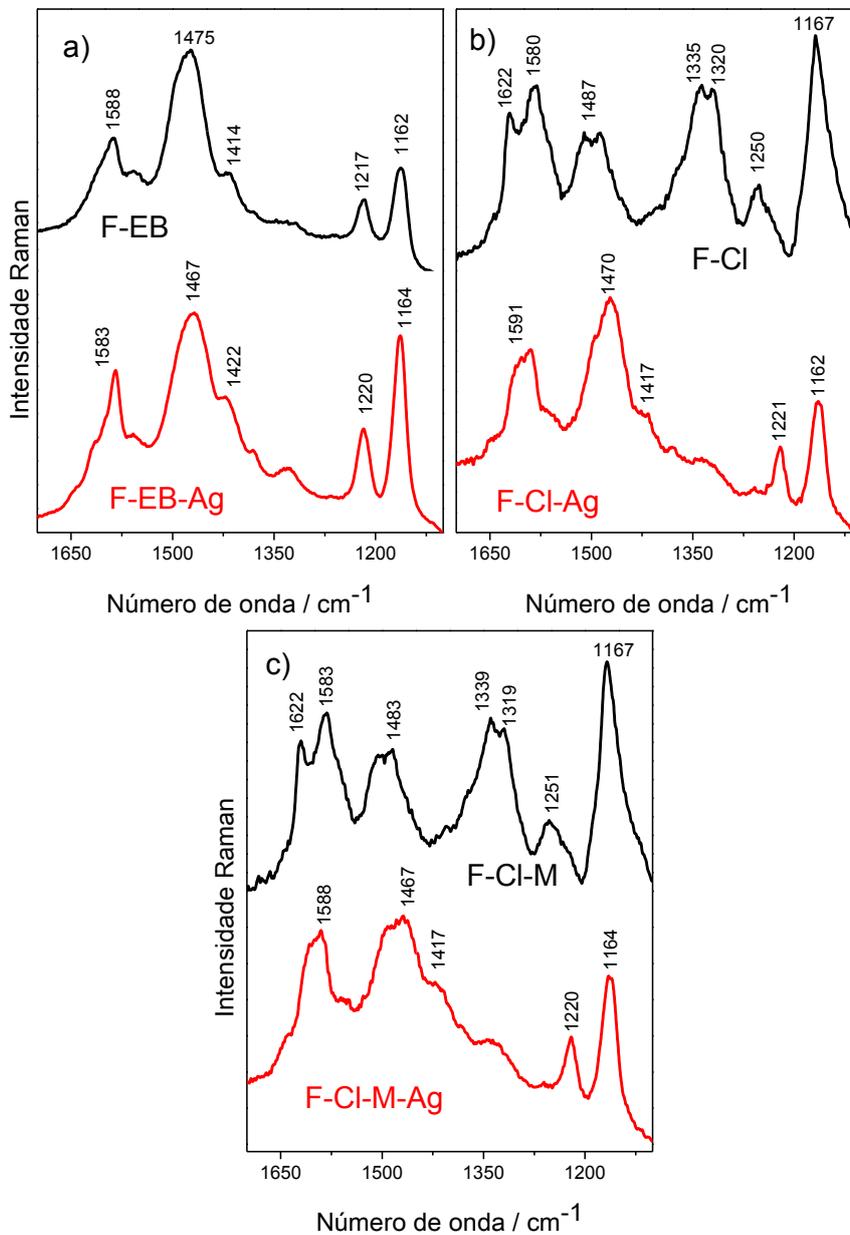
O espectro Raman ressonante do filme F-EB, ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) (Figura 26a) apresenta as bandas características da forma não protonada da polianilina (EB): 1588 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1475 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1414 ($\nu\text{C}-\text{C}$ do anel quinônico), 1217 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1162 ($\text{C}-\text{H}$ do anel quinônico). Ao imergir o filme em solução de AgNO_3 , formando o filme F-EB-Ag, observa-se a intensificação de todas as bandas; o deslocamento da banda de 1475 para 1467 cm^{-1} que pode estar relacionado à interação do nitrogênio dos grupos quinônicos com a prata reduzida.

O espectro Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) do filme F-Cl (Figura 26b) apresentou as bandas características da forma protonada da polianilina (ES): 1622 ($\nu\text{C}-\text{C}$ do anel benzênico), 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1487 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1335/1320 ($\nu\text{C}-\text{N}^+$), 1250 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1167 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel semiquinônico). Ao ser imerso na solução de AgNO_3 , formando o filme F-Cl-Ag, observa-se no espectro Raman o deslocamento da banda 1580 para 1591 cm^{-1} e 1487 para 1470 cm^{-1} com o aumento de intensidade dessa e o surgimento da banda 1417 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{C}$ do anel quinônico). As bandas características dos segmentos semiquinônicos,

duplete 1335/1320 e 1250 cm^{-1} desaparecem e constata-se o surgimento da banda 1221 cm^{-1} , que é característica do segmento quinônico. Portanto, essas mudanças evidenciam um espectro parecido com aquele da forma não condutora da polianilina (EB).

Quando o slide de vidro é modificado, o espectro do filme F-Cl-M (Figura 26c) também apresenta as bandas características da forma condutora. Ao imergir esse filme na solução de AgNO_3 , formando o filme F-Cl-M-Ag, ocorreram os deslocamentos das bandas 1583 para 1588 cm^{-1} , 1483 para 1467 cm^{-1} com aumento de intensidade dessa banda e 1167 para 1164 cm^{-1} . A banda 1251 cm^{-1} desaparece e surge a 1220 cm^{-1} .

Figura 26 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes (a) F-EB e F-EB-Ag, (b) F-Cl e F-Cl-Ag e (c) F-Cl-M e F-Cl-M-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

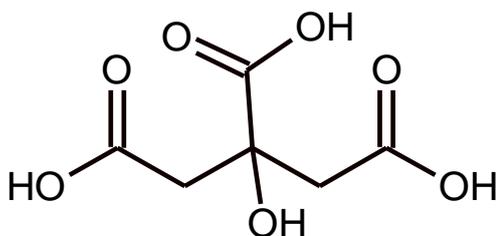
4.4 Filmes finos das nanofibras PANI dopadas com ácidos cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico

É reportado na literatura que filmes de PANI dopados com diferentes ácidos, resultam na formação de NPs com diferentes morfologias e tamanhos. Por isso, nesta dissertação, além do HCl foram utilizados os ácidos cítrico, fosfórico, mandélico e

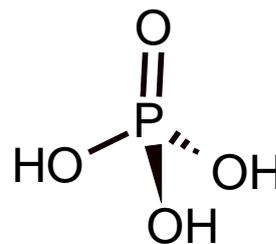
tolueno sulfônico para dopar os filmes das nanofibras PANI. A Figura 27 apresenta as estruturas desses dopantes utilizados.

Figura 27 - Estruturas dos ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico.

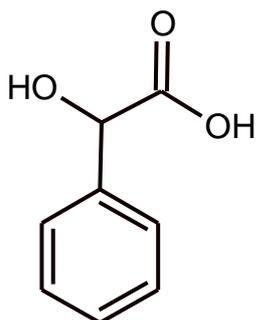
a) Ácido cítrico



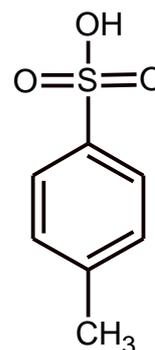
b) Ácido fosfórico



c) Ácido mandélico



d) Ácido tolueno sulfônico



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 28 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas de prata formadas após a imersão dos filmes finos de nanofibras PANI dopadas com diferentes ácidos em solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$).

Nanopartículas com tamanho médio de 56 nm foram formadas sobre a superfície do filme F-cit-Ag (Figura 28a). Além dessas nanoestruturas, podem ser observadas microestruturas esféricas com diâmetro médio de $1,3 \mu\text{m}$ (Figura 28b). Essas microestruturas são constituídas de nanofolhas, com 330 nm de comprimento e 23 nm de espessura, agrupadas em um padrão aleatório de repetição em torno de um local de nucleação, as quais são semelhantes àquelas sintetizadas por Wang *et al.*, (2007) utilizando filme PANI poroso dopado com ácido cítrico. Diante dessa semelhança,

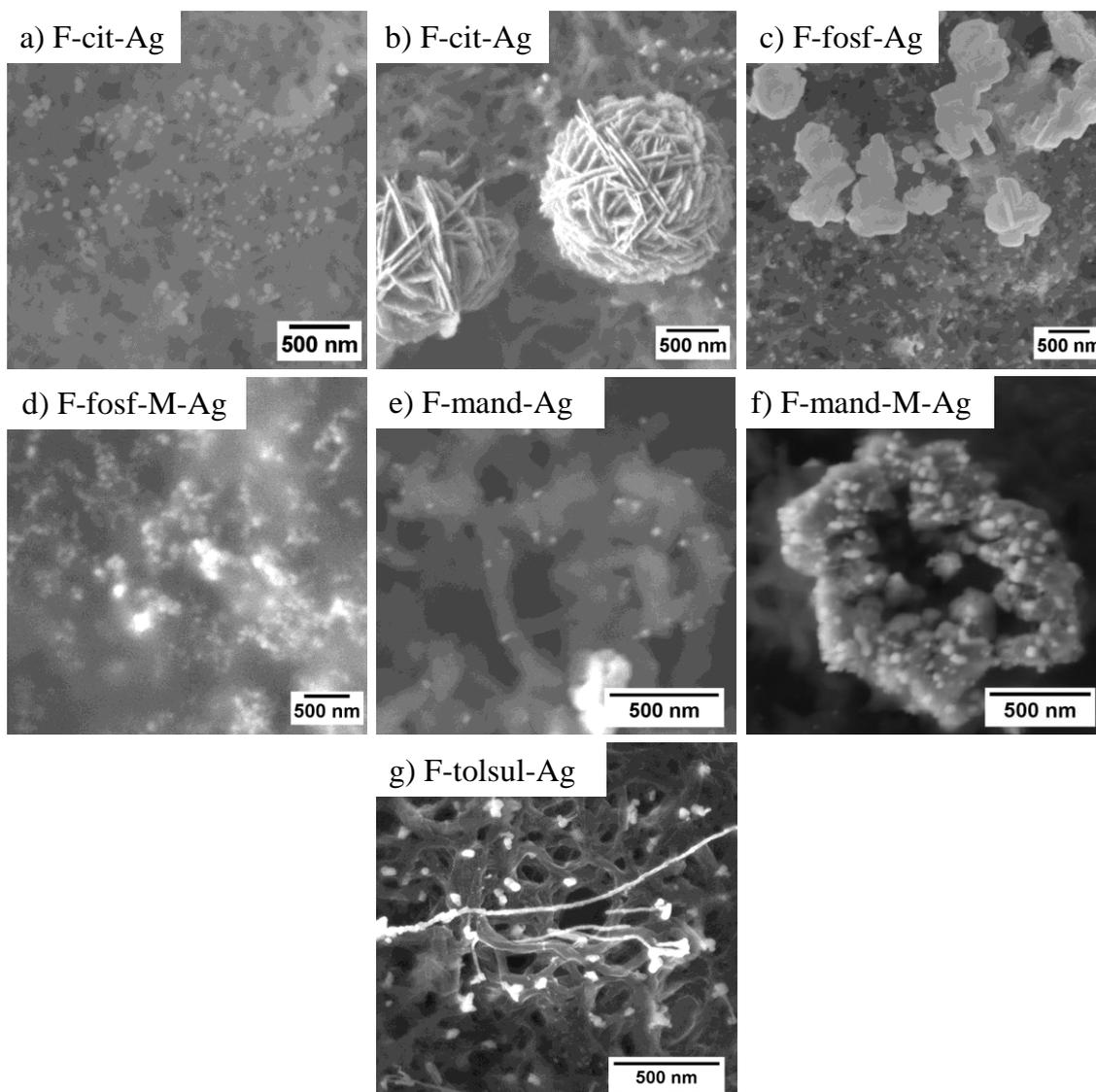
podemos inferir que os espaçamentos entre as nanofibras de polianilina podem estar atuando como os poros da membrana do trabalho em questão.

As NPs formadas no filme F-fosf-Ag apresentaram tamanho médio de 47 nm. Além dessas, microestruturas também foram formadas (Figura 28c). Em ambos os casos a morfologia das nanopartículas não é bem definida através das imagens MEV. No filme F-fosf-M-Ag (Figura 28d) foram reduzidas nanopartículas com tamanho médio de 89 nm.

Nanopartículas com tamanho médio de 15 nm podem ser vistas depositadas ao longo das nanofibras do filme F-mand-Ag na imagem MEV (Figura 28e). Quando o vidro é modificado, observa-se estruturas micrométricas depositadas no filme F-mand-M-Ag sobre as quais se encontram NPs de prata com tamanho médio de 42 nm (Figura 28f).

Na Figura 28g podemos ver nanopartículas de prata com tamanho médio de 34 nm e nanofios com espessura média de 13 nm depositados no filme F-tolsul-Ag. Essa morfologia é semelhante àquela relatada por Wang *et al.* (2007) para as nanopartículas de prata depositadas em filme PANI poroso dopado com ácido tolueno sulfônico.

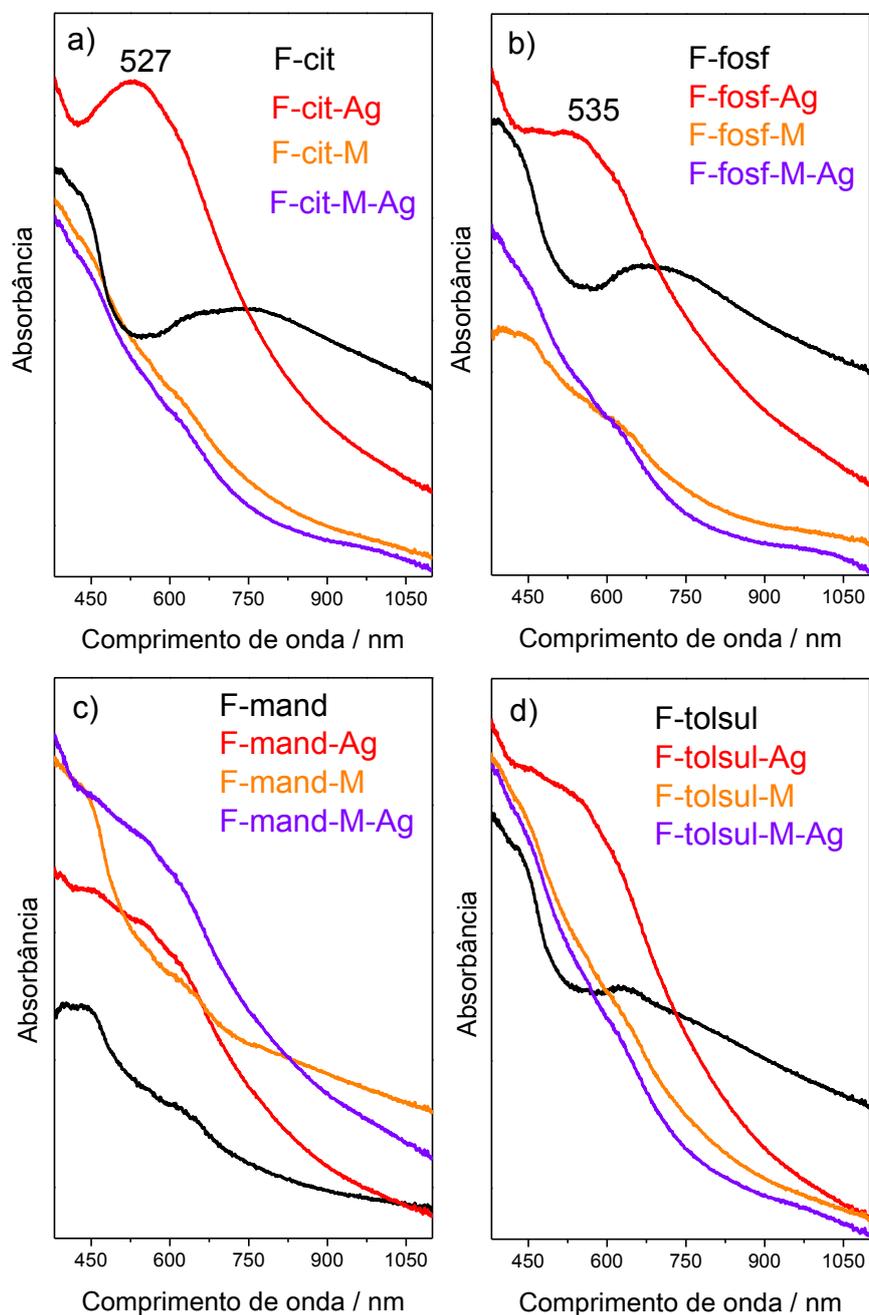
Figura 28 - Imagens MEV das nanopartículas depositadas nos filmes (a) e (b) F-cit-Ag, (c) F-fosf-Ag, (d) F-fosf-M-Ag, (e) F-mand-Ag, (f) F-mand-M-Ag e (g) F-tolsul-Ag.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado nos espectros de absorção no UV-VIS-NIR para os filmes dopados com ácido cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico (Figura 29) a imersão dos mesmos em solução AgNO_3 leva ao surgimento da banda em torno de 530 nm que pode ser resultado da absorção dos segmentos quinônicos junto com a ressonância do plasmon de superfície das nanopartículas de prata reduzidas. Resultados esse já observado para o filme dopado com HCl. Para os filmes em substrato modificado é observado somente um fundo devido ao espalhamento causado pela pouca quantidade do polímero adsorvido no vidro.

Figura 29 - Espectros UV-VIS-NIR para os filmes das nanofibras PANI sobre slide de vidro e slide de vidro modificado dopadas com os ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 .

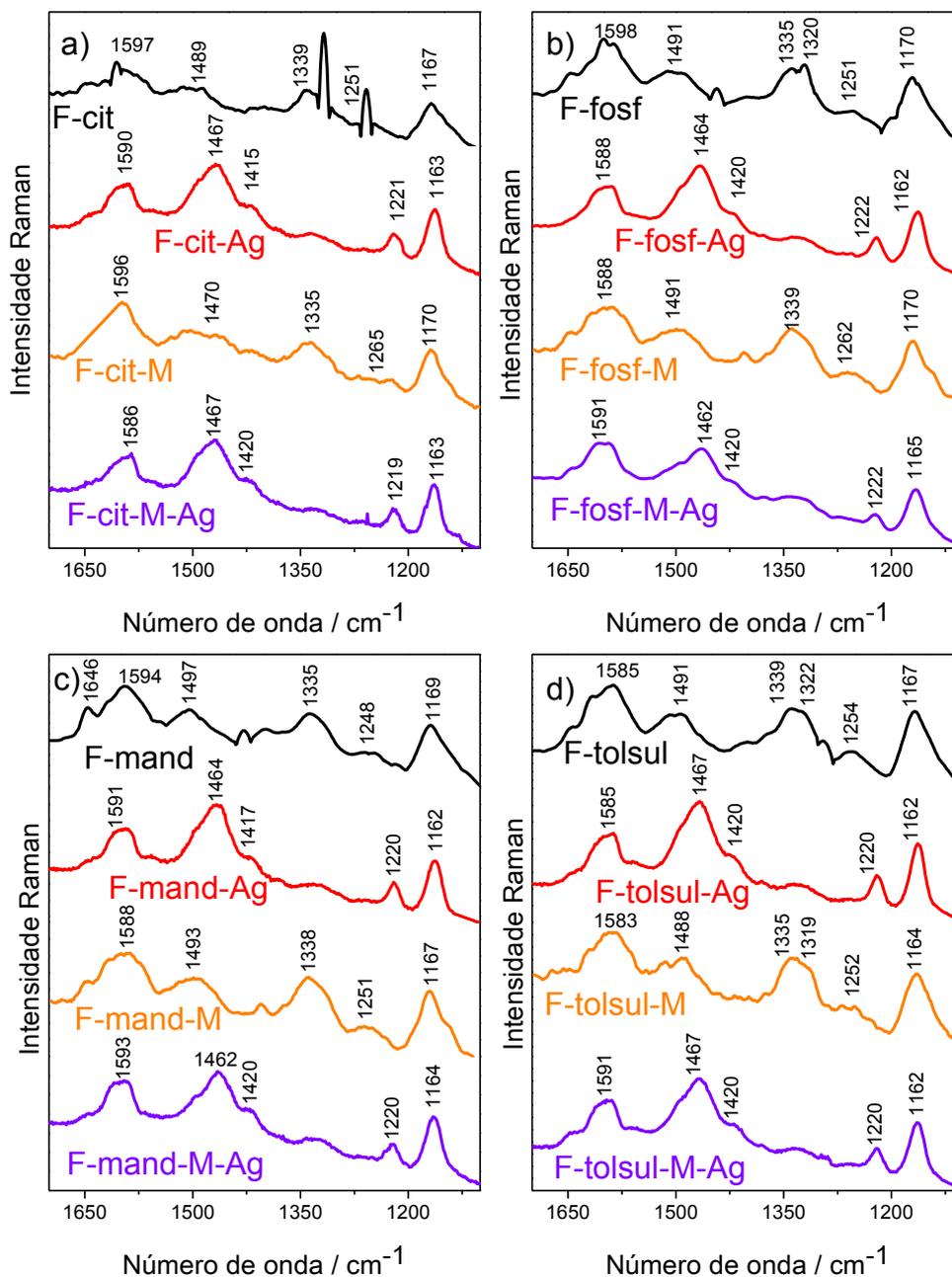


Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros Raman ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) para os filmes dopados (Figura 30) apresentaram o perfil da forma protonada da polianilina com a banda em ca. 1330 cm^{-1} atribuída a $\nu\text{C-N}^+$. Depois da imersão desses filmes em solução de AgNO_3 o perfil do

espectro da forma não protonada é observado para os filmes tanto em substrato modificado como para os não modificados, como já foi observado para o espectro dos filmes dopados com HCl.

Figura 30 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes das nanofibras PANI sobre slides de vidro e slides de vidro modificados dopadas com os ácidos (a) cítrico, (b) fosfórico, (c) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 .

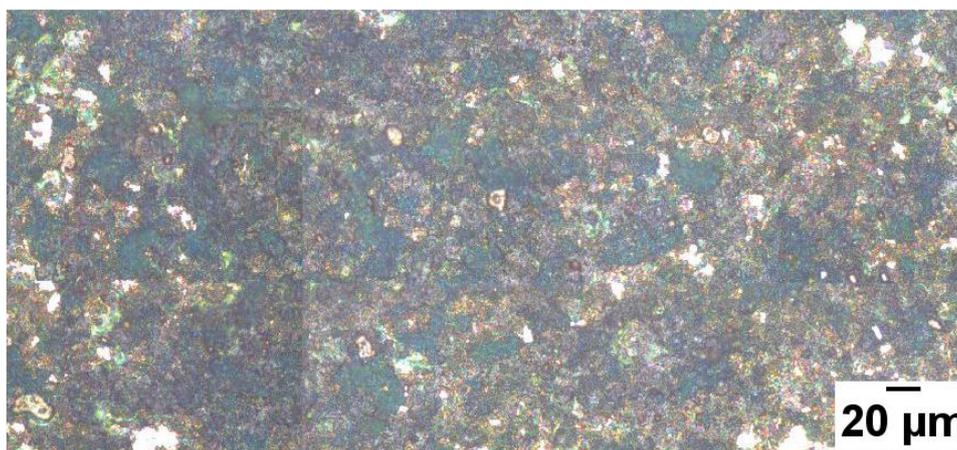


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com diferentes ácidos

A Figura 31 apresenta a imagem de microscopia óptica do filme E-Cl sobre slide de vidro. Diferente dos filmes adsorvidos na superfície do slide através da imersão desse em suspensão de nanofibras, observa-se um filme homogêneo sobre toda a superfície.

Figura 31 - Imagem de microscopia óptica do filme espesso das nanofibras PANI dopada com HCl sobre slide de vidro.



Fonte: Elaborado pelo autor.

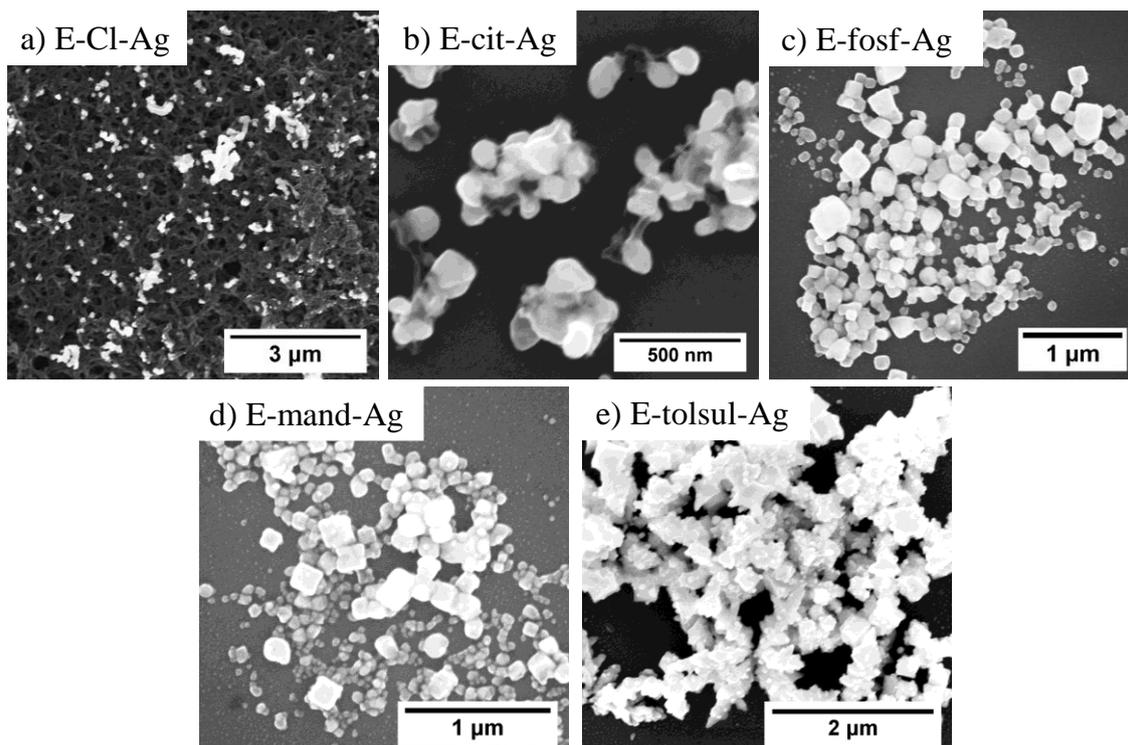
As imagens MEV (Figura 32) evidenciam que após a imersão dos filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com diferentes ácidos na solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) houve a redução da prata e formação de nanopartículas com diferentes tamanhos e morfologias.

Na superfície do filme E-Cl-Ag (Figura 32a) encontram-se depositadas estruturas micrométricas de Ag com $1 \mu\text{m}$ de comprimento e nanopartículas com tamanho médio de 76 nm . Nas Figuras 32 (b) e (c), encontram-se as imagens MEV das nanopartículas formadas sobre a superfície dos filmes E-cit-Ag e E-fosf-Ag as quais possuem tamanho médio de 76 e 85 nm respectivamente. Já na Figura 32d pode-se observar a presença de populações de nanopartículas de prata com dois tamanhos médios diferentes: 46 e 120 nm sobre o filme E-mand-Ag. Microestruturas de prata com uma série de subestruturas que sugerem a presença de dimensão fractal (Figura 32e) foram reduzidas pelo filme E-tolsul, sobre as quais encontram-se nanopartículas com tamanho médio de 40 nm .

Assim como observado por Wang *et al.* (2007) nos filmes densos, as NPs de prata formadas sobre os filmes espessos de nanofibras apresentaram uma menor variedade na morfologia em todos os filmes, com exceção do filme dopado com ácido tolueno

sulfônico. Essa semelhança com o trabalho descrito na literatura reforça a ideia de que o aumento da espessura do filme das nanofibras aumenta a densidade desse e influencia no crescimento das nanopartículas.

Figura 32 - Imagens MEV das nanopartículas de prata reduzidas por filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (e) tolueno sulfônico.



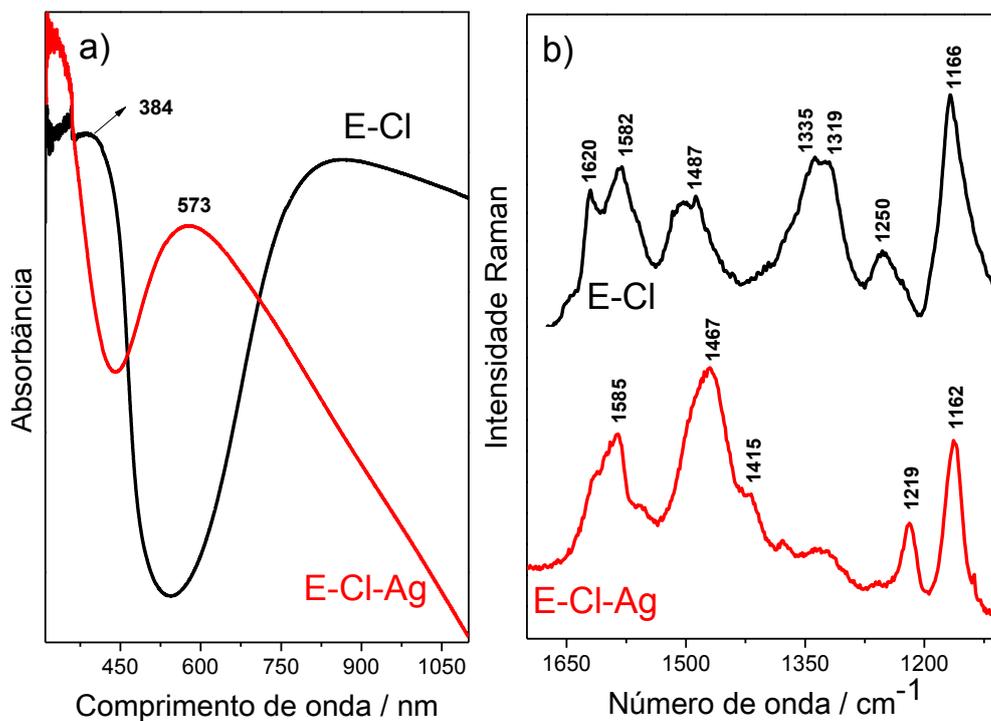
Fonte: Elaborada pelo autor

Quando o filme E-Cl é imerso em solução de AgNO_3 , observa-se mudança de coloração do filme do verde para azul. O espectro UV-VIS-NIR característico da ES observado no filme E-Cl (Figura 33a) dá lugar a um espectro com uma banda larga em 573 nm atribuído à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos para o filme E-Cl-Ag.

O espectro Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) do filme E-Cl (Figura 33b) apresenta as bandas características da forma protonada da PANI: 1620 ($\nu\text{C-C}$ do anel benzênico), 1582 ($\nu\text{C=C}$), 1487 ($\nu\text{C=N}$), 1335/1319 ($\nu\text{C-N}^+$), 1250 ($\nu\text{C-N}$) e 1166 cm^{-1} (C-H do anel SQ). No espectro do filme E-Cl-Ag observa-se que as mudanças que ocorrem são as mesmas observadas para o filme F-Cl-Ag: A banda 1487 cm^{-1} desloca-se para 1467 cm^{-1}

¹, o duplete 1335/1319 cm^{-1} desaparece, a banda 1250 cm^{-1} desaparece e surge a banda 1219 cm^{-1} .

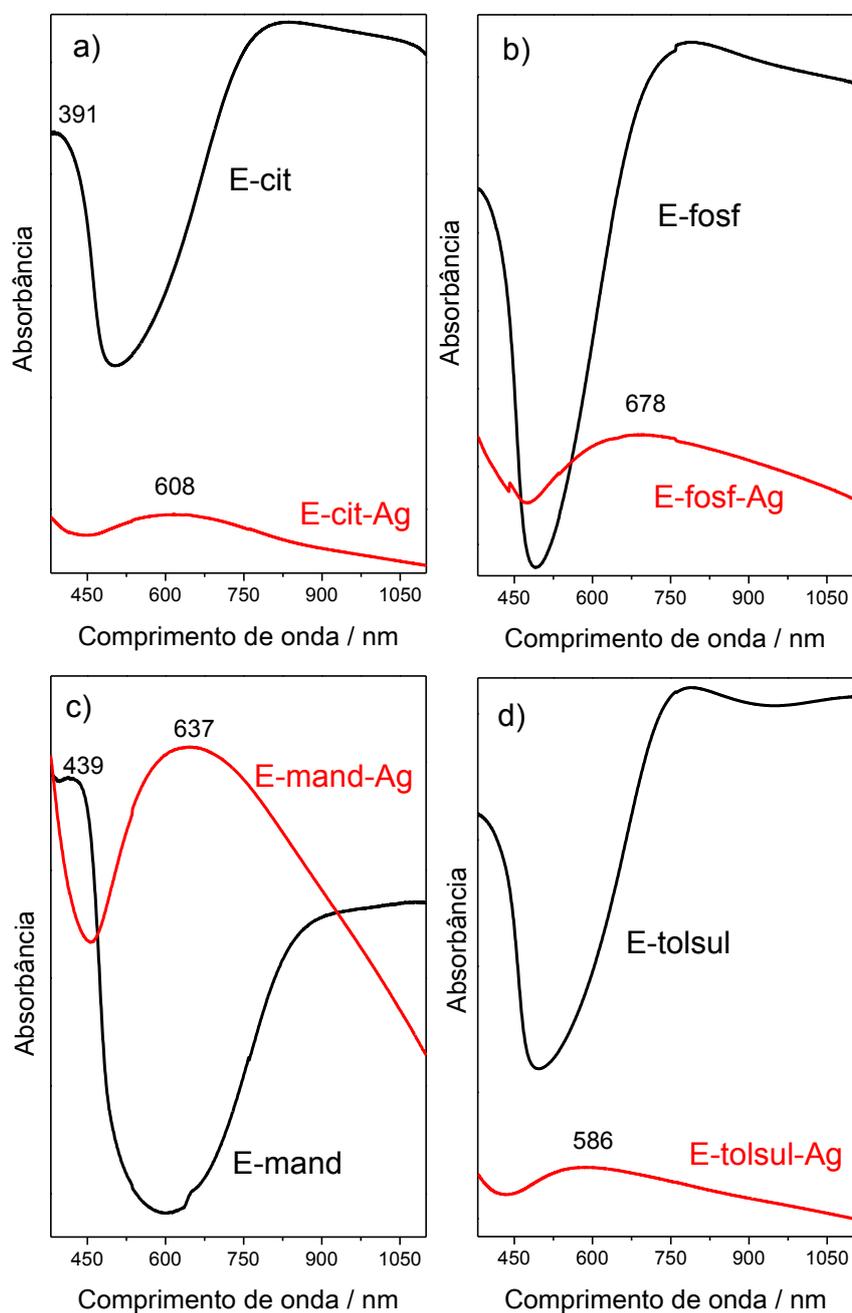
Figura 33 - Espectros de (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes E-Cl e E-Cl-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

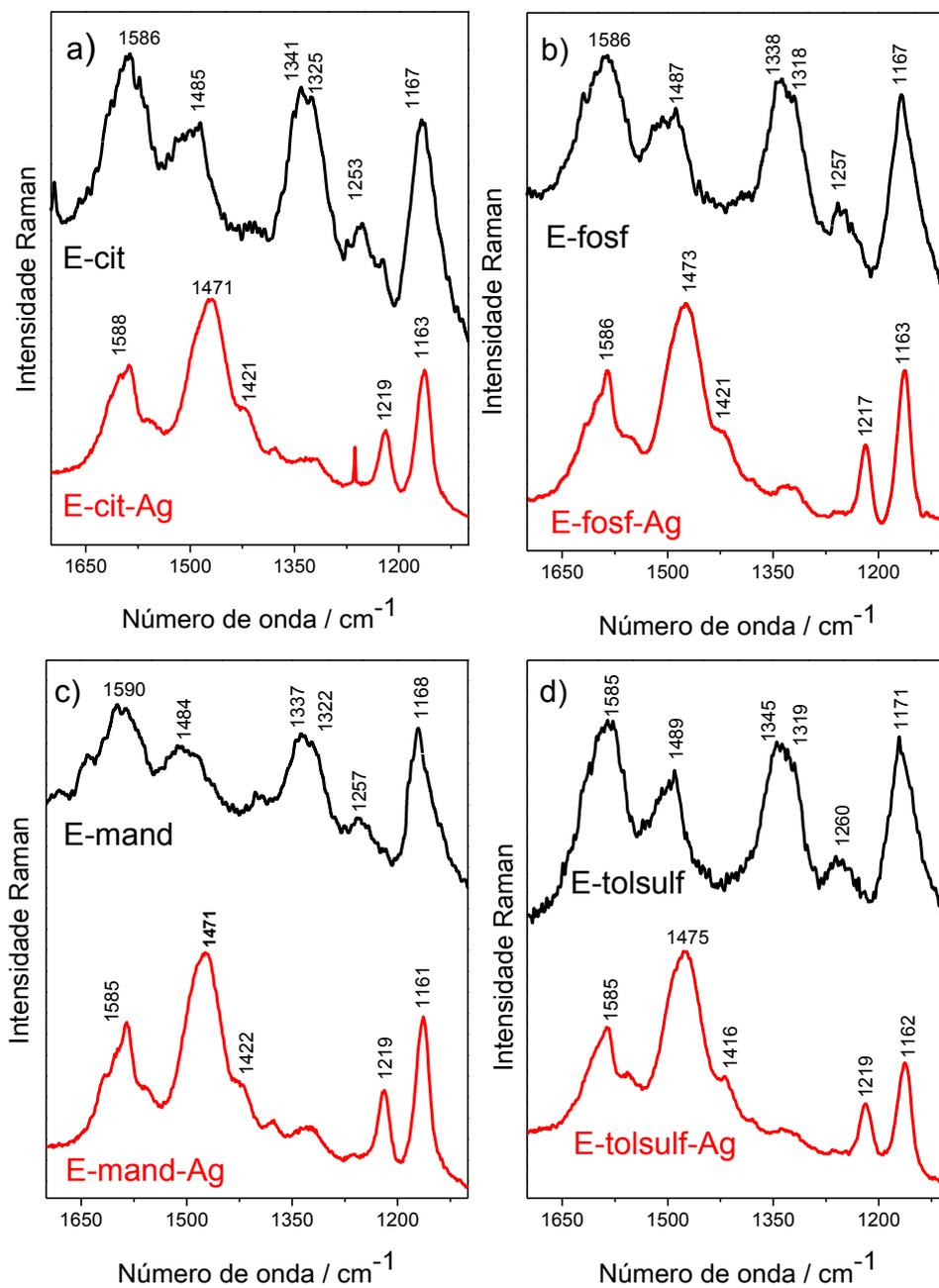
As mudanças observadas tanto no espectro UV-VIS-NIR quanto no espectro Raman para os filmes espessos dopados com os ácidos cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico foram as mesmas descritas para o filme espesso dopado com ácido clorídrico bem como para os espectros dos filmes finos dopados com os mesmos ácidos como pode ser observado na Figuras 34 e na Figura 35 respectivamente.

Figura 34 - Espectros UV-VIS-NIR dos filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 - Espectros Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes espessos das nanofibras PANI dopadas com os ácidos (a) clorídrico, (b) cítrico, (c) fosfórico, (d) mandélico e (d) tolueno sulfônico e imersos em solução de AgNO_3 .



Fonte: Elaborada pelo autor.

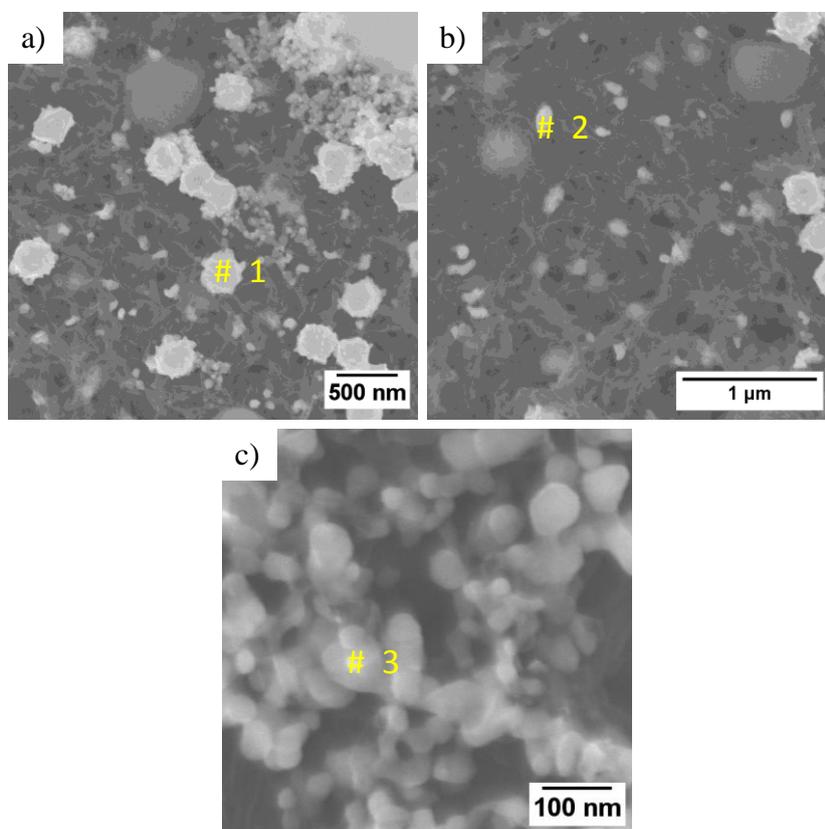
4.6 Nanopartículas bimetálicas de prata e ouro em filmes finos e espessos de nanofibras PANI dopadas com HCl

4.6.1 Filmes finos e espessos imersos em solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e HAuCl_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) respectivamente.

Para a síntese de nanopartículas bimetálicas de prata e ouro foi proposto inicialmente a imersão do filme fino de PANI dopada com HCl em solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) formando o filme F-Cl-Ag. Em seguida esse filme foi imerso em solução de HAuCl_4 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) formando o filme F-Cl-Ag-Au.

A imagem MEV da Figura 36a evidencia a formação de três tipos diferentes de estruturas formadas e distribuídas heterogeneamente sobre a superfície do filme F-Cl-Ag-Au. As estruturas maiores, esféricas, possuem tamanho médio 260 nm, já as nanopartículas (Figura 36b) dispersas possuem tamanho médio de 90 nm e os aglomerados são constituídos de nanoestruturas com tamanho médio de 36 nm (Figura 36c).

Figura 36 - Imagens MEV do filme F-Cl-Ag-Au com a presença de estruturas (a) esféricas, (b) dispersas e (c) aglomerados de Ag e Au.

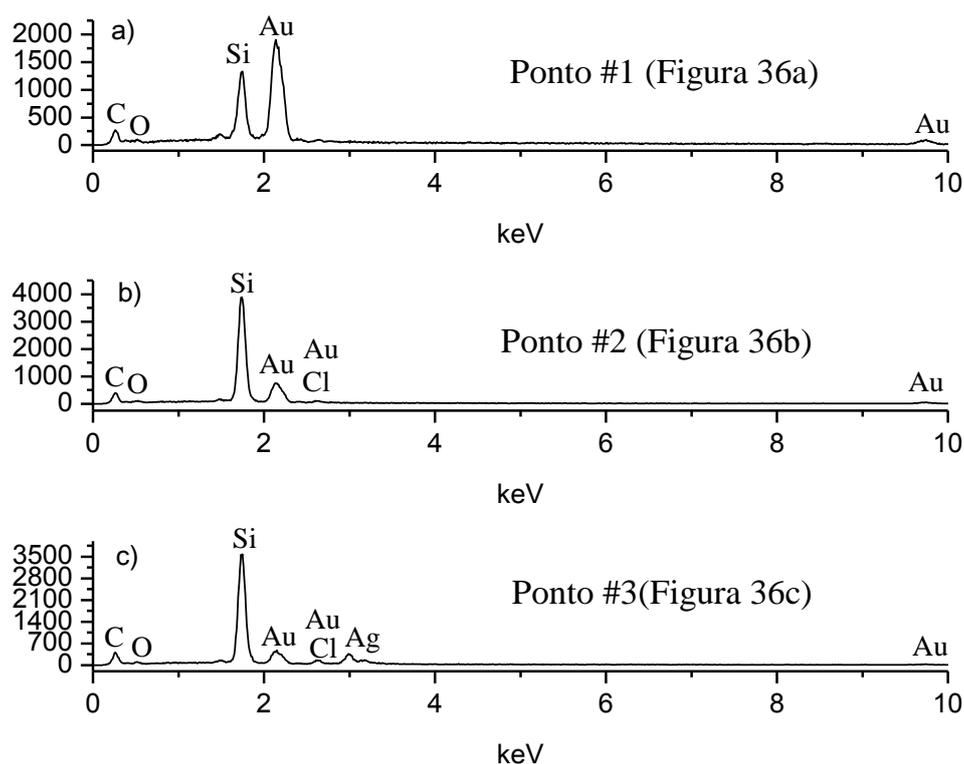


Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com Mack *et al.* (2011) dois fatores podem justificar a heterogeneidade da densidade de nanopartículas sobre a superfície do filme. A primeira está relacionada com as diferenças locais do estado de dopagem do polímero já que as regiões mais dopadas permitem um maior fluxo de elétrons que irão reduzir os íons metálicos. Outro ponto refere-se à variação da densidade das cadeias poliméricas superficiais sendo que filmes mais densos proporcionam mais sítios para a formação de núcleos metálicos para o crescimento de nanopartículas.

O espectro EDS (Espectroscopia de raio X por dispersão em energia) das esferas (Figura 37a) evidencia que estas são constituídas de Au bem como as nanopartículas dispersas pelo filme (Figura 37b). Já o espectro EDS para as nanopartículas presentes nos aglomerados (Figura 37c) indicam a presença de Ag além do Au.

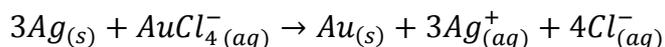
Figura 37 - Espectros EDS das estruturas (a) esféricas, (b) dispersas e (c) aglomeradas sobre o filme F-Cl-Ag-Au.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o filme PANI é imerso na solução de AgNO_3 , nanopartículas de prata são formadas e depositadas no mesmo. Posteriormente, ao imergir esse filme na solução de

HAuCl₄ é provável que uma reação de substituição galvânica ocorra (Sun, Mayers e Xia, 2002):



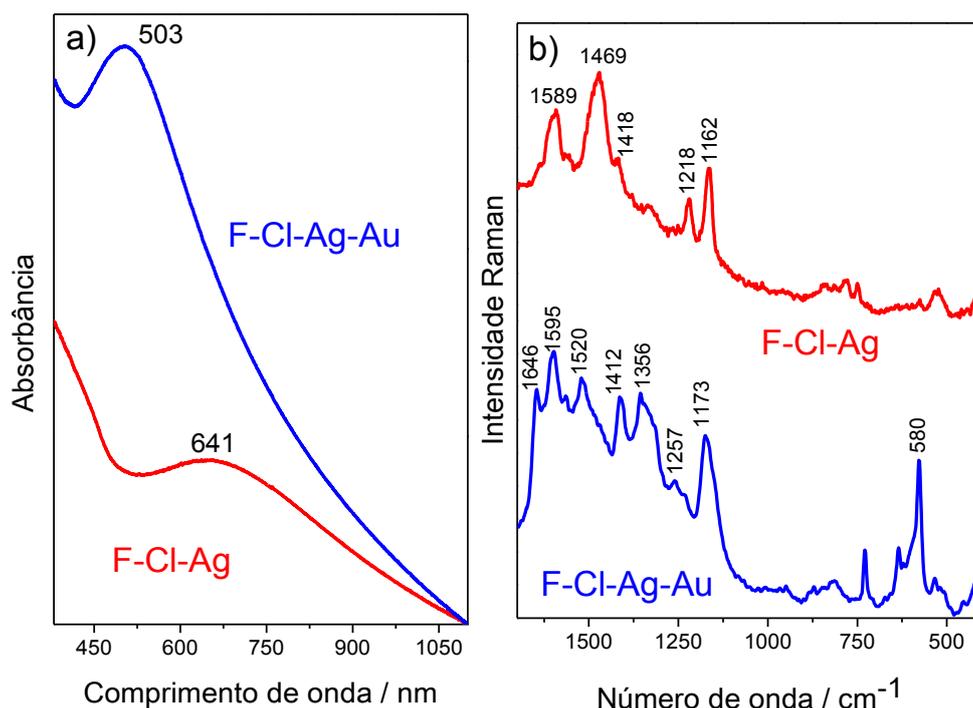
Como o Au possui um potencial de redução maior do que a Ag, esse metal é oxidado pelos íons Au³⁺ do sal de ouro, ou seja, a prata atua como um metal de sacrifício. É possível que as nanopartículas de ouro formadas sejam ocas, já que os íons Au³⁺ se reduziram sobre a superfície das nanopartículas de prata, as quais foram oxidadas deixando uma camada de ouro com o interior vazio. As regiões nas quais encontram-se nanopartículas de Ag e Au pode ser explicada pelo fato do ouro se ligar com a prata não reagida formando ligas Ag-Au. Além disso, o fato do potencial de redução do ouro ser maior do que a prata pode implicar na redução dos íons de Au pelas regiões não oxidadas do próprio polímero, formando nanopartículas de ouro isoladas.

O espectro UV-VIS-NIR do filme fino dopado com HCl e imerso em solução de sal de prata (F-Cl-Ag) (Figura 38a) mostrou um espectro semelhante ao já discutido anteriormente com uma banda em 641 nm referente ao polímero juntamente com a ressonância de superfície do plasmon das nanopartículas de Ag. Após a imersão desse filme em solução de HAuCl₄ (0,01 mol L⁻¹), formando o filme F-Cl-Ag-Au, o espectro UV-VIS-NIR apresenta uma banda em aproximadamente 380 nm característica da transição $\pi-\pi^*$ e uma banda em 503 nm atribuída à ressonância do plasmon de superfície nas nanopartículas de Au com uma cauda que se estende no sentido do infravermelho. A formação da liga Ag-Au pode ser suportada pelo fato de que o espectro de absorção mostra apenas uma banda de plasmon, sendo que duas bandas seriam esperadas caso houvesse uma mistura de nanopartículas de prata e ouro (Link e Wang, 1999).

O espectro Raman ($\lambda_0 = 633$ nm) do filme F-Cl-Ag (Figura 38b) apresenta as bandas características da forma desprotonada EB: 1589 ($\nu C=C$), 1469 ($\nu C=N$), 1418 ($\nu C-C$ do anel quinônico), 1218 ($\nu C-N$) e 1162 cm^{-1} ($\beta C-H$ do anel quinônico). Como já observado, essas bandas são características da PANI com nanopartículas de prata depositadas. Ao imergir esse filme na solução de HAuCl₄, formando o filme F-Cl-Ag-Au, é observado pelo espectro Raman que o polímero passa para a forma protonada ES devido ao surgimento das bandas características dessa: 1356 ($\nu C-N^+$) e 1257 ($\nu C-N$) cm^{-1} . Esse processo pode ser justificado pelo fato do sal de ouro utilizado ser um ácido protônico. Já a presença das bandas 1646, 1412 e 580 cm^{-1} indicam que os grupos

fenazina, fenoxazina e safranina, descritas estruturalmente na Figura 15, são formados durante a redução dos íons Au^{3+} (Bogdanović *et al.*, 2015 ; Ciric-Marjanovic, Trchová e Stejskal, 2007). Este resultado indica que além da Ag^0 , a polianilina participa do processo de redução do Au^{3+} .

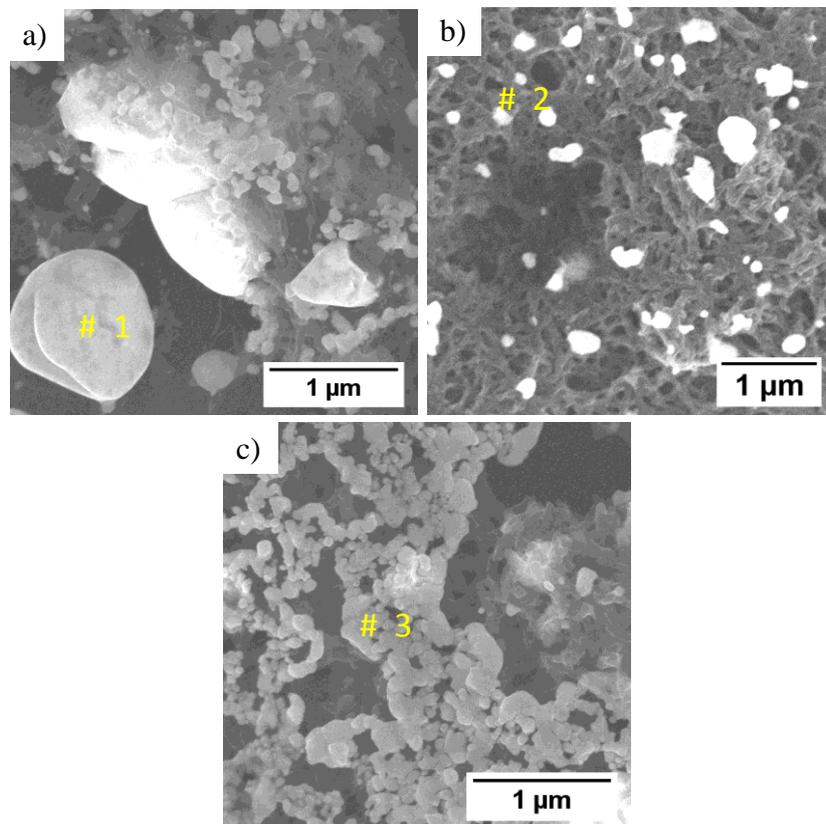
Figura 38 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes F-Cl-Ag e F-Cl-Ag-Au.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando o filme E-Cl entra em contato inicialmente com o sal de prata e posteriormente com o sal de ouro, microestruturas com tamanho médio de 700 nm são formadas sobre o filme como pode-se observar na Figura 39a. Além dessas, assim como no filme fino partículas mais dispersas com tamanho médio de 136 nm (Figura 39b) e aglomerados com nanopartículas de tamanho médio 85 nm (Figura 39c) também são observadas.

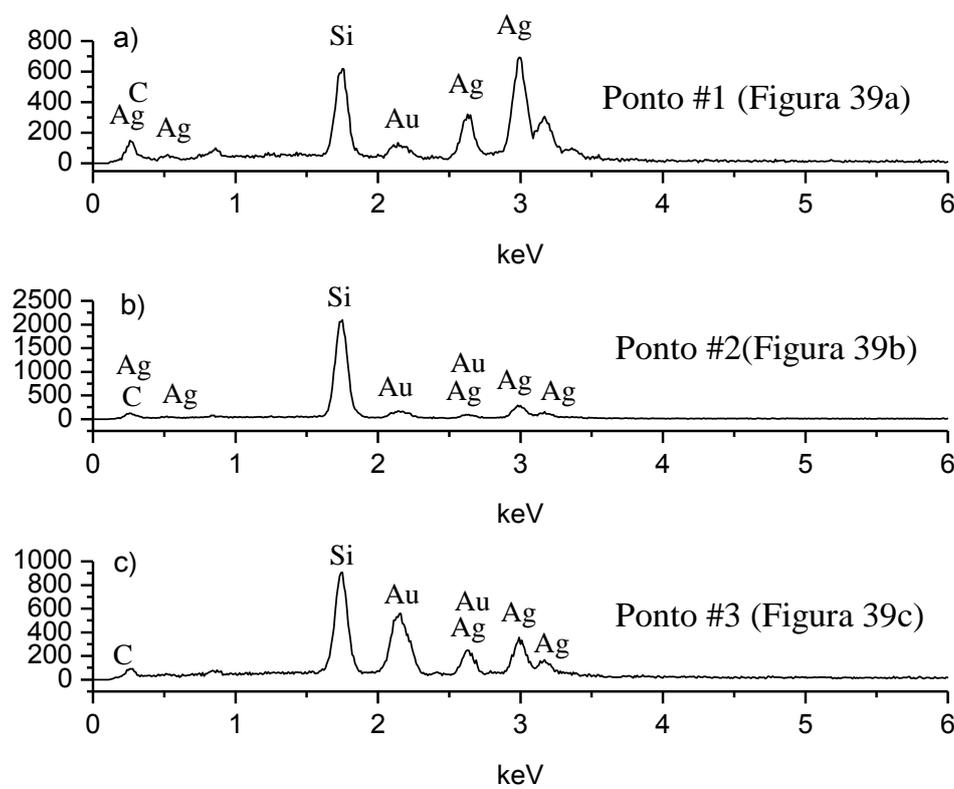
Figura 39 - Imagens MEV das (a) microestruturas, (b) estruturas e aglomerados de Ag e Au formadas na superfície do filme E-Cl-Ag-Au.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro EDS das microestruturas (Figura 40a) evidenciou que essas são ligas de Ag-Au bem como as nanopartículas mais dispersas pelo filme (Figura 40b). Nos aglomerados o espectro EDS (Figura 40c) também mostrou a presença de átomos de ouro e de prata, indicando que a reação de substituição da Ag^0 com os íons Au^{3+} também ocorre. Porém, observa-se que para o filme espesso encontrasse uma maior população de átomos de prata em comparação com os espectros EDS dos filmes finos. Isso pode implicar que uma maior quantidade de nanopartículas são formadas no filme espesso quando imerso em solução de AgNO_3 do no filme fino.

Figura 40 – Espectros EDS das (a) microestruturas, (b) nanopartículas dispersas e (c) aglomerados das estruturas de Ag e Au sobre o filme E-Cl-Ag-Au.



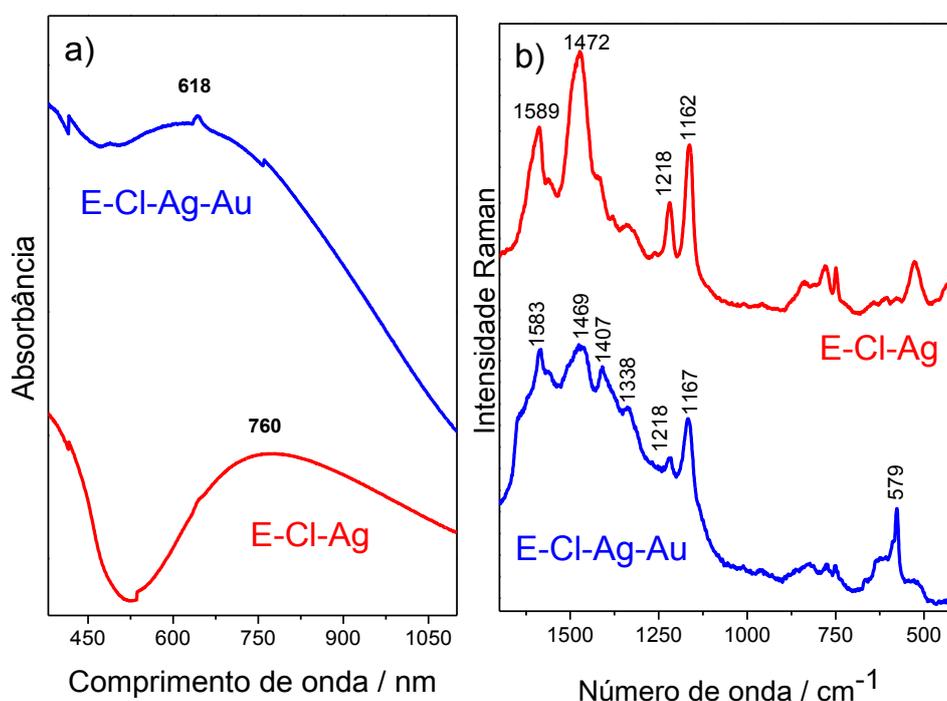
Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro de absorção no UV-VIS-NIR (Figura 41a) para o filme E-Cl-Ag apresentou uma banda em 760 nm pode estar relacionada com a absorção dos segmentos quinônicos juntamente com a ressonância do plasmon de superfície das NPs de Ag. Após a imersão desse filme em solução de HAuCl_4 , formando o filme E-Cl-Ag-Au, observa-se o deslocamento hipsocrômico da banda para 618 nm o qual pode estar relacionado com a contribuição das bandas de ressonância do plasmon de superfície das nanopartículas de prata e do ouro.

O espectro Raman ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) (Figura 41b) para o filme E-Cl-Ag apresenta as bandas características do filme PANI com nanopartículas de Ag depositadas. Já o espectro para o filme E-Cl-Ag-Au apresenta um ombro em 1640 cm^{-1} , e as bandas em 1407 e 579 cm^{-1} que estão relacionadas com a formação dos grupos fenazina, fenoxazina e safranina entre as cadeias poliméricas. Além dessas, apresentou as bandas características da forma não protonada da PANI: 1583 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1469 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1218 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1167 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$

do anel quinônico). A banda 1338 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^+$) indica que parte do polímero encontra-se dopado.

Figura 41 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633\text{ nm}$) dos filmes E-Cl-Ag e E-Cl-Ag-Au.

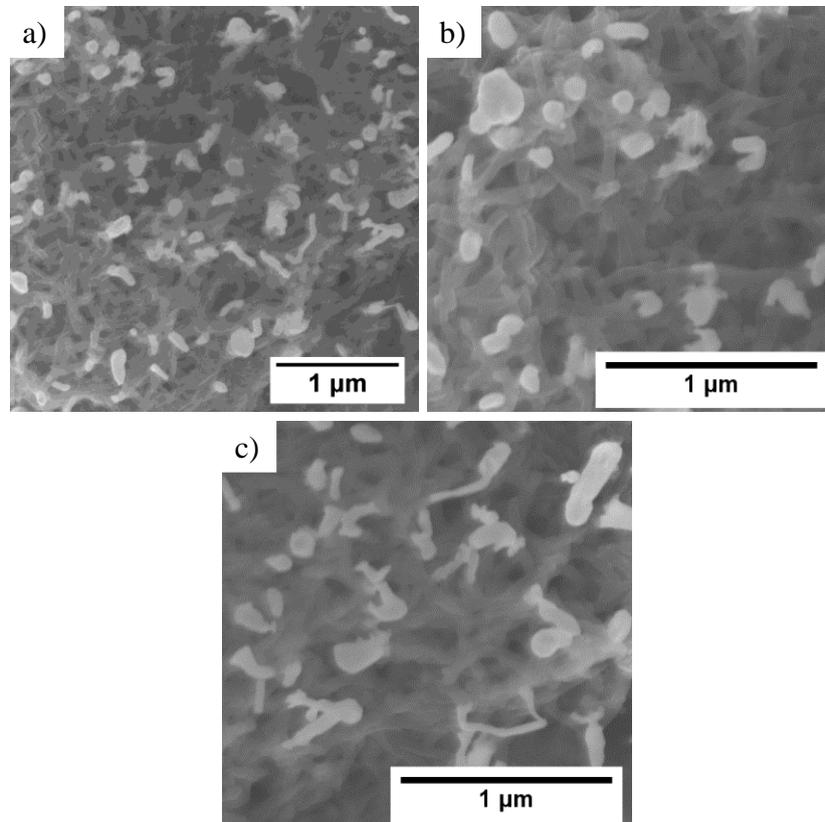


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.6.2 Filmes finos e espessos imersos em solução de HAuCl_4 ($0,01\text{ mol L}^{-1}$) e AgNO_3 ($0,01\text{ mol L}^{-1}$) respectivamente.

O processo inverso, imersão primeiro em solução de HAuCl_4 e depois em AgNO_3 , também foi realizado com objetivo de analisar se esse processo também formaria nanopartículas bimetálicas Au-Ag. A Figura 42a mostra que quando o filme F-Cl é imerso em sal de ouro, formando o filme F-Cl-Au, são formadas nanopartículas com três diferentes morfologias. Nanopartículas com morfologia quase esféricas (Figura 42b) com tamanho médio de 110 nm e nanobastões e nanofios (Figura 42c) com espessura média de 46 nm podem ser identificadas.

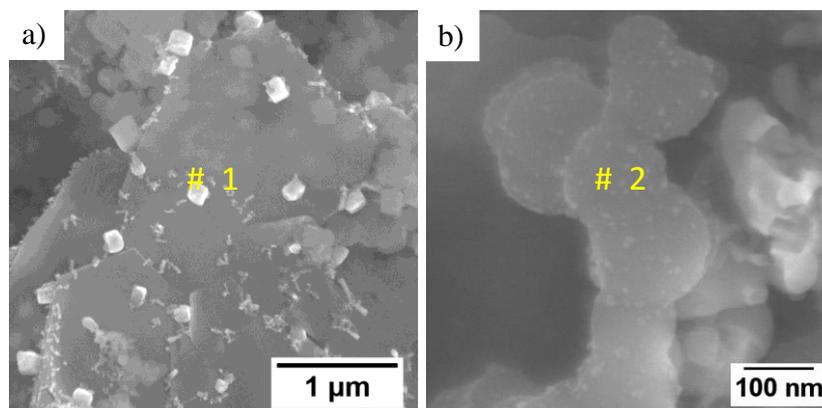
Figura 42 - Imagens MEV das (a) nanopartículas de Au depositadas sobre filme F-Cl-Au, (b) nanopartículas de Au quase esféricas e (c) nanopartículas com morfologia de nanobastões e nanofios de Au.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao imergir o filme F-Cl-Au na solução de AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) observa-se que ocorre uma mudança estrutural no polímero (Figura 43a). Parte da morfologia nanofibrilar da PANI é desfeita e identifica-se uma estrutura polimérica lisa sobre a qual estão depositadas nanopartículas cúbicas com uma das faces com largura média de 100 nm. Além disso, observa-se estruturas esféricas com tamanho médio de 120 nm sobre as quais encontram-se nanopartículas com tamanho médio de 8 nm (Figura 43b).

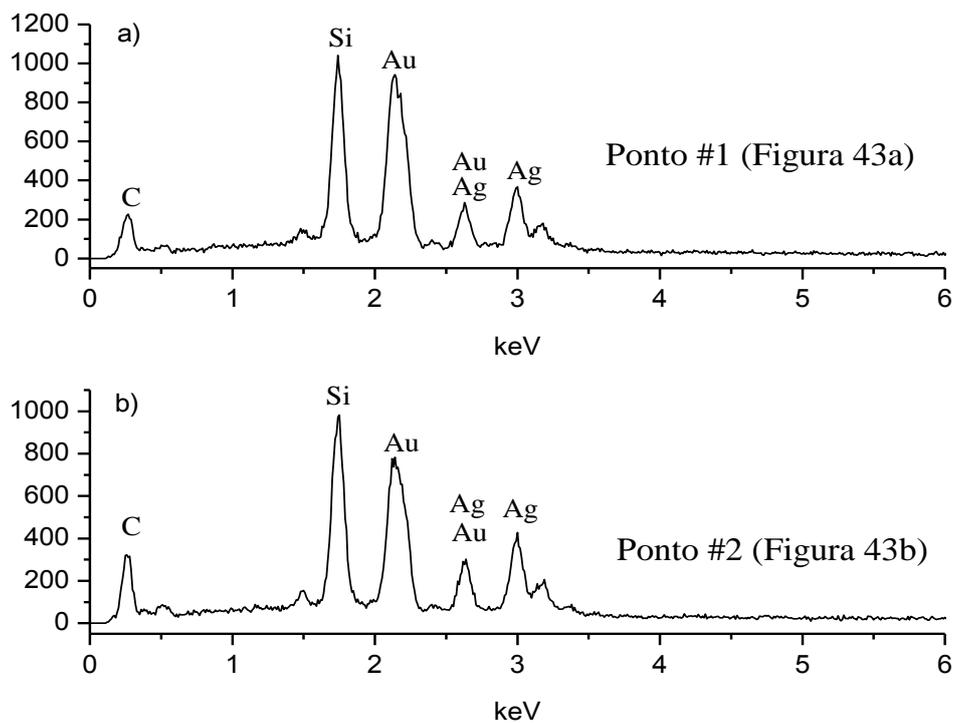
Figura 43 - Imagens MEV das (a) nanopartículas cúbicas e (b) de nanopartículas sobre estruturas esféricas sobre o filme F-Cl-Au-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro EDS dos cubos (Figura 44a) e das microesferas (Figura 44b) identificaram a presença dos átomos de ouro e de prata. Isso indica que o processo de imersão dos filmes em uma solução de sal de ouro e posteriormente em sal de prata também leva a formação de estruturas bimetálicas sobre a PANI.

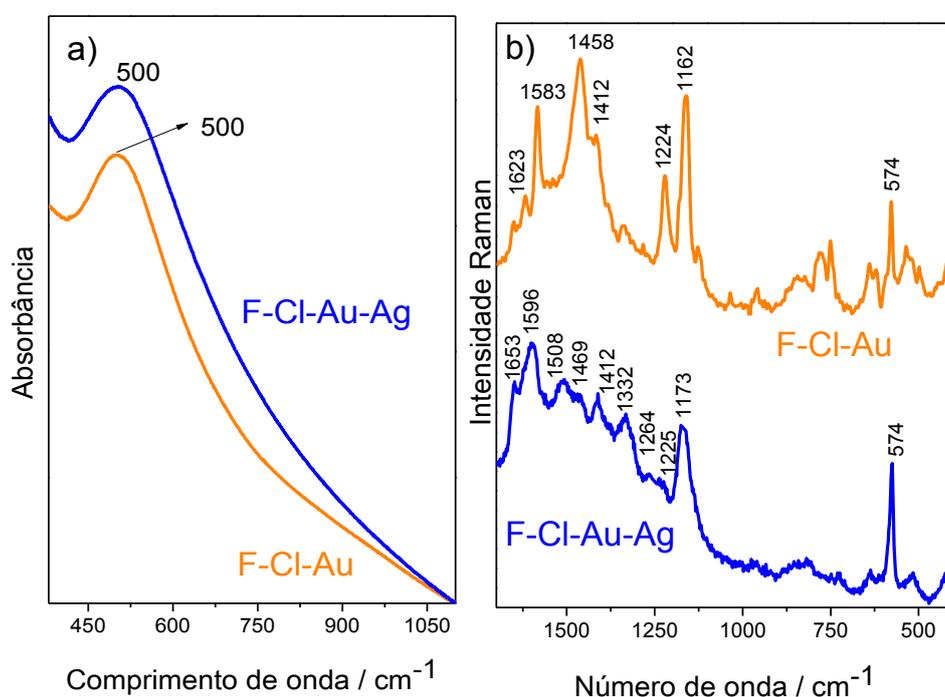
Figura 44 - Espectros EDS dos (a) nanocubos e das (b) microesferas depositadas sobre o filme F-Cl-Au-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

o principal responsável pela modificação na estrutura e morfologia das nanofibras PANI. O espectro Raman para o filme F-Cl-Au-Ag apresentou as bandas 1596 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1508 ($\beta\text{N-H}$), 1469 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1225 ($\nu\text{C-N}$) cm^{-1} . A presença das bandas 1332 ($\nu\text{C-N}^+$), 1264 ($\nu\text{C-N}$) e 1173 cm^{-1} ($\beta\text{C-H}$) indica que parte das nanofibras se encontram dopadas. Observa-se também as bandas 1653, 1412, e 574 cm^{-1} referentes à presença dos grupos fenazina, fenoxazina e safranina.

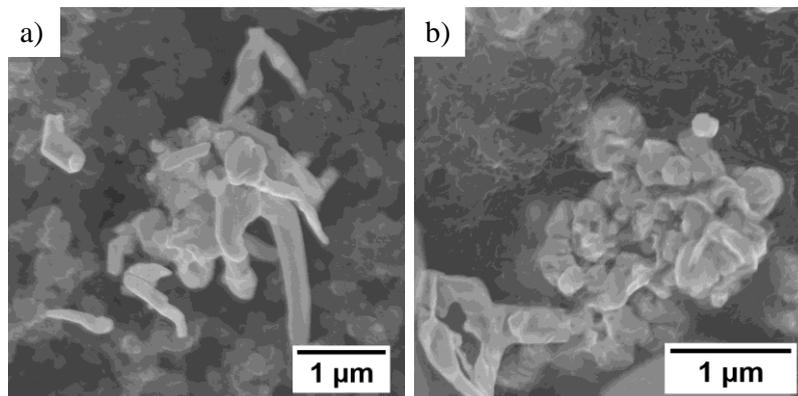
Figura 46 - Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) dos filmes F-Cl-Au e F-Cl-Au-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao imergir o filme E-Cl em solução do sal de ouro, formando o filme E-Cl-Au, foram formadas partículas de ouro com morfologia de bastões e fios (Figura 47a) com espessura média de 157 nm e aglomerados com morfologias aleatórias (Figura 47b). Essas estruturas possuem morfologias semelhantes aquelas observadas no filme fino, porém nesse a espessura dos nanobastões e nanofios são menores, o que reforça a teoria de que a densidade do filme influencia diretamente na morfologia e tamanho das estruturas metálicas formadas sobre filmes poliméricos.

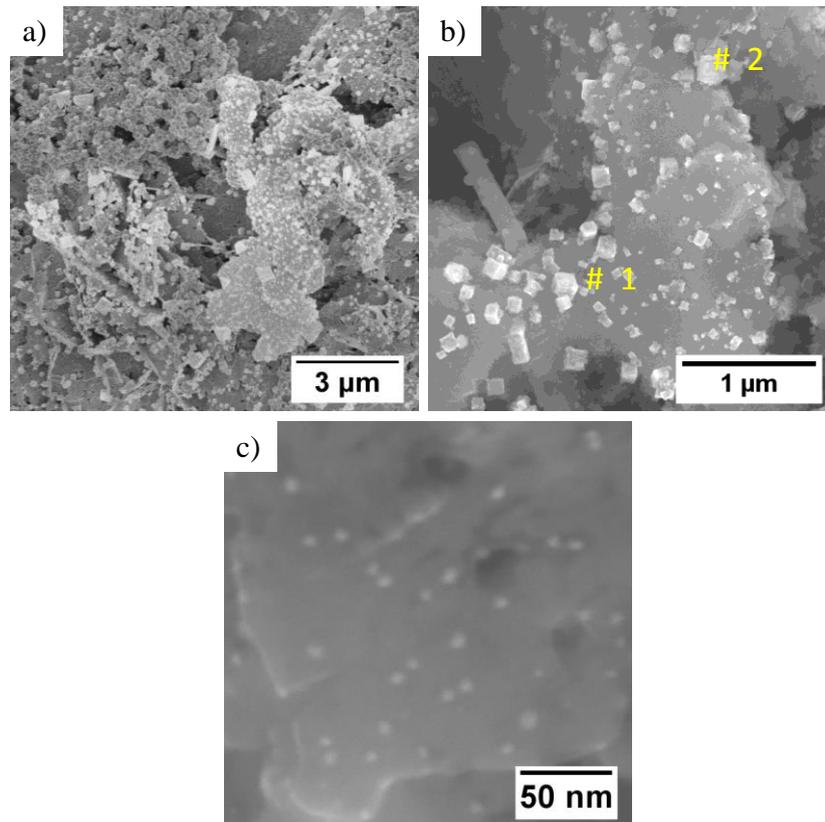
Figura 47 - Imagens MEV das partículas de Au com (a) morfologia de bastões e fios e (b) aglomerados depositados sobre filme E-Cl-Au.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 48a mostra uma imagem MEV do filme E-Cl-Au-Ag na qual se observa a disposição das nanopartículas sobre um filme constituído de nanofibras e regiões planas e liso. Isso evidencia, também para este filme, que a imersão do filme em solução de HAuCl_3 e AgNO_3 modifica a estrutura morfológica do filme PANI. As nanopartículas formadas sobre o filme tem uma morfologia cubica com tamanho médio de 70 nm (Figura 48b). Além dessas, sobre as superfícies lisas do filme encontram-se nanopartículas com tamanho médio de 5 nm (Figura 48c).

Figura 48 - Imagens MEV das nanopartículas bimetálicas formadas sobre o filme E-Cl-Au-Ag em três diferentes magnificações.

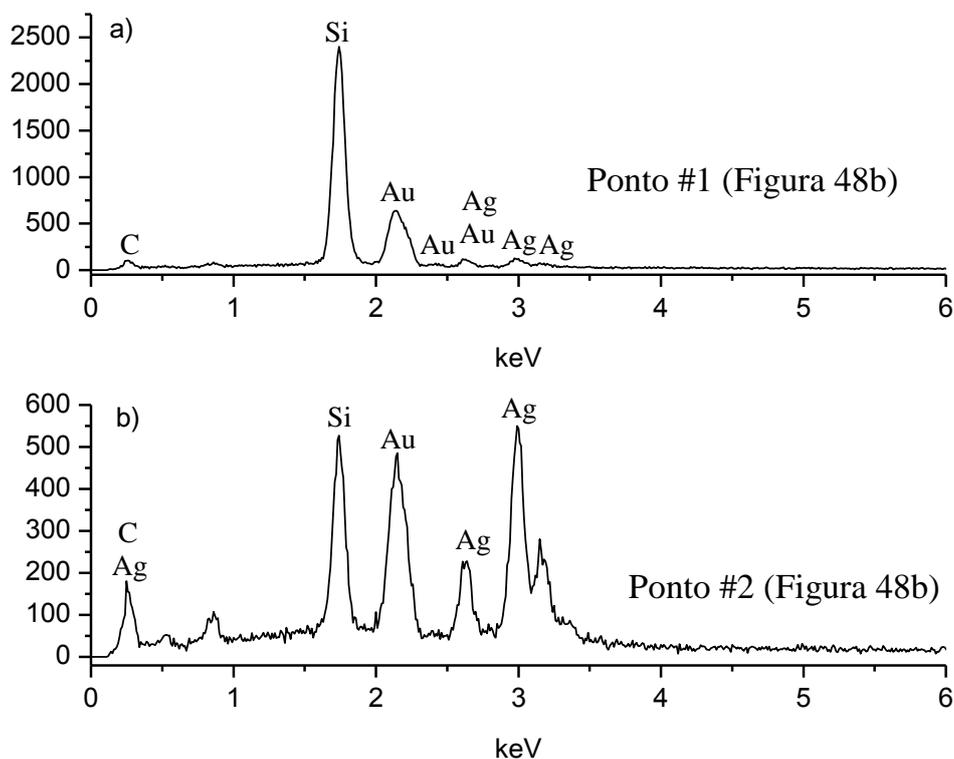


Fonte: Elaborada pelo autor.

O espectro EDS da Figura 49a evidencia que os nanocubos observados nas imagens MEV são constituídos de prata e ouro assim como observado nos nanocubos formados no filme F-Cl-Au-Ag. Porém, em determinados pontos encontra-se uma população maior de átomos de Ag (Figura 49b) o que pode estar associado ao fato do filme espesso ter mais material possibilitando que mais oxidações e consequentes reduções dos íons Ag^+ ocorram quando se compara com o filme fino. Apesar da morfologia das nanopartículas bimetálicas formadas tanto no filme fino como no espesso ser parecida, há uma maior população dessas sobre o filme E-Cl-Au-Ag que pode estar relacionada com a maior densidade do filme. Além disso, pode-se observar, qualitativamente, que um número maior de estruturas bimetálicas são formadas nos filmes F-Cl-Au-Ag e E-Cl-Au-Ag em comparação com os filmes F-Cl-Ag-Au e E-Cl-Ag-Au. Isso está relacionado com o fato do ouro não reagir com a prata quando os filmes são primeiramente imersos em solução de sal de ouro e posteriormente em sal de prata, de modo que, a Ag^0 é adicionada ao Au^0 existente. No processo inverso, ocorre uma reação de substituição galvânica que leva a oxidação da prata formada inicialmente,

redispersando os íons Ag^+ em solução. Nesse caso, estruturas bimetálicas são formadas nos locais onde a prata não reagiu.

Figura 49 - Espectros EDS dos nanocubos bimetálicos formados no filme E-Cl-Au-Ag em dois diferentes pontos (a) e (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

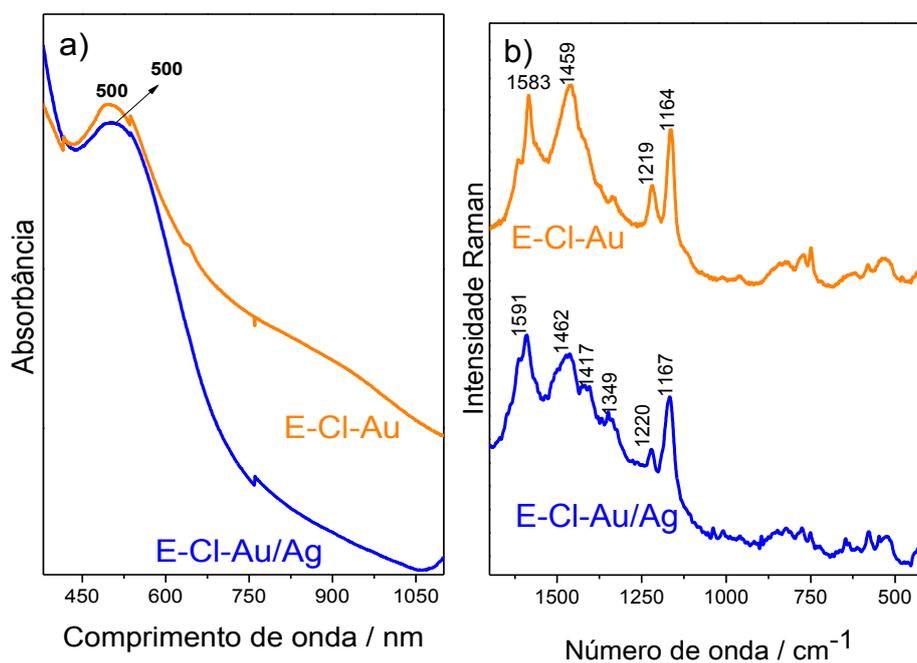
A diferença na morfologia das nanopartículas bimetálicas formadas tanto no filme fino como no filme espesso em relação àquela reportada na literatura (Xu *et al.*, 2011), está relacionado com o tipo de membrana utilizada, que no caso deste trabalho consiste em um filme de nanofibras. Além disso, esse filme se encontra dopado inicialmente com HCl, diferente do da literatura que se encontra na forma EB.

Os espectros UV-VIS-NIR para os filmes E-Cl-Au e E-Cl-Au-Ag (Figura 50a) apresentam a mesma banda em 500 nm relacionadas à ressonância do plasmon de superfície localizados das nanopartículas de Au e da liga Au-Ag respectivamente.

O espectro Raman ($\lambda_0 = 633 \text{ nm}$) para o filme E-Cl-Au (Figura 50b) apresenta o mesmo perfil apresentado para o filme F-Cl-Au com a presença das bandas 1583 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1459 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1219 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1164 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel quinônico). Essas bandas estão

associadas com a forma desprotonada da PANI. O espectro Raman para o filme E-Cl-Au-Ag apresentou as bandas 1591 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1462 ($\nu\text{C}=\text{N}$), 1220 ($\nu\text{C}-\text{N}$) e 1167 cm^{-1} ($\beta\text{C}-\text{H}$ do anel quinônico). A presença da banda 1349 ($\nu\text{C}-\text{N}^+$), indica que existem regiões da estrutura polimérica que se encontram parcialmente dopadas. A banda em 1417 cm^{-1} indica que grupos fenazina são formados.

Figura 50 – Espectros (a) UV-VIS-NIR e (b) Raman ressonante ($\lambda_0 = 633\text{ nm}$) dos filmes E-Cl-Au e E-Cl-Au-Ag.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou a viabilidade da síntese das nanofibras PANI, na forma ES, com espessura média de 27 nm através da mistura rápida dos seus precursores anilina e persulfato de amônio. Também foi demonstrado que a ES pode ser desprotonada com uma base, como o NH_4OH , e protonada novamente com ácidos de Brønsted como os ácidos clorídrico, cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico. Esta mudança na forma da polianilina foi evidenciada através da mudança de cor e de estudos espectroscópicos que apresentaram diferentes espectros para os diferentes estados de oxidação do polímero.

Mostrou também que os filmes das nanofibras em slides de vidro modificados com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ são menos densos e adsorvem menos à superfície do substrato quando comparado com o filme não modificado devido a diferença na interação vidro/PANI em ambos os casos. Os filmes espessos ocuparam de forma mais homogênea à superfície e sendo esse mais denso dos que os demais filmes preparados.

As microscopias eletrônicas de varredura e transmissão evidenciaram que nanopartículas de Ag e bimetálicas de Au-Ag e Ag-Au foram formadas quando os filmes foram imersos em soluções de sais metálicos. E essas nanopartículas apresentaram diferentes morfologias, tamanhos e distribuição sobre a superfície polimérica quando variou-se fatores como os dopantes, modificação da superfície do vidro e a densidade dos filmes. Isso sugere que essas alterações atuam de forma direta na formação e crescimento dos núcleos metálicos. A ordem da imersão dos filmes das nanofibras nas soluções dos sais de prata e ouro também influenciou no mecanismo de síntese, morfologia, tamanho e composição das nanopartículas bimetálicas.

Os estudos espectroscópicos revelaram que após a formação das nanopartículas de prata os filmes apresentaram características que indicam que ocorre a desprotonação do polímero durante a redução dos íons Ag^+ . E que a interação da prata com a PANI pode estar ocorrendo com os nitrogênios dos grupos quinônicos formados nesse processo de desprotonação. Já caracterização espectroscópica das nanopartículas bimetálicas indica que há a formação de ligas e Ag-Au e Au-Ag que o polímero condutor tem um importante papel na redução de ambos os metais, fator evidenciado pela formação de grupos fenazina, fenoxazina e safranina entre as cadeias da polianilina, que inferem a ocorrência de reações químicas que alteram a estrutura polimérica. Além disso, as técnicas

espectroscópicas demonstram que parte da polianilina se encontra dopada após sua imersão em $\text{AgNO}_3/\text{HAuCl}_4$ e $\text{HAuCl}_4/\text{AgNO}_3$.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como pode ser observado neste trabalho, a utilização de filmes de nanofibras PANI com diferentes densidades e dopadas com diferentes ácidos de Brønsted leva a formação de estruturas metálicas e bimetálicas com diferentes tamanhos e morfologias. Além disso, na literatura encontra-se trabalhos que demonstram a possibilidade da utilização de outros PCs, como o PPy, como agente redutores de íons metálicos e a consequente formação das MNPs.

Esses nanocompósitos constituídos de PCs e MNPs têm sido utilizados como substratos SERS. Essa é uma técnica espectroscópica de detecção de analitos ultrasensíveis e de baixa concentração que consiste na observação das moléculas adsorvidas na superfície de nanopartículas e apresentam um espectro Raman cuja intensidade é de 10^5 a 10^6 maior do que aquela esperada com base em cálculos simples.

A preparação de substratos SERS ativos que sejam estáveis, reprodutíveis, baratos e de fácil síntese tem sido alvo de inúmeras pesquisas. Diante disso, tem-se como perspectivas futuras desse trabalho os seguintes passos:

- Síntese e caracterização espectroscópica de nanopartículas bimetálicas Ag/Au e Au/Ag em filmes finos e espessos de nanofibras PANI dopadas com os ácidos cítrico, fosfórico, mandélico e tolueno sulfônico;
- Síntese e caracterização espectroscópica de nanopartículas bimetálicas Ag/Pt sobre filmes finos e espessos de nanofibras PANI;
- Síntese e caracterização espectroscópica de nanopartículas metálicas e bimetálicas sobre filmes de nanofibras do copolímero PPy-PANI;
- Síntese e caracterização espectroscópica de nanopartículas metálicas e bimetálicas depositadas sobre filmes finos de PPy depositados em microesferas de poliestireno;
- Utilização das nanopartículas metálicas e bimetálicas sintetizadas sobre os diferentes filmes das nanofibras PANI, nanofibras PPy-PANI e PPy em poliestireno como substrato SERS reciclável, utilizando a rodamina 6G e o ácido 4-mercapto benzóico como moléculas de prova.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AK, M.; TOPPARE, L. Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 789–794, 2009.
- BAKER, C. O.; HUANG, X.; KANER, R. B. Chem Soc Rev Polyaniline nanofibers : broadening applications for conducting polymers. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 1510–1525, 2017.
- BANKURA, K. *et al.* Antibacterial activity of Ag – Au alloy NPs and chemical sensor property of Au NPs synthesized by dextran. **Carbohydrate Polymers**, v. 107, p. 151–157, 2014.
- BARNES, W. L.; DEREUX, A.; EBBESEN, T. W. Surface plasmon subwavelength optics. **Nature**, v. 424, p. 824–830, 2003.
- BHANDARI, S. Chapter 2 - Polyaniline: Structure and Properties Relationship. *In*: VISAKH, P. M.; PINA, C. DELLA; FALLETTA, E. (Eds.). . **Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites**. 1a. ed. Cambridge: Elsevier Inc., 2018. p. 22–60.
- BOEVA, Z. A.; SERGEYEV, V. G. Polyaniline : Synthesis , Properties , and Application. **Polymer Science**, v. 56, n. 1, p. 144–153, 2014.
- BOGDANOVIĆ, U. *et al.* Interfacial Synthesis of Gold-Polyaniline Nanocomposite and Its Electrocatalytic Application. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 51, p. 28393–28403, 2015.
- BOYER, M. *et al.* Vibrational Analysis of Polyaniline : A Model Compound Approach. **J. Phys. Chem**, v. 5647, n. 97, p. 7382–7392, 1998.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons , Bipolarons , and Solitons in Conducting Polymers. **Accounts of Chemical Research**, p. 309–315, 1985.
- CAO, X. *et al.* Bimetallic AuPt nanochains : Synthesis and their application in electrochemical immunosensor for the detection of carcinoembryonic antigen. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 39, p. 226–230, 2013.
- CHEUNG, J. H.; STOCKTON, W. B.; RUBNER, M. F. Molecular-level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions. **Macromolecules**, v. 30, n. 9, p. 2712–2716, 1997.

- CHIANG, C. K. *et al.* Electrical conductivity in doped polyacetylene. **Physical Review Letters**, v. 39, p. 1098–1101, 1977.
- CIRIC-MARJANOVIC, G.; TRCHOVÁ, M.; STEJSKAL, J. The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. April, p. 1538–1553, 2007.
- CLARK, R. J. H.; DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. **Anyew Chem Int. Ed. Engl.**, v. 25, p. 131–158, 1986.
- DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15a. ed. Nova York: McGraw-Hill, INC., 1999.
- FAEZ, R. *et al.* Polímeros Condutores. **Química nova na escola**, v. 11, p. 13–18, 2000.
- FARADAY, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **The Royal Society**, v. 147, p. 145–181, 1857.
- FILHO, P. C. DE S.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679–696, 2015.
- FRONTINI, P. M.; POUZADA, A. S. Chapter 6 - Trends in the multifunctional performance of polyolefin/ clay nanocomposite injection moldings. *In*: FRIEDRICH, K.; BREUER, U. (Eds.). . **Multifunctionality of Polymer Composites: Challenges and New Solutions**. 1a. ed. Nova York: Elsevier, 2015. p. 213–244.
- FURUKAWA, Y. *et al.* Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline. **Macromolecules**, v. 21, p. 1297–1305, 1988.
- GILROY, K. D. *et al.* Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10414–10472, 2016.
- GOESMANN, H.; FELDMANN, C. Nanoparticulate functional materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 8, p. 1362–1395, 2010.
- HATCHETT, D. W.; JOSOWICZ, M. Composites of Intrinsically Conducting Polymers as Sensing Nanomaterials. **Chemical Reviews**, p. 746–769, 2008.
- HEINZE, J. Electrochemistry of conducting polymers. **Synthetic Metals**, v. 43, p. 2805–2823, 1991.

HUANG, J.; KANER, R. B. Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 43, p. 5817–5821, 2004.

HUANG, W. S.; MACDIARMID, A. G. Optical properties of polyaniline. **Polymer**, v. 34, n. 9, p. 1833–1845, 1993.

IZUMI, C. M. S. **Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos**. [s.l.] Universidade de São Paulo - USP, 2006.

IZUMI, C. M. S.; CONSTANTINO, V. R. L.; TEMPERINI, M. L. A. Spectroscopic Characterization of Polyaniline Formed by Using Copper (II) in Homogeneous and MCM-41 Molecular Sieve Media. **J. Phys. Chem**, v. 109, p. 22131–22140, 2005.

KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. **Progress in Polymer Science**, v. 23, n. 2, p. 277–324, 1998a.

KELLY, K. L. *et al.* The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment. **J. Phys. Chem.**, v. 107, p. 668–677, 2003.

KUMARI, M. M.; JACOB, J.; PHILIP, D. Green synthesis and applications of Au–Ag bimetallic nanoparticles. **Spectrochimica Acta**, v. 137, p. 185–192, 2015.

LETHEBY, H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. **J. Chem. Soc.**, v. 15, p. 161–163, 1862.

LI, D.; KANER, R. B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloidLI, D.; KANER, R. B. Processable stabilizer-free polyaniline nanofiber aqueous colloids. **Chemical Communications**, n. 26, p. 3286, 2005. s. **Chemical Communications**, n. 26, p. 3286, 2005.

LINK, S.; WANG, Z. L. Alloy Formation of Gold - Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. **J. Chem. Soc.**, v. 103, p. 3529–3533, 1999.

MACDIARMID, A. G. *et al.* Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State By Elemental Analysis. **Conducting Polymers**, p. 105–120, 1987.

MACDIARMID, A. G. Synthetic Metals : A Novel Role for Organic Polymers (Nobel

- Lecture). **Angew. Chem.**, v. 40, p. 2581 – 2590, 2001.
- MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. Polyanilines : A Novel Class of Conducting Polymers. **Royal Society of Chemistry**, p. 317–332, 1989.
- MACK, N. H. *et al.* Mechanistic Study of Silver Nanoparticle Formation on Conducting Polymer Surfaces. **Langmuir**, p. 4979–4985, 2011.
- MALINAUSKAS, A.; NIAURA, G.; MAŽEIKIEN, R. Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 145, p. 105–112, 2004.
- MCCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. Columbus: Wiley-Interscience, 2000.
- MEDEIROS, E. S. *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7.2, p. 62–77, 2012.
- MURPHY, C. J. *et al.* Anisotropic Metal Nanoparticles : Synthesis , Assembly , and Optical Applications. **J. Phys. Chem**, v. 109, p. 13857–13870, 2005.
- MURRAY, B. W. A.; BARNES, W. L. Plasmonic Materials. **Advanced Materials**, v. 19, p. 3771–3782, 2007.
- MURUGAVELU, M.; KARTHIKEYAN, B. Study of Ag – Pd bimetallic nanoparticles modified glassy carbon electrode for detection of L -cysteine. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, p. 916–926, 2014.
- NASCIMENTO, G. M. *et al.* Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay : A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer. **Macromolecules**, v. 37, p. 9373–9385, 2004.
- NASROLLAHZADEH, M. *et al.* Synthesis of Au / Pd bimetallic nanoparticles and their application in the Suzuki coupling reaction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, p. 6–8, 2014.
- NOGUEIRA, F. A. R. **Síntese e caracterização de derivados de polipirrol para aplicação em dispositivos eletroquímicos**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2010.
- NORDÉN, B.; KRUTMEIJER, E. The Nobel Prize in Chemistry , 2000 : Conductive

- polymers. **The Royal Swedish Academy of Sciences**, p. 1–16, 2000.
- OZIN, G. A. *et al.* Nanofabrication by self-assembly. **Materials Today**, v. 12, n. 5, p. 12–23, 2009.
- SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2a. ed. São Paulo-SP: UNESP, 2008.
- SHARMA, G. *et al.* Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites : A review. **Journal of King Saud University - Science**, 2017.
- SUN, Y.; MAYERS, B. T.; XIA, Y. Template-Engaged Replacement Reaction : A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors. **Nano Letters**, v. 2, p. 481–485, 2002.
- SURVILLE, R. D. E.; JOZEFOWICZ, M.; YU, L. T. Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. **Electrochimica Acta**, v. 13, n. August 1967, p. 1451–1458, 1968.
- TAM, F. *et al.* Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence. **Nano Letters**, v. 7, n. 2, p. 496–501, 2007.
- THAKORE, S. I. *et al.* Sapota fruit latex mediated synthesis of Ag , Cu mono and bimetallic nanoparticles and their in vitro toxicity studies. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.
- WANG, H.-L. *et al.* Tailoring Conducting Polymer Chemistry for the Chemical Deposition of Metal Particles and Clusters. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 3, p. 520–525, 2007.
- XU, P. *et al.* Sequential chemical deposition of metal alloy jellyfish using polyaniline: redox chemistry at the metal–polymer interface. **Chemical Communications**, v. 47, n. 38, p. 10764, 2011.
- _____. Multifunctional polymer-metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers. **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 5, p. 1349–60, 2014.
- ZHAN, C. *et al.* From plasmon-enhanced molecular spectroscopy to plasmon-mediated chemical reactions. **Nature Reviews Chemistry**, 2018.
- ZHANG, Q. *et al.* Reconstruction of Silver Nanoplates by UV Irradiation : Tailored

Optical Properties and Enhanced Stability. **Angew. Chem.**, v. 48, p. 3516–3519, 2009.

ZUJOVIC, Z. D. *et al.* Role of Aniline Oligomeric Nanosheets in the Formation of Polyaniline Nanotubes. **Macromolecules**, v. 43, p. 662–670, 2010.