

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ADRIANO DE SOUZA CAROLINO

Nanocompósito formado por ES-PANI e $WO_3 \cdot 2H_2O$: Análise das propriedades eletrônicas e interação entre as fases através de técnicas experimentais e cálculos *ab-initio*

Manaus - AM
2021

Suporte:



ADRIANO DE SOUZA CAROLINO

Nanocompósito formado por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Análise das propriedades eletrônicas e interação entre as fases através de técnicas experimentais e cálculos *ab-initio*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches

Manaus - AM
Abril, 2021

© *Todos os direitos autorais reservados.*

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C292n Carolino, Adriano de Souza
Nanocompósito formado por ES-PANI e WO₃.2H₂O: análise das propriedades eletrônicas e interação entre as fases através de técnicas experimentais e cálculos ab-initio / Adriano de Souza Carolino . 2021
123 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Edgar Aparecido Sanches
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Nanocompósito. 2. Polianilina. 3. Óxido de tungstênio. 4. Condutividade elétrica. 5. Teoria do funcional da densidade. I. Sanches, Edgar Aparecido. II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ADRIANO DE SOUZA CAROLINO**Nanocompósito formado por ES-PANI e $WO_3 \cdot 2H_2O$: Análise das propriedades eletrônicas e interação entre as fases através de técnicas experimentais e cálculos *ab-initio***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM) como quesito necessário para a obtenção do título de Doutor em Física. avaliada pela Comissão Julgadora composta pelos membros:

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches	Presidente	UFAM
Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota	Membro	UFAM
Profa. Dra. Angsula Ghosh	Membro	UFAM
Dra. Juliana Coatrini Soares	Membro	USP
Prof. Dr. Roger Hoel Bello	Membro	UEA

Prof. Dr. Edgar Aparecido Sanches**Prof. Dr. Hidembergue Ordozgoith da Frota****Profa. Dra. Angsula Ghosh****Dra. Juliana Coatrini Soares****Prof. Dr. Roger Hoel Bello**

Handwritten signatures of the jury members over horizontal lines:

- Edgar Aparecido Sanches
- Hidembergue Ordozgoith da Frota
- Angsula Ghosh
- Juliana Coatrini Soares
- Roger Hoel Bello

Aprovado em 03 de setembro de 2021.

Local da defesa: Plataforma virtual de comunicação (Google Meet) - Manaus.

“O importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê”

Arthur Schopenhauer

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por estar sempre ao meu lado me proporcionando coragem, força, ânimo e serenidade para realização da presente pesquisa. Obrigado pela saúde, pelas pessoas que me cercam e cuidam de mim. Obrigado por não me deixar cair nos momentos de fraqueza e sempre estender a mão em todos os momentos da minha vida.

Agradeço aos meus maiores incentivadores, meus pais Edvaldo Carolino e Áurea de Souza Carolino, que são as pessoas mais importantes da minha vida. Agradeço por todo o apoio, incentivo e suporte, além de toda a alegria e afeto que sem o qual eu não teria chegado tão longe. Obrigado por sempre acreditarem em mim e nos objetivos de vida que compartilho com vocês. Amo muito vocês dois!

Ao meu irmão mais novo por sempre compartilhar de ótimos momentos de descontração e conversas relaxantes em momentos que a cabeça está a mil, devolvendo a calma e serenidade para voltar e enfrentar as dificuldades. Por termos uma relação de grandes amigos, muito obrigado.

Ao meu querido orientador Prof. Edgar Sanches, agradeço por todo o apoio, incentivo e dedicação à esta pesquisa, pelos ótimos momentos de confraternização e brincadeira, além da relação de amizade que temos, com respeito e carinho e companheirismo. Pelos conselhos e críticas no processo de evolução acadêmica em todos esses anos, e por sempre ouvir minhas reclamações quando as coisas não dão certo, rsrs. Obrigado de coração.

À companhia dos meus amigos da UFAM Douglas Gonçalves, Lilian Oliveira, Suzan Xavier, Thalisson Torres Cássio Maciel, Henrique Percinatto, Cláudio Natálio, Cleverton Dias, “Chefe” Joziano de Miranda pelos ótimos momentos na hora do café e as incríveis discussões acadêmicas e conversas malucas sobre a vida. Vocês são demais. Espero levar essas amizades por longos anos.

Ao Grupo de Pesquisa NANOPOL pelo espaço para o desenvolvimento desta pesquisa, além das ótimas e maravilhosas pessoas que o compõem, que contagiam e transformam o ambiente em um lugar não só acadêmico mas de aconchego e confiança.

Aos meus amigos que hoje encontram-se fora Adriane Reis, Katrine Paiva e Adriano Silva, pra sempre levarei essa amizade de tantos anos que construímos na sofrência da graduação e mestrado.

Em especial à Luana Leão, pessoa maravilhosa que contagia todos ao seu redor com alegria e um sorriso que cativa qualquer um que esteja triste. Obrigado por aparecer em minha vida em um momento tão importante. Agradeço pelo apoio, incentivo, companheirismo, afeto, por segurar a minha mão em momentos difíceis e sempre se fazer presente. Muito obrigado!

Ao Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL), Laboratório de Materiais (LABMAT), Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA), Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos, ao Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross do Instituto de Física de São Carlos/SP e ao Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) a qual foi essencial para o desenvolvimento e cálculo dos modelos teóricos obtidos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa Física de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de fomento concedida.

Ao Programa de Pós Graduação em Física (PPGFIS) pela estrutura e participação no progresso acadêmico por mim realizado nesses anos de doutorado.

RESUMO

O desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos através da adição de partículas inorgânicas é um meio de melhorar suas propriedades elétricas e ópticas, bem como propor novas aplicações de base tecnológica. A polianilina (PANI) é um dos polímeros mais estudados devido à facilidade de síntese e condutividade ajustável. Por outro lado, o óxido de tungstênio (WO_3) e suas fases hidratadas, como o ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), vêm sendo reportados como importantes materiais em fotocatalise e sensores. Nesta pesquisa, a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi obtida durante a polimerização *in situ* da ES-PANI na presença de tungstênio (W) metálico em tempos de síntese de 0,5, 1 e 2 h para a formação do nanocompósito, constituindo suas fases majoritárias. Os nanocompósitos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Ultravioleta-Visível (UV-Vis) e Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC). As fases majoritárias do nanocompósito ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PWO) foram modeladas via Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o intuito de analisar suas interações e correlacionar esses resultados com os dados obtidos experimentalmente. Foram detectadas por DRX duas fases provenientes da síntese, sendo o $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a anilina hidrocloreada não polimerizada. Os padrões de difração mostraram que após 2 h de síntese a fase metálica foi totalmente convertida em óxido diidratado, e que a fase ANI-Hidrocloreada apresentou baixas intensidades dos picos de difração com o aumento do tempo de síntese, sugerindo que o a fase metálica inibi a polimerização do monômero de anilina. As fases majoritárias observadas nos padrões de DRX após 2 h de síntese foram utilizadas para modelar a estrutura teórica PWO. A fase polimérica foi depositada sobre uma superfície de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, após a otimização geométrica, as fases interagiram entre si a uma distância de 0,60 Å formando ligações de hidrogênio e forte potencial atrativo com transferência de cargas do polímero para o óxido. Foram identificadas as bandas de absorção características das fases do nanocompósito por FTIR, mostrando que não houve mudança nas posições e nos modos de vibração dos materiais isolados quando na forma de nanocompósito, sugerindo interações físicas entre as fases. A análise por UV-Vis permitiu correlacionar as transições eletrônicas das fases com transferência de cargas observada teoricamente pela análise de densidade eletrônica. A condutividade elétrica foi calculada através dos dados de EIC, revelando que os nanocompósitos obtidos em 0,5, 1 e 2 h de síntese apresentaram condutividade de $1,4 \times 10^{-1}$, $1,6 \times 10^{-2}$ e $2,9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente, mostrando que a formação do nanocompósito melhorou a condução eletrônica em comparação com a ES-PANI pura. As propriedades condutoras foram confirmadas pelos cálculos de estrutura de bandas, densidade de estados e corrente elétrica: as bandas de energia da fase polimérica surgiram no meio do *gap* de energia da fase óxido, possibilitando a transferência eletrônica através dos orbitais *p* da ES-PANI, para os orbitais *d* do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Além disso, a corrente elétrica mostrou um comportamento ôhmico típico de materiais condutores, crescendo linearmente com a tensão aplicada.

Palavras-chave: Nanocompósito. Polianilina. Óxido de tungstênio. Condutividade elétrica. Teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

The development of polymeric nanocomposites through the addition of inorganic particles is a way to improve their electrical and optical properties, as well as to propose new technological applications. Polyaniline (PANI) is one of the most studied polymers due to its ease of synthesis and adjustable conductivity. On the other hand, tungsten oxide (WO_3) and its hydrated phases, such as ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), have been reported as important materials in photocatalysis and sensors. In this research, the $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase was obtained during the *in situ* polymerization of ES-PANI in the presence of metallic tungsten (W) at synthesis times of 0.5, 1 and 2 h aiming the nanocomposite development. The nanocomposites were characterized using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Complex Impedance Spectroscopy (CIS) techniques. The major phases of the nanocomposite ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PWO) were modeled via Density Functional Theory (DFT) in order to analyze their interactions and correlate these results with the data obtained experimentally. Two phases from the synthesis were detected by XRD, being $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and unpolymerized hydrochloride aniline. The diffraction patterns showed that after 2 h of synthesis, the metallic phase was totally converted into dihydrated oxide, and that the ANI-Hydrochloride phase presented low intensities of the diffraction peaks with the increase of the synthesis time, suggesting that the metallic phase inhibits the polymerization of the aniline monomer. The major phases observed in XRD patterns after 2 h of synthesis were used to model the theoretical structure PWO. The polymeric phase was deposited on a $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ surface and, after geometric optimization, the phases interacted with each other at a distance of 0.60 Å forming hydrogen bonds and strong attractive potential with charge transfer from the polymer to the oxide. The characteristic absorption bands of the nanocomposite phases were identified by FTIR, showing no change in the positions and modes of vibration of the isolated materials when in the form of nanocomposite, suggesting physical interactions between the phases. The UV-Vis analysis allowed to correlate the electronic phase transitions with charge transfer theoretically observed by the electronic density analysis. The electrical conductivity was calculated using CIS data, revealing that the nanocomposites obtained in 0.5, 1 and 2 h of synthesis presented conductivity of 1.4×10^{-1} , 1.6×10^{-2} and 2.9×10^{-2} $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively, showing that the nanocomposite formation improved the electronic conduction when compared to the pure ES-PANI. The conductive properties were confirmed by calculations of band structure, density of states and electric current: the polymer phase energy bands appeared in the middle of the oxide phase energy *gap*, enabling electronic transfer from the ES-PANI *p* orbitals to the *d* orbitals of $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Furthermore, the electric current showed an Ohmic behavior typical of conductive materials, increasing linearly with the applied voltage.

Keywords: Nanocomposite. Polyaniline. Tungsten oxide. Electric conductivity. Density functional theory.

LISTA DE FIGURAS

3.1	Crescimento da importância relativa no estudo e desenvolvimento dos materiais	7
3.2	Aplicações diversas de diferentes polímeros condutores e nanocompósitos	8
3.3	Recentes pesquisas em polímeros condutores. (a) Pesquisas desenvolvidas por Hao He <i>et. al.</i> 2019 e (b) Peng Kong <i>et. al.</i> 2019	8
3.4	Pesquisa desenvolvida por Sonali Kakkar <i>et. al.</i> , onde mostra-se os gráficos de DOS decomposto em DOS total e em orbitais d (por exemplo, t _{2g}) de Co, orbitais p de átomos As e S de CoAsS em sistemas em volume e monocamada. (a) Não polarizado por spin na abordagem DFT no estado não magnético, (b) e (c) polarizada de spin para antiferromagnético-G (U = 6,8 eV) e fase ferromagnético (U = 8,2 eV) na abordagem DFT + U. O preto vertical tracejada linha corresponde à energia de Fermi E _f	9
3.5	Pesquisa desenvolvida por Manikandan <i>et. al.</i> , onde mostra-se os resultados experimentais (a) difração de raios x, (b) espectroscopia de infravermelho e (c) espectroscopia raman, utilizados para caracterização do nanomaterial híbrido de RGO/SnO/PANI, bem como (d) a estrutura modelada através do método teórico via DFT.	11
3.6	Pesquisa desenvolvida por Souza <i>et. al.</i> , onde mostra-se os resultados Teóricos (a) estrutura otimizada do nanocompósito PANI/CuO via DFT+U, (b) densidade de estados por spin e caracterização experimental através de (c) difração de raios x e (d) espectroscopia de infravermelho.	12
3.7	Pesquisa desenvolvida por Veras <i>et. al.</i> , onde mostra-se os resultados experimentais (a) condutividade complexa e (c) espectroscopia de infravermelho, utilizados para caracterização das poli(m-anisidina)s, bem como (b) as estruturas modeladas e (d) a densidade de cargas calculadas através do método teórico via DFT.	13
3.8	Esquema de estrutura de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e metais.	14
3.9	Variabilidade de aplicações tecnológicas dos polímeros conjugados.	17
3.10	Estruturas moleculares dos polímeros conjugados mais estudados na atualidade.	18

- 3.11 a) Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, e a distribuição eletrônica após a hibridização do tipo sp^2 . b) Orbitais hibridizados na forma sp^2 mostrando as ligações do tipo σ e π entre dois átomos de carbono. 18
- 3.12 Representação dos orbitais hibridizados e condução pelos orbitais p_z de um anel benzênico. 19
- 3.13 Dopagem do tipo P através da remoção de elétrons da banda HOMO do polímero através de um agente oxidante, bem como dopagem do tipo N, na qual ocorre por meio da doação de elétrons por um agente redutor à banda LUMO do polímero conjugado. 20
- 3.14 Diagrama esquemático da estrutura de bandas com formação de sólitons (positivo, neutro e negativo), pólarons (buraco ou elétrons) e bipólarons em polímeros conjugados. 21
- 3.15 Diagrama da estrutura molecular da PANI em diferentes estados de oxidação a partir de sua estrutura básica. As formas parcialmente oxidadas podem gerar as estruturas sal ou base de esmeraldina. Os estados totalmente reduzidos e totalmente oxidados formam as estruturas Leucoesmeraldina e Pernigranilina, respectivamente. 22
- 3.16 Estrutura molecular da polianilina - representação da cadeia polimérica do arquivo *cif* de Evain *et. al.* A mesma possui simetria triclinica com parâmetros de cela $a = 5,7328 \text{ \AA}$, $b = 8,8866 \text{ \AA}$, $c = 22,6889 \text{ \AA}$, $\alpha = 82,7481^\circ$, $\beta = 84,5281^\circ$ e $\gamma = 88,4739^\circ$ 23
- 3.17 Processo de protonação da base de esmeraldina (isolante) para obtenção do sal de esmeraldina (condutor) adicionando ao sistema um ácido forte, como o ácido clorídrico HCl, mostrando os processos de formação de pólaron e bipólaron. 24
- 3.18 Estrutura cristalina do Tungstênio - representação da arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Pawar, R. *et. al.* O mesmo possui simetria cúbica de corpo centrado com parâmetros de cela $a = b = c = 3,1647 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$ 25
- 3.19 (a) Estrutura cristalina do WO_3 - representação do arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Vogt T. *et. al.* apresentando simetria tetragonal com parâmetros de cela $a = b = 5,2759 \text{ \AA}$ e $c = 7,8462 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$. (b) Estrutura cristalina do $WO_3 \cdot 2H_2O$ - representação do arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Kerr *et. al.* apresentando simetria monoclinica com parâmetros de cela $a = 7,379 \text{ \AA}$, $b = 6,901 \text{ \AA}$, $c = 7,8462 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,000^\circ$ e $\beta = 90,370$ 26
- 4.1 Fluxograma de processo de síntese do nanocompósito, com concentrações de ácido e proporção de anilina/tungstênio. 29
- 4.2 Representação da Lei de Bragg: Interferência construtiva e destrutiva que formam o padrão de difração de raios x. 30

4.3	Comparação entre padrões de difração de materiais cristalinos. não cristalinos e semicristalinos.	31
4.4	Representação dos modos vibracionais de uma molécula diatômica.	32
4.5	Representação dos modos vibracionais da molécula de água e seu respectivo espectro infravermelho identificando cada vibração.	33
4.6	(a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$	35
4.7	(a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$	36
4.8	(a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$	37
4.9	(a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$	39
4.10	Fluxograma esquemático para encontrar soluções auto-consistentes das equações de Kohn-Sham.	48
4.11	Representação de pseudopotencial	51
4.12	Esquema de transmitância em um sistema periódico infinito, com probabilidade de um elétron injetado em uma extremidade transversal L do condutor (esquerda) ser transmitido para a outra extremidade R (direita).	53
5.1	Padrão de DRX do nanocompósito PW: (a) Destaca-se a presença de picos de difração de fases distintas à da ES-PANI e do W metálico, os quais correspondem às fases ANI-Hidroclorada e $WO_3 \cdot 2H_2O$; (b) Ampliação dos difratogramas ($2\theta = 10^\circ - 30^\circ$) para melhor visualização dos picos de difração das fases ANI-Hidroclorada e $WO_3 \cdot 2H_2O$ em função do tempo de síntese.	56
5.2	Comparação entre o padrão de difração do nanocompósito $PW_{0,5}$ e PW_2 com os difratogramas (a-b) da ES-PANI e (c-d) do ANI-Hidroclorada.	57
5.3	Comparação entre o padrão de difração do nanocompósito $PW_{0,5}$ e PW_2 com os difratogramas (a-b) da $WO_3 \cdot 2H_2O$ e (c-d) W metálico.	59
5.4	Padrões de difração normalizados das fases $WO_3 \cdot 2H_2O$ e ANI-Hidroclorada: (a) aumento das intensidades dos picos de difração da fase $WO_3 \cdot 2H_2O$ e (b) diminuição das intensidades dos picos de difração das fases ANI-Hidroclorada.	60

- 5.5 Estruturas otimizadas das fase poliméricas da (a) PANI-Cl(24) (representação de um tretrâmero no estado polarônico), (b) PANI-Cl(23) (representação de um tretrâmero no estado de dois bipólarons), (c) PANI-DIMER-Cl (representação dimérica da PANI-Cl(24)) e (d) PANI-DIMER-N (representação dimérica da forma neutra da PANI), com as principais distâncias de ligação. Estrutura molecular formada por átomos de C, N, H e Cl. 63
- 5.6 Convergência da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda (em eV) dos sistemas poliméricos PANI-Cl(23), PANI-Cl(24), PANI-DIMER-Cl e PANI-DIMER-N. Sugere-se que, para todos os sistemas, o corte para a energia seja em 467 eV. 64
- 5.7 Estrutura cristalina da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após o processo de otimização geométrica. Estrutura formada por átomos de W, O e H. O $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta-se como um composto iônico diidratado, ou seja, com duas moléculas de água que interagem por ligações de hidrogênio com os átomos de H e O da estrutura. 67
- 5.8 (a) Planos formados pelos átomos de W e O centrais, (b) os planos O_1 e O_2 formados pelas duas camadas de água na estrutura $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (c) identificação dos comprimentos de ligação de uma unidade de OTDH+U descritos na **Tabela 5.3**. 67
- 5.9 (a) Variação da energia total e (b) distância do átomo de Cl em relação à cadeia polimérica em função da cela unitária na direção y do sistema PWO-Cl em superfície (PWO-Cl-S). A cela unitária foi ajustada do ponto de equilíbrio onde a energia total é constante, até o ponto onde a distância entre o átomo de Cl e a cadeia polimérica é $> 2 \text{ \AA}$ 68
- 5.10 Estrutura otimizada do sistema PWO-Cl-S replicado periodicamente, com rachura em azul delimitando a cela unitária. A fase polimérica foi depositada sobre uma camada de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, após a otimização geométrica, apresentou distância de aproximadamente $0,60 \text{ \AA}$ entre elas. Nota-se que não houve alteração em suas estruturas moleculares, apenas um rearranjo no comprimento de ligação das mesmas, além da interação entre o átomo de Cl e as duas fases. 70
- 5.11 Estrutura otimizada do sistema PWO-Cl-B replicado periodicamente. A fase polimérica encontra-se interagindo com duas camadas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentando distâncias $\Delta_1 = 1,17 \text{ \AA}$ e $\Delta_2 = 1,78 \text{ \AA}$ entre a camada superior e inferior, respectivamente. Nota-se que não houve alteração em suas estruturas moleculares, apenas um rearranjo no comprimento de ligação, além da interação entre o átomo de Cl, a camada polimérica e a camada superior de óxido. 70
- 5.12 (a) Espectros das amostras sintetizadas em 0,5, 1 e 2 h. São mostradas as bandas correspondentes aos modos vibracionais das fases que compõem o nanocompósito. Identifica-se com clareza as bandas provenientes dos estiramentos e deformações da fase polimérica; (b) Espectro teórico da ESPANI e os (c) Modos vibracionais observados. 72

5.13	Comparação entre o espectro de FTIR da ES-PANI e do nanocompósito PW ₂ . As bandas de ES-PANI e PW ₂ permanecem nas mesmas posições, sem alterações ou deslocamentos para maiores ou menores número de onda.	74
5.14	Espectros UV-Vis dos nanocompósitos sintetizados em 0,5, 1 e 2 h. Foram identificados os comprimentos de onda em nm da fase polimérica, mostrando as principais transições do estado polarônico, bem como os picos relacionados ao W metálico e à fase WO ₃ .2H ₂ O.	76
5.15	Esquema de transição eletrônicas das fases do nanocompósito, mostrando a diferença de energia necessária para cada transição.	78
5.16	Espectro de impedância complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.	79
5.17	Espectro de permissividade complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.	81
5.18	Espectro de condutividade complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.	83
5.19	(a e d) Sistema polimérico e suas respectivas (b e e) estrutura de bandas e (d e f) densidade de estados por átomos. Ambos os sistemas de dois polarons quanto bipolarônico mostram propriedades condutoras devido as bandas de energia estarem semi preenchidas, possibilitando a condução dos elétrons. Densidade de estados mostram maior contribuição dos átomos de cloro no nível de Fermi.	86
5.20	(a e d) Sistema polimérico e suas respectivas (b e e) estrutura de bandas e (d e f) densidade de estados por átomos. O sistema dímero dopado, assim como os dois sistemas tetrâmero, apresenta propriedades condutoras devido a estrutura de bandas apresenta-se semi preenchida, com padrão de densidade de estados também semelhantes, mostrando maior contribuição do átomo de cloro no nível de Fermi. PANI-DIMER-N mostra característica de material isolante, com a ausência do átomo de cloro, apresentando <i>gap</i> de 2,2 eV.	87
5.21	Densidade de estados por orbitais (a) <i>s</i> e (b) <i>p</i> de dos quatro sistemas poliméricos. Diferença na localização dos picos em função da energia dos sistemas PANI-Cl(23) e PANI-Cl(24). Redução da cadeia para dímero dopado com um cloro resulta em densidade de estados dos orbitais <i>s</i> e <i>p</i> semelhante ao sistema bipolarônico em torno do nível de Fermi.	88
5.22	(a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas óxido com e sem interação de Hubbard. O parâmetro de Hubbard mostra grande influência da diferença do <i>gap</i> de energia entre os sistemas, aumentando de 0,95 eV para 2,60 eV. As bandas de valência e condução possui maior contribuição dos orbitais <i>p</i> dos átomos de oxigênio e orbitais <i>d</i> dos átomos de tungstênio.	89

- 5.23 Estrutura de bandas de energia dos sistemas nanocompósitos em superfície e volume, dopado e não dopado. Os níveis de energia da fase polimérica surgem no meio do *gap* do óxido diidratado. Alterações no nível de Fermi são observadas, tanto com relação a presença do átomo de cloro como da variação da cela unitária nos sistemas em superfície e volume. 91
- 5.24 (a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas PWO-Cl-S e PWO-N-S. A presença do átomo de cloro causa uma pequena diferença de energia no nível de Fermi, deslocando a posição do mais alto estado ocupado. A densidade e estados mostra que os orbitais *p* dos átomos de cloro e carbono das fases poliméricas dopada e não dopada, respectivamente, são responsáveis por promover os elétrons para a os orbitais *d* do tungstênio, havendo então uma transferência de cargas entre as fases. 92
- 5.25 (a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas PWO-Cl e PWO-N. Assim como nos sistemas em superfície, a presença do átomo de cloro causa uma pequena diferença de energia no nível de Fermi, deslocando a posição do mais alto estado ocupado, mas essa alteração ocorre também devido a variação na cela unitária. Analogamente, a densidade e estados mostra que os orbitais *p* dos átomos de cloro e carbono das fases poliméricas dopada e não dopada, respectivamente, são responsáveis por promover os elétrons para a os orbitais *d* do tungstênio, havendo então uma transferência de cargas entre as fases. 93
- 5.26 Representação do mapa de potencial iônico e densidade de carga elétrica dos sistemas nanocompósitos em superfície. (a) A escala do potencial iônico varia de -83,87 (vermelho) à +50,17 (lilás), em um plano perpendicular ao crescimento da cadeia polimérica, sendo esta, na direção longitudinal ao eixo *z*, apresentando maior interação atrativa entre as ligações iônicas W-O e -30,25 (verde) entre as duas fases e (b) mostra a escala de densidade de cargas variando de 0 (vermelho) à 0,6 (lilás) nas direções perpendiculares e paralelas ao eixo *z*, na qual apresenta maior distribuição de cargas em todos dos átomos mais eletronegativos. 96
- 5.27 Espectro de transmitância quântica dos cinco sistemas adotados em função da energia. Tomou-se como referência zero a energia de Fermi para comparação. Os modelos OTDH+U e PANI-DIMER-N apresentaram *gap* de energia em torno do nível de Fermi, de 2,6 eV e 2,2 eV, respectivamente, com condutância nula nos intervalos de seus respectivos *gaps*. Os demais modelos, todos mostraram caráter condutor em termos de transporte de carga eletrônica, com condutância de $2e^2/h$ 98

5.28	Gráfico de corrente elétrica dos cinco sistemas, isolado e nanocompósitos, em função da tensão. Os sistemas isolados OTDH+U e a PANI-DIMER-N apresentaram corrente nula nos intervalos 0,00 eV à 2,00 eV e 0,00 eV à 0,37 eV, respectivamente, mostrando um caráter isolante. O sistema polimérico dopado PANI-DIMER-Cl, bem como os sistemas nanocompósitos, apresentaram corrente variando linearmente com a tensão aplicada em todo o intervalo, mostrando os mesmo possuem características de um metal.	99
5.29	Morfologia típica da fase ES-PANI apresentando nanofibras.	100
5.30	(a) Morfologia de microplacas da fase óxido diidratado em meio a ES-PANI e possível morfologia da fase ANI-Hidroclorada destacada em azul e (b) a interação entre as fases ES-PANI/WO ₃ 2H ₂ O destacado em vermelho.	101
5.31	Morfologia de (a) tungstênio metálico remanescente no processo de oxidação e (b) morfologia do tungstênio metálico com simetria e forma regular.	102
5.32	(a) e (b) Morfologia do nanocompósito PW ₂ mostrando a imersão das microplacas de óxido diidratado em meio a ES-PANI.	103
5.33	(a) e (b) Morfologia do nanocompósito PW ₂ mostrando a interação entre as microplacas de óxido diidratado em meio a ES-PANI, fomrando uma superfície de contato entre os mesmos.	104
5.34	Histogramas da espessura e tamanho médio das nanofibras correspondentes a fase ES-PANI.	105
5.35	Histogramas da espessura e tamanho médio dos nanoebastões correspondentes a fase ANI-Hidroclorada.	106
5.36	Histogramas da espessura das microplacas correspondentes a fase WO ₃ .2H ₂ O.	106
A.1	Variação da energia total dos 4 sistemas poliméricos em função do número de pontos N_{kz} na cela unitária. Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = 1$. Observa-se que a energia é praticamente constante, onde adotou-se $N_{kz} = 6$	122
A.2	Convergência (a) da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda em eV, do sistema OTDH+U. Nota-se que o melhor corte para a energia dar-se-á em 612 eV. (b) Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = k_z$ adotou-se $N_{kx,ky,kz} = 6$	123
A.3	(a) e (c) Convergência da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda em eV, dos sistema PWO-Cl-S e PWO-N-S. Nota-se que o melhor corte para a energia dar-se-á em 612 eV. (b) e (d) Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = k_z$ adotou-se $N_{kx,ky,kz} = 6$	123

LISTA DE TABELAS

5.1	Posições angulares (em 2θ) dos picos de difração das fases W, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ANI-Hidroclorada.	57
5.2	Comprimentos de ligação dos sistemas poliméricos correspondentes aos anéis benzênicos acompanhados dos contra-íons Cl, com exceção do sistema PANI-DIMER-N, onde a análise atribuiu-se ao anel 1.	65
5.3	Comprimentos de ligação que constituem o poliedro unitário formado na estrutura $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e distância entre os planos formados pelas moléculas de água.	68
5.4	Tabela com parâmetros de distância entre as camadas de óxido e fase polimérica, bem com o comprimentos de ligação de hidrogênio.	71
5.5	Identificação dos modos vibracionais do espectro de FTIR experimental (Figura 5.12) das fases constituintes do nanocompósito. A coluna da esquerda mostra a posição central da absorção, a coluna central identifica o modo vibracional e a coluna da direita descreve os modos vibracionais.	73
5.6	Absorções de energia UV-Vis dos nanocompósitos e as respectivas transições eletrônicas de suas fases.	77
5.7	Valores de impedância, permissividade e condutividade complexa.	84
5.8	Valiação da carga de Lowdin entre a fase polimérica dopada e a fase óxido, bem como da fase polimérica não dopada e a fase óxido, representando a direção do fluxo de carga nos nanocompósitos PWO-Cl-S e PWO-N-S.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS:

DFT	-	Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory)
DRX	-	Difração de Raios X
EIC	-	Espectroscopia de Impedância Complexa
FTIR	-	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
GGA	-	Aproximação do Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation)
HOMO	-	Highest Occupied Molecular Orbital
LDA	-	Aproximação de Densidade Local (Local Density Approximation)
LEB	-	Leucoesmeraldina Básica
LUMO	-	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MEV	-	Microscopia Eletrônica de Varredura
OTDH	-	Óxido de Tungstênio Dihidratado
OTDH+U	-	Óxido de Tungstênio Dihidratado com interação de Hubbard
PANI	-	Polianilina
PANI-Cl(23)	-	Tetrâmero de anilina dopada no estado bipolarônico
PANI-Cl(24)	-	Tetrâmero de anilina dopada no estado de dois polarons
PANI-DIMER-Cl	-	Dímero de anilina dopada com um átomo de cloro
PANI-DIMER-N	-	Dímero de anilina na forma neutra
PCI	-	Polímeros Intrinsecamente Condutores
PNB	-	Pernigranilina Básica
PW_{0,5}	-	Nanocompósito de PANI-Cl e Tungstênio Metálico, sintetizados experimentalmente com 30 min de polimerização

PW₁	-	Nanocompósito de PANI-Cl e Tungstênio Metálico, sintetizados experimentalmente com 1 h de polimerização
PW₂	-	Nanocompósito de PANI-Cl e Tungstênio Metálico, sintetizados experimentalmente com 2 h de polimerização
PWO-Cl	-	Nanocompósito de PANI-Cl e Óxido de Tungstênio Dihidratado in Bulk
PWO-Cl-S	-	Nanocompósito de PANI-Cl e Óxido de Tungstênio Dihidratado em superfície
PWO-N	-	Nanocompósito de PANI-N e Óxido de Tungstênio Dihidratado in Bulk
PWO-N-S	-	Nanocompósito de PANI-N e Óxido de Tungstênio Dihidratado em superfície
UV-Vis	-	Espectroscopia Ultravioleta Visível
W	-	Tungstênio Metálico

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Objetivos	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4
3	Compósitos Híbridos Nanoestruturados	6
3.1	Contextualização do Tema	6
3.2	Metais e Polímeros Intrinsecamente Condutores	13
3.2.1	Mecanismos de Condução Eletrônica	14
3.2.1.1	Dopagem tipo P e tipo N	19
3.2.1.2	Defeitos de Cargas	20
3.2.2	Compósitos formados por Polianilina de Óxidos de Tungstênio	21
3.2.2.1	Polianilina	21
3.2.2.2	Tungstênio e Fases Óxidos	24
4	Metodologia	28
4.1	Síntese dos Nanocompósitos	28
4.2	Técnicas experimentais para caracterização dos nanocompósitos	29
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	29
4.2.2	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	32
4.2.3	Espectroscopia UV-Vis	34
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	35
4.2.5	Espectroscopia de Impedância Complexa	37
4.3	Modelagem computacional	40

4.3.1	Teoria do Funcional da Densidade e Equações de Kohn-Sham	40
4.3.1.1	Solução das equações de Kohn-Sham	45
4.3.1.2	Aproximação de Densidade Local (LDA)	45
4.3.1.3	Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)	47
4.3.1.4	Cálculo auto-consistente	47
4.3.2	Base de Funções de Onda e Corte da Energia	48
4.3.3	Pseudopotencial e Funcional de Energia	50
4.3.4	Parâmetro de Hubbard e correção de Van der Waals	51
4.3.4.1	Interação de Hubbard	51
4.3.4.2	Interação de Van der Waals	52
4.3.5	Método de Landauer para transporte eletrônico	53
4.3.6	Parâmetros computacionais para modelagem via DFT	54
5	Resultados e Discussão	55
5.1	Síntese do nanocompósito e verificação da formação das fases por DRX	55
5.2	Obtenção dos modelos estruturais para o cálculo <i>ab-initio</i>	62
5.2.1	A fase Polianilina	62
5.2.2	A fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	66
5.2.3	Nanocompósitos em Superfície e no Volume	68
5.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
5.4	Espectroscopia UV-Vis	76
5.5	Propriedades Eletrônicas	78
5.5.1	Espectroscopia de Impedância Complexa	78
5.5.2	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	85
5.5.2.1	Modelos Poliméricos	85
5.5.2.2	Modelos Óxidos Diidratados	88
5.5.2.3	Modelos PWO em Superfície e no Volume	90
5.5.3	Densidade de Cargas	94
5.5.4	Transporte Eletrônico	97
5.5.4.1	Transmitância Quântica	97
5.5.4.2	Corrente vs Tensão	98

5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	100
6	Considerações Finais	107
	REFERÊNCIAS	110
	APÊNDICE	121
A	Convergência de Energia e K-points dos Modelos Estudados	122

INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentada a motivação para o estudo de compósitos híbridos nanoestruturados, principalmente os relacionados a utilização de polímeros condutores como matriz e reforço de partículas metálicas, em particular a ES-PANI e o $WO_3 \cdot 2H_2O$, além das principais ideias que geraram o desenvolvimento da presente pesquisa. Também será abordada a correlação entre técnicas experimentais e métodos de simulação computacional como forma de melhor compreender as interações entre as fases do nanocompósito.

A procura por materiais que possuem matéria prima barata e facilidade de síntese e processamento estão sendo cada vez mais estudados. O interesse pelos nanocompósitos tem crescido acentuadamente, uma vez que estes materiais tendem a apresentar melhores propriedades quando comparados com seus precursores isolados [1–3]. Métodos de síntese rápidos e com metodologias simplificadas vêm sendo propostos através da polimerização de diversos monômeros na presença de partículas inorgânicas. Além disso, a obtenção de determinadas fases inorgânicas também vem sendo reportada como subproduto de síntese formado simultaneamente ao processo de polimerização *in situ* [1, 4].

Nanocompósitos de matriz ou reforço metálicos aplicados a síntese de polímeros condutores intrínsecos (PIC) têm sido preparados pela inserção de partículas inorgânicas [5, 6] e, como resultado, algumas propriedades dos polímeros são significativamente melhoradas. As partículas inorgânicas incorporadas geralmente possuem área específica elevada e se dispersam com maior facilidade na matriz polimérica. Dessa forma, muitas das mudanças nas propriedades elétricas, óticas, térmicas e estruturais se devem às interações entre as fases do nanocompósito formado [1, 7].

A Polianilina (PANI), um dos PIC mais estudados desde a descoberta dessa classe de polímeros, é um material bastante promissor em aplicações tecnológicas, tanto

em sua forma pura, quanto na forma de nanocompósito. O destaque da PANI em diversas pesquisas se dá pela facilidade de síntese e dopagem, resultando em um polímero com alta massa molecular e elevada pureza, podendo ser facilmente dopado por protonação em sua forma sal de esmeraldina (ES-PANI), a qual possui ampla faixa de condutividade elétrica [8–10].

A união da ES-PANI com óxidos metálicos vem sendo amplamente reportada em literatura uma vez que os nanocompósitos resultantes apresentam propriedades elétricas melhoradas. Esses nanocompósitos vêm se tornando objetos de estudo em muitas pesquisas porque geralmente a melhoria de suas propriedades está relacionada à interação entre as fases. Essa interação pode ser caracterizada como física ou química, e permite a avaliação de diversos fenômenos que podem resultar em mudanças na estrutura cristalina, transferências de carga, interações eletrostáticas, formações de novas ligações químicas, mudanças de morfologia e de suas propriedades eletrônicas [11–14]. Diante de tantas possibilidades, torna-se extremamente interessante avaliar esse tipo de interação para compreender de que forma as fases interagem e quais as alterações em suas propriedades estruturais, elétricas, térmicas e ópticas.

A literatura reporta nanocompósitos de matrizes poliméricas formadas por PIC e óxidos metálicos, com interações tanto físicas [15], quanto químicas [14]. Tais pesquisas revelam importantes melhorias nas propriedades elétricas, destacando-se a incorporação do Al_2O_3 e CuO na ES-PANI. Por outro lado, são poucas as pesquisas que abordam nanocompósitos formados por ES-PANI e óxidos de tungstênio, especialmente o $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ainda, são inexistentes pesquisas que correlacionam dados experimentais e teóricos de nanocompósitos formados por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, um óxido diidratado que contém moléculas de água que formam camadas entre as cadeias moleculares do óxido [16]. Os óxidos de tungstênio vêm se tornando materiais extremamente promissores, especialmente quando incorporados em matrizes poliméricas condutoras. Já são reportadas aplicações como fotocatalisadores [17] e condutores por difusão de prótons [18].

Dessa forma, a intenção dessa pesquisa é propor uma rota de síntese de obtenção de um nanocompósito que resulta majoritariamente nas fases ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esse óxido diidratado geralmente é obtido através do precursor $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [13, 19, 20], que é incorporado à PANI para a formação do nanocompósito. Na presente pesquisa,

foi proposta uma nova forma de obtenção da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir de W metálico e simultaneamente à formação do polímero, avaliando a formação das fases através de diferentes tempos de síntese.

Para entender o comportamento e as propriedades dos nanocompósitos obtidos, diversas técnicas de caracterização foram utilizadas, como a Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-VIS) e Espectroscopia de Impedância Complexa (EIC) [21, 22]. Os dados experimentais foram correlacionados com estudos teóricos pelos métodos ab-initio ou métodos semi-empíricos [23].

A utilização de métodos teóricos é uma ferramenta bastante poderosa que permite avaliar propriedades desejadas de um material de estudo antes mesmo de sintetizá-los, fazendo uma boa aproximação do que se pode esperar das propriedades térmicas, elétricas ou magnéticas de um dado material [14]. Dessa forma, a associação de dados experimentais e teóricos obtidos para o nanocompósito desenvolvido formado por ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi realizada visando compreender o comportamento das propriedades eletrônicas do polímero na presença de partículas inorgânicas isolantes (como é o caso do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), mediante a avaliação das interações entre as fases que compõem o nanocompósito. Finalmente, os dados teóricos foram correlacionados aos dados experimentais para a melhor compreensão das propriedades dos nanocompósitos desenvolvidos.

OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- ◇ Sintetizar o nanocompósito formado majoritariamente por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e investigar suas propriedades eletrônicas e espectroscópicas do por técnicas experimentais e simulação computacional utilizando a teoria do funcional da densidade.

2.2 Objetivos Específicos

- ◇ Identificar as fases que compõem os nanocompósitos através da técnica DRX, bem como a evolução dessas fases em função dos tempos de polimerização;
- ◇ Identificar por FTIR as principais bandas de absorção das ligações atribuídas às fases constituintes dos nanocompósitos a fim de identificar o tipo de interação entre elas;
- ◇ Identificar por UV-VIS as principais transições energéticas provenientes das excitações eletrônicas;
- ◇ Analisar a formação dos nanocompósitos através das morfologias obtidas por MEV;
- ◇ Avaliar o comportamento elétrico dos nanocompósitos através da impedância, permissividade e condutividade;
- ◇ Obter a geometria otimizada das estruturas polimérica e óxido diidratado, identificando os parâmetros de cela e comprimentos de ligação;
- ◇ Avaliar a diferença entre os sistemas poliméricos pólaron e bipólaron e reduzir os mesmo para dímero formando os sistemas PANI-Cl(23), PANI-Cl(24), PANI-DIMER-Cl e PANI-DIMER-N;

-
- ◇ Analisar a estrutura de bandas e densidade de estados dos sistemas poliméricos e óxido diidratado (com e sem interação de Hubbard) identificando o *gap* de energia dos mesmos e a natureza condutora, semicondutora ou isolante;
 - ◇ Obter a geometria otimizada dos nanocompósitos;
 - ◇ Analisar a estrutura de bandas e densidade de estados dos nanocompósitos identificando as diferenças em relação as fases isoladas e aos *gaps* de energia;
 - ◇ Avaliar a transferência de cargas entre as fases que compõem os nanocompósitos;
 - ◇ Calcular propriedades de transporte;
 - ◇ Correlacionar os dados teóricos e experimentais a fim de compreender as propriedades eletrônicas dos nanocompósitos sintetizados.

COMPÓSITOS HÍBRIDOS NANOESTRUTURADOS

Neste capítulo será apresentada uma breve contextualização em relação ao desenvolvimento de materiais e os avanços tecnológicos dos polímeros condutores e nanocompósitos caracterizados por técnicas experimentais e métodos ab-initio, relatando alguns trabalhos e aplicações desenvolvidas nos últimos anos. Revisa-se também os conceitos básicos dos mecanismos de condução eletrônica de materiais convencionais e polímeros intrinsecamente condutores, tendo como foco a ES-PANI, W e $WO_3 \cdot 2H_2O$.

3.1 Contextualização do Tema

A humanidade busca incessantemente por inovação e desenvolvimento tecnológico, adquirindo conhecimentos e práticas aplicados para diversas finalidades, seja social, cultural, saúde ou industrial, com o intuito de melhorias da qualidade de vida e ampliação de seu desenvolvimento enquanto civilização [24, 25]. O estudo de materiais por exemplo, é essencial no desenvolvimento tecnológico, uma vez que vêm sendo estudados e aplicados de acordo com necessidades específicas. Para isso, é fundamental o conhecimento a respeito das propriedades dos materiais e, então, a ciência dos materiais vem proporcionando o estudo amplo de diferentes materiais, classificando-os em relação às suas características e propriedades, seja na forma pura e isolado, ou na junção de dois ou mais materiais, para adquirir propriedades modificadas [26, 27].

A **Figura 3.1** [28] mostra a evolução temporal da importância relativa do uso e desenvolvimento dos materiais pela humanidade. A partir da importante evolução no estudo, aplicação e inserção de nanotecnologia nos materiais, cada vez mais é preciso analisar e entender de maneira aprofundada os mecanismos que resultam nas propriedades desejadas. Estudar os materiais em nanoescala é uma das maneiras de buscar essa

compreensão. As interações atômicas e moleculares são responsáveis pelas características dos materiais em escala macroscópica. Dessa forma, entender tais interações é de suma importância para o desenvolvimento de novas tecnologias [29].

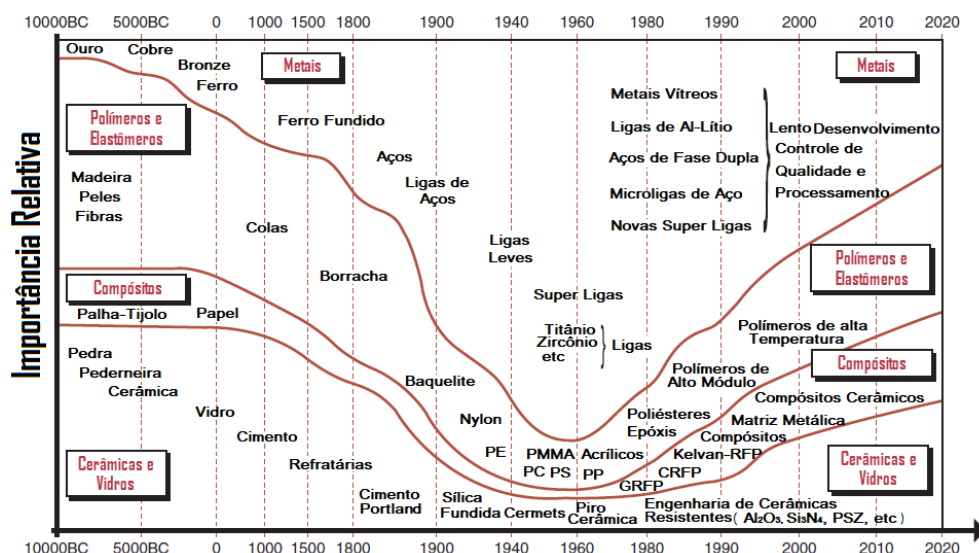


Figura 3.1 - Crescimento da importância relativa no estudo e desenvolvimento dos materiais

Fonte: Adaptado de Shackelford (2008)

Dentre os materiais de destaque do século XXI encontram-se os polímeros intrinsecamente condutores (PIC), materiais poliméricos com capacidade intrínseca de conduzir condutividade elétrica em uma ampla faixa de valores, podendo atingir, inclusive, regiões de condução metálica. As propriedades elétricas e ópticas desses materiais têm sido amplamente melhoradas quando são unidos a outros tipos de materiais. A utilização de polímeros condutores no contexto tecnológico e de substituição de materiais convencionais tem se tornado cada dia mais considerada, principalmente quando se trata da utilização de (nano)compósitos [30]. A Figura 3.2 [30] mostra a utilização de alguns polímeros condutores e suas aplicações.

A Figura 3.3 (a), mostra um dos resultados da pesquisa de Hao He *et. al.* 2019 [31]. Os autores utilizaram o polímero altamente condutor PEDOT:PSS dopado com D-sorbitol biocompatível melhorando ainda mais a condutividade para valores superiores a 1000 S/cm, melhorando também a elasticidade do material para confecção de eletrodos extensivos. A Figura 3.3 (b) mostra os resultados de Peng Kong *et. al.* 2019 [32] no desenvolvimento de polianilina dopada com HCl para acoplamento oxidativo fotocatalítico de amins sob luz visível.

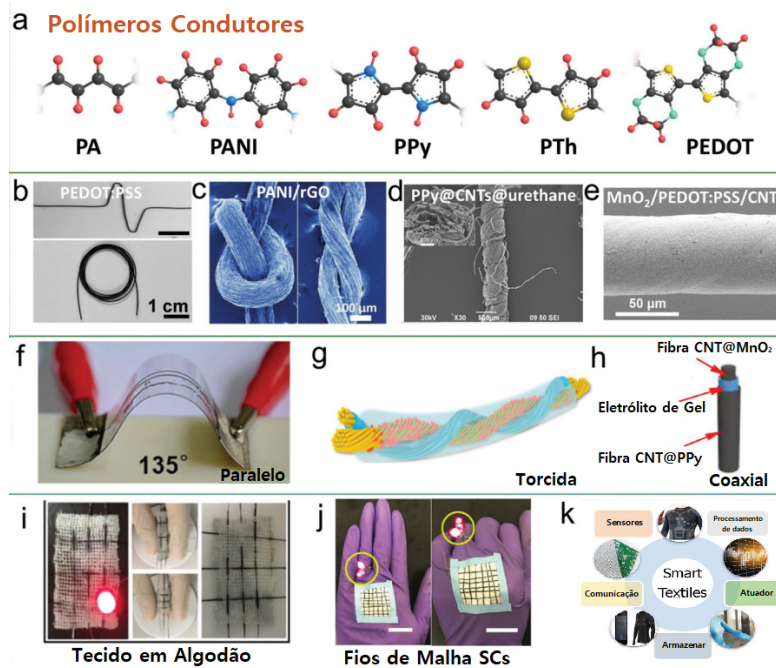


Figura 3.2 - Aplicações diversas de diferentes polímeros condutores e nanocompósitos

Fonte: Adaptado de Xiaoqin *et. al.* (2021)

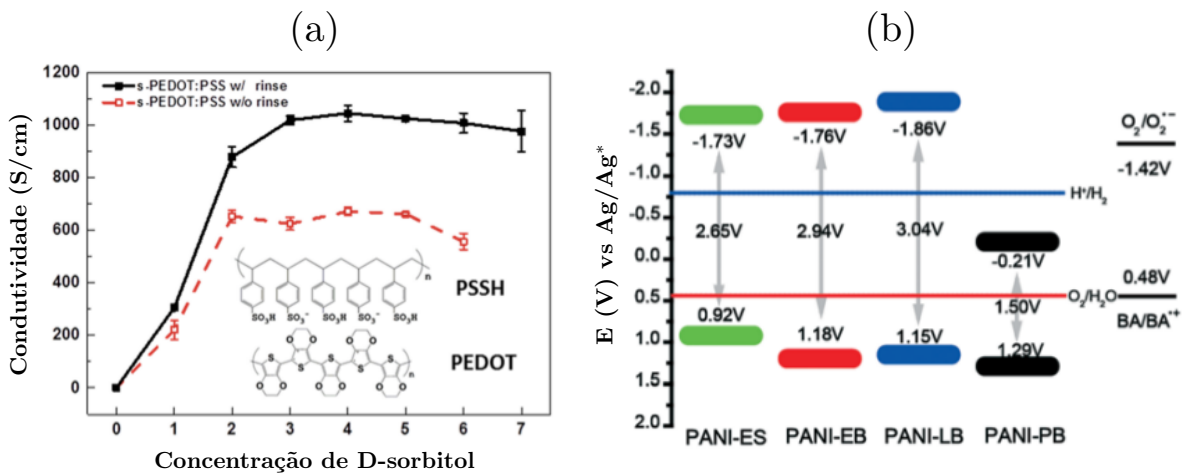


Figura 3.3 - Recentes pesquisas em polímeros condutores. (a) Pesquisas desenvolvidas por Hao He *et. al.* 2019 e (b) Peng Kong *et. al.* 2019

Fonte: Adaptado de He *et. al.* (2019) e Konge *et. al.* (2019)

Diversos avanços tecnológicos em materiais poliméricos vêm sendo observados com a inserção da nanotecnologia. Para melhorar ainda mais a compreensão em relação aos processos físicos e químicos que ocorrem nos materiais, métodos teóricos vêm sendo correlacionados para melhor compreensão dos resultados obtidos experimentalmente. Ainda, tais métodos vêm sendo empregados em diversos tipos de materiais com o intuito de prever com precisão satisfatória as propriedades de interesse, antes mesmo de

sintetizar experimentalmente um material.

Abbasi e Kande [33] investigaram o aumento da reatividade do nanotubo de carbono para a detecção de monóxido de carbono por mono e codopagem de heteroátomos de B e N com diferentes configurações, utilizando o método DFT e TD-DFT. Seus resultados mostraram que a combinação de proporções entre esses elementos pode aumentar significativamente a reatividade do nanotubo, contribuindo com parâmetros comparativos ao material obtido experimentalmente.

Propriedades magnéticas também são tópicos de interesse científico no campo de aplicações em spintrônica. Sonali Kakkar *et. al.* [34] investigaram propriedades eletrônicas, magnéticas e topológicas do CoAsS de calcogeneto ternário em camadas para aplicações em nanoeletrônica e spintrônica, mostrando que em diferentes topologias e alteração do parâmetro de Hubbard U , ocorreram diferenças nas propriedades magnéticas da estrutura. A **Figura 3.4** mostra o resultado de densidade de estados por átomos e orbitais como função da orientação de spin da estrutura CoAsS em volume e como monocamada.

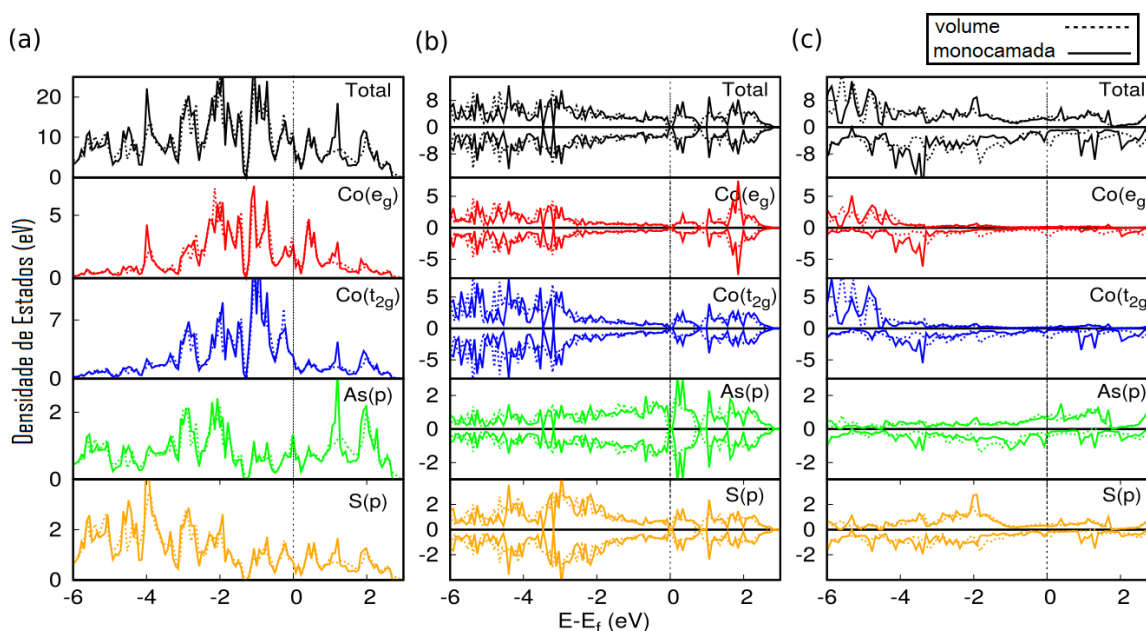


Figura 3.4 - Pesquisa desenvolvida por Sonali Kakkar *et. al.*, onde mostra-se os gráficos de DOS decomposto em DOS total e em orbitais d (por exemplo, t_{2g}) de Co, orbitais p de átomos As e S de CoAsS em sistemas em volume e monocamada. (a) Não polarizado por spin na abordagem DFT no estado não magnético, (b) e (c) polarizada de spin para antiferromagnético-G ($U = 6,8$ eV) e fase ferromagnético ($U = 8,2$ eV) na abordagem DFT + U . O preto vertical tracejada linha corresponde à energia de Fermi E_f .

Fonte: Adaptado de Kakkar *et. al.* (2019)

Compósitos híbridos nanoestruturados orgânicos/inorgânicos constituem mate-

riais avançados amplamente estudados, uma vez que combinam propriedades únicas dos componentes orgânicos e inorgânicos [11, 12]. Os nanocompósitos se diferem dos compósitos convencionais devido a uma de suas fases apresentar dimensões nanométricas, atribuindo ao mesmo maior aplicabilidade com a melhora significativa de suas propriedades, sejam elétricas, térmicas, ópticas ou mecânicas [6, 35, 36]. Polímeros condutores aplicados ao desenvolvimento de nanocompósitos têm representado uma área de pesquisa bastante promissora. Visando melhorar as propriedades elétricas desses polímeros, além da dopagem ácida, a inserção de partículas inorgânicas durante o processo de polimerização é um fator importante na variação das propriedades estruturais, térmicas e elétricas finais desses materiais [37]. A interação entre as fases orgânica e inorgânica, sendo pelo menos uma delas em escala nanométrica, possibilita uma grande área interfacial para interações a nível molecular e, em alguns casos, interações atômicas, quando ocorrem hibridizações de orbitais na formação de ligações químicas [1].

Dessa forma, várias pesquisas vêm sendo realizadas visando o desenvolvimento de nanocompósitos, possibilitando a esses materiais diversas aplicabilidades, como em processos de sorção para remoção de contaminantes ambientais [38], sensores eletroquímicos e biossensores [39], capacitores [11], encapsulantes para células solares e LEDs [12], blindagem de interferência eletromagnética, baterias recarregáveis, eletrodos, diodos emissores de luz, revestimentos de proteção contra corrosão, dentre outras. Shengchen Gong *et. al.* [13] desenvolveram e caracterizaram um nanocompósito PANI/WO₃ para aplicação como supercapacitor, obtendo bons resultados a partir de uma possível confecção de eletrodos negativos. Assim, a integração de partículas inorgânicas em uma matriz polimérica permite que as propriedades de ambas as fases sejam combinadas e/ou aprimoradas aumentando as possibilidades de aplicações.

Nesse contexto, a combinação de métodos experimentais e teóricos em um único objeto de pesquisa tem crescido acentuadamente. Destaca-se o trabalho de Manikandan *et. al.* [40], que realizaram análises experimentais e teóricas via DFT, com o intuito de melhorar a compreensão dos fenômenos físicos decorrentes das observações analisadas. Essa pesquisa, mostrada na **Figura 3.5** investigou o armazenamento de energia através do nanomaterial híbrido RGO/SnO/PANI e a capacitância aumentada em vista das interações entre suas fases, além da caracterização experimental do material sintetizado.

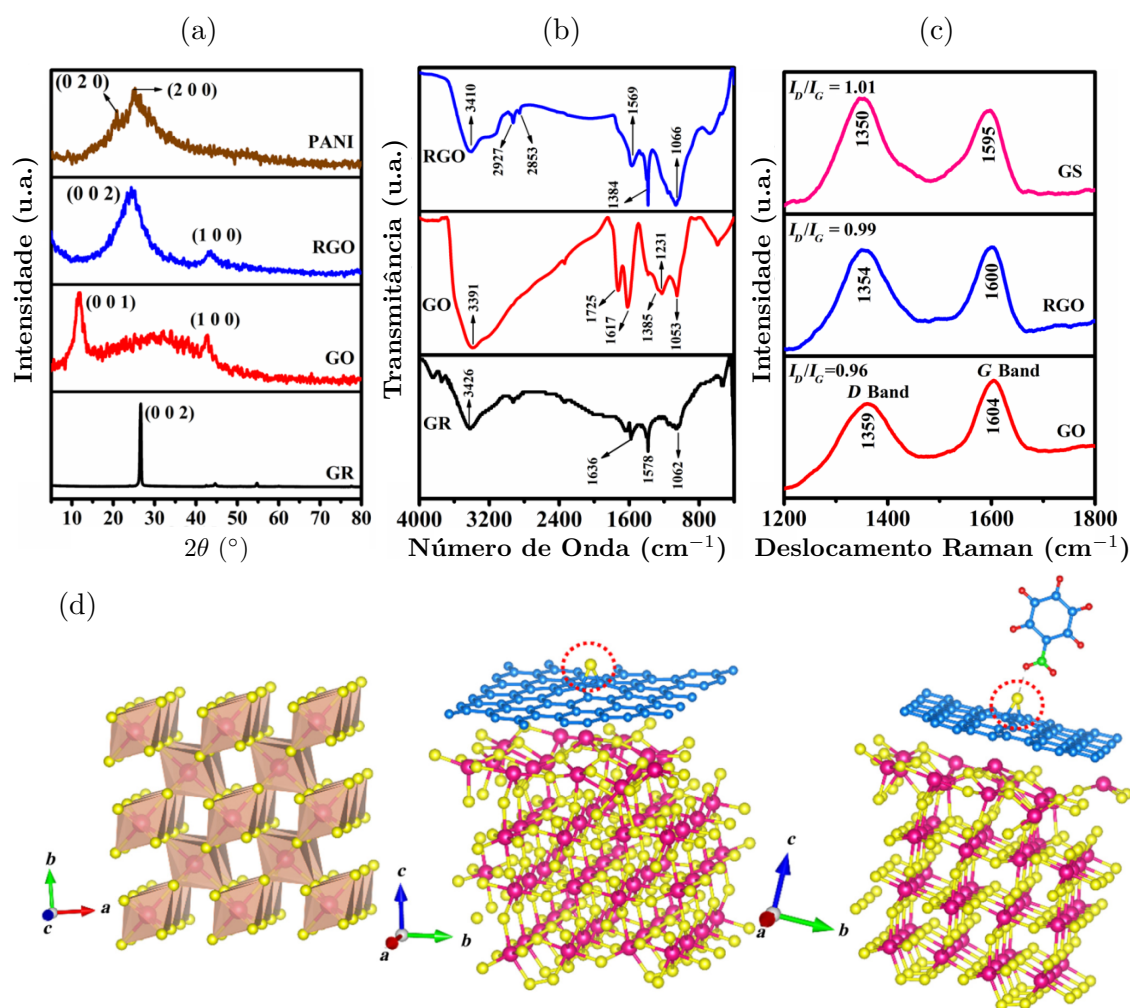


Figura 3.5 - Pesquisa desenvolvida por Manikandan *et. al.*, onde mostra-se os resultados experimentais (a) difração de raios x, (b) espectroscopia de infravermelho e (c) espectroscopia raman, utilizados para caracterização do nanomaterial híbrido de RGO/SnO/PANI, bem como (d) a estrutura modelada através do método teórico via DFT.

Fonte: Adaptado de Manikandan *et. al.* (2020)

Outra pesquisa bastante atual nessa linha é o trabalho reportado por Yakui Mu e Yibing Xie [41], que fizeram uma comparação teórica e experimental das propriedades elétricas de polianilina coordenada e protonada com Ni(II), mostrando possíveis melhoras na condução eletrônica.

Atualmente vêm sendo desenvolvidos trabalhos com abordagem experimental/teórica em parceria entre o Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL) e o Laboratório de Modelagem e Simulação Computacional (LMSC) da Universidade Federal do Amazonas, como o mostrado nas **Figuras 3.6** e **3.7**. Souza *et. al.* [14] sintetizaram um nanocompósito híbrido de polianilina-CuO, mostrando que as interações entre as fases fa-

voceceram o aumento de condutividade da ES-PANI de $1,1 \times 10^{-4}$ para $2,77 \times 10^{-4}$ ao inserir partículas de CuO durante o processo de polimerização da anilina em meio ácido. Além disso, através dos cálculos de densidade de estados por spin observou-se que as densidades de spin up e spin down para a superfície PANI/CuO não são simétricas, o que resulta em uma magnetização de $0,78 \mu\text{B}/\text{cela}$.

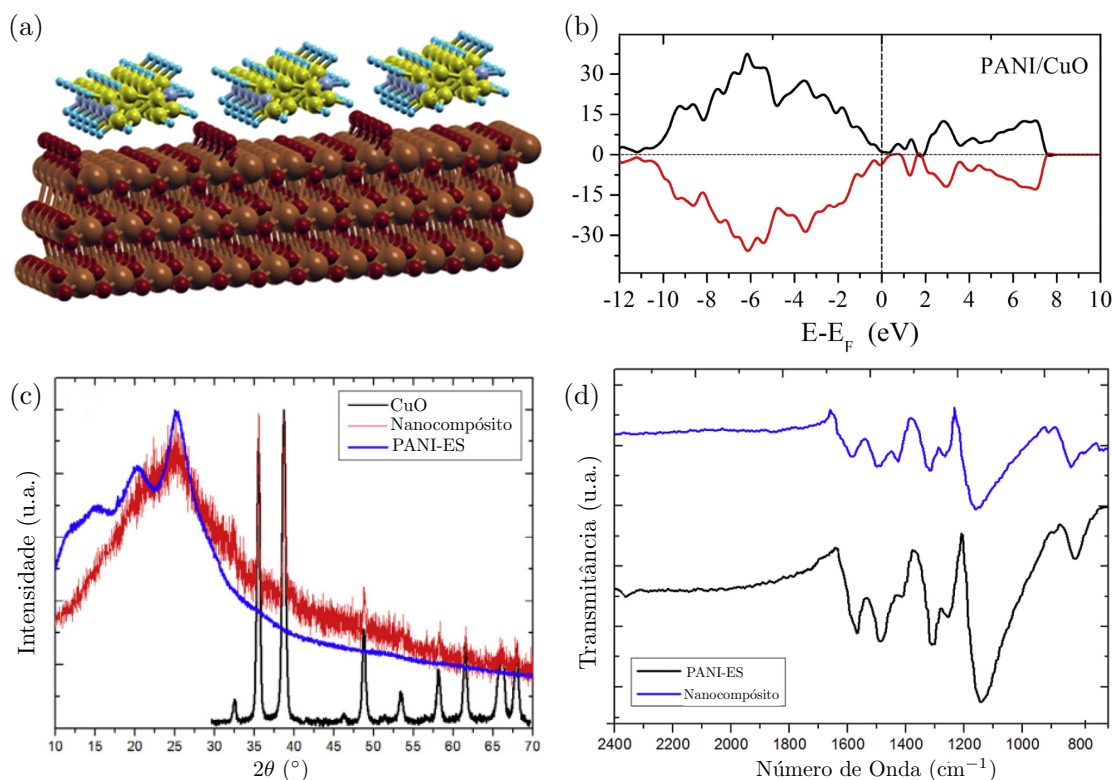


Figura 3.6 - Pesquisa desenvolvida por Souza *et. al.*, onde mostra-se os resultados Teóricos (a) estrutura otimizada do nanocompósito PANI/CuO via DFT+U, (b) densidade de estados por spin e caracterização experimental através de (c) difração de raios x e (d) espectroscopia de infravermelho.

Fonte: Adaptado de Souza *et. al.* (2018)

A análise de condutividade em derivados da polianilina dopados com diferentes ácidos protônicos também foi investigada experimental e teoricamente por Veras *et. al.* [42]. Seus resultados mostraram que a dopagem da poli(*m*-anisidina) utilizando ácido sulfúrico torna-se mais eficiente em relação a outros ácidos dopantes, resultando em maior condutividade elétrica. Os modelos teóricos também mostraram que há transferência de cargas entre os dopantes e a cadeia polimérica, havendo maior transferência quando na presença do ácido sulfúrico, revelando propriedades que corroboram com os resultados experimentais. Nota-se, portanto, que a utilização de ambos os métodos experimental e teórico no estudo e caracterização dos mais diversos tipos de materiais possibilita a

melhor compreensão e desenvolvimento de novos materiais para aplicações tecnológicas, atribuindo maior embasamento e confiabilidade nos resultados obtidos.

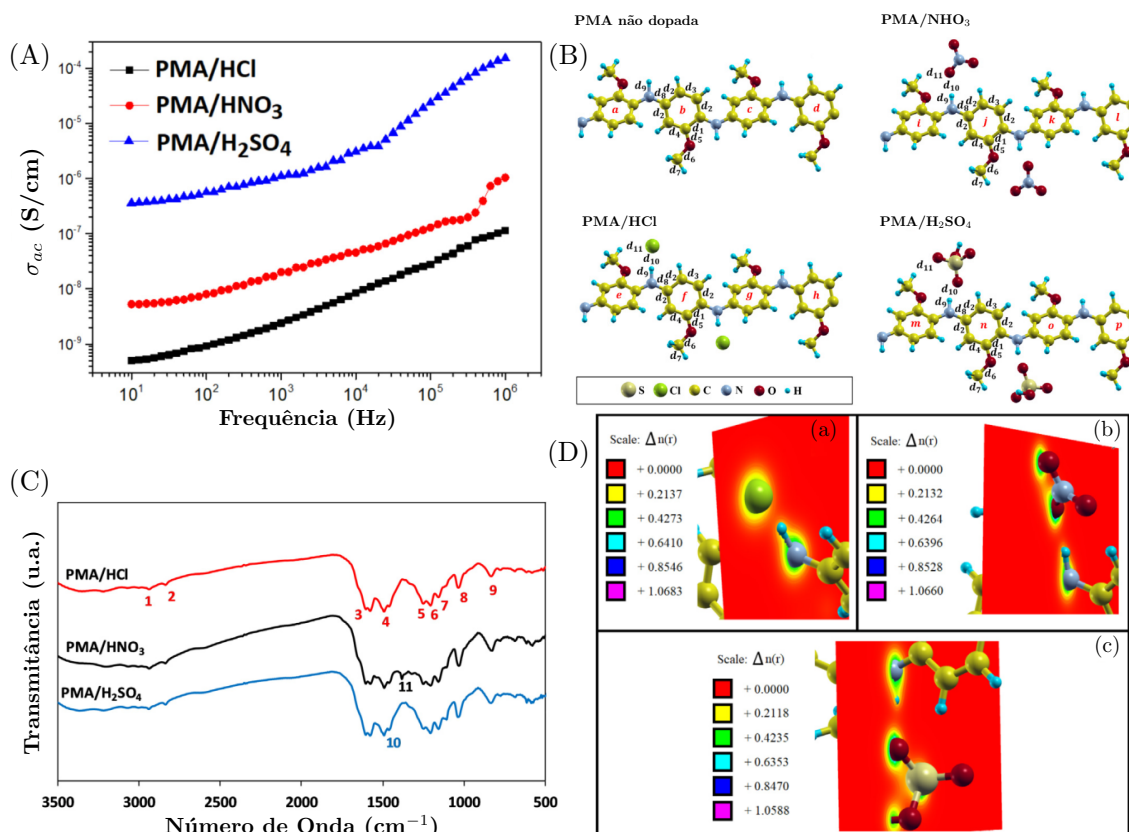


Figura 3.7 - Pesquisa desenvolvida por Veras *et. al.*, onde mostra-se os resultados experimentais (a) condutividade complexa e (c) espectroscopia de infravermelho, utilizados para caracterização das poli(m-anisidina)s, bem como (b) as estruturas modeladas e (d) a densidade de cargas calculadas através do método teórico via DFT.

Fonte: Adaptado de Veras *et. al.* (2020)

3.2 Metais e Polímeros Intrinsecamente Condutores

Nesta seção serão abordados alguns princípios básicos sobre os mecanismos de condução eletrônica em materiais condutores e semicondutores convencionais, bem como de semicondutores orgânicos (limitando-se aos polímeros conjugados), como transporte de cargas, mobilidade eletrônica e estrutura de bandas, além da apresentação de algumas características e particularidades a respeito da ES-PANI, do W metálico e do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.2.1 Mecanismos de Condução Eletrônica

Um material metálico, seja em sua forma elementar, substância ou liga metálica, é caracterizado por apresentar boa condutividade elétrica e térmica, além de elevada dureza correlacionada à sua estrutura cristalina [43]. Tais propriedades tornam os metais excelentes materiais, promissores a aplicações diversas. Assim, um metal é classificado como um material condutor, exibindo uma grande quantidade de elétrons livres capazes de percorrer todo o material quando submetido a uma diferença de potencial ou excitação térmica, resultando na criação de corrente elétrica [44]. Da teoria de bandas, os estados de energia permitidos à ocupação eletrônica formam-se suficientemente próximas em sólido, formando faixas de energia “contínuas” denominadas bandas de energia. As bandas de energia completamente ocupadas são chamadas de bandas de valência, que correspondem aos níveis de energia mais baixos do sistema. Os níveis de energia mais altos desocupados são chamados de banda de condução [45, 46]. Materiais condutores possuem a banda de condução semipreenchida, possibilitando a criação de corrente elétrica. Em materiais isolantes e semicondutores, existe uma lacuna de energia entre as bandas de valência e condução, denominada banda proibida ou *gap*, como mostra a **Figura 3.8**.

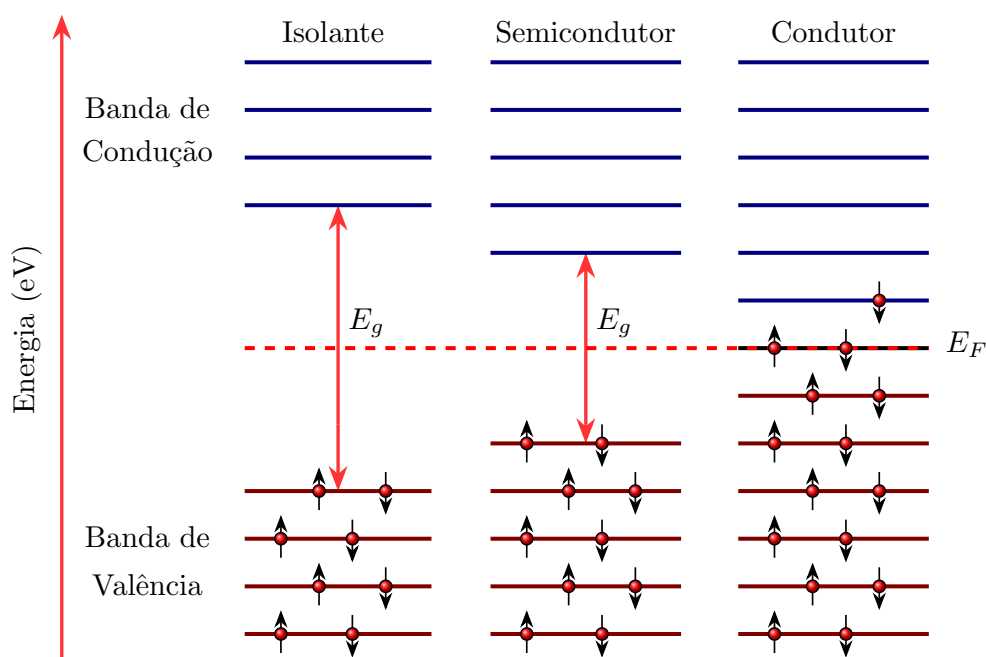


Figura 3.8 - Esquema de estrutura de bandas de energia de materiais isolantes, semicondutores e metais.

Fonte: Autoria própria

A largura do *gap* de energia dos semicondutores é menor que o *gap* dos materiais isolantes. Essa é uma característica essencial que tornam os semicondutores amplamente estudados, uma vez que, através de técnicas de dopagem é possível diminuir o *gap* de energia aproximando-se da faixa de condução de materiais condutores [45, 47, 48]. O transporte eletrônico em materiais semicondutores é baseado na dinâmica dos portadores de carga elétrica, elétrons ou buracos. Os principais processos dinâmicos são a criação de pares elétron-buraco, a recombinação de pares e o movimento coletivo desses portadores. Tal movimento resulta na corrente de condução ou deriva, caracterizada como o lento descolamento médio dos portadores de carga submetidos a um campo elétrico externo [49, 50].

Pode-se relacionar a densidade de corrente com o campo elétrico através da seguinte expressão:

$$\mathbf{J}_n = \sigma_n \mathbf{E} \quad (3.1)$$

onde σ_n é a condutividade elétrica e \mathbf{E} o campo elétrico aplicado.

A condutividade elétrica depende da concentração dos portadores e a mesma depende do número de estados disponíveis para serem ocupados, além da probabilidade de ocupação de cada um. Assim, para um semicondutor intrínseco, a probabilidade dos elétrons ocuparem um estado de energia ε é dada pela função de Fermi:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_f)}{K_b T}\right) + 1} \quad (3.2)$$

onde ε_i é a energia do i -ésimo estado, ε_f a energia de Fermi, K_b a constante de Boltzmann e T a temperatura [49, 50].

Dessa forma, a concentração de portadores, seja elétrons ou buracos, é obtida integrando-se o produto da densidade de estados $\rho(\varepsilon)$, com a probabilidade de ocupação $f(\varepsilon)$ ao longo da faixa de energia dos portadores de carga no material:

$$N = \int \rho(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3.3)$$

de maneira que, para elétrons temos que,

$$n = \frac{1}{V} \int_{\mu_q}^{\varepsilon_c} \rho_e(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_c - \mu_q}{K_b T}\right) + 1} d\varepsilon \quad (3.4)$$

e para buracos,

$$p = \frac{1}{V} \int_{\varepsilon_v}^{\mu_q} \rho_h(\varepsilon) \frac{1}{\exp\left(\frac{\mu_q - \varepsilon_v}{K_b T}\right) + 1} d\varepsilon \quad (3.5)$$

onde V é o volume, $\varepsilon_{c,v}$ representam a energia da banda de condução e valência e μ_q o potencial químico.

Assim, pode-se definir a condutividade intrínseca do sistema como

$$\sigma_n = e(n\mu_n + p\mu_p) \quad (3.6)$$

onde μ_n e μ_p representam a mobilidade dos elétrons e buracos respectivamente, dados por

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (3.7)$$

de maneira que τ representa o tempo médio de colisões e m^* a massa efetiva [49, 50].

Pode-se encontrar vários tipos de semicondutores elementares como o silício (Si), carbonos com estrutura C60, selênio (Se), além dos compostos binários como arseneto de gálio (GaAs). Atualmente, estudos vêm sendo voltados para os semicondutores orgânicos, como o poliacetileno, a polianilina, polipirrol, entre outros, devido às suas características tanto em relação à facilidade de síntese, quanto aos resultados de suas propriedades de transporte eletrônico por apresentarem estrutura do tipo π -conjugada, possibilitando a criação de defeitos estruturais localizados quando submetidos à dopagem com ácidos protônicos [51].

Em materiais orgânicos, a baixa periodicidade a longa distância torna a transferência de carga relativamente complexa e, por consequência, o transporte eletrônico ocorre principalmente por hopping entre estados localizados, apesar de a mobilidade de elétrons

e buracos intracadeia ser relativamente alta [52]. Alguns modelos como o de Mott [51] explicam que a condutividade elétrica depende da temperatura e da concentração. Dessa forma, os polímeros condutores formam uma nova classe de polímeros pois suas propriedades elétricas são características intrínsecas geradas através da conjugação das ligações de carbono que constituem a cadeia polimérica, sendo alternadas entre simples e duplas, permitindo a criação de um fluxo de corrente elétrica [53]. Como consequência, uma série de aplicações tecnológicas abrangem a eficácia de suas propriedades. A **Figura 3.9** [51] mostra algumas aplicações dos polímeros condutores, desde a utilização em supercapacitores às aplicações biomédicas.

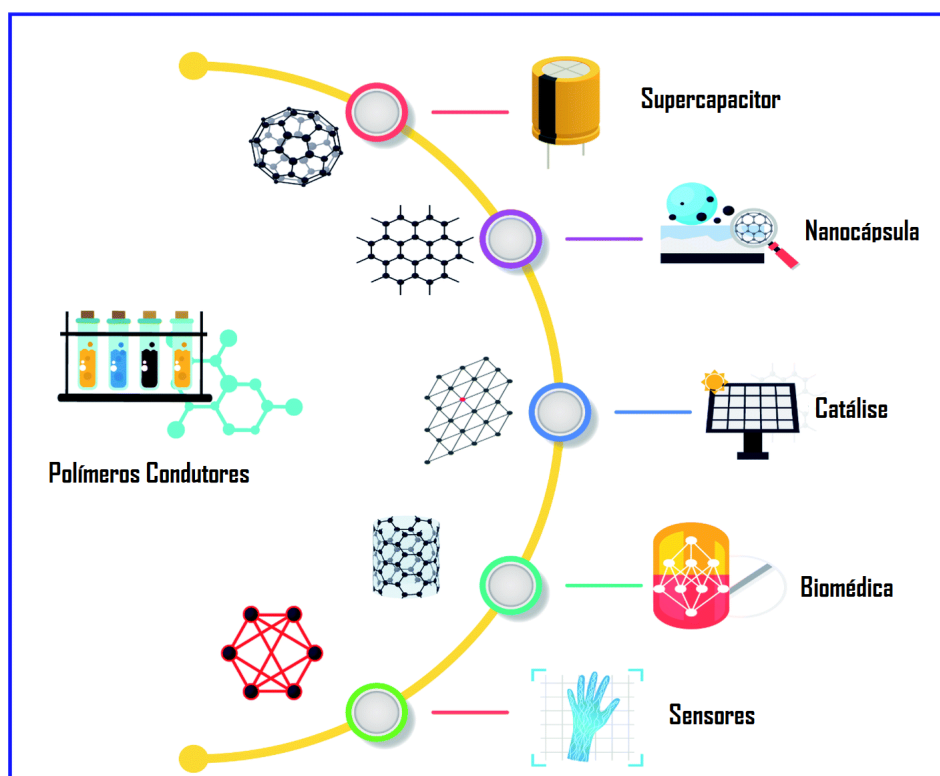


Figura 3.9 - Variabilidade de aplicações tecnológicas dos polímeros conjugados.

Fonte: Adaptado de Namsheer *et. al.* (2021)

O mecanismo de condução desses materiais acontece diferentemente dos semicondutores convencionais, e com características próprias. Destaca-se a dopagem desses polímeros, que leva a defeitos de carga em sua estrutura molecular, os quais são explicados pela teoria dos sólitons, pólarons e bipólarons [54].

Na **Figura 3.10** mostramos alguns dos ICPs mais estudados, com seus nomes e estruturas moleculares.

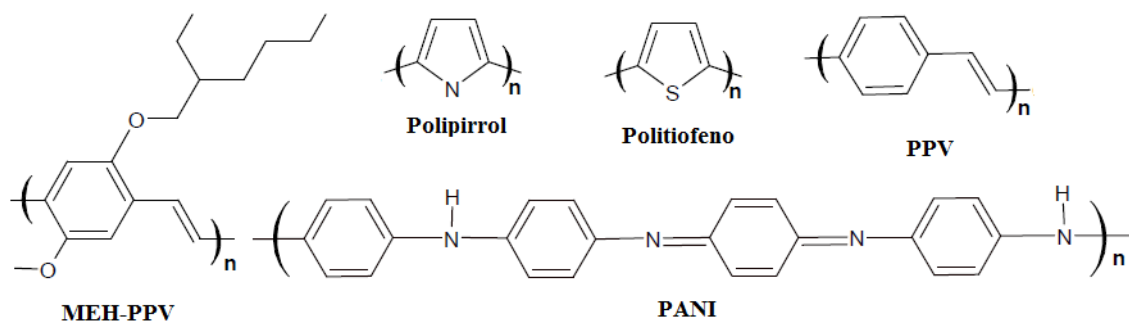


Figura 3.10 - Estruturas moleculares dos polímeros conjugados mais estudados na atualidade.

Fonte: Adaptado de Dias *et. al.* (2012)

A conjugação das ligações entre átomos de carbono geram ligações sigma (σ) e pi (π) originadas através da hibridização dos orbitais atômicos na forma $sp^2 + p_z$, ocorrendo quando um elétron do subnível $2s$ é excitado para o subnível $2p$, formando 3 orbitais hibridizados sp^2 e um orbital puro p_z , como mostra a **Figura 3.11** [52].

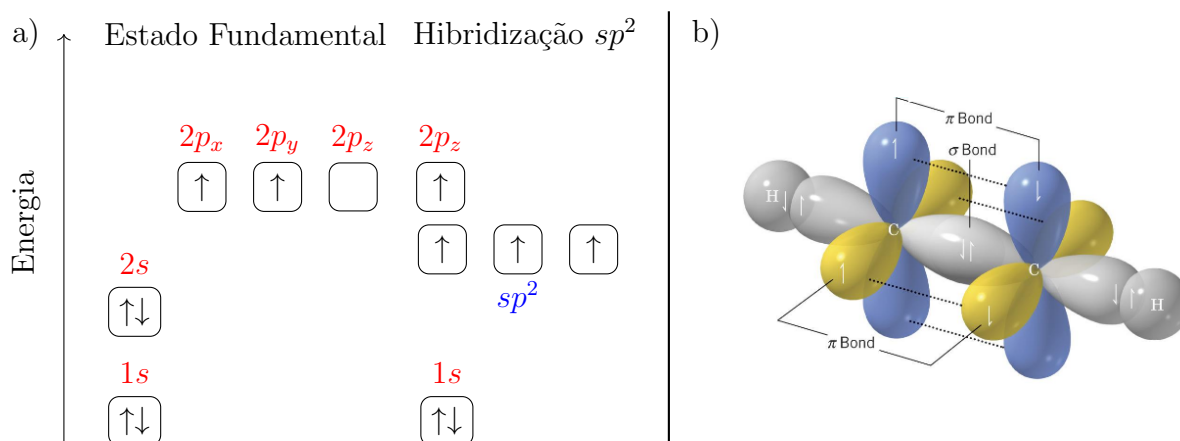


Figura 3.11 - a) Diagrama dos níveis de energia do carbono no estado fundamental, e a distribuição eletrônica após a hibridização do tipo sp^2 . b) Orbitais hibridizados na forma sp^2 mostrando as ligações do tipo σ e π entre dois átomos de carbono.

Fonte: Adaptado de Dias *et. al.* (2012)

Pode-se associar os orbitais HOMO e LUMO em sistemas de muitas partículas às bandas de condução e valência, uma vez que a quantidade de níveis de energia associados aos orbitais moleculares dão origem às “bandas” HOMO e LUMO [9, 52].

A condução eletrônica em PIC ocorre através das ligações π devido a conjugação estrutural que apresentam. Essas ligações são mais fracas do que as ligações σ , no entanto, formam-se num plano perpendicular ao da cadeia principal, originando os orbitais

moleculares π - ligantes, que se encontram completamente ocupados e os orbitais π^* - antiligantes, que se encontram completamente vazios. A **Figura 3.12** representa a hibridização que ocorre para uma molécula de benzeno, a qual possui alternância entre ligações simples e duplas [55].

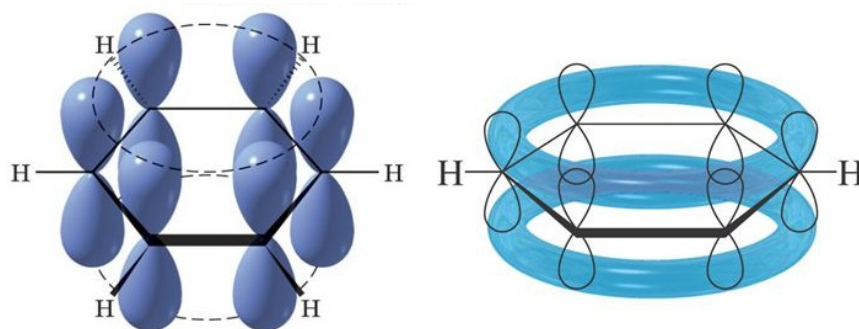


Figura 3.12 - Representação dos orbitais hibridizados e condução pelos orbitais p_z de um anel benzênico.

3.2.1.1 Dopagem tipo P e tipo N

A dopagem nos PIC é realizada por meio da transferência de cargas entre o dopante e o polímero, resultando em oxidação parcial ou redução do mesmo. Através da transferência de cargas, os agentes oxidantes ou redutores são capazes de converter o polímero conjugado em sua forma salina ou básica [54, 56].

A dopagem do tipo P pode ser definida como a remoção de elétrons da banda HOMO do polímero através de um agente oxidante, atuando como um aceitador de elétrons. Átomos com propriedades aceitadoras são conhecidos como dopante do tipo P. Assim, o dopante do tipo P oxida a cadeia polimérica e deixa a mesma carregada positivamente. Após a dopagem com o átomos aceitadores, um complexo iônico é formado com a cadeia polimérica formando um contra-íon, como mostra a **Figura 3.13** [54].

Analogamente, a dopagem do tipo N é definida como a doação de elétrons por um agente redutor à banda LUMO do polímero conjugado. O agente redutor pode ser denominado como doador ou dopante do tipo N. Assim, após a dopagem com átomos doadores, a cadeia polimérica é reduzida, tornando-a eletricamente negativa enquanto o contra-íon torna-se eletricamente positivo [54].

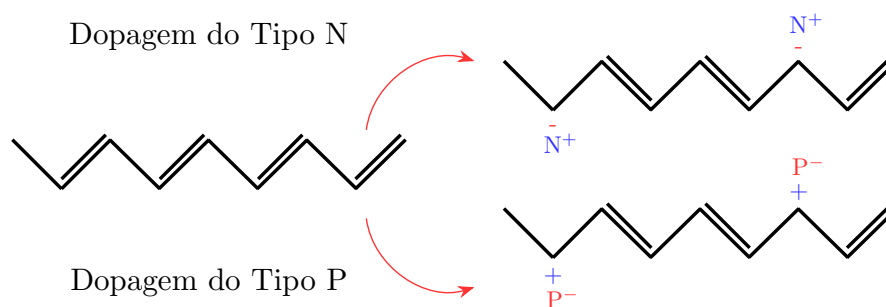


Figura 3.13 - Dopagem do tipo P através da remoção de elétrons da banda HOMO do polímero através de um agente oxidante, bem como dopagem do tipo N, na qual ocorre por meio da doação de elétrons por um agente redutor à banda LUMO do polímero conjugado.

Fonte: Adaptado de Kar *et. al.* (2013)

3.2.1.2 Defeitos de Cargas

A dopagem em polímeros condutores é um processo reversível que ocorre ao alterar o estado redox do polímero sem nenhuma degradação ou alteração importante. Devido ao processo de dopagem, isto é, a adição de uma espécie doadora ou aceitadora ao polímero conjugado, os defeitos são incorporados na matriz polimérica. Dependendo do tipo de polímero e dopagem os defeitos podem ser apresentados como sóliton, pólaron e bipólaron, afetando o *gap* de energia do polímero conjugado não dopado [57].

Polímeros que possuem degenerescência no estado fundamental possuem defeitos denominados sólitons. Um sóliton é um tipo de quase-partícula que contém um elétron desemparelhado, mas eletricamente neutro, criado através do processo de dopagem onde ocorre a doação de um único elétron do dopante (doador) ao polímero, ou a aceitação de um único elétron do polímero pelo dopante (aceitador). Se o par de elétrons for aceito (cátion) ou doado (ânion) pelo dopante, um sóliton carregado é formado, podendo ser positivo (perda de elétrons) ou negativo (ganho de elétrons). A **Figura 3.14** mostra a ilustração da formação dos estados sóliton, pólaron e bipólaron [54, 57].

Polímeros como a PANI e seus derivados, sendo estes heterocíclicos, não possuem degenerescência em seu estado fundamental. Após a formação do sóliton carregado através do processo redox, ocorre a transferência de carga entre o segmento de sóliton carregado gerado e o segmento de polímero conjugado neutro. Como resultado, forma-se um cátion ou ânion radical denominado pólaron. O estado polarônico resulta em um novo estado

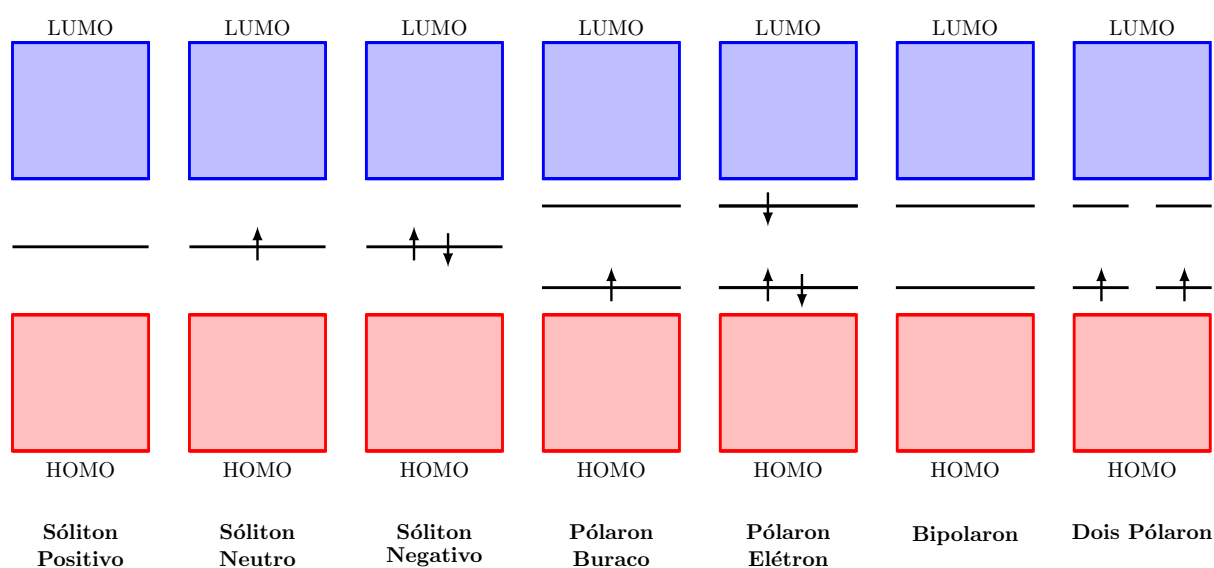


Figura 3.14 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas com formação de sólitons (positivo, neutro e negativo), pólarons (buraco ou elétrons) e bipolarons em polímeros conjugados.

eletrônico localizado próximo ao estado de energia mais baixa (HOMO), que contém um único elétron desemparelhado. O nível de energia associado ao pólaron representa um orbital de ligação desestabilizado e, portanto, possui uma energia mais alta que a HOMO [54, 58, 59].

Um segundo elétron é retirado da cadeia polimérica, levando ao surgimento de mais um pólaron, ou do pólaron já existente levando ao surgimento de um bipolaron. Assim, o bipolaron é criado pela oxidação adicional do pólaron e pode ser definido como um par de cargas equivalentes, dicátions associados a uma intensa distorção da cadeia polimérica. A formação de um bipolaron é energeticamente mais favorável que a formação de dois pólarons. Os dois estados bipolares no intervalo da banda podem se sobrepor ao polímero conjugado fortemente dopado para formar uma banda bipolar, atuando como uma banda parcialmente preenchida [54, 58, 59].

3.2.2 Compósitos formados por Polianilina de Óxidos de Tungstênio

3.2.2.1 Polianilina

A PANI é um dos principais polímeros conjugados estudados atualmente [32, 60–62], sendo um material bastante promissor devido à sua faixa de condutividade elétrica aproximar-se à de materiais condutores, dependendo do processo de síntese e dopagem.

Além de uma ampla faixa de condutividade elétrica, a PANI apresenta várias características vantajosas, como baixo custo do monômero, facilidade de síntese e dopagem por protonação, além de poder ser obtida com alta massa molecular e em estados de oxidação específicos, dentre os quais destacam-se a base de esmeraldina (PANI-EB), o sal de esmeraldina (PANI-ES), a leucoesmeraldina e a pernigranilina [63]. Na forma salina (condutora), a PANI atinge valores de condutividade bastante elevados, como mostra a **Figura 3.15**.

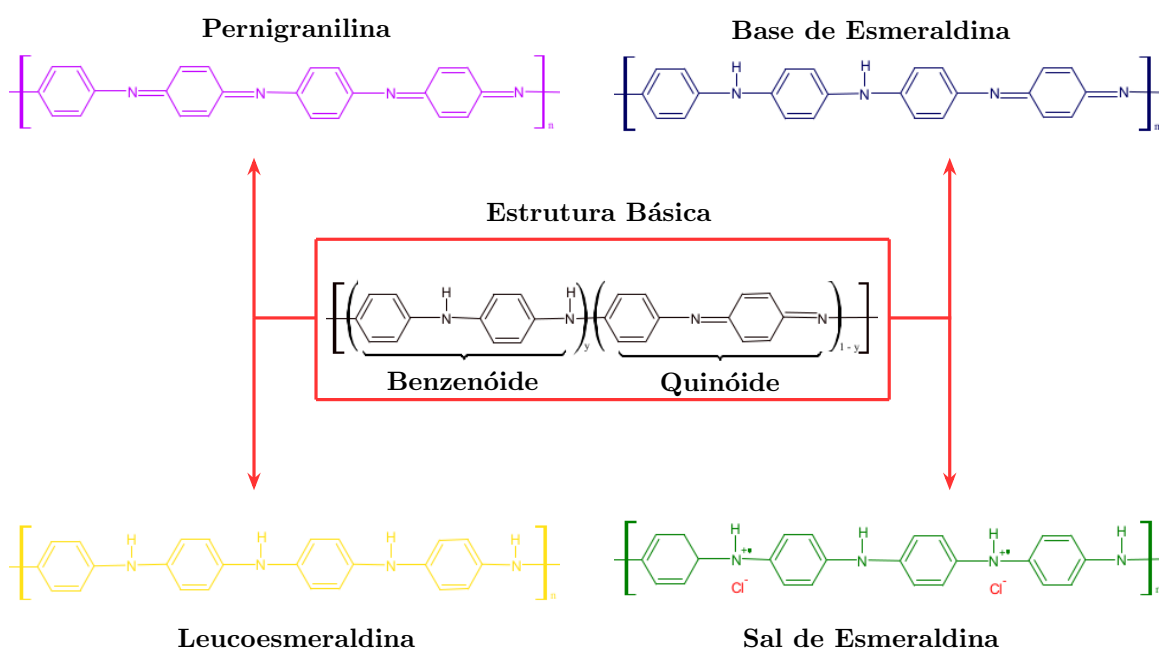


Figura 3.15 - Diagrama da estrutura molecular da PANI em diferentes estados de oxidação a partir de sua estrutura básica. As formas parcialmente oxidadas podem gerar as estruturas sal ou base de esmeraldina. Os estados totalmente reduzidos e totalmente oxidados formam as estruturas Leucoesmeraldina e Pernigranilina, respectivamente.

Fonte: Autoria própria

A PANI possui estrutura conjugada e apresenta em sua cadeia unidades reduzidas e oxidadas. A forma EB-PANI apresenta uma parcela reduzida, contendo dois anéis aromáticos benzenóides e uma parcela oxidada formada por um anel benzenóide e um quinóide, mostrada na **Figura 3.15**. Através do equilíbrio redox da mesma é possível obter todos os estados de oxidação mencionados.

Uma das estruturas cristalinas reportadas para a PANI é a triclinica, com parâmetros de cela unitária sendo $a \neq b \neq c$ correspondentes às direções x, y, z do sistema tridimensional, e ângulos $\alpha \neq \beta \neq \gamma$. A **Figura 3.16** mostra o arquivo .cif de Evain *et*

al. [64] da estrutura da PANI e cela unitária obtida através de difração de monocristal.

Polianilina - cif - Evain *et al*

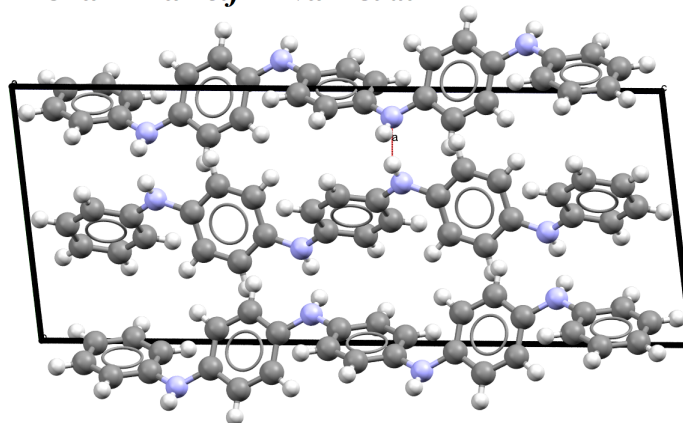


Figura 3.16 - Estrutura molecular da polianilina - representação da cadeia polimérica do arquivo *cif* de Evain *et. al*. A mesma possui simetria triclinica com parâmetros de cela $a = 5,7328 \text{ \AA}$, $b = 8,8866 \text{ \AA}$, $c = 22,6889 \text{ \AA}$, $\alpha = 82,7481^\circ$, $\beta = 84,5281^\circ$ e $\gamma = 88,4739^\circ$.

Fonte: Evain *et. al.* (2002)

Descrevemos na **Figura 3.17** o processo de protonação da base de esmeraldina (isolante) para obtenção do sal de esmeraldina (condutor) adicionando ao sistema um ácido forte, como o ácido clorídrico HCl, dissociado a certa molaridade. O processo de protonação ocorre quando o ácido dissociado em H^+Cl^- interage com os nitrogênios imina, onde o próton H^+ liga-se a esse nitrogênio deixando a cadeia com carga positiva. Consequentemente, o contra-íon Cl^- promove o balanço de cargas do sistema, tornando ionizada a região de carga positiva localizada. Dada a eficiência de dopagem, um bipólaron é formado e, por conseguinte, ocorre o rearranjo interno da estrutura, dissociando o bipólaron em dois pólarons, até finalmente ocorrer a redistribuição de cargas, separando os dois pólarons formados [65–67]. Portanto, a forma dopada da PANI mostra-se um excelente material condutor, visto que a mesma apresenta grandes vantagens tanto em relação às suas propriedades, quanto à facilidade de obtenção em diferentes estados de oxidação.

Após tantos anos de estudo sobre polímeros condutores e exclusivamente da polianilina, suas características e propriedades a tornam estudadas até hoje. Naidu, K. S. e Palaniappan, S. [68] relataram em seu trabalho publicado em 2020 o uso da polianilina como compósito ligado a PVA por ligações de hidrogênio, sugerindo a aplicação do material desenvolvido como revestimento aquoso para descarga eletrostática, sensor e aplicações

de corrosão. Além disso, também foram propostas através de análises por DFT possíveis aplicações em sensores eletroquímicos seletivos de HBr, como reporta o trabalho publicado por, Farooqi, B. A. *et. al.* [61].

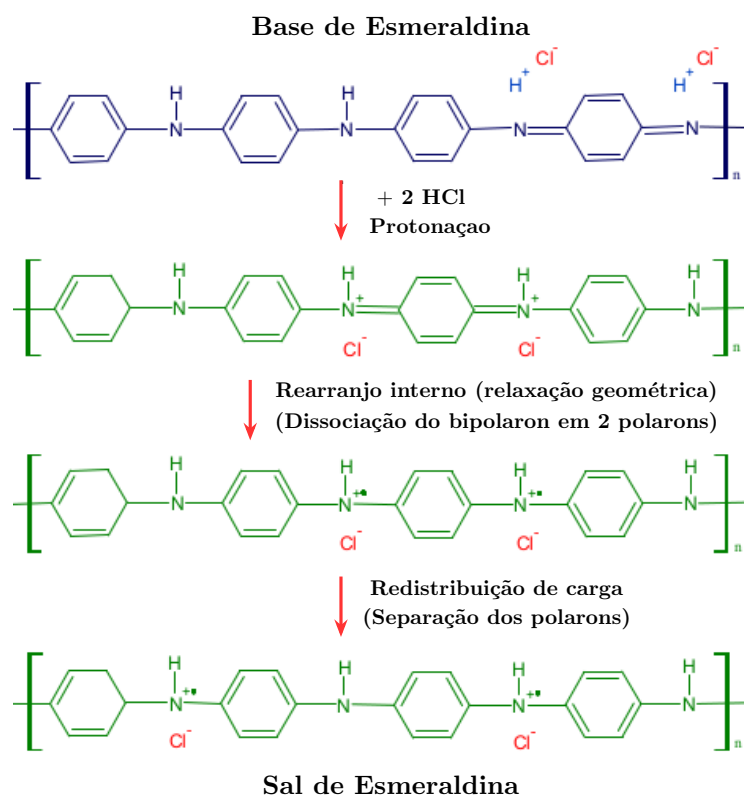


Figura 3.17 - Processo de protonação da base de esmeraldina (isolante) para obtenção do sal de esmeraldina (condutor) adicionando ao sistema um ácido forte, como o ácido clorídrico HCl, mostrando os processos de formação de pólaron e bipólaron.

Fonte: Canales *et. al.* (2014), Zhang *et. al.* (2014) e Bhowmik *et. al.* (2016)

3.2.2.2 Tungstênio e Fases Óxidos

O tungstênio é um elemento químico cujas propriedades físicas o tornam um componente essencial em muitas aplicações industriais [69]. Está classificado como um metal de transição encontrado na natureza geralmente em forma de compostos químicos. Suas principais propriedades incluem ponto de fusão bastante elevado, alta densidade, dureza próxima ao diamante, além de ser um material termicamente estável e um excelente condutor, o que possibilita ampla faixa de aplicabilidades, tanto em sua forma pura quanto derivados [70].

Sua estrutura cristalina é geralmente encontrada na forma cúbica de corpo centrado (bcc), onde os parâmetros de cela variam com as condições de formação. A **Figura**

3.18 mostra um exemplo de sua estrutura baseado no *cif* proposto por Deshpande, V.T. e Pawar, R [71].

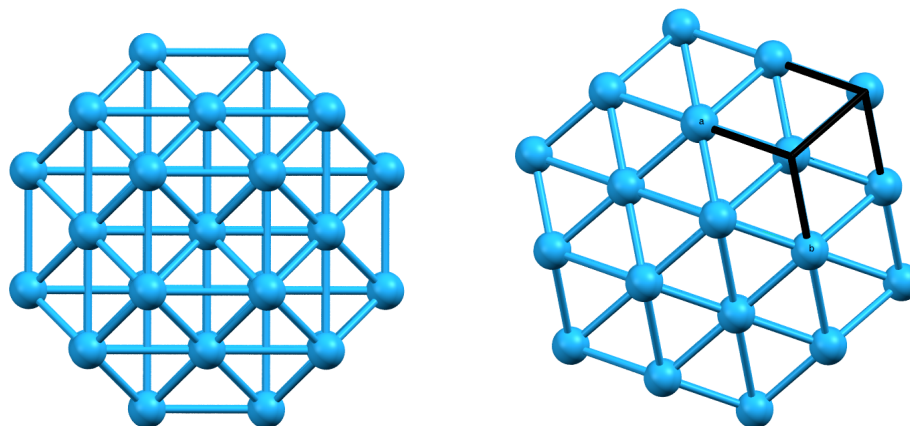
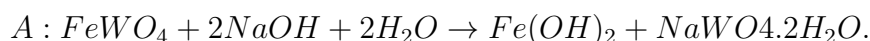


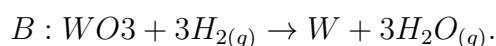
Figura 3.18 - Estrutura cristalina do Tungstênio - representação da arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Pawar, R. *et. al.* O mesmo possui simetria cúbica de corpo centrado com parâmetros de cela $a = b = c = 3,1647 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$.

Fonte: Pawar *et. al.* (1962)

Por se tratar de um material encontrado basicamente na forma de composto, faz-se necessário o tratamento químico para isolar o tungstênio dos demais átomos. Geralmente, o tratamento químico utilizado na separação se dá adicionando uma alta concentração de solução cáustica de hidróxido de sódio ($NaOH$), resultando no tungstato de sódio (Na_2WO_4), como descrito na reação A:



Posteriormente, o tungstato de sódio é tratado com uma solução de amônia para produzir o paratungstato de amônia ($(NH_4)_{10}(H_2W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O)$), sendo então aquecido, forçando a decomposição do mesmo e para obtenção de WO_3 . Após todo esse processo chega-se a última etapa de eliminação de oxigênio e obtenção do tungstênio puro, através da reação B, sendo esta uma reação que não ocorre estequiometricamente como descrito, e sim, utiliza-se de excesso de hidrogênios e em alta temperatura.



As fases óxido de tungstênio, são óxidos iônicos veemente sintetizadas e obtidas

com diferentes simetrias cristalográficas, sendo as mais comuns ortorômbica [72], monoclinica [73] e tetragonal [74]. O WO_3 é uma das estruturas mais citada em literatura, bem como suas fases hidratadas [16], que originam propriedades bastante significativas na fotocatalise devido à apresentarem *gap* de energia de aproximadamente 2,6 eV. A **Figura 3.19** mostra (a) a estrutura tetragonal do WO_3 proposta por Vogt T. *et. al.* [72] e (b) a estrutura da fase hidratada $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ proposta por Kerr P. F. *et. al.* [75].

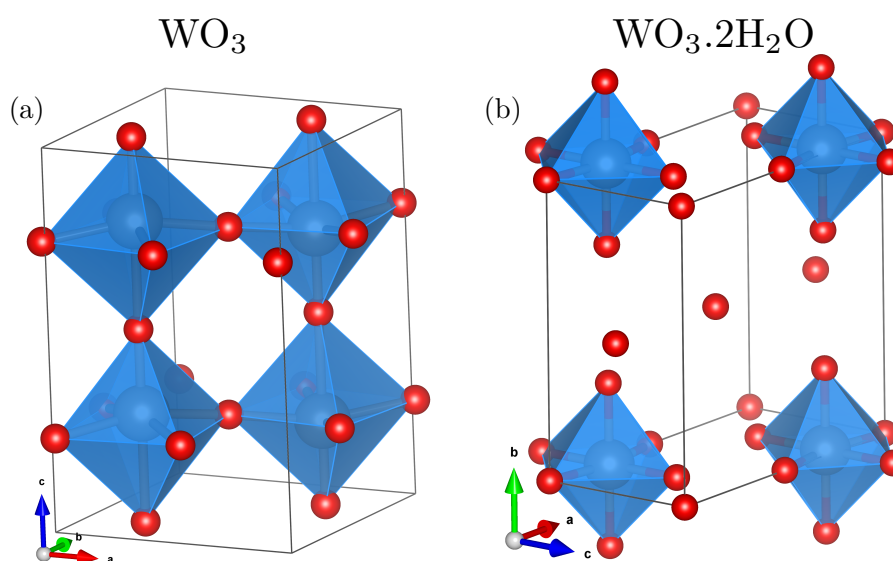


Figura 3.19 - (a) Estrutura cristalina do WO_3 - representação do arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Vogt T. *et. al.* apresentando simetria tetragonal com parâmetros de célula $a = b = 5,2759 \text{ \AA}$ e $c = 7,8462 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0000^\circ$. (b) Estrutura cristalina do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - representação do arranjo estrutural pelo arquivo *cif* de Kerr *et. al.* apresentando simetria monoclinica com parâmetros de célula $a = 7,379 \text{ \AA}$, $b = 6,901 \text{ \AA}$, $c = 7,8462 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90,000^\circ$ e $\beta = 90,370^\circ$.

Fonte: Vogt T. *et. al.* (2000) e Kerr P. F. *et. al.* (2016)

Xiao J. *et. al.* [76] sintetizaram nanobastões de óxido de tungstênio (WO_3) em diferentes condições de síntese e avaliaram seu desempenho para detecção de gás etanol. Foi relatado que a morfologia adquirida pelo óxido em função dos parâmetros de síntese tem um impacto significativo na sensibilidade do sensor de gás, mostrando que o WO_3 na presença de etanol 100 ppm, em temperatura de reação 160°C , tempo de reação 36 h e concentração de ácido cítrico 0,03 mol/L, a detecção foi de 26,48. Comparado com as literaturas anteriores, WO_3 mostrou um grande potencial na detecção rápida de etanol.

Usando cálculos de primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade, Hao L. *et. al.* [18] demonstraram que a difusão de prótons em óxido de tungstênio diidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ocorrem dentro das camadas do octaedro WO_6 de compartilha-

mento de canto sem envolvimento direto de água estrutural, esse efeito torna $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ um bom condutor de prótons.

Wei H. *et. al.* [20] obtiveram filmes nanocompósitos de óxido de tungstênio estabilizado com polianilina eletropolimerizada, avaliando o comportamento electrocrômico e armazenamento de energia eletroquímica. Os filmes mostram electrocromismo duplo em potenciais positivos e negativos decorrentes de PANI e WO_3 , respectivamente. Uma eficiência de coloração de $98,4 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ foi obtida para o nanocompósito, sendo muito maior do que o filme fino WO_3 ($36,3 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$) e PANI ($50,0 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$).

Nesse contexto, a junção de propriedades entre polímeros condutores e óxidos de tungstênio estão sendo estudados com bastante afinco no aprimoramento de propriedades elétricas e óticas, contribuindo de forma significativa no meio científico.

METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a síntese para obtenção dos nanocompósitos, bem como os métodos experimentais e teóricos utilizados para caracterização estrutural, morfológica, espectroscópica, elétrica e cálculos de suas propriedades eletrônicas. Serão relatados alguns conceitos físicos em relação aos métodos utilizados como forma de fundamentar suas escolhas para alcançar os objetivos propostos e melhorar a compreensão em relação aos resultados obtidos.

4.1 Síntese dos Nanocompósitos

A síntese do nanocompósito PW foi realizada baseando-se em sínteses previamente publicadas em literatura com algumas modificações [77].

Foram preparadas duas soluções. Solução I: 20 mL de anilina (ANI) foram dissolvidos em 500 mL de ácido clorídrico (HCl) 1 M. 4,67 g de tungstênio metálico foi depositado em 5 mL de água destilada por 1 min sob agitação. Essa solução foi então despejada na solução I de uma única vez. Solução II: 11,50 g de persulfato de amônio (PA) foi adicionado a 200 mL de ácido clorídrico (HCl) 1 M. A solução II foi então adicionada gota a gota à solução I, sob agitação, para a polimerização.

Três sínteses foram realizadas com diferentes tempos de polimerização, a qual permaneceram sob agitação com tempos de 0,5, 1 e 2 h, respectivamente. Então a dispersão de coloração verde foi filtrada a vácuo e lavada com acetona para a obtenção do polímero na forma de pó. O processo de sintetização dos nanocompósitos foi realizado no Laboratório de Polímeros Nanoestruturados (NANOPOL), Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

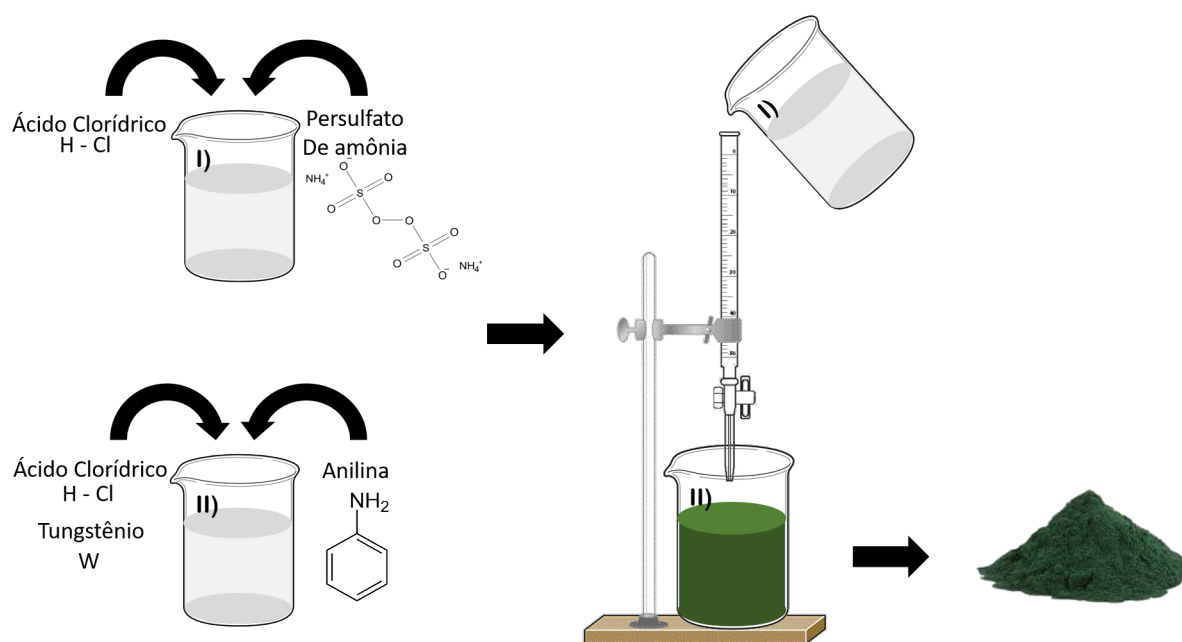


Figura 4.1 - Fluxograma de processo de síntese do nanocompósito, com concentrações de ácido e proporção de anilina/tungstênio.

4.2 Técnicas experimentais para caracterização dos nanocompósitos

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Várias propriedades dos materiais estão diretamente relacionadas ao arranjo estrutural formado através das disposições dos átomos que os constituem, sejam eles formados por uma ou mais fases. A técnica de difração de raios x é utilizada para elucidar estruturas cristalinas, semicristalinas ou não cristalinas através do espalhamento de raios x, uma vez que o comprimento de onda do raio x possui a mesma ordem de grandeza em relação ao espaçamento entre os átomos que formam a estrutura cristalina. A irradiação de um material por raios x dá origem a interferências construtivas e destrutivas gerando um padrão de difração único e característico, devido a disposição atômica dentro da rede cristalina [78]. Esse fenômeno é descrito pela lei de Bragg, dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

onde n é um número natural, λ é o comprimento de onda, d a distância entre os planos

atômicos e θ é o ângulo de incidência aos planos atômicos [43].

A **Figura 4.2**, mostra o espalhamento de raios x ao ser incidido com ângulo θ em uma estrutura formada por duas camadas de atômicas separados por uma distância d , representando a Lei de Bragg descrita na **equação 4.1**. As interferências construtivas e destrutivas das ondas difratadas, foram o padrão de difração em função do ângulo θ [79].

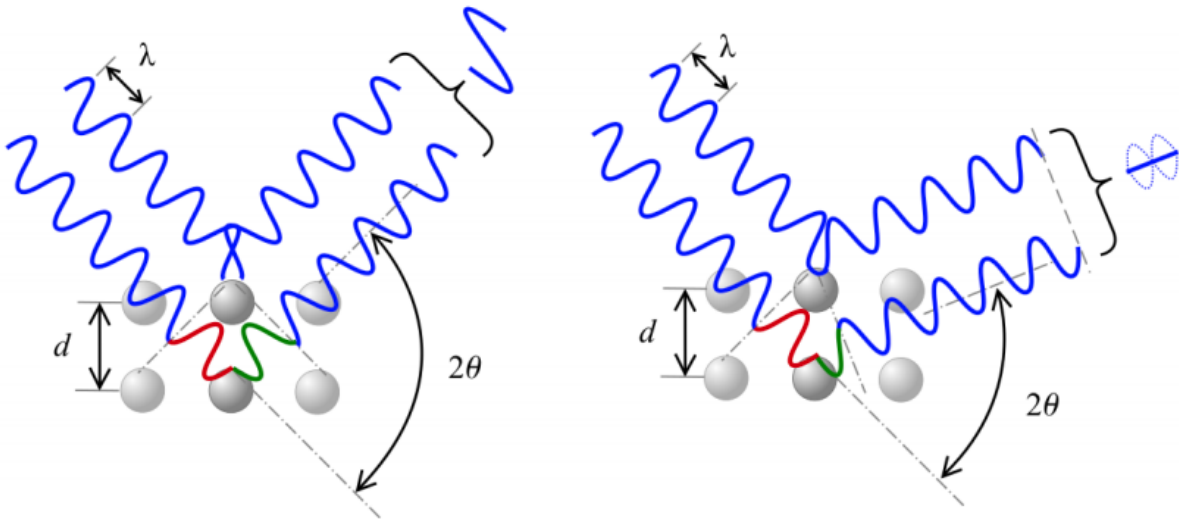


Figura 4.2 - Representação da Lei de Bragg: Interferência construtiva e destrutiva que formam o padrão de difração de raios x.

A regularidade e periodicidade da estrutura gera diferenças nos padrões de drx. A **Figura 4.3** mostra os padrões de difração de amostras cristalina, não cristalina e semi-cristalina. Materiais que possuem estrutura cristalina com **(a)** alta regularidade, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), geram padrões de difração com picos bem definidos e posições angulares específicas [15], enquanto estruturas que possuem **(b)** baixa regularidade, como o polipirrol, geram padrões de difração alargados em um intervalo angular, apresentando um máximo de intensidade, a qual são chamados de halos [80]. Esses picos alargados são gerados a partir da regularidade a curta distância entre os primeiros vizinhos atômicos. Já os materiais semicristalinos, como **(c)** a polianilina sal de esmeraldina, possuem regiões regulares e não regulares ao longo de sua estrutura, esses formam padrões de drx semelhantes aos materiais não cristalinos, porém com picos menos alargados e melhor definidos em suas posições angulares [15, 81].

Em materiais compósitos a difração de raio x é bastante utilizada para a identificação de fases, uma vez que dependendo do método de obtenção do compósito, novas

fases podem ser formadas a partir de seus materiais precursores, além da análise de deslocamentos de picos quando a cela unitária é alterada devido as interações entre suas fases.

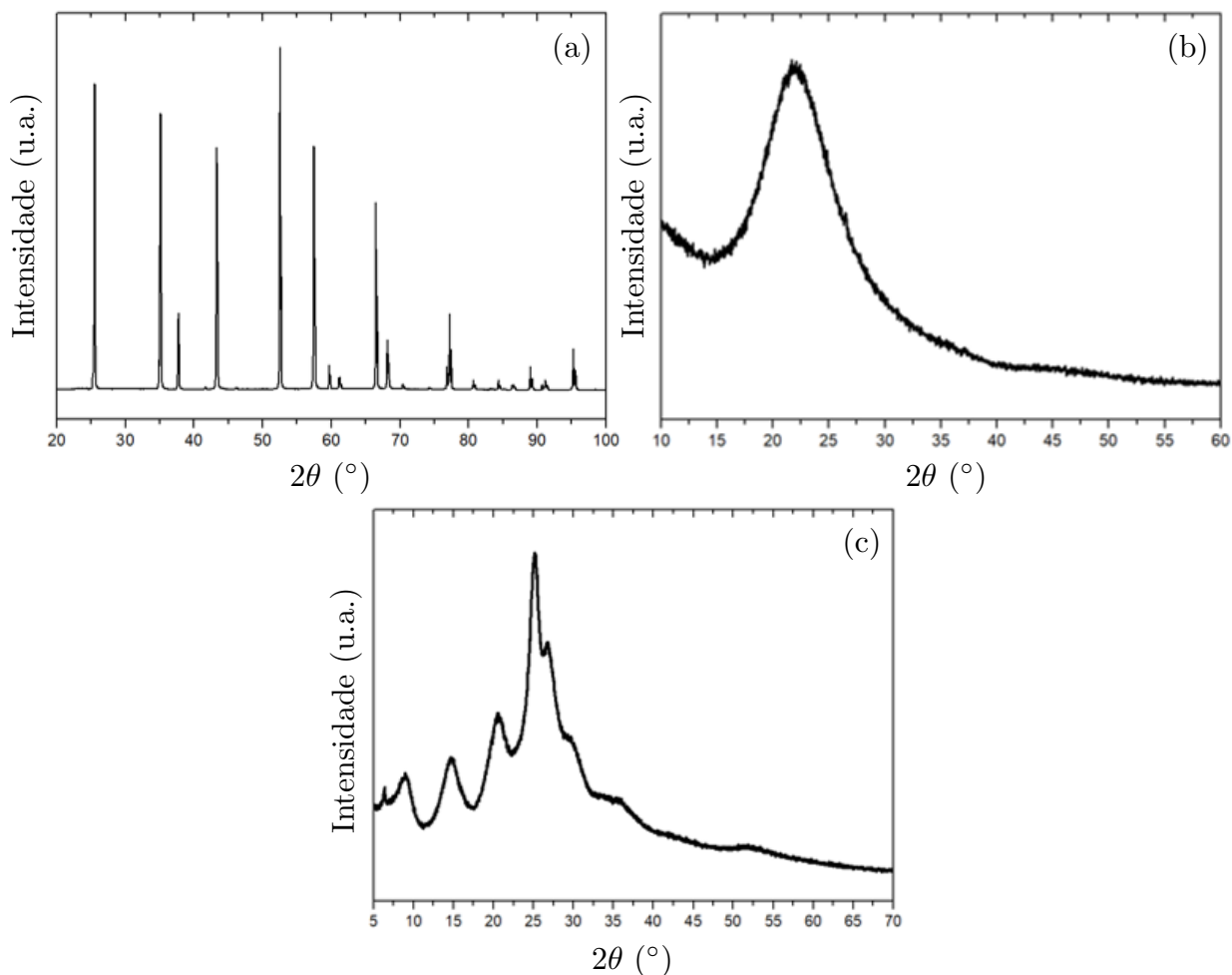


Figura 4.3 - Comparação entre padrões de difração de materiais cristalinos, não cristalinos e semicristalinos.

Nesse contexto, a técnica de difração de raios x foi aplicada com o intuito de identificar o padrão de difração das fases precursoras e possível oxidação do tungstênio na formação do compósito híbrido nanoestruturado, bem como analisar quais as novas estruturas decorrentes da oxidação. As medidas de DRX foram então realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT), Departamento de Física da UFAM, utilizando-se um difratômetro Panalytical, modelo Emyrean, $K\alpha\text{Cu}$, operando em 50 kV e 100 mA. As medidas foram realizadas no modo stepscanning, com incremento angular de $0,02^\circ$ em 2θ e 5 segundos/passos.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica de caracterização bastante utilizada na análise e identificação de materiais orgânicos e inorgânicos, baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. Diferentemente das radiações com baixos comprimentos de onda, onde ao irradiar a amostra os elétrons sofrem transições eletrônicas, a radiação infravermelha ao ser absorvida é transformada em energia vibracional e rotacional. Geralmente, utiliza-se um intervalo de 400 à 4000 cm^{-1} em unidade de número de onda para a caracterização de compostos químicos [82].

Para que haja a absorção da radiação infravermelha, as ligações devem possuir momento de dipolo variável em função do tempo, variando na mesma frequência da onda incidente. Moléculas diatômicas possuem 3 graus de liberdade translacionais e 2 rotacionais, o que possibilita a esse sistema $3N - 5$ modos vibracionais, correspondendo apenas ao estiramento da ligação. A **Figura 4.4** mostra o estiramento da ligação de uma molécula diatômica representada por um sistema de duas massas m_1 e m_2 ligadas por uma mola de constante k e comprimento l . O comprimento da ligação sofre estiramento e compressão ao ser incidido pela radiação infravermelha [83].

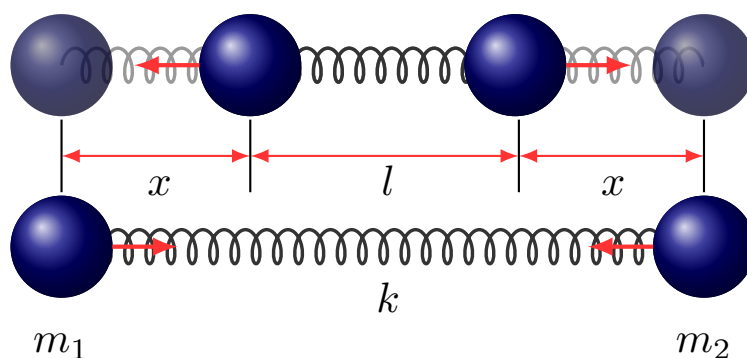


Figura 4.4 - Representação dos modos vibracionais de uma molécula diatômica.

Moléculas poliatômicas e não lineares possuem $3N - 6$ modos vibracionais. A molécula de água por exemplo, representada pela **Figura 4.5**, mostra os modos vibracionais das ligações O–H, o **(a)** estiramento simétrico, **(b)** estiramento assimétrico, **(c)** a deformação angular no plano e **(d)** seu respectivo espectro infravermelho identificando cada modo vibracional [84]. Quanto maior a quantidade de átomos e a complexidade

da estrutura molecular, mais modos de vibração o sistema apresenta. Porém, para cada estrutura, o espectro vibracional é característico em cada sistema, ainda que possuam os mesmos tipos de ligação [83].

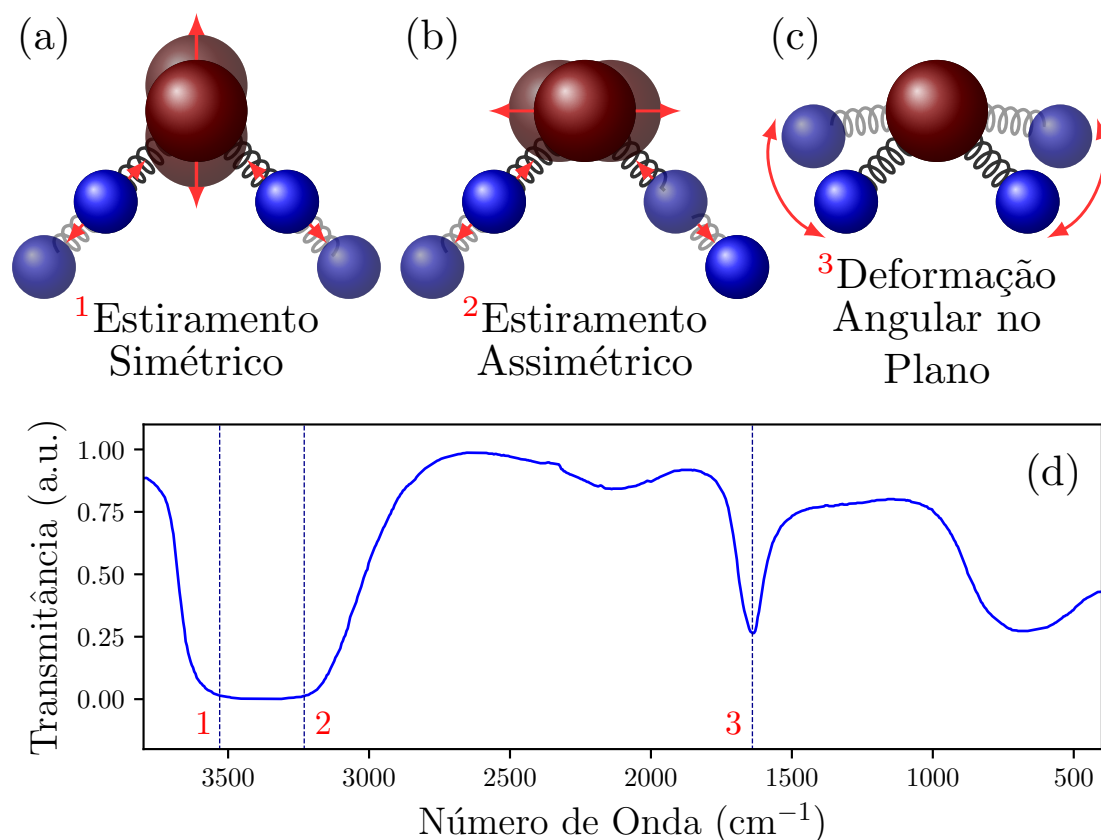


Figura 4.5 - Representação dos modos vibracionais da molécula de água e seu respectivo espectro infravermelho identificando cada vibração.

Assim, as vibrações moleculares são identificadas e analisadas através das bandas de absorção em função do número de onda. Cada banda está relacionada a uma parte da composição da molécula, ou seja, o espectro de infravermelho elucidada a composição química da molécula como uma impressão digital, dessa forma, o composto pode ser identificado ainda que esteja em um meio de interação com outros componentes [85].

A análise por FTIR também é bastante utilizada em materiais compósitos para identificar possíveis interações químicas entre as fases, surgindo como uma banda de absorção devido a uma nova ligação ou deslocamentos blue/redshift de bandas características de cada fase, atribuindo um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas do material refletidas através de suas interações. Souza *et. al.* [14], relataram um deslocamento

blueshift da banda característica da PANI-ES na forma de nanocompósito PANI/CuO ao interagir com a fase óxido, quando comparado a sua forma pura, mostrando que há uma interação química entre as duas fases.

Assim, a espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier foi utilizada com o objetivo de analisar possíveis interações químicas entre as fases do nanocompósito, identificando os principais modos vibracionais característicos das ligações de cada fase. Neste âmbito, as medidas de FTIR foram realizadas com um espectrofotômetro da Thermo Nicolet, modelo NEXUS 470/FTIR, com varredura de 400 a 4000 cm^{-1} , que se encontra no Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP).

4.2.3 Espectroscopia UV-Vis

A espectroscopia ultravioleta-visível, assim como o FTIR, é uma técnica utilizada para caracterizar moléculas orgânicas e inorgânicas, porém a espectroscopia UV-Vis fornece o espectro de absorção da radiação com intervalo de comprimento de onda de 200 à 800 nm. Diferentemente do infravermelho, a energia proveniente da radiação ultravioleta é suficiente para causar transições eletrônicas, ou seja, promover elétrons de valência de seu estado fundamental para um estado excitado. Essas transições ocorrem entre os orbitais moleculares de mais alto estado ocupado (HOMO) e o mais baixo estado desocupado (LUMO) [86].

Em moléculas orgânicas as transições eletrônicas ocorrem entre os orbitais moleculares ligantes (σ e π), antiligantes (σ^* e π^*) e não-ligantes (n). A **Figura 4.6** mostra as **(a)** transições eletrônicas entre diferentes estados, a qual são caracterizadas por **(b)** picos alargados na faixa de comprimento de onda, no espectro UV-Vis. Nota-se na **Figura 4.6 (b)** que o máximo do pico localizado em 195 nm corresponde a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e em 274 nm um segundo pico de menor intensidade e maior comprimento de onda, correspondente a transição $n \rightarrow \pi^*$, a qual requer maior energia para que ocorra a transição eletrônica, como mostra o esquema **(a)** [87].

Materiais inorgânicos apresentam absorções de transferência de cargas. A transferência ocorre entre as espécies doadoras e receptoras do sistema, através de seus orbitais atômicos. Semelhantemente, em polímeros condutores dopados, a transferência de cargas

ocorre entre a cadeia polimérica e seus contra-íons, bem como em materiais compósitos, havendo transferência de cargas entre suas fases precursoras. Análises UV-Vis associadas a cálculos *ab-initio* estão sendo cada vez mais utilizadas, corroborando seus resultados de forma concisa na determinação das transições eletrônicas dos materiais, aumentando ainda mais a compreensão em relação as suas propriedades eletrônicas.

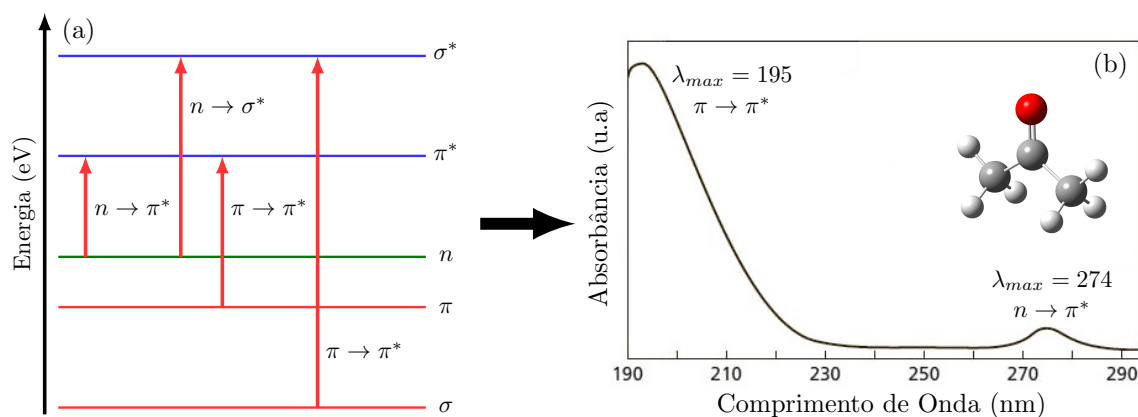


Figura 4.6 - (a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Assim, os espectros de absorção na região do UV-Vis dos PW's, foram realizados com o intuito de verificar as absorções das fases do nanocompósito híbrido, e identificar suas transições eletrônicas. Assim os espectros foram obtidos utilizando o espectrofotômetro UV-Vis da ThermoFisher Scientific, modelo GENESYS 10S, do Laboratório de Físico-Química do Instituto de Ciências Exatas (ICE), da Universidade Federal do Amazonas (UFAM). Os espectros foram obtidos em uma varredura de 200 a 800 nm.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização de materiais utilizada para identificação morfológica de superfícies, composição atômica e defeitos na estrutura próxima a superfície. Essa técnica permite a análise de superfície em materiais com ampliação à níveis nanométricos, possibilitando a associação de suas propriedades com a morfologia, disposição de fases e composição [88, 89].

O microscópio eletrônico de varredura gera imagens ampliadas da amostra através da interação dos elétrons com a superfície do material, por meio da varredura de um

feixe de elétrons incidente, a qual são espalhados com diferentes ângulos e energias, fornecendo informações que dependem da camada a qual os elétrons foram penetrados. A **Figura 4.7** mostra o espalhamento eletrônico em diferentes camadas de uma amostra e suas respectivas informações [89,90].

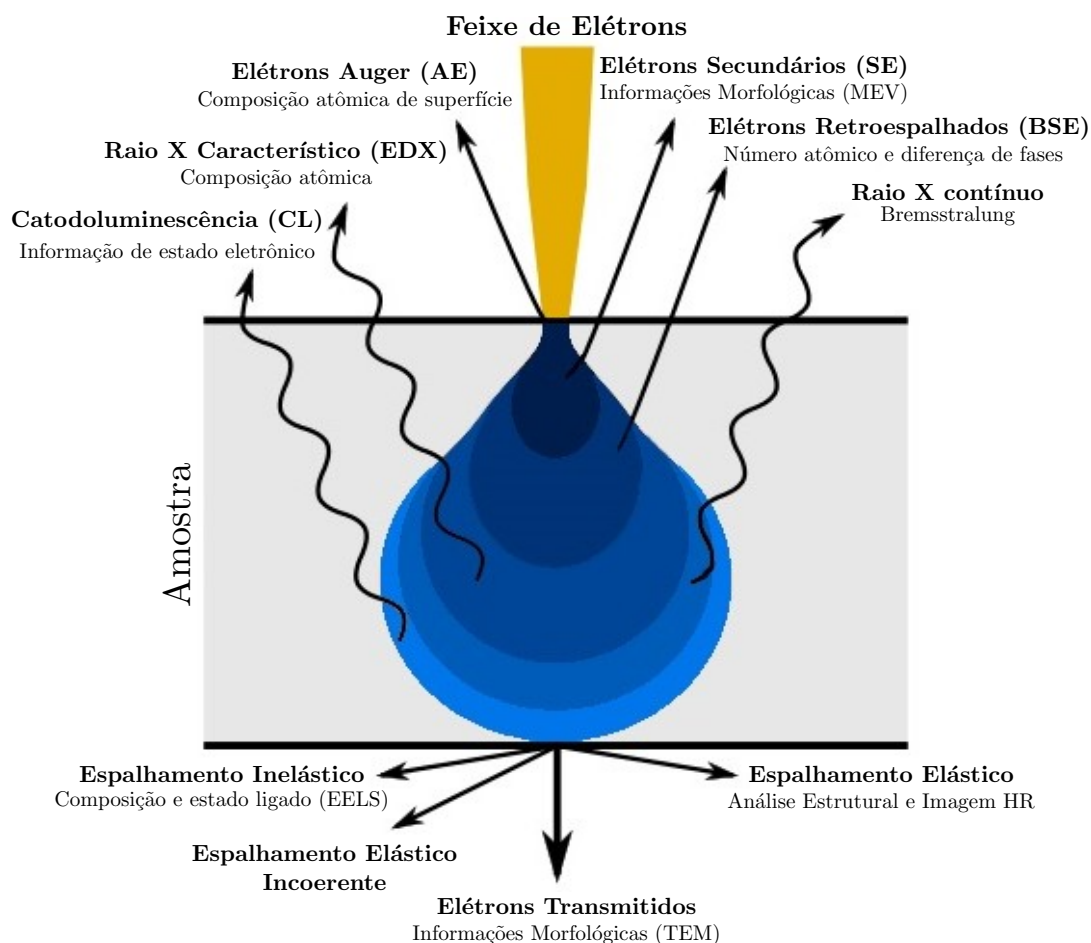


Figura 4.7 - (a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Nota-se na **Figura 4.7** que a microscopia eletrônica de varredura utiliza o espalhamento de elétrons secundários, que fornecem informações e respeito da textura/topografia mais superficial da amostra, visto que o espalhamento ocorre em sua camada mais externa. A **Figura 4.8 (a) e (b)** mostra imagens por microscopia eletrônica de varredura de um nanocompósito formado por matriz polimérica e reforço cerâmico, representando a deposição da fase polimérica sobre as placas da fase cerâmica. Observa-se claramente a diferença de morfologia entre as fases, onde o polímero apresenta morfologia de nanofibras e a cerâmica adquire morfologia regular da ordem de micrômetros [15].

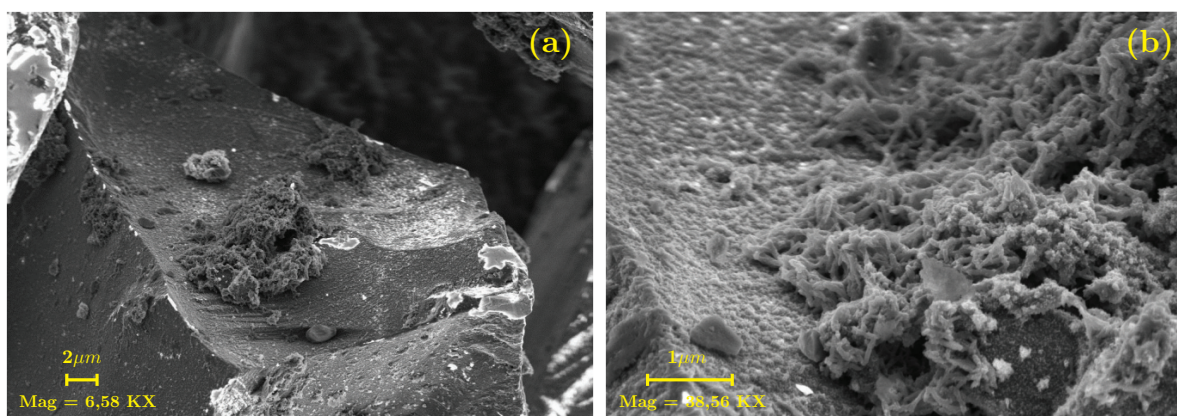


Figura 4.8 - (a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Deste modo, a morfologia das amostras em estado sólido foi determinada utilizando o microscópio eletrônico de varredura da marca Carl Zeiss, modelo Sigma equipado com canhão de elétrons por emissão de campo. As imagens foram obtidas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise (LMEA) do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), Universidade de São Paulo. As amostras em pó foram depositadas em fita de carbono e recobertas por ouro. A análise da morfologia superficial foi realizada em temperatura ambiente.

4.2.5 Espectroscopia de Impedância Complexa

A espectroscopia de impedância complexa é uma técnica empregada na caracterização elétrica de materiais e suas interfaces. Através da mesma pode-se analisar diferentes propriedades elétricas em função da frequência do campo aplicado, como resistência, condutividade, módulo elétrico, permissividade e outras. Tais análises podem ser associadas aos mecanismos de condução eletrônica presentes em diferentes tipos de materiais, sejam eles metais, isolantes, semicondutores e compósitos [91].

Ao aplicar uma tensão alternada do tipo senoidal, mede-se uma corrente resposta e o ângulo de fase entre as duas, determinando as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência. A tensão é expressa por

$$V = V_m \exp(j\omega t) \quad (4.2)$$

e a corrente resposta

$$I = I_m \exp(j\omega t + \phi) \quad (4.3)$$

onde V_m e I_m são as amplitudes da tensão e corrente, $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência, ϕ é o ângulo de fase entre o sinal aplicado e o sinal resposta e t é o tempo.

Reescrevendo a tensão e corrente em notação complexa tem-se que

$$V^* = V' + jV'' \quad (4.4)$$

$$I^* = I' + jI'' \quad (4.5)$$

e pela Lei de Ohm, a impedância complexa é a razão entre a tensão e a corrente, de modo que

$$Z^* = \frac{V' + jV''}{I' + jI''} \quad (4.6)$$

Ao aplicar um campo elétrico em materiais que possuem baixa mobilidade eletrônica, nota-se não somente os efeitos de condução eletrônica, mas também efeitos de polarização que causam dissipação de energia e/ou acúmulos de cargas espacial nos contornos de grão, bem como entre interfaces de materiais compósitos. Assim, a espectroscopia de impedância complexa vem sendo utilizada na caracterização de polímeros condutores para a análise de sua condutividade elétrica.

A **Figura 4.9** mostra o gráfico de condutividade elétrica em função da frequência, calculado a partir de dados de espectroscopia de impedância obtido por Biondo, M. *et al* [92], a qual sintetizou a poly(*o*-metóxianilina) com diferentes ácidos protônicos para análise da interação contra-íon/polímero, e sua influência na condutividade elétrica. Nota-se como a condutividade do polímero varia com o aumento da frequência e a influência do agente dopante. Contra-íons menores apresentam maior condutividade e maior variação em altas frequências, mostrando que o sistema PANI/HCl resulta em maior mobilidade eletrônica, permitindo um fluxo de corrente elétrica dc em baixas frequências e conduti-

vidade ac em altas frequências, resultante de saltos eletrônicos entre as ilhas condutoras do material.

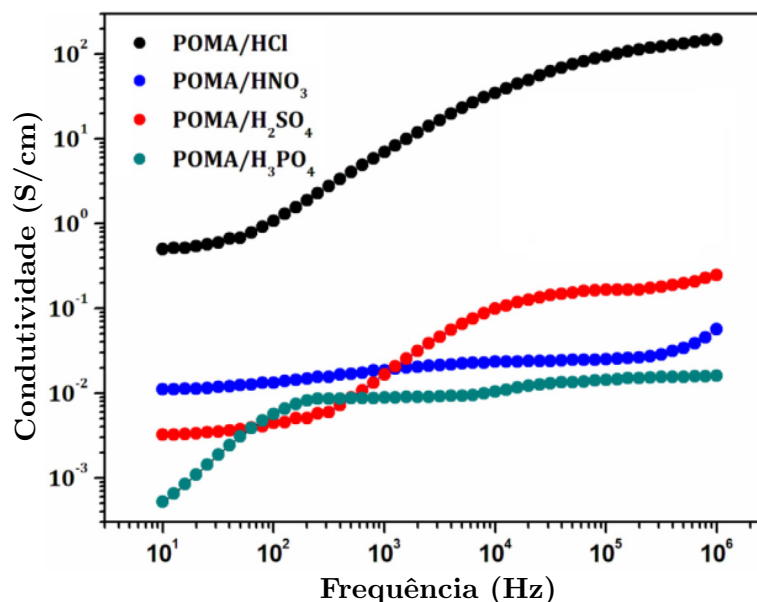


Figura 4.9 - (a) Representação esquemática de transições eletrônicas e (b) o espectro de absorção UV-Vis da molécula de acetona, com mostrando a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Nesse contexto, utilizou-se a espectroscopia de impedância com o intuito de caracterizar as propriedades elétricas dos sistemas propostos. Assim, as medidas foram realizadas no Laboratório de Processamento de Materiais Tecnológicos da Faculdade de Tecnologia da UFAM, em regime isotérmico a temperatura de 27 °C, através de um analisador de impedância Solartron 1260, com frequência de 10¹ Hz à 10⁶ Hz. O potencial aplicado foi de 500 mV com frequência na faixa de 10 Hz à 1 MHz. As amostras em pó foram transformadas em pastilhas (12 mm de diâmetro; 2 mm de espessura, em medições realizadas utilizando paquímetro) utilizando-se uma prensa EZ-Press 12 Ton Hydraulic Presses, com pressão de 6 ton por 15 min.

4.3 Modelagem computacional

4.3.1 Teoria do Funcional da Densidade e Equações de Kohn-Sham

Em um sistema quântico, utiliza-se a equação de Schrödinger para descrever a evolução temporal do mesmo a partir dos potenciais de interação entre as partículas que o constituem, dessa forma, para um sistema de muitas partículas, como o caso de um material real, precisa-se escrever o hamiltoniano que descreva todas essas interações [23]. Podemos então escrever o Hamiltoniano de muitas partículas como:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2m_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,J} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (4.7)$$

Uma vez encontrado o hamiltoniano de muitos corpos, tem-se agora uma grande dificuldade para solucioná-lo, devido a quantidade de interações presentes no sistema, onde os dois primeiros termos são as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, o terceiro, quarto e quinto termo nesta ordem, representam a interação elétron-elétron, núcleo-núcleo e a interação elétron-núcleo conforme a **equação 4.7**. Assim, uma das formas de contornar esse problema, surgiu com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), embasada nos teoremas de Hohenberg & Kohn [93], em que para qualquer sistema de partículas interagentes em um potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, exceto por uma constante, esse potencial é unicamente determinado através da densidade eletrônica das muitas partículas no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. Dessa forma, pode-se determinar um funcional para a energia $E[n]$ em função da densidade $n(\mathbf{r})$, válida para qualquer potencial externo, em que a energia exata do estado fundamental será o valor global mínimo desse funcional, uma vez que a minimização do mesmo é função da densidade no estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$. O funcional de energia de Hohenberg & Kohn é então descrito por

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (4.8)$$

onde HK é o índice sobescrito correspondente à Hohenberg & Kohn, $T[n]$ a energia cinética, $E_{int}[n]$ a energia interna e $V_{exp}(\mathbf{r})$ o potencial externo, escritos em termos da

densidade eletrônica.

Através dos teoremas de Hohenberg & Kohn [93], Kohn & Sham [94] propuseram um modelo considerando que o funcional da energia cinética dos elétrons, é o mesmo funcional da energia cinética de um sistema de partículas não interagentes, mas com a mesma densidade do sistema real (interagente), reescrevendo a expressão para a energia cinética do estado fundamental.

O sistema real é então substituído pelo hamiltoniano auxiliar de muitas partículas não interagentes, levando em consideração que algumas suposições devem ser feitas para a construção do hamiltoniano auxiliar, sendo as seguintes:

1. Pode-se representar a densidade do estado fundamental exata, pela densidade do estado fundamental de um sistema auxiliar de partículas não interagentes.
2. Escolhe-se o hamiltoniano auxiliar de maneira que o mesmo tenha o operador energia cinética usual e um potencial local efetivo interagindo sobre os elétrons no ponto \mathbf{r} .

Dito isso, o hamiltoniano auxiliar é dado como

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (4.9)$$

Estabelecido o sistema de N elétrons não interagentes, a densidade do sistema auxiliar é expresso por,

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.10)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ representa o i -ésimo orbital ocupado no estado fundamental, com energia ϵ_i .

Pode-se escrever a energia cinética do sistema de partículas não interagêntes T_S como,

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \quad (4.11)$$

bem como a energia de Hartree, escrita em termos da densidade eletrônica para a interação coulombiana entre os elétrons, dada por

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (4.12)$$

Reescrevendo a **equação 4.8** de Hohenberg & Kohn, temos que

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + T[n] - T_S[n] + E_{Hartree}[n] + E_{int}[n] - E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r}V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

onde $T_S[n]$ e $E_{Hartree}[n]$ representam a energia cinética dos elétrons e a energia de interação elétron-elétron do sistema auxiliar, respectivamente, ambos escritos em função da densidade eletrônica do sistema real. Lembrando que a energia de interação elétron-elétron $E_{Hartree}[n]$, é a energia de campo médio gerada devido a interação de uma única partícula com a distribuição contínua de carga gerada por todas as outras partículas do sistema.

Reorganizando então a **equação 4.13**, obtém-se

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r}V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + (T[n] - T_S[n]) + (E_{int}[n] - E_{Hartree}[n]) \quad (4.14)$$

em que $(T[n] - T_S[n])$ representa a diferença entre as energias cinéticas do sistema real e auxiliar respectivamente, e $(E_{int}[n] - E_{Hartree}[n])$ a diferença entre a energia de interação elétron-elétron do sistema real e a interação de campo médio de Hartree, do sistema auxiliar, respectivamente.

A soma da diferença entre as energias cinéticas e interação eletrônica foi definida por Kohn e Sham como energia de troca e correlação $E_{xc}[n]$, sendo

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_S[n]) + (E_{int}[n] - E_{Hartree}[n]) \quad (4.15)$$

logo, substituindo a **equação 4.15** em **4.14** tem-se que,

$$E_{HK}[n] = T_S[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r}V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \quad (4.16)$$

Apesar de a **equação 4.16** estar simplificada, não se sabe ainda como calcular a densidade eletrônica do sistema, uma vez que não se tem informações a respeito da energia de troca e correlação, mas sabendo que, no estado fundamental a energia é um funcional da densidade, $n_0(\mathbf{r})$ minimiza a energia total do sistema no estado fundamental, neste caso, utilizando uma função que minimiza a energia total, assume-se que

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \quad (4.17)$$

Pode-se expressar a derivada funcional dada pela **equação 4.17** pela regra da cadeia, em termos da densidade eletrônica do sistema auxiliar descrita na **equação 4.9** como,

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta n} \psi_i = 0 \quad (4.18)$$

Utilizando o método de multiplicadores de Lagrange e igualando a derivada a zero, satisfazendo as condições das equações 4.17 e 4.18, temos que

$$\mathcal{L} = F - \sum_{i,j} \lambda_{ij} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}] \quad (4.19)$$

onde λ_{ij} representam os multiplicadores de Lagrange, e a derivada

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = 0 \quad (4.20)$$

logo, reescrevendo a **equação 4.19**, temos

$$\frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left[- \sum_{i,j} \lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right] = 0 \quad (4.21)$$

onde obtém-se,

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \sum_{i,j} \lambda_{ij} \langle \psi_i | \psi_j \rangle \cdot \frac{\delta n}{\delta \psi_i^*} \quad (4.22)$$

e assim,

$$\frac{\delta F}{\delta \psi_i^*} = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j \quad (4.23)$$

Pode-se agora calcular a derivada funcional substituindo a **equação 4.16** em **4.23**, obtém-se

$$\frac{\delta}{\delta n} \left[T_S[n] + E_{Hartree}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (4.24)$$

substituindo $T_S[n]$ e $E_{Hartree}[n]$ pelas equações 4.11 e 4.12, temos

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta n} \left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (4.25) \end{aligned}$$

$$-\frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + \frac{\delta}{\delta n} \left[\int \frac{d\mathbf{r} d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (4.26)$$

Agora aplicando a derivada funcional,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} \psi_i(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \lambda_{ij} \psi_j(\mathbf{r}) \quad (4.27)$$

fazendo $\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \Big|_{n(\mathbf{r})} = V_{xc}(\mathbf{r})$, obtém-se a equação de Kohn-Sham,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_j(\mathbf{r}) \quad (4.28)$$

onde $-\frac{\nabla^2}{2}$ é a energia cinética dos elétrons, $V_{ext}(\mathbf{r})$ representa a interação elétron-núcleo, $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ o potencial de Hartree para interação elétron-elétron e $V_{xc}(\mathbf{r})$ é o potencial de troca e correlação, em que todos os termos são descritos em função da densidade

eletrônica.

4.3.1.1 Solução das equações de Kohn-Sham

Abordou-se na **seção 4.3.1** um breve desenvolvimento sobre a teoria do funcional da densidade (DFT) e as equações de Kohn-Sham para sistemas de muitas partículas, mostrando as principais considerações fisicamente aceitáveis atribuídas, para obtenção da **equação 4.28**.

Uma vez encontrada a **equação 4.28**, ainda há a dificuldade em resolvê-la devido a nada sabermos sobre o potencial de troca e correlação V_{xc} . Nesse âmbito, algumas aproximações tornam-se necessárias para solucioná-la, pois apesar de a teoria do funcional da densidade mostrar-se bastante precisa, não é possível determinar de forma exata, todas as propriedades de um sistema de muitos corpos, uma vez que não é possível até então determinar um funcional de troca e correlação de maneira exata. Ainda assim, podemos citar algumas aproximações mais utilizadas para o funcional de troca e correlação, como a Aproximação de Densidade Local (LDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA).

4.3.1.2 Aproximação de Densidade Local (LDA)

A LDA é uma aproximação cujo âmbito está em expressar a energia de troca e correlação em termos da densidade eletrônica localizada, ou seja, a densidade é aproximada para cada ponto onde o funcional é analisado, baseando-se no modelo de gás de elétrons homogêneo.

Em geral, escreve-se a energia de troca e correlação aproximado pela densidade local, como

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (4.29)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \mathbf{r} , e ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por partículas de um gás de elétrons homogêneo.

Decompondo linearmente os termos de troca $E_x[n(\mathbf{r})]$ e correlação $E_c[n(\mathbf{r})]$, tem-se que

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_x[n(\mathbf{r})] + E_c[n(\mathbf{r})] \quad (4.30)$$

A energia de troca para o sistema de um gás de elétrons homogêneo pode ser calculada analiticamente, assim, utiliza-se essa solução no sistema de gás de elétrons onde a densidade não homogêneo, aproximando-a para cada ponto, pois considera-se que em cada um desses pontos, a densidade é homogênea. Dessa forma, obtém-se a seguinte equação,

$$E_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (4.31)$$

Em contra partida, a energia de correlação eletrônica é mais difícil de ser calculada. Ceperly e Alder [95] obtiveram sucesso em calcular a energia de correlação em 1980, com a equação,

$$E_c(r_s) = -\frac{0.44}{r_s + 7.80} \quad (4.32)$$

e posteriormente seus dados foram parametrizados por Perdew e Zunger [96], obtendo

$$E_c(r_s) = A \ln(r_s) + B + r_s [C \ln(r_s) + D] \quad (4.33)$$

podendo ser redefinida ainda nos intervalos de $r_s < 1$ e $r_s \geq 1$, da forma,

$$E_c(r_s) = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s & \text{se } r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s} & \text{se } r_s \geq 1 \end{cases} \quad (4.34)$$

onde r_s representa o raio de Wigner-Seitz, no qual é definido em termos da densidade eletrônica como

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) n(\mathbf{r}) \right]^{-1/3} \quad (4.35)$$

Encontrados os termos de troca e correlação, pode-se agora encontrar $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$

aplicando a derivada funcional, assim

$$V_{xc}[n(\mathbf{r})] = \left. \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n} \right|_{n(\mathbf{r})} \quad (4.36)$$

onde de forma análoga encontra-se o potencial de troca,

$$V_x[n(\mathbf{r})] = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n(\mathbf{r})^{1/3} \quad (4.37)$$

4.3.1.3 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A GGA é outra aproximação usualmente estabelecida nos cálculos de DFT, para obter o potencial de troca e correlação $V_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Esta utiliza-se da densidade eletrônica local e do gradiente local da densidade eletrônica, sendo expressa por,

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] \quad (4.38)$$

onde $f[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]$ é a função que descreve a forma e informações do gradiente local da densidade eletrônica.

Utiliza-se de vários métodos para incluir o gradiente da densidade eletrônica, gerando vários funcionais GGA. Dois dos mais utilizados são o de Perdew-Wang (PW91) e o de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), ambos funcionais GGA.

4.3.1.4 Cálculo auto-consistente

Através do fluxograma mostrado na **Figura 4.10**, calcula-se a solução da equação de Kohn-Shan de forma auto-consistentemente, uma vez que todos os termos da equação dependem um do outro. Assim, a equação é resolvida da seguinte maneira:

- Inicialmente, é estimada uma função de onda tentativa para calcular a densidade eletrônica no estado fundamental;
- Calculada a densidade eletrônica, pode-se agora calcular os potenciais e obter o potencial efetivo do sistema;

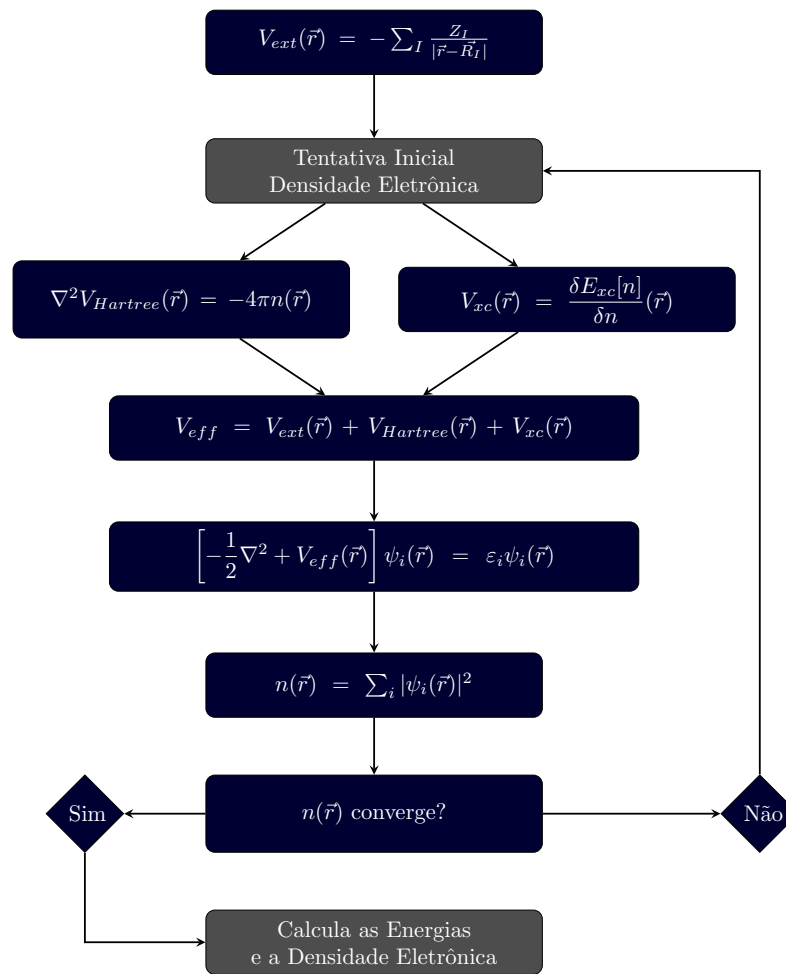


Figura 4.10 - Fluxograma esquemático para encontrar soluções auto-consistentes das equações de Kohn-Sham.

- Introduzindo o potencial efetivo na equação de Schrödinger, calcula-se a nova função de onda e conseqüentemente, a nova densidade eletrônica;
- Duas possibilidades serão adotadas, se a convergência da densidade for atingida, termina-se o cálculo e a partir da mesma calcula-se as propriedades eletrônicas de interesse, senão o processo se repete como um looping, até que convergência seja alcançada.

4.3.2 Base de Funções de Onda e Corte da Energia

No caso de sistemas cristalinos, precisa-se trabalhar com a periodicidade do cristal e para isso, expressa-se as funções de onda de forma periódica, fazendo uso do teorema de Bloch [45, 47],

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.39)$$

onde $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, com $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ mantendo a mesma periodicidade do cristal, com n_1, n_2 e n_3 inteiros e $\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$ e \mathbf{a}_3 definem as dimensões da cela unitária.

Substituindo 4.39 na equação de Kohn-Sham temos que

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff} \right] e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.40)$$

multiplicando ambos os lados por $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ temos:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff} \right] u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\mathbf{k}} u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.41)$$

Como $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ possui a mesma periodicidade da cela unitária, podemos expandir $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em termos de onda planas, da forma:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_i(\mathbf{G}) \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (4.42)$$

onde \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca. Assim, obtemos que a função de onda adquire a forma

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_i(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (4.43)$$

Observa-se que a **equação 4.43** possui somatório em \mathbf{G} , que tende para infinito e por essa razão, define-se um parâmetro chamado energia de corte, definida como a energia cinética associada as funções de onda que possuem o maior vetor \mathbf{G} . Assim, tomando o termo da energia cinética da **equação 4.41**, temos que:

$$-\frac{\nabla^2}{2} \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{\nabla^2}{2} \sum_{\mathbf{G}} C_i(\mathbf{G}) \exp[i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] = \frac{1}{2} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.44)$$

onde

$$E = \frac{1}{2}|\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 \quad (4.45)$$

fazendo $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{G}_{m\acute{a}x}$, ent\~{a}o

$$E_{cut} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}_{m\acute{a}x}|^2 \text{ ou } E_{cut} = \frac{1}{2}|\mathbf{G}_{cut}|^2 \quad (4.46)$$

Dessa forma, atribu\~{i}mos uma energia de corte que limite o somat\~{o}rio em \mathbf{G} , para valores onde a energia total m\~{i}nima do sistema fique constante. O que nos fornece,

$$\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{G}+\mathbf{k}| < |\mathbf{G}_{cut}|} C_{i\mathbf{G}} \exp [i(\mathbf{G} + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}] \quad (4.47)$$

4.3.3 Pseudopotencial e Funcional de Energia

Os \r{a}tomos que constituem um material, seja em um sistema molecular ou cristalino, possuem el\~{e}trons pr\~{o}ximos ao n\~{u}cleo, chamados de el\~{e}trons do “caro\~{c}o” at\~{o}mico, provenientes dos orbitais mais pr\~{o}ximos do n\~{u}cleo e el\~{e}trons das camadas mais externas, chamados de el\~{e}trons de val\~{e}ncia.

Os el\~{e}trons do caro\~{c}o at\~{o}mico possuem fun\~{c}\~{o}es de onda que oscilam fortemente no espa\~{c}o real, aumentando significativamente a energia de corte, enquanto as fun\~{c}\~{o}es de onda dos el\~{e}trons de val\~{e}ncia oscilam suavemente. Do ponto de vista f\~{i}sico, os el\~{e}trons do caro\~{c}o n\~{a}o s\~{a}o relativamente importantes nas defini\~{c}\~{o}es de liga\~{c}\~{a}o qu\~{i}mica e outras caracteristicas f\~{i}sicas dos materiais. Tais propriedades eletr\~{o}nicas s\~{a}o atribu\~{i}das aos el\~{e}trons de val\~{e}ncia. O corte da energia entretanto, definido pela **equa\~{c}\~{a}o 4.47**, est\~{a} diretamente associada as fun\~{c}\~{o}es de onda, e quanto mais fortemente ela oscila, maior a energia de corte e conseq\~{u}entemente, maior o tempo computacional para modelar o sistema.

A abordagem mais significativa para solucionar este problema \r{e} a utiliza\~{c}\~{a}o de pseudopotenciais [97, 98]. Um pseudopotencial atua substituindo o potencial real de maneira a produzir fun\~{c}\~{o}es de onda mais suaves para os el\~{e}trons do caro\~{c}o, ao mesmo tempo que as fun\~{c}\~{o}es de onda dos el\~{e}trons de val\~{e}ncia coincidam com as fun\~{c}\~{o}es geradas pelo potencial real, mostrado na **Figura 4.11**. Assim, o pseudopotencial diminui a energia

de corte mantendo as características e propriedades físicas do material.

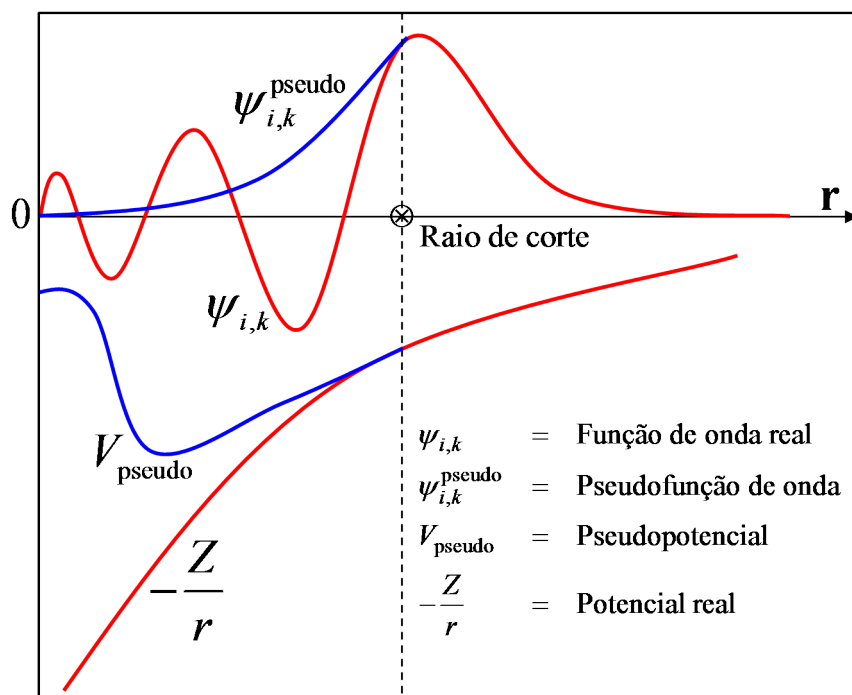


Figura 4.11 - Representação de pseudopotencial

4.3.4 Parâmetro de Hubbard e correção de Van der Waals

4.3.4.1 Interação de Hubbard

O uso da DFT tem contribuído de forma significativa no estudo de materiais, capaz de modelar uma grande variedade de sistemas, prevendo diversas propriedades. Contudo, as aproximações para as interações eletrônicas de troca e correlação (xc), dentre as quais mais comumente usadas a LDA e GGA, limitam-se a sistemas que possuem fraca correlação eletrônica ou moderada, falhando na precisão das propriedades de sistemas fortemente localizados, como os elétrons dos orbitais d e f .

Nesse contexto, correções que levam em consideração a forte correlação de sistemas que possuem tais características, são necessárias. Anisimov *et al.* [99] proporam então uma generalização da aproximação LDA para sistemas com forte correlação coulombiana, que ficou conhecida como LDA+U. A LDA+U ou GGA+U, consistem em descrever os estados eletrônicos fortemente correlacionados, utilizando o modelo de Hubbard, enquanto os outros elétrons de valência são tratados com funcionais DFT padrão. Assim, a energia total de um sistema pode ser escrita como:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U \quad (4.48)$$

onde E_{DFT} representa a energia calculada pelo método DFT de Kohn-Shan utilizando os funcionais padrão LDA ou GGA, e E_U a correção de energia proposta por Anisimov *et al.*

4.3.4.2 Interação de Van der Waals

A interação de Van der Waals é a principal responsável pelas forças intermoleculares a longa distância, também conhecida por força de dispersão. As forças de Van der Waals surgem devido a interação de momentos de dipolo induzidos instantâneos, causados por meio de flutuações da densidade eletrônica das moléculas constituintes do sistema. Normalmente dita como uma força fraca, as forças de Van der Waals atuam de forma significativas em sistemas nanoestruturados, principalmente no que diz respeito a geometria molecular, afetando assim suas propriedades. Nesse contexto, utilizou-se a correção de Van der Waals DFT-D de Stefan Grimme [100], dada por:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{DISP} \quad (4.49)$$

onde E_{DFT} representa a energia dada pelo método DFT de Kohn-Shan e E_{DISP} a correção das interações de dispersão, descrita como,

$$E_{DISP} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{6ij} \left[\sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|^{-6} f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) \right] \quad (4.50)$$

onde

$$f_{damp}(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|) = s_6 \cdot \left\{ 1 + \exp \left[-d \cdot \left(\frac{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{R}|}{r_0} - 1 \right) \right] \right\}^{-1} \quad (4.51)$$

onde $r_{ij} = (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ é o vetor de distância interatômico, $\mathbf{R} = (l\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c})$ são os vetores da rede, s_6 é um parâmetro de escala funcional dependente e d é um parâmetro que ajusta a inclinação da função de amortecimento, com $d = 20$ e $s_6 = 0.75$ para funcional PBE. Os coeficientes C_{6ij} são calculados para cada par de átomos pela média geométrica dos termos atômicos ($C_{6ij} = \sqrt{C_{6i} \cdot C_{6j}}$) e os termos r_0 são calculados pela simples soma dos

raios de Van der Waals dos pares de átomos ($r_0 = r_{0i} + r_{0j}$).

4.3.5 Método de Landauer para transporte eletrônico

Para um sistema periódico infinito e a baixa temperatura, pode-se utilizar a fórmula de Landauer [101] para calcular a transmitância e condutância quântica, dada por

$$C = \frac{2e^2}{h} \Gamma(E_F) \quad (4.52)$$

onde Γ define a transmitância quântica dada no nível de Fermi E_F e C a condutância quântica, sendo esta proporcional a probabilidade de um elétron injetado em uma extremidade transversal L do condutor (esquerda) ser transmitido para a outra extremidade R (direita), como mostra a **Figura 4.12**.

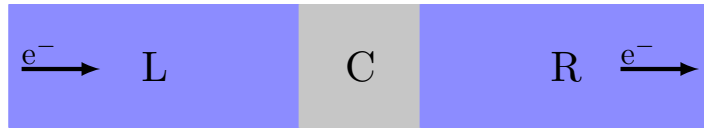


Figura 4.12 - Esquema de transmitância em um sistema periódico infinito, com probabilidade de um elétron injetado em uma extremidade transversal L do condutor (esquerda) ser transmitido para a outra extremidade R (direita).

A transmitância pode ser expressa em termos das funções de Green dos condutores e do acoplamento do condutor às seções L e R:

$$\Gamma(E_F) = Tr(\Gamma_L G_C^r \Gamma_R G_C^a) \quad (4.53)$$

em que $G_C^{r,a}$ são as funções de Green retardada e avançada do condutor e $\Gamma_{L,R}$ representam as funções de acoplamento esquerdo e direito da cadeia polimérica em relação a seção transversal do condutor.

Da mesma forma também obtemos uma expressão para corrente elétrica total do sistema, dada por:

$$I = \frac{2e}{h} \int_0^{+\infty} d\varepsilon \Gamma(\varepsilon) [f(\varepsilon) - f(\varepsilon + e\Phi)] \quad (4.54)$$

onde $f(\varepsilon)$ é a função de Fermi e Φ a tensão elétrica aplicada e (ε) é dada pela **equação 4.53**.

4.3.6 Parâmetros computacionais para modelagem via DFT

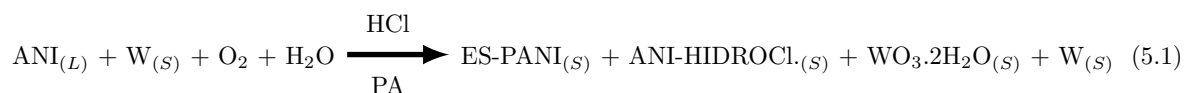
Para analisar as propriedades do nanocompósito PWO, utilizou-se a teoria do funcional da densidade (DFT) mais a interação coulombiana U , conhecida como DFT+ U , proposta por Anisimov *et. al.* [99] aplicados ao programa *Quantum Espresso* [102]. O funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [103], com base na Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) foi usado para descrever a energia de troca e correlação. O algoritmo BFGS quase-Newton de Broyden, Fletcher, Goldfarb e Shanno [104, 105] com limites de convergência estabelecidos com 10^{-3} e 10^{-4} para a força e energia, respectivamente, foi utilizado para realizar a otimização geométrica das estruturas. Introduziu-se a interação de Van der Waals, utilizando o método semi empírico DFT-D2 de Grimme [100], para obter com maior precisão a otimização geométrica do PWO. O corte da energia cinética referente ao somatório das funções de onda descritos na **seção 4.3.2**, foram de 476 eV para as estruturas de PANI e 612 eV para o $WO_3 \cdot 2H_2O$ e os sistemas nanocompósitos adotados. Foi construída uma rede Monkhorst-Pack no espaço k para a zona de Brillouin, com dimensão 1 x 1 x 6 para a PANI, 6 x 6 x 6 para o $WO_3 \cdot 2H_2O$ e para os nanocompósitos PWO. A representação gráfica das estruturas deram-se utilizando o pacote *XcrySDen* [106]. O Programa *Gaussian 03* [107] foi utilizado para calcular o espectro de infravermelho, utilizando o mesmo funcional PBE e conjunto de funções de base aug-cc-pvdz [108] formando o modelo (PBEPBE/aug-cc-pvdz).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos, corroborando as análises experimentais com a modelagem via DFT dos nanocompósitos, discutindo os principais pontos em relação a formação da fase diidratada a partir do tungstênio metálico em meio a síntese da PANI e a interação entre essas fases. Análises estruturais, espectroscópicas, morfológicas e condutividade foram relacionadas com os modelos estruturais e propriedades eletrônicas obtidas por DFT, fundamentando o aprimoramento das propriedades elétricas do nanocompósito sintetizado.

5.1 Síntese do nanocompósito e verificação da formação das fases por DRX

Através da análise por DRX foi possível obter os padrões de difração das fases formadas durante a síntese do nanocompósito ($PW_{0,5}$, PW_1 e PW_2), os quais estão ilustrados na **Figura 5.1**. Após 0,5 h de síntese, a reação de polimerização da ANI na presença de O_2 , HCl e PA resultou na formação das fases ES-PANI, ANI-Hidroclorada, $WO_3 \cdot 2H_2O$, além de W metálico não reagente, conforme a **Reação 5.1** proposta.



A **Figura 5.1(a)** mostra que o nanocompósito (PW) sintetizado apresentou duas novas fases além dos dois materiais utilizados inicialmente. De acordo com a **Figura 5.1**, não foi possível observar claramente o padrão de difração da ES-PANI devido, principalmente, às suas características estruturais semicristalinas. No entanto, observou-se que sua maior contribuição no fenômeno de difração está entre $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$, região na qual encontram-se seus picos de difração mais intensos [81].

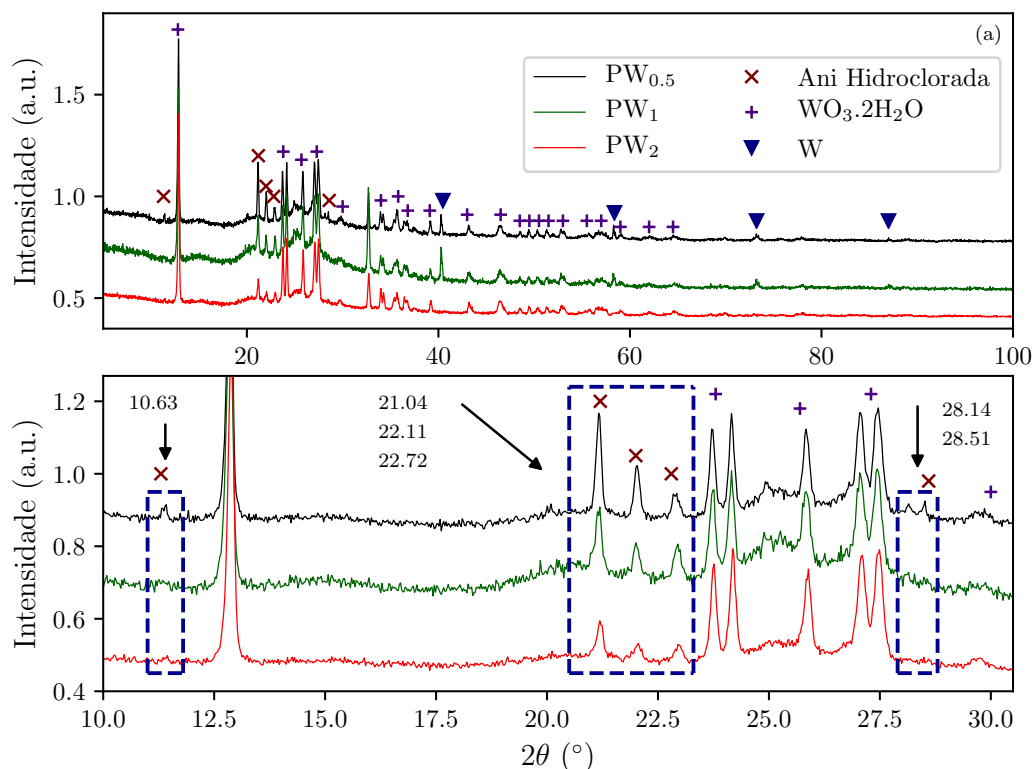


Figura 5.1 - Padrão de DRX do nanocompósito PW: (a) Destaca-se a presença de picos de difração de fases distintas à da ES-PANI e do W metálico, os quais correspondem às fases ANI-Hidroclorada e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) Ampliação dos difratogramas ($2\theta = 10^\circ - 30^\circ$) para melhor visualização dos picos de difração das fases ANI-Hidroclorada e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em função do tempo de síntese.

Como visto na **Figura 3.17** descrita na **seção 3.2.2**, durante a síntese da ES-PANI, o processo de protonação ocorre quando o ácido dissociado em H^+Cl^- interage com os nitrogênios imina, onde o próton H^+ liga-se a esse nitrogênio deixando a cadeia com carga positiva em meio a polimerização do monômero. Porém, ao serem criados sítios oxidados no monômero de anilina em meio a soluções de HCl, é possível ocorrer a formação de anilina hidroclorada não oxidada, antes de iniciar a reação de polimerização. Assim, pode-se supor que há a inibição da polimerização do monômero quando na presença de tungstênio metálico, que foi introduzido em meio a síntese, uma vez que as proporções de anilina, ácido clorídrico e persulfato de amônio, já são bem estabelecidas para a uma boa síntese na obtenção somente da ES-PANI.

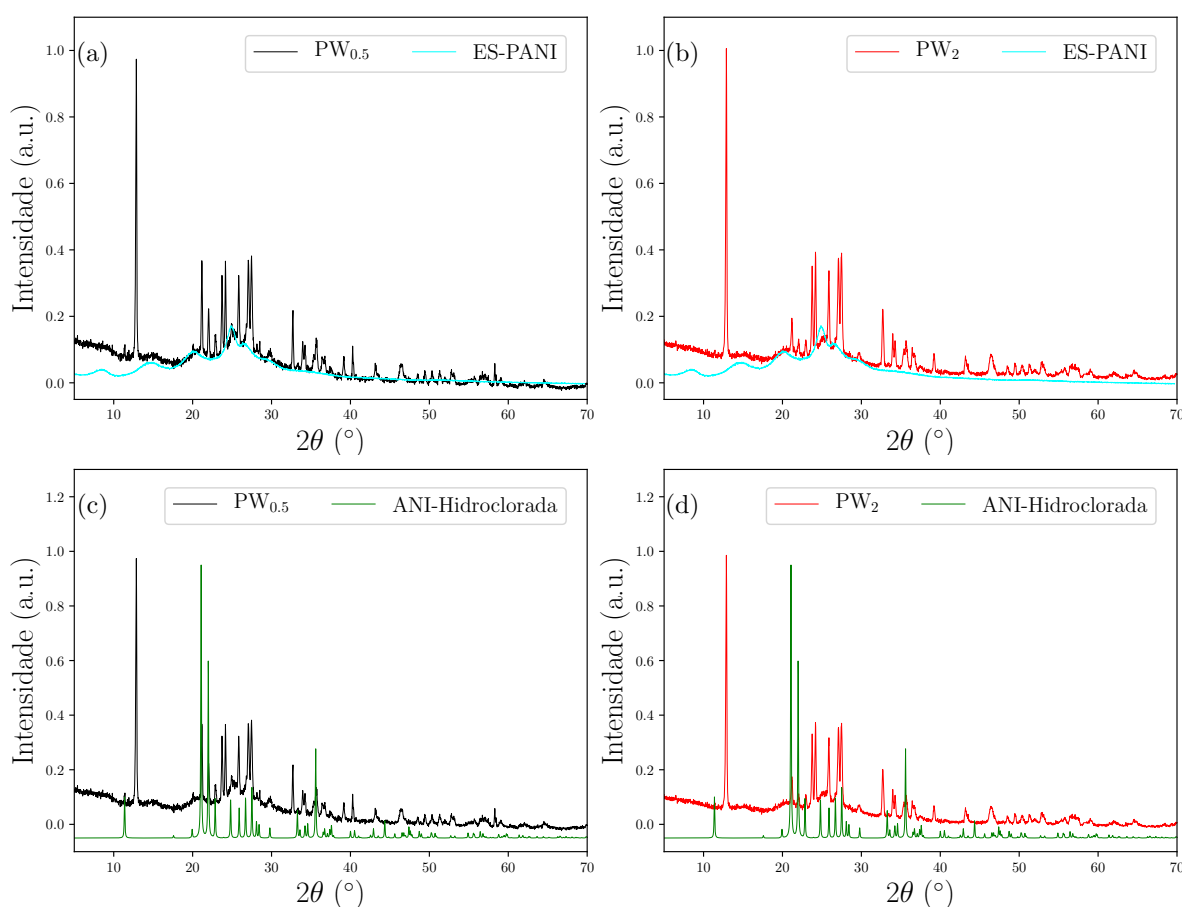
O W é um metal propício a combinações com oxigênio, formando geralmente o trióxido de tungstênio (WO_3). No entanto, essa fase não foi observada como produto da síntese, mas sim uma estrutura cristalina correlacionada. O óxido que surgiu do processo de oxidação do W metálico foi o óxido de tungstênio diidratado ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Os principais picos de difração das fases W, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ANI-Hidroclorada estão dispostos na **Tabela**

5.1.

Tabela 5.1 - Posições angulares (em 2θ) dos picos de difração das fases W, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ANI-Hidroclorada.

Posições angulares em 2θ ($^\circ$)							
ANI-Hidroclorada	10,63	21,04	22,11	22,72	28,14	28,51	32,82
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,85	23,72	24,15	25,83	27,03	27,46	29,86
W	40,39	58,30	73,23	87,01	-	-	-

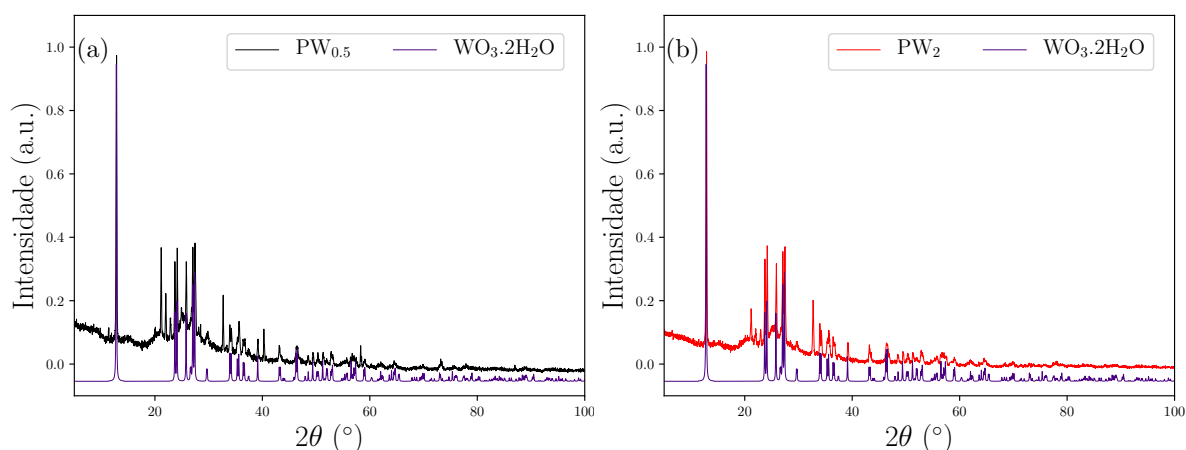
Utilizou-se o programa de identificação de fases *X'Pert HighScore Plus*, para identificar os picos correspondentes a cada fase que compõem os compósitos PW. Assim, a **Figura 5.2 (a-b)** mostra a comparação entre o padrão de difração dos nanocompósitos $\text{PW}_{0,5}$ e PW_2 com o difratograma experimental da ES-PANI.

**Figura 5.2** - Comparação entre o padrão de difração do nanocompósito $\text{PW}_{0,5}$ e PW_2 com os difratogramas (a-b) da ES-PANI e (c-d) do ANI-Hidroclorada.

Observa-se que o polímero apresentou os principais picos de difração localizados na região entre $2\theta = 20^\circ - 40^\circ$. Por se tratar de um material semicristalino, é possível observar também a contribuição não cristalina desse material, caracterizada pelo halo amorfo também localizado na mesma região [81]. Esse halo amorfo também está presente no padrão de difração dos nanocompósitos $PW_{0.5}$ e PW_2 , comprovando a presença do polímero. No entanto, os picos de difração da ES-PANI não foram observados no padrão do nanocompósito porque foram sobrepostos pelas reflexões das demais fases.

Observa-se ainda na **Figura 5.2(c-d)**, a formação de anilina hidrociorada, ou seja, monômeros dopados não polimerizados. Essa fase apresentou picos de difração em $2\theta = 10,63^\circ, 21,04^\circ, 22,11^\circ, 22,72^\circ$ e $28,14^\circ$. Essa estrutura cristalina foi comparada com as estruturas da ANI-Hidrociorada obtida através do arquivo *cif* de Brown, C. J. [109]. Nota-se também que ao longo do tempo de síntese, as intensidades dos picos de difração correspondentes a essa fase diminuem gradativamente, sugerindo que os monômeros dopados são reoxidados e polimerizados com o aumento do tempo de síntese.

As **Figuras 5.3(a-b)** e **5.3(c-d)**, representam os padrões de difração das fases óxido e tungstênio metálico respectivamente. Ambas as fases tungstênio metálico e óxido diifratado foram encontradas através do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) [110] visando a análise de seus dados cristalográficos teóricos. A fase $WO_3 \cdot 2H_2O$ foi facilmente identificada [75], apresentando picos de difração em $2\theta = 12,85^\circ, 23,72^\circ, 24,15^\circ, 27,03^\circ$ e $27,46^\circ$, os quais correspondem, respectivamente, aos planos (010), (001), (200), (011) e (210). Analogamente, a fase W metálico foi facilmente identificada, apre-



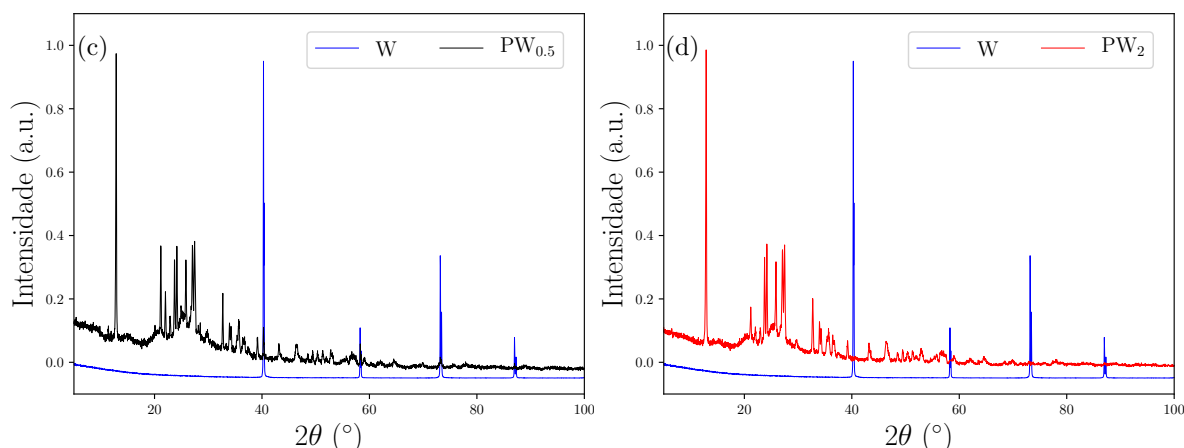


Figura 5.3 - Comparação entre o padrão de difração do nanocompósito $PW_{0,5}$ e PW_2 com os difratogramas (a-b) da $WO_3 \cdot 2H_2O$ e (c-d) W metálico.

sentando picos de difração em $2\theta = 40,39^\circ, 58,30^\circ, 73,23^\circ, 87,01^\circ$ [71].

Várias estequiometrias de óxido de tungstênio são relatadas. A obtenção da fase diidratada em meio a síntese da anilina sugere que o tungstênio metálico foi oxidado pela interação das moléculas de água destilada presente na síntese quanto interações com o agente oxidante APS. A presença de ANI-Hidroclorada como produto da síntese pode estar relacionado a concentração de agente oxidante ter sido insuficiente, pois parte dele foi utilizado na oxidação do tungstênio metálico.

Foi possível verificar a diminuição das intensidades dos picos de difração da fase ANI-Hidroclorada em função do tempo de síntese. As diferenças de intensidades tornaram-se mais evidentes após a normalização dos padrões de difração mostrados na **Figura 5.4(a)** e **(b)**: após 0,5 h de síntese, os picos de difração da fase ANI-Hidroclorada apresentaram redução das intensidade. No entanto, a modificação das intensidades dos picos de difração em função do tempo de síntese ocorreu de forma inversa na fase $WO_3 \cdot 2H_2O$: foi observado o aumento de intensidade nos planos (010), (001) e (200), indicando uma possível transformação da fase W metálico em $WO_3 \cdot 2H_2O$. Esse resultado sugere que, o W metálico pode atua como inibidor de polimerização do monômero de anilina, porém, ao iniciar a oxidação do W metálico para a estrutura $WO_3 \cdot 2H_2O$ com o aumento do tempo de síntese, a baixa quantidade de W metálico presente, não mais atua de forma significativa sobre os monômeros de anilina, aumentando então a polimerização do sistema.

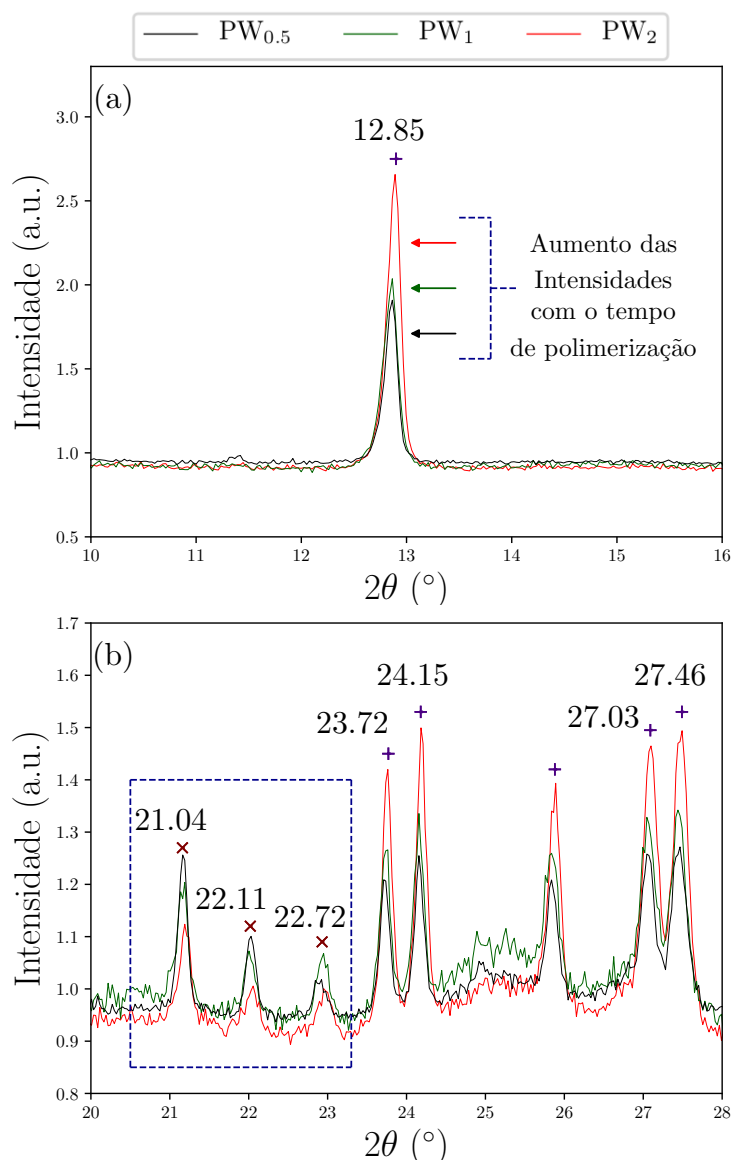


Figura 5.4 - Padrões de difração normalizados das fases $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e ANI-Hidroclorada: (a) aumento das intensidades dos picos de difração da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (b) diminuição das intensidades dos picos de difração das fases ANI-Hidroclorada.

É importante ressaltar que, embora tivessem sido observadas mudanças nas intensidades dos picos de difração em função do tempo de síntese, não foram observados deslocamentos angulares (em 2θ) desses picos. Esse fato sugere que a estrutura cristalina e celas unitárias das fases constituintes do nanocompósito foram mantidas à medida em que a fase metálica se convertia para a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e os monômeros hidroclorados eram polimerizados. Conforme mostra a **Figura 5.1**, após 2 h foi possível obter o nanocompósito formado predominantemente por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os nanocompósitos formados por ES-PANI e diferentes estequiometrias de óxidos de tungstênio vêm sendo usados nas mais diferentes aplicações, sendo que a forma mais reportada é o WO_3 [13, 19, 20]. A obtenção dessa estrutura ocorre, na maioria dos casos, através do uso do tungstato de sódio diidratado, ácido clorídrico, ácido oxálico e água deionizada, sendo posteriormente aquecido para a retirada das moléculas de água [13, 19, 20].

Zhu *et. al.* 2011 [19] sintetizaram um nanocompósito de PANI/ WO_3 e avaliaram a condutividade em função da concentração de partículas de óxido em meio a síntese da PANI, obtendo valores de $1,41 \times 10^{-3}$ S/cm (5 %), $2,31 \times 10^{-3}$ S/cm (10 %) e $2,69 \times 10^{-3}$ S/cm (20 %) à 290 K). Tais resultados tiveram como base a rota de síntese convencional da anilina e obtenção do óxido através do tungstato de sódio hidratado solubilizado em HCl para retirada de Na, e processado a 180 °C.

As fases $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ também vêm sendo amplamente estudadas para a obtenção de sensores de gás [17], fotoredução de Cr(IV) [16, 111] e difusão de prótons [18]. Esses óxidos são obtidos através da síntese direta de tungstato de sódio diidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Nayak *et. al.* 2017 [16] relataram a síntese controlada de WO_3 , $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para fotoredução aprimorada de Cr(IV), obtendo maior desempenho de remoção com a fase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A rota de síntese utilizada foi baseada num método de precipitação simples, onde o tungstato de sódio também é utilizado como precursor das fases relatadas. Yu *et. al.* 2016 [17] também utilizaram a mesma rota de síntese para a obtenção da fase $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na utilização de sensor de gás metanol em diferentes arquiteturas.

Assim, na rota de síntese realizada nesta pesquisa foi proposta a obtenção da fase diidratada $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ simultaneamente à polimerização da anilina, e tendo como precursor o W metálico. Pela análise dos dados de DRX, verificou-se que a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é dependente do tempo de síntese, resultando majoritariamente esse óxido como produto de reação após 2 h. Esse resultado indica uma rota de síntese alternativa de obtenção do nanocompósito PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainda não reportada em literatura científica, na qual não há a necessidade de utilização do $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como material precursor.

Baseado nos dados de DRX, na rota de síntese proposta e, supondo-se que o nanocompósito obtido é majoritariamente formado por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ os dados estruturais do nanocompósito ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados para a obtenção dos modelos teóricos utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para calcular propriedades eletrônicas e espectroscópicas e associá-las aos demais resultados obtidos por técnicas experimentais.

5.2 Obtenção dos modelos estruturais para o cálculo *ab-initio*

Nesta seção foram utilizados cálculos *ab-initio* com a finalidade de entender os mecanismos e propriedades eletrônicas e óticas do nanocompósito sintetizado. Com base nas análises dos padrões de DRX do nanocompósito, foi constatado que as fases majoritárias são formadas por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Somente essas fases, portanto, foram consideradas nos cálculos de suas propriedades eletrônicas e óticas, adotando-se a nomenclatura PWO para o nanocompósito sintetizado. As representações gráficas dos modelos calculados foram obtidas utilizando-se o pacote *XCrysDen* [106,112].

5.2.1 A fase Polianilina

A estrutura cristalográfica da cadeia tetramérica da PANI obtida por Evain *et. al.* [64] foi utilizada como base inicial dos cálculos, consistindo em uma cadeia polimérica com quatro monômeros localizados ao longo da direção z. Ainda, os cálculos reportados por Reis *et. al.* [113] também foram utilizados, com algumas modificações.

Considerando que a estrutura cristalina do nanocompósito PWO é formada por uma cela unitária que comporta tanto a cadeia polimérica quanto a molécula $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, foram propostos e analisados quatro sistemas: (i) PANI-Cl(23), (ii) PANI-Cl(24), (iii) PANI-DIMER-Cl e (iv) PANI-DIMER-N, os quais estão representados na **Figura 5.5(a - d)**.

Antes do processo de otimização da estrutura molecular para determinar as posições referentes aos estados fundamentais de cada sistema, uma análise prévia foi realizada visando determinar a energia de corte, a qual é um fator limitante da quantidade

de termos no somatório em \mathbf{k} mostrado na **equação 4.47** na expansão das funções de onda em ondas planas [45, 47].

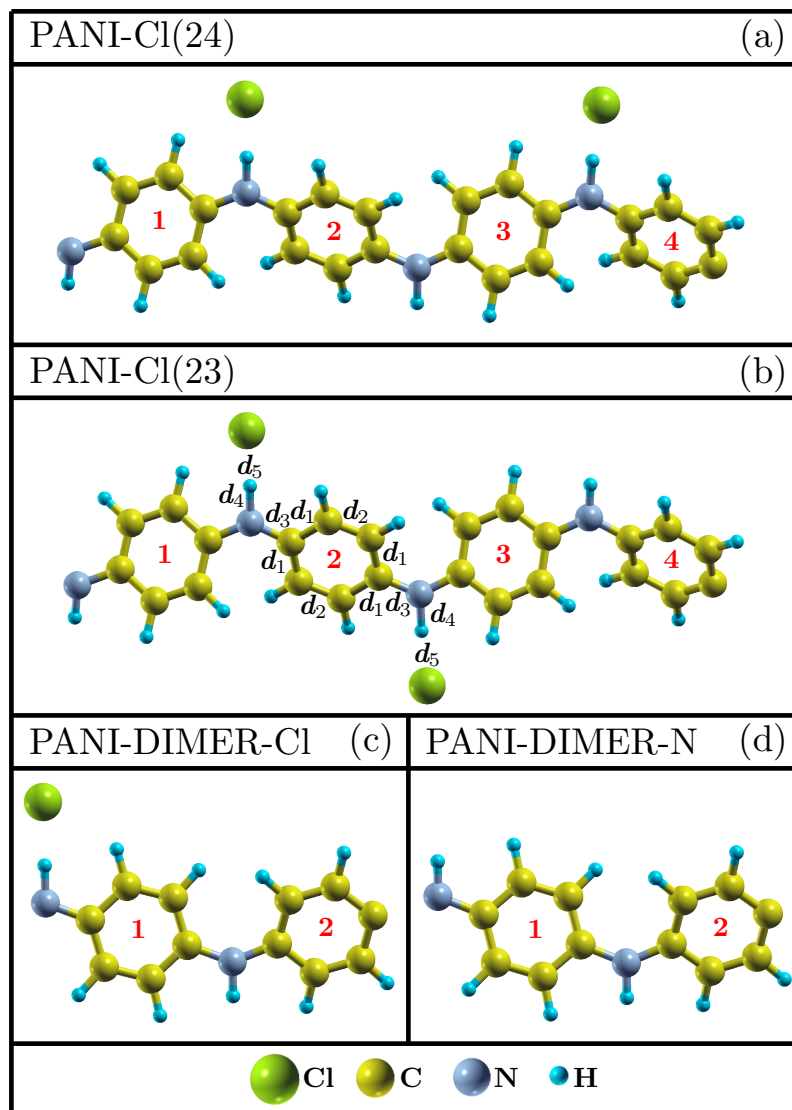


Figura 5.5 - Estruturas otimizadas das fase poliméricas da (a) PANI-Cl(24) (representação de um tetrâmero no estado polarônico), (b) PANI-Cl(23) (representação de um tetrâmero no estado de dois bipólarons), (c) PANI-DIMER-Cl (representação dimérica da PANI-Cl(24)) e (d) PANI-DIMER-N (representação dimérica da forma neutra da PANI), com as principais distâncias de ligação. Estrutura molecular formada por átomos de C, N, H e Cl.

A **Figura 5.6** mostra os gráficos de energia total (eV) em função da energia de corte E_{cutwfc} (eV). Apesar das energias apresentarem valores distintos, a partir de um certo limiar, a energia de todos os sistemas permaneceu constante com o aumento da energia de corte. É importante lembrar que, quanto maior o valor da energia de corte, maior o tempo computacional empregado. Por essa razão, adotou-se a energia de corte de 476 eV. O sistema PANI-Cl(23) representa a estrutura obtida por Reis *et. al.* [113],

onde as propriedades de transporte eletrônico foram calculadas em uma estrutura cujos átomos de Cl interagem ionicamente com os átomos de N 2 e 3 da cadeia polimérica, representando o estado bipolarônico.

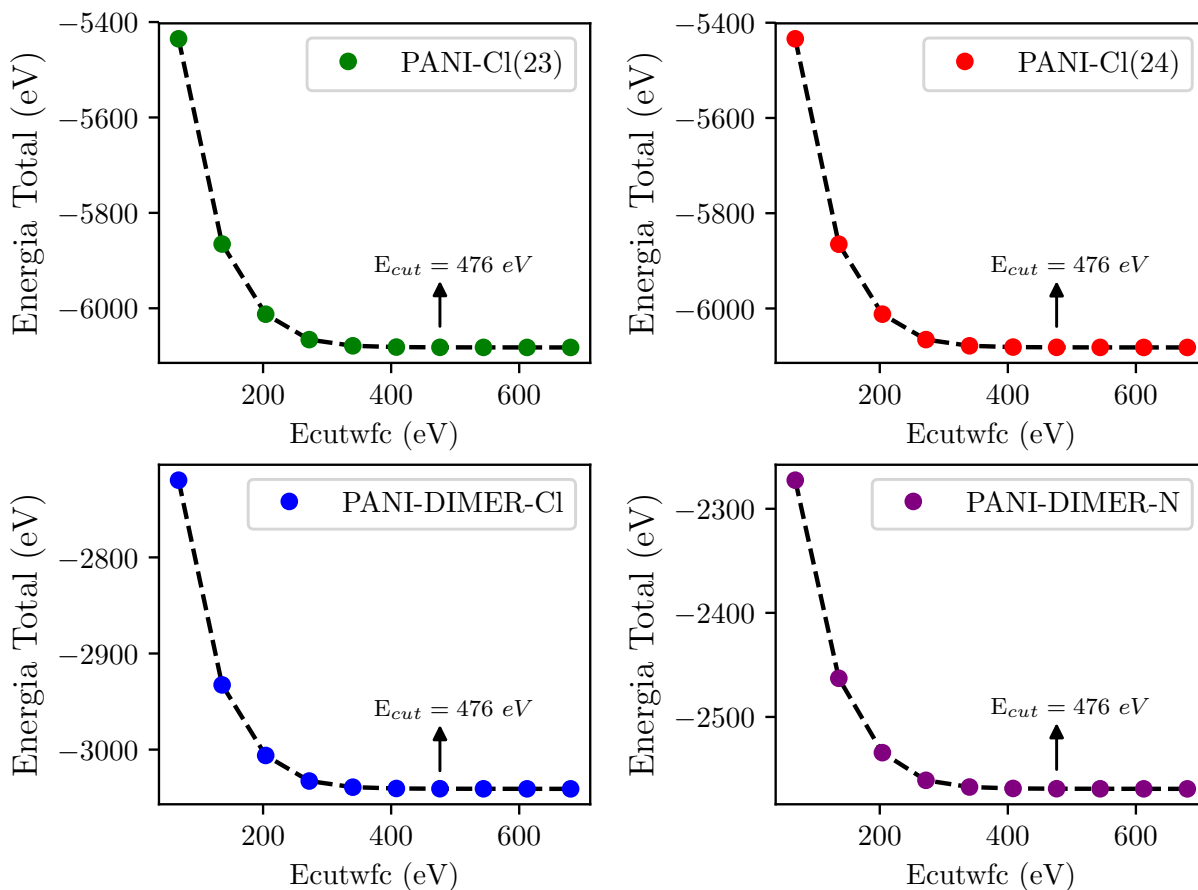


Figura 5.6 - Convergência da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda (em eV) dos sistemas poliméricos PANI-Cl(23), PANI-Cl(24), PANI-DIMER-Cl e PANI-DIMER-N. Sugere-se que, para todos os sistemas, o corte para a energia seja em 467 eV.

A PANI-Cl(24) representa a estrutura na qual os átomos de Cl encontram-se nas posições 2 e 4, caracterizando o sistema descrito na **Figura 3.17** (seção 3.2.2), onde ocorre a redistribuição de cargas, resultando na dissociação do bipolaron em dois pólarons. Assim, ambos os sistemas apresentam 50 átomos constituintes, formando uma cela unitária com parâmetros $a = b = 12,70 \text{ \AA}$ e $c = 20,04 \text{ \AA}$. No total, são contabilizados 24 átomos de C, 20 átomos de H, 4 átomos de N e 2 átomos de Cl. Devido à complexidade e quantidade de átomos necessários para formar o nanocompósito PWO (preservando as características estruturais das duas fases), foi necessário reduzir a quantidade de átomos dos sistemas PANI-Cl(23) e PANI-Cl(24) para a estrutura dimérica. Considerando que a ES-PANI deve estar 50 % dopada pelos átomos de Cl [63], não foi possível manter o número de contra

íons dopantes em 50 % no sistema PANI-Cl(23), uma vez que essa redução resultaria em uma cadeia polimérica 100 % dopada. Desta forma, apenas a redução de átomos e cela unitária do sistema PANI-Cl(24) foi considerada, resultando no sistema PANI-DIMER-Cl contendo 12 C, 10 H, 2 N e 1 Cl. Para avaliar a influência do contra-íon Cl nas propriedades eletrônicas do nanocompósito, também foi considerada a forma dimérica da PANI no estado de oxidação leucoesmeraldina (PANI-DIMER-N). A cela unitária dos dímeros deve ser equivalente à cela unitária do $WO_3 \cdot 2H_2O$ na direção z para que haja o crescimento da cadeia polimérica nessa direção, com a periodicidade do cristal formado pela cela do óxido onde os dímeros serão inseridos. Assim, ambas as celas unitárias, de PANI-DIMER-Cl e PANI-DIMER-N, foram construídas com os parâmetros $a = b = 12,70 \text{ \AA}$ e $c = 10,68 \text{ \AA}$.

A **Tabela 5.2** mostra os comprimentos de ligação de todos os sistemas poliméricos propostos. Foi observada uma diferença marginal nos comprimentos das ligações entre os sistemas tetraméricos e diméricos.

Tabela 5.2 - Comprimentos de ligação dos sistemas poliméricos correspondentes aos anéis benzênicos acompanhados dos contra-íons Cl, com exceção do sistema PANI-DIMER-N, onde a análise atribuiu-se ao anel 1.

PANI-Cl(23) (Å)		PANI-Cl(24) (Å)		PANI-DIMER-Cl (Å)		PANI-DIMER-N (Å)	
A	$d_1 = 1,42$	A	$d_1 = 1,41$	A	$d_1 = 1,42$	A	$d_1 = 1,40$
N	$d_2 = 1,36$	N	$d_2 = 1,37$	N	$d_2 = 1,38$	N	$d_2 = 1,39$
E	$d_3 = 1,34$	E	$d_3 = 1,37$	E	$d_3 = 1,38$	E	$d_3 = 1,40$
L	$d_4 = 1,14$	L	$d_4 = 1,11$	L	$d_4 = 1,10$	L	$d_4 = 1,01$
(2)	$d_5 = 1,73$	(2)	$d_5 = 1,79$	(1)	$d_5 = 1,86$	(1)	–

Todas essas considerações em relação aos possíveis sistemas poliméricos foram abordadas devido à quantidade de átomos por cela unitária para a formação do nanocompósito. Será mostrada na **seção 5.2.2** que a fase $WO_3 \cdot 2H_2O$ comporta maior quantidade de átomos em sua cela unitária que os tetrâmeros poliméricos, apresentando metade do tamanho da cela unitária na direção z. Nesse contexto, seria inviável propor um modelo duplicando a cela unitária do óxido em relação a um tetramero (resultando em 210 átomos por cela unitária), tendo em vista as limitações computacionais que temos acesso atualmente. Por esse motivo, optou-se por reduzir a quantidade de átomos dos tetrâmeros para sistemas diméricos, e incorporá-los a cela unitária da fase $WO_3 \cdot 2H_2O$.

5.2.2 A fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A estrutura cristalográfica da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi baseada nos dados reportados por Kerr, P.F. [75], sendo possível obter as coordenadas atômicas iniciais dos átomos que constituem a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, com algumas modificações baseadas na inserção de moléculas de água ausentes no arquivo original. Duas abordagens foram utilizadas para a obtenção da configuração desta fase: devido ao fato de o sistema ser constituído por átomos de W e O, foi necessária uma breve investigação a respeito de suas propriedades eletrônicas em respeito ao *gap* de energia, adicionando-se a correção para a interação Coulombiana (DFT+U) para sistemas fortemente correlacionados, obtendo-se um modelo mais preciso e de boa representação do *gap* de energia. Não foi possível calcular o parâmetro de Hubbard U para a estrutura estudada. Logo, foram utilizados parâmetros previamente calculados na literatura para sistemas de óxido de tungstênio de simetrias semelhantes.

Foi adotada a nomenclatura OTDH para o sistema utilizando apenas LDA e OTDH+U, o sistema com adição do parâmetro de Hubbard. Ambos os sistemas não apresentaram mudanças significativas em relação à configuração das posições dos átomos na cela unitária. Assim, apresentamos uma das configurações obtidas após o processo de otimização geométrica, mostrada na **Figura 5.7**.

O sistema OTDH+U apresentou cela unitária com parâmetros $a = 10,57 \text{ \AA}$, $b = 9,60 \text{ \AA}$ e $c = 10,68 \text{ \AA}$, comportando 80 átomos, sendo 40 átomos de O (sendo 32 da estrutura que compõe o óxido e 8 compondo as moléculas de água), 32 átomos de H e 8 de W. Observou-se que a estrutura obtida cresceu ao longo do plano xz formando uma estrutura do tipo bidimensional através das ligações iônicas, com uma camada de moléculas de água que separa dois planos na periodicidade da direção y. O arranjo estrutural foi formado a partir da repetição de duas unidades W-H₂O na direção y e duas na direção -y. A camada de água presente formou ligações de hidrogênio entre si e entre os átomos de O e H da estrutura formada no plano xz.

A **Figura 5.8(a-b)** mostra os planos formados pelos átomos de W e O centrais, e os planos O₁ e O₂ formados pelas duas camadas de água superior e O₃ e O₄ formados por duas camadas de água inferior, separadas por uma distância $d_{O_{12}}$ (1.49 Å) e $d_{O_{34}}$ (1.61

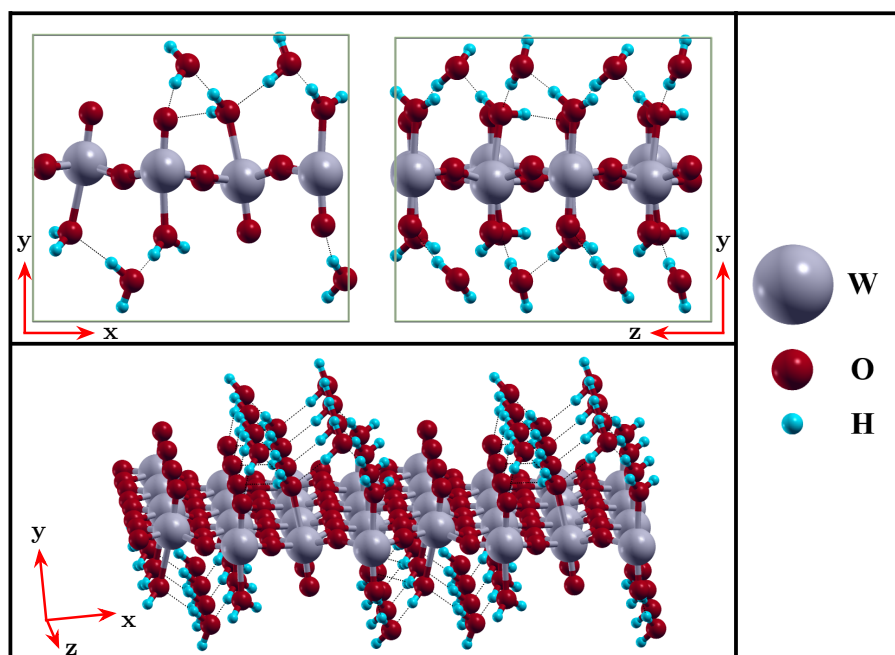


Figura 5.7 - Estrutura cristalina da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ após o processo de otimização geométrica. Estrutura formada por átomos de W, O e H. O $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresenta-se como um composto iônico diidratado, ou seja, com duas moléculas de água que interagem por ligações de hidrogênio com os átomos de H e O da estrutura.

À). Observou-se também que o arranjo estrutural foi dado pela formação de poliedros que se alternam ao longo da estrutura. A **Figura 5.8(c)** mostra o comprimento das ligações que compõem uma unidade de poliedro. Todos os comprimentos de ligação, bem como as distâncias entre os planos de camada de água e estrutura estão listados na **Tabela 5.3**.

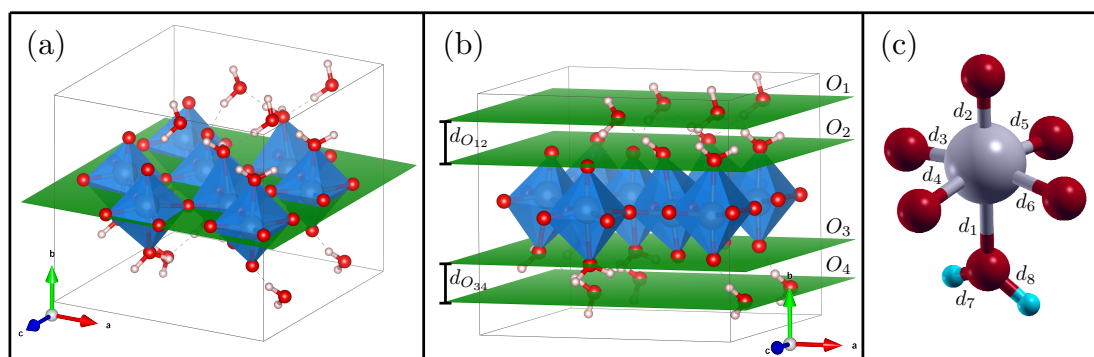


Figura 5.8 - (a) Planos formados pelos átomos de W e O centrais, (b) os planos O_1 e O_2 formados pelas duas camadas de água na estrutura $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e (c) identificação dos comprimentos de ligação de uma unidade de OTDH+U descritos na **Tabela 5.3**.

Tabela 5.3 - Comprimentos de ligação que constituem o poliedro unitário formado na estrutura $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e distância entre os planos formados pelas moléculas de água.

Comprimento de Ligação (Å)	
$d_1 = 2,32$	$d_6 = 1,95$
$d_2 = 1,73$	$d_7 = 1,00$
$d_3 = 1,90$	$d_8 = 0,97$
$d_4 = 1,88$	$d_{\text{O}_{12}} = 1,49$
$d_5 = 1,93$	$d_{\text{O}_{34}} = 1,61$

5.2.3 Nanocompósitos em Superfície e no Volume

A formação do nanocompósito PWO-Cl foi realizada incorporando-se a estrutura molecular do dímero polimérico PANI-DIMER-Cl à cela unitária do OTDH+U. Nesse caso, a cela unitária foi ajustada na direção y de 9,60 Å para 25,45 Å formando uma super cela unitária com energia total constante. A **Figura 5.9** mostra o gráfico da variação de energia total em função do parâmetro de cela b na direção y e a distância entre o átomo de Cl em relação à cadeia polimérica.

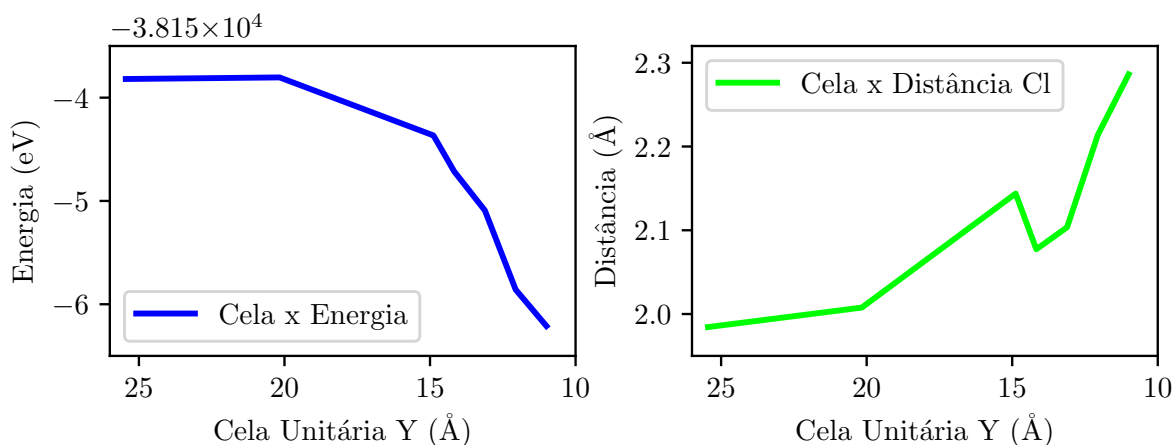


Figura 5.9 - (a) Variação da energia total e (b) distância do átomo de Cl em relação à cadeia polimérica em função da cela unitária na direção y do sistema PWO-Cl em superfície (PWO-Cl-S). A cela unitária foi ajustada do ponto de equilíbrio onde a energia total é constante, até o ponto onde a distância entre o átomo de Cl e a cadeia polimérica é > 2 Å.

Foi observada a diminuição da energia em função da diminuição da cela unitária, com variação na quarta casa decimal. No entanto, ocorreu o afastamento entre o átomo de Cl ionizado à cadeia, de 1,98 Å para 2,28 Å, provavelmente devido à interação entre o Cl e os átomos de H provenientes das moléculas de água da estrutura molecular do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Os resultados experimentais de FTIR (**seção 5.3**) mostraram que as bandas referentes à protonação da cadeia polimérica se mantiveram inalteradas em função do tempo de síntese. Assim, pode-se supor que o afastamento do átomo de Cl da cadeia polimérica por meio da interação entre o Cl e os átomos de H não resultou na desprotonação do polímero.

Neste contexto, dois arranjos foram escolhidos para calcular as propriedades eletrônicas dos nanocompósitos: o primeiro refere-se ao arranjo da super cela analisando as interações entre as duas fases como uma superfície no plano xz; o segundo é referente ao ponto em que o átomo de Cl se reaproxima da estrutura polimérica em 14,88 Å (na direção y) formando um arranjo estrutural tridimensional. Optou-se, ainda, por analisar as mesmas propriedades utilizando a cadeia polimérica não dopada (PANI-DIMER-N), observando a ausência do átomo de Cl no sistema.

A **Figura 5.10** representa o arranjo estrutural do nanocompósito PWO-Cl-S considerando uma região de vácuo de 15,55 Å entre duas camadas adjacentes com energia total constante. Neste caso, considera-se que existem interações entre as fases polimérica e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Calculou-se, então, a energia de ligação do nanocompósito para verificar a estabilidade das interações entre as duas fases. Para tal, utilizou-se a **equação 5.1**

$$E_{bond} = E_{tc} - [E_p + E_o] \quad (5.1)$$

onde E_{tc} representa a energia total do nanocompósito, E_p e E_o representam as energias da cadeia polimérica e do óxido calculadas isoladamente.

A energia de ligação calculada foi de -0,109 eV, indicando que há estabilidade nas interações entre as duas fases. As fases interagem entre si separadas por uma distância de 0,60 Å à contar do plano formado pelas moléculas de água. Da mesma forma, a energia de ligação para o sistema PWO-N-S calculada foi de -0,103 eV, mostrando menor estabilidade em relação ao nanocompósito PWO-Cl-S.

Assim como no sistema em superfície, no nanocompósito PWO-Cl-B (com parâmetro de cela $b = 14,88$ Å (**Figura 5.11**)), ambas as estruturas que o constituem mantiveram suas configurações estruturais em relação às mesmas tratadas isoladamente, não havendo ligações diretas entre elas, mas apresentando energia de ligação negativa de -0,090 eV, sugerindo estabilidade. Analogamente, a energia de ligação do sistema PWO-N-B foi

de -0,237 eV, mostrando maior estabilidade em relação aos outros nanocompósitos. Devido às interações colombianas, houve uma diferença no comprimento das ligações internas de cada fase, quando comparadas às suas formas isoladas.

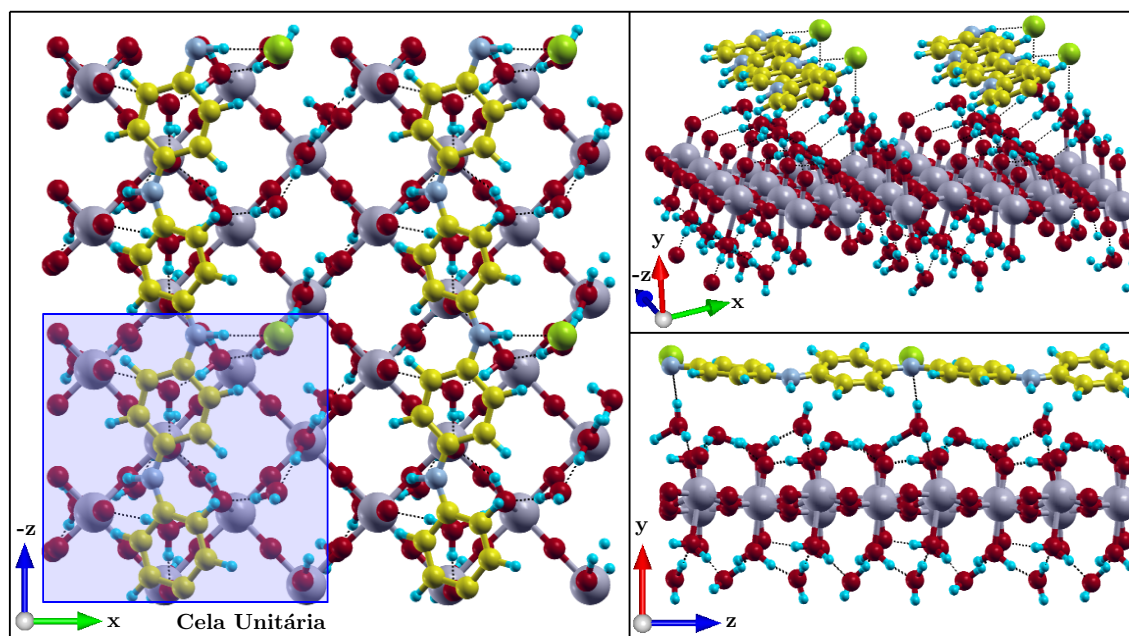


Figura 5.10 - Estrutura otimizada do sistema PWO-Cl-S replicado periodicamente, com rachura em azul delimitando a cela unitária. A fase polimérica foi depositada sobre uma camada de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, após a otimização geométrica, apresentou distância de aproximadamente 0,60 Å entre elas. Nota-se que não houve alteração em suas estruturas moleculares, apenas um rearranjo no comprimento de ligação das mesmas, além da interação entre o átomo de Cl e as duas fases.

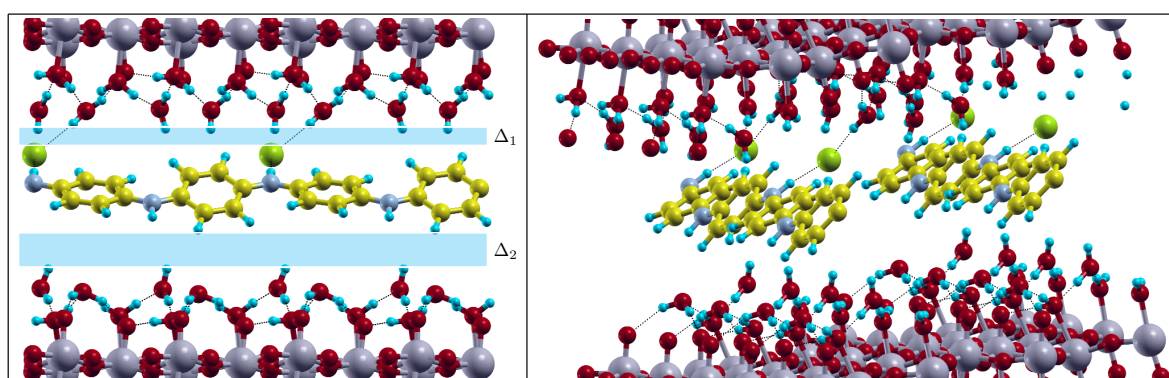


Figura 5.11 - Estrutura otimizada do sistema PWO-Cl-B replicado periodicamente. A fase polimérica encontra-se interagindo com duas camadas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, apresentando distâncias $\Delta_1 = 1,17$ Å e $\Delta_2 = 1,78$ Å entre a camada superior e inferior, respectivamente. Nota-se que não houve alteração em suas estruturas moleculares, apenas um rearranjo no comprimento de ligação, além da interação entre o átomo de Cl, a camada polimérica e a camada superior de óxido.

Observou-se que a fase polimérica foi rotacionada em torno de 28 graus, sendo atraída pelas duas camadas de óxido presentes acima e abaixo do plano da cadeia po-

limérica. Ligações de hidrogênio foram observadas entre o átomo de Cl e os átomos de H das moléculas de água da camada superior. Traçando um plano nas direções xz no limiar que separa as duas fases em PWO-Cl-B, tanto dentro da cela unitária quanto entre duas celas repetidas na direção y, foi possível obter a distância que as separa, sendo de aproximadamente $\Delta_1 = 1,17 \text{ \AA}$ entre o polímero e a fase óxido superior, e $\Delta_2 = 1,78 \text{ \AA}$ entre o polímero e a fase óxido inferior. Analogamente, foi obtida a estrutura dos sistemas não dopados, configuradas com a mesmas dimensões de cela unitária em superfície e no volume dos sistemas dopados. A **Tabela 5.4** mostra os valores das distâncias entre as camadas de $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a fase polimérica de todos os sistemas, bem como as distâncias das ligações de hidrogênio com Cl ($d_{\text{Cl-H}}$), e entre as moléculas de água ($d_{\text{H-O}}$).

Tabela 5.4 - Tabela com parâmetros de distância entre as camadas de óxido e fase polimérica, bem com o comprimentos de ligação de hidrogênio.

Sistemas	Δ_1 (Å)	Δ_2 (Å)	$d_{\text{Cl-H}}$ (Å)	$d_{\text{H-O}}$ (Å)
PWO-Cl-S	-	0,60	2,06*	1,36 - 1,89
PWO-Cl-B	1,17	1,78	2,36**	1,46 - 1,82
PWO-N-S	-	0,44	-	1,40 - 2,02
PWO-N-B	0,78	1,85	-	1,36 - 2,02

*camada de óxido inferior; **camada de óxido superior

Observou-se que a distância entre a fase polimérica e a camada de óxido tornou-se maior quando os sistemas foram relaxados no volume, pois a fase óxido passou a interagir tanto com a camada inferior quanto com a camada superior do óxido. Também ocorreu o rearranjo estrutural no sistema através das variações das ligações de hidrogênio, com distâncias de $1,36 \text{ \AA}$ à $1,89 \text{ \AA}$ nas estruturas dopadas, e de $1,36 \text{ \AA}$ à $2,02 \text{ \AA}$ nas estruturas não dopadas.

5.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Foram avaliadas as principais bandas de absorção das ligações atômicas e possíveis interações entre as fases ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que constituem os nanocompósitos.

A **Figura 5.12 (a-b)** mostra o espectro de FTIR experimental dos nanocompósitos $\text{PW}_{0,5}$, PW_1 e PW_2 , bem como o espectro calculado via DFT da fase polimérica ES-PANI.

Os modos vibracionais identificados foram destacados na **Figura 5.12 (c)**.

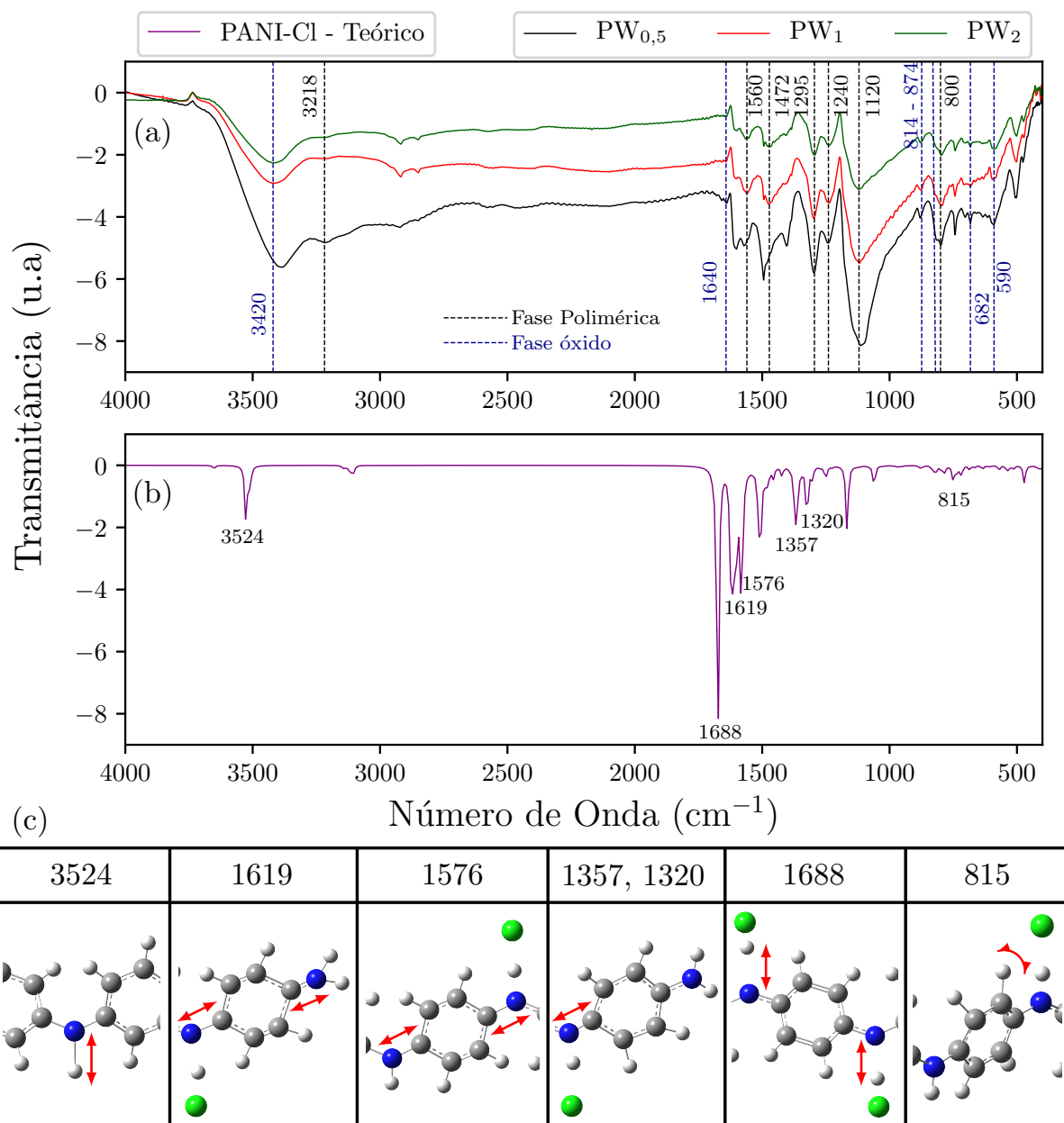


Figura 5.12 - (a) Espectros das amostras sintetizadas em 0,5, 1 e 2 h. São mostradas as bandas correspondentes aos modos vibracionais das fases que compõem o nanocompósito. Identifica-se com clareza as bandas provenientes dos estiramentos e deformações da fase polimérica; (b) Espectro teórico da ES-PANI e os (c) Modos vibracionais observados.

Todas as absorções identificadas (**Tabela 5.5**) foram mantidas com a variação do tempo de síntese. Inclusive, não foram verificadas variações de intensidade nas absorções relacionadas à protonação da ES-PANI, mostrando que não houve desprotonação quando o tempo de síntese foi aumentado.

A razão entre as áreas das bandas quinóide e benzenóide (Q/B) (1560 e 1462 cm^{-1} , respectivamente) foi útil para estimar o nível de dopagem da ES-PANI em função do tempo de síntese [114]. A razão Q/B foi encontrada em torno de 0,89 para todos os nanocompósitos, sugerindo que, mesmo com o afastamento do átomo de Cl constatados nos resultados teóricos, não resultou na desprotonação do polímero.

Tabela 5.5 - Identificação dos modos vibracionais do espectro de FTIR experimental (**Figura 5.12**) das fases constituintes do nanocompósito. A coluna da esquerda mostra a posição central da absorção, a coluna central identifica o modo vibracional e a coluna da direita descreve os modos vibracionais.

Fase Polimérica Número de Onda (cm^{-1})	Modo de Vibração	Descrição
3218	$\nu_s(N - H)$	Estiramento simétrico da ligação $N - H$;
1560	$\nu_s(N - Q - N)$	Estiramento dos anéis quinóide;
1472	$\nu_s(N - B - N)$	Estiramento dos anéis benzenóide;
1295,1240	$\nu_s(C - N^+)$	Estiramento da ligação $C - N^+$ da estrutura bipólaron.
1120	$\nu_s(N - H^+)$	Estiramento da ligação $N - H^+$ referentes aos elétrons π deslocalizados.
800	$\gamma(C - H)$	Deformação fora do plano de ligações $C - H$ dos anéis benzenóides.
Fase Óxido Número de Onda (cm^{-1})	Modo de Vibração	Comentários
3420	$\nu_s(O - H)$	Estiramento da ligação $O - H$ de moléculas de água presentes na estrutura.
1640	$\delta(O - H)$	Deformação angular no plano de $O - H$.
874, 814	$\nu_a(O - W - O)$	Estiramento assimétrico das ligações $O - W - O$.
682, 590	$\nu_s(O - W - O)$	Estiramento simétrico das ligações $O - W - O$.

A fase polimérica ES-PANI gerou 7 principais bandas de absorção nas posições 3218, 1560, 1472, 1295, 1240, 1120 e 800 cm^{-1} . A banda localizada em 3218 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento simétrico da ligação N–H [115]. Essa mesma banda apresentou um *redshift* no espectro teórico para 3524 cm^{-1} . Em 1560 e 1472 cm^{-1} foram observados os estiramentos dos anéis quinóide e benzenóide, que caracterizam a estrutura principal da ES-PANI. Essas mesmas bandas também apresentaram um *redshift* para 1619 e 1576 cm^{-1} no espectro teórico [116]. As vibrações em 1295, 1240 e 1120 cm^{-1} foram atribuídas,

respectivamente, ao estiramento da ligação C–N⁺ da estrutura bipolarônica e à ligação N–H⁺ referente aos elétrons π deslocalizados devido à dopagem por protonação [117]. As bandas relacionadas ao estiramento C–N⁺ foram observadas nas posições 1357 e 1320 cm⁻¹ na análise via DFT. No entanto, a banda relacionada ao estiramento da ligação N–H⁺ apresentou maior intensidade e localizada em 1688 cm⁻¹. É interessante notar que, com o aumento do tempo de síntese, a intensidade das bandas na faixa de 1295 à 1120 cm⁻¹ diminuíram, ou seja, o afastamento do átomo de Cl da cadeia polimérica pode ter influenciado nos estiramentos dessas ligações. Ainda, em 800 cm⁻¹ [15] tem-se a deformação fora do plano das ligações C–H dos anéis benzenóide, a qual foi observada em 815 cm⁻¹ no espectro teórico.

A **Figura 5.13** mostra a comparação entre o espectro de FTIR da ES-PANI e do nanocompósito PW₂. Nota-se que não ocorre deslocamentos de picos provenientes da formação do nanocompósito, sugerindo que as interações entre as duas fases são apenas interações físicas. Trabalhos publicados em literatura relatam o mesmo tipo de comportamento, Sanches *et. al.* 2015, mostraram que a incorporação de partículas de alumina em meio a síntese da PANI, resulta em um nanocompósito com interações puramente eletrostáticas, não havendo deslocamentos ou novas bandas de absorção do espectro de FTIR, e mesmo não havendo interações químicas, a condutividade foi aumentada.

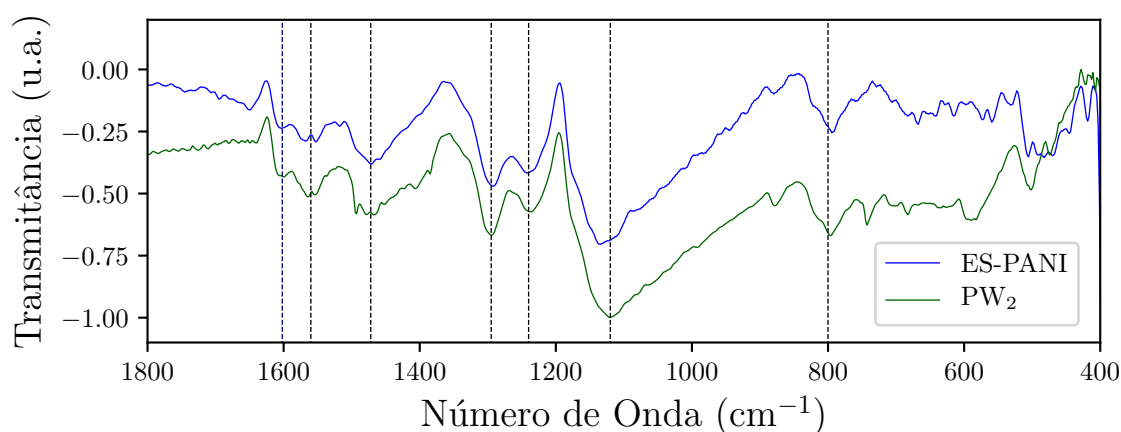


Figura 5.13 - Comparação entre o espectro de FTIR da ES-PANI e do nanocompósito PW₂. As bandas de ES-PANI e PW₂ permanecem nas mesmas posições, sem alterações ou deslocamentos para maiores ou menores número de onda.

Encontra-se na literatura, casos onde ocorre interações químicas entre fases que compõem a polianilina e óxidos metálicos. Souza *et. al.* 2018, ao sintetizar o nanocompó-

sito formado por polianilina e óxido de cobre, resultou em fortes interações, apresentando deslocamentos de bandas de absorção no espectro FTIR. Essa forte interação química é confirmada através dos cálculos DFT+U, onde os estados de energia da fase óxido foram modificados, deduzindo o *gap* de energia ao interagir com a fase polimérica.

A análise dos espectros de FTIR via DFT corroborou de forma concisa para a confirmação das bandas da fase polimérica observadas no espectro experimental. O deslocamento observado nas bandas teóricas quando comparadas com as posições nos espectros experimentais pode se dar devido possivelmente às interações com as outras fases.

Em relação à fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi possível identificar as seguintes absorções em 3420, 1640, 874, 814, 682 e 590 cm^{-1} . As duas absorções em 874 e 814 cm^{-1} correspondem ao estiramento antissimétrico das ligações O–W–O [20], enquanto as absorções em 682 e 590 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico das mesmas ligações, uma vez que se tem a alternância das ligações de O e W na estrutura atômica do óxido. A banda localizada em 1640 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular no plano de OH [13] e, ainda, em 3420 cm^{-1} foi observado o estiramento da ligação OH proveniente não só das moléculas de água presentes na estrutura do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [118], mas também da umidade na fase polimérica.

O espectro teórico de FTIR da fase óxido hidratado não foi calculado devido a algumas limitações: o software utilizado para a obtenção do espectro FTIR da ES-PANI foi o programa Gaussian 03, o qual é usualmente utilizado para cálculos quânticos de moléculas no estado líquido e/ou gasoso. Assim, ao importar as posições atômicas obtidas através da otimização geométrica calculadas com o programa Quantum Espresso, o qual é utilizado para cálculos de sistemas periódicos, não foi possível manter as mesmas configurações do sistema OTDH+U como um cristal. Calculando então o espectro de FTIR onde o sistema não está em equilíbrio (para o programa Gaussian), erroneamente serão fornecidos dados com frequências negativas, não havendo consistência e confiabilidade em tais resultados.

5.4 Espectroscopia UV-Vis

Utilizou-se a técnica UV-Vis para investigar as principais transições eletrônicas dos nanocompósitos e analisar a influência da incorporação do átomo de W na estrutura polimérica. Os espectros UV-vis de todas as amostras estão ilustrados na **Figura 5.14**.

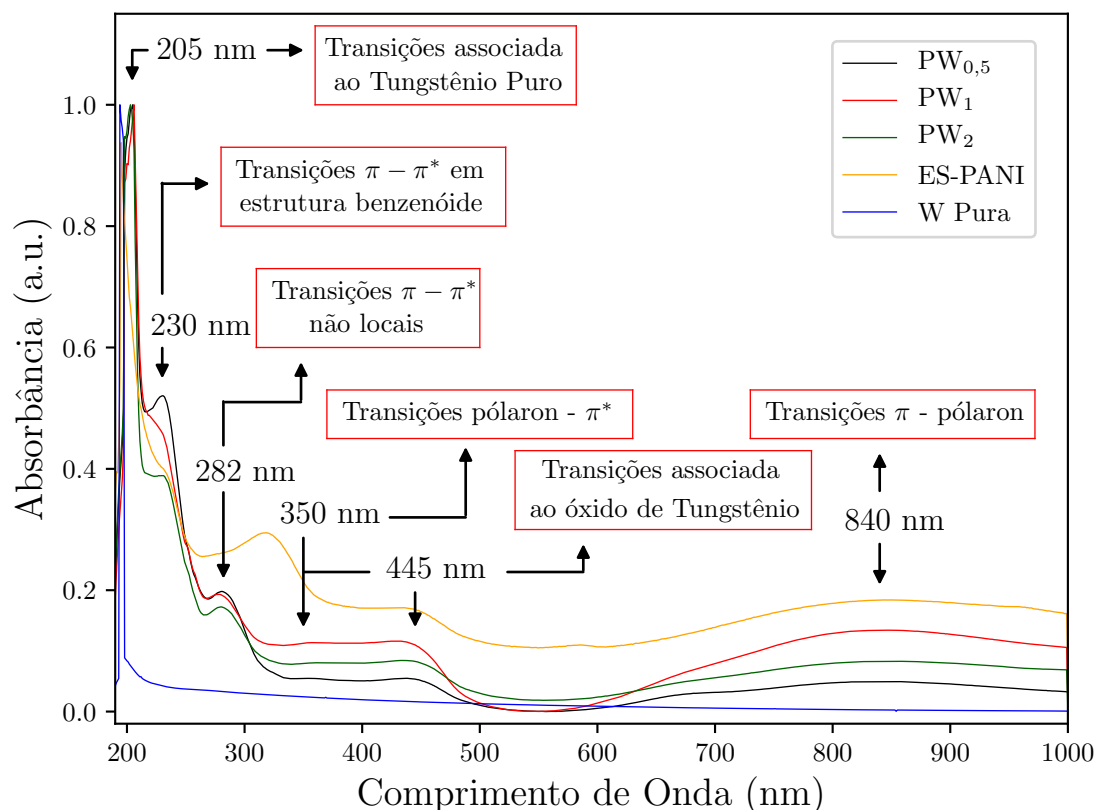


Figura 5.14 - Espectros UV-Vis dos nanocompósitos sintetizados em 0,5, 1 e 2 h. Foram identificados os comprimentos de onda em nm da fase polimérica, mostrando as principais transições do estado polarônico, bem como os picos relacionados ao W metálico e à fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

As curvas de absorção em preto, vermelho e verde representam os espectros dos nanocompósitos sintetizados em 0,5, 1 e 2 h, respectivamente. A curva em laranja corresponde à representação do espectro da ES-PANI e, em roxo, representa a absorção do W metálico. Foi observada a presença de 6 picos de absorção resultantes das transições eletrônicas de todas as fases. A primeira absorção em 205 nm nos espectros correspondentes aos nanocompósitos foi atribuída às transições do W, sendo observada a mesma transição no espectro do W puro (em roxo), com um pequeno deslocamento para menores comprimentos de onda.

Em 230 nm foram observados os picos característicos das transições da PANI, sendo o primeiro atribuído às transições $\pi - \pi^*$ da estrutura benzenóide da cadeia polimérica, seguida das transições $\pi - \pi^*$ não locais em 282 nm [119]. Na faixa de 350 nm à 445 nm observou-se a absorção referente às transições do W oxidado, com contribuição tanto da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quanto da fase não identificada [16,120]. Há relatos de absorção da transição pólaron- π^* [119] na mesma faixa de transição da fase óxido, o que pode resultar em transições eletrônicas entre os níveis de energia de uma fase para outra. Já a absorção em 840 nm foi atribuída às transições π -pólarons, associada à dopagem do polímero [119].

Todas as absorções destacadas na **Figura 5.14** estão listadas na **Tabela 5.6**. Destaca-se que as transições eletrônicas de menor energia estão associadas ao polímero, bem como a sua forma dopada, o que se ocorre devido à criação dos estados polarônicos. Por outro lado, as maiores absorções são referentes às estruturas incorporadas, podendo elas estarem aumentando o *gap* de energia da estrutura como um todo, “desdopando” o polímero.

Tabela 5.6 - Absorções de energia UV-Vis dos nanocompósitos e as respectivas transições eletrônicas de suas fases.

Comprimento de Onda (nm)	Transição Eletrônica
205	Transições associada ao Tungstênio Puro
230	Transições $\pi - \pi^*$ da estrutura benzenóide
282	Transições $\pi - \pi^*$ não locais
350	Transições pólaron - π^*
445	Transições associada ao Óxido de Tungstênio
840	Transições π - pólaron

Para a melhor compreensão dos processos de transição eletrônicas que ocorrem nos nanocompósitos, exemplificou-se os mesmos através da **Figura 5.15**. Convertendo o comprimento de onda em energia dada em elétron-Volt, observamos a diferença de energia associada para cada transição eletrônicas [119]. É importante ressaltar que a **Figura 5.15** é uma representação esquemática, de modo que os níveis de energia do W e do óxido podem estar ou não dispostos nessa configuração, uma vez que são medidas as energias de transição obtidas através do espectro UV-Vis.

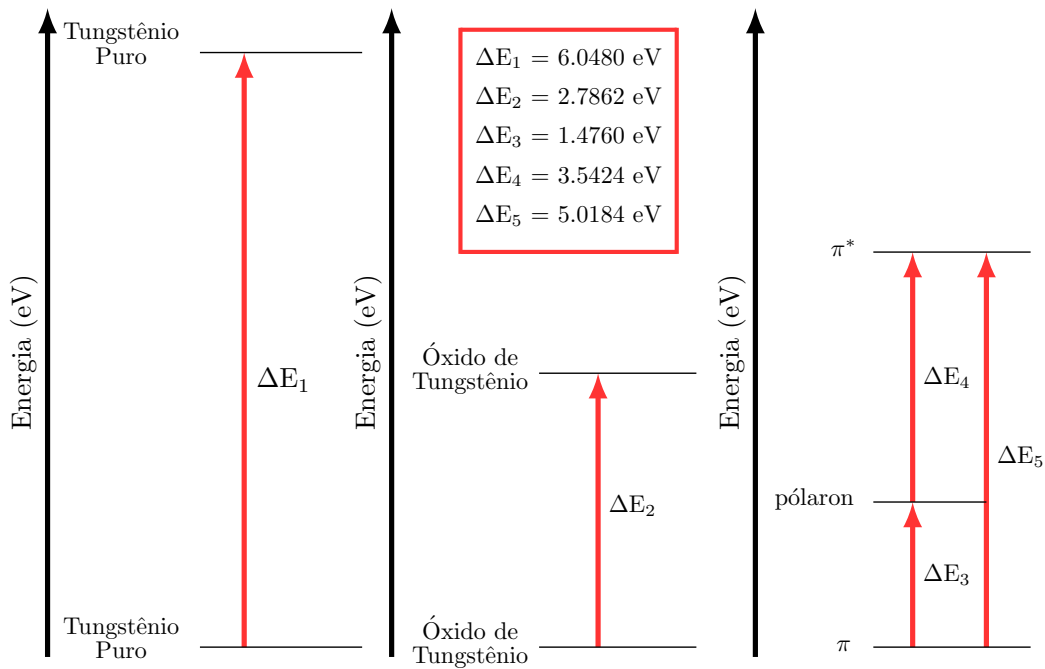


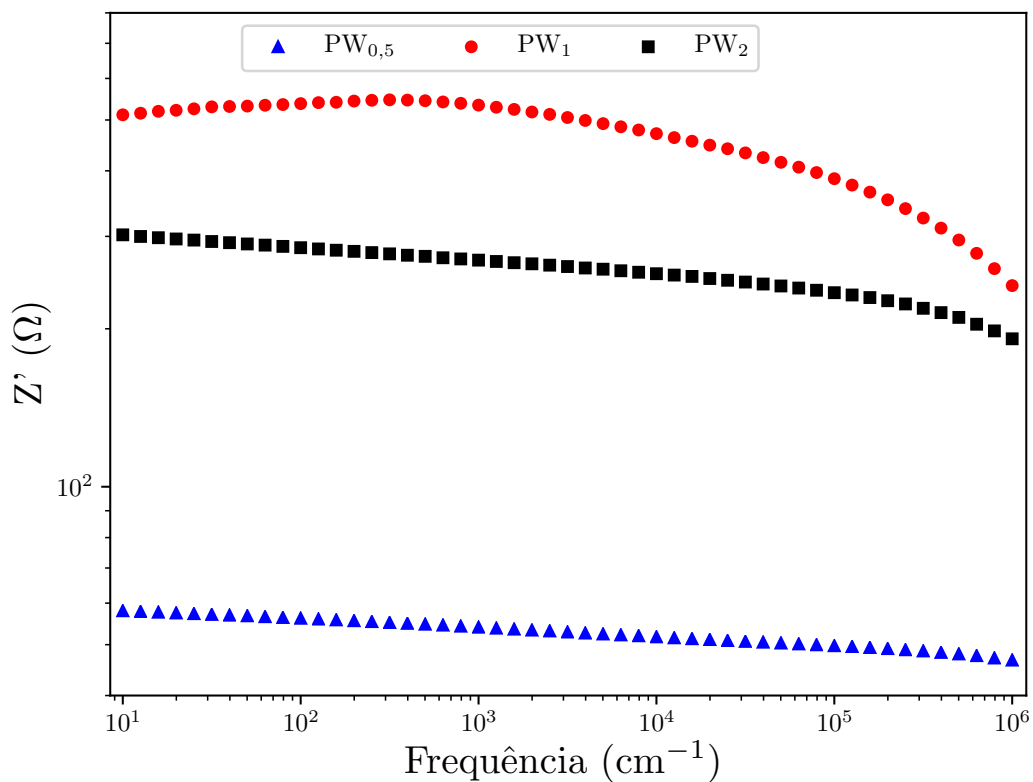
Figura 5.15 - Esquema de transição eletrônicas das fases do nanocompósito, mostrando a diferença de energia necessária para cada transição.

5.5 Propriedades Eletrônicas

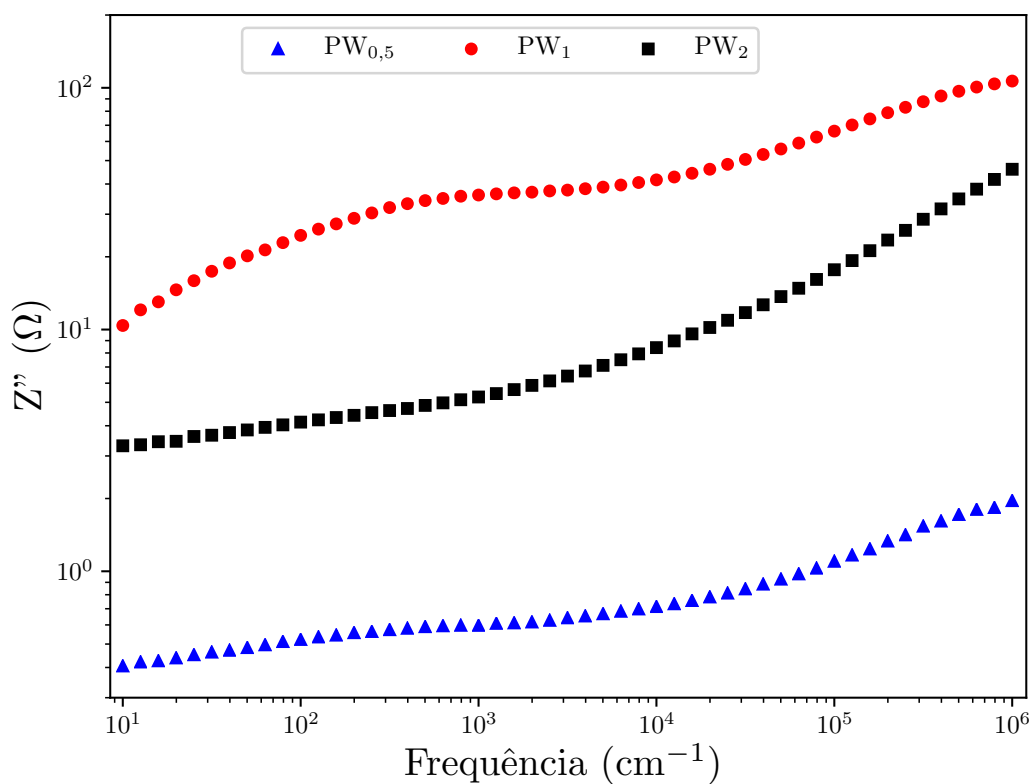
5.5.1 Espectroscopia de Impedância Complexa

Através dos dados obtidos por Espectroscopia de Impedância Complexa, foi possível analisar algumas propriedades elétricas como condutividade, resistência e permissividade, com o objetivo de elucidar possíveis mecanismos de condução nos nanocompósitos.

A **Figura 5.16** mostra a dependência da parte (a) real e (b) imaginária da impedância complexa com a frequência, obtidas a 25 °C. A parte real da impedância para o nanocompósito PW_1 atingiu o valor de $5,0 \times 10^2 \Omega$ em 10^1 Hz. O valor máximo de $5,4 \times 10^2 \Omega$ foi atingido em $3,0 \times 10^2$ Hz e, posteriormente, decaiu para $2,4 \times 10^2 \Omega$ em altas frequências. Os nanocompósitos $PW_{0,5}$ e PW_2 apresentaram uma diminuição contínua da impedância com o aumento da frequência, tendo uma variação de aproximadamente 10 Ω e 100 Ω respectivamente, mostrando que a condutividade em todo o espectro foi praticamente contínua.



(a)



(b)

Figura 5.16 - Espectro de impedância complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.

Em relação à parte imaginária, observou-se um aumento no valor da impedância

com o incremento da frequência, atingindo valores máximos de $1,0 \times 10^0 \Omega$, $1,0 \times 10^2 \Omega$ e $4,6 \times 10^1 \Omega$. Devido ao range de frequência utilizado, não foi possível dizer se os máximos são picos de relaxação provenientes da condução elétrica por saltos que ocorrem entre as ilhas condutoras geradas pelas regiões ordenadas do polímero ou entre as interfaces polímero/óxido. Pode-se supor que tal comportamento em altas frequências sugere a ocorrência de liberação de carga espacial, onde a energia absorvida em altas frequências é suficiente para os elétrons superarem a barreira de potencial interfacial, resultando na condução eletrônica.

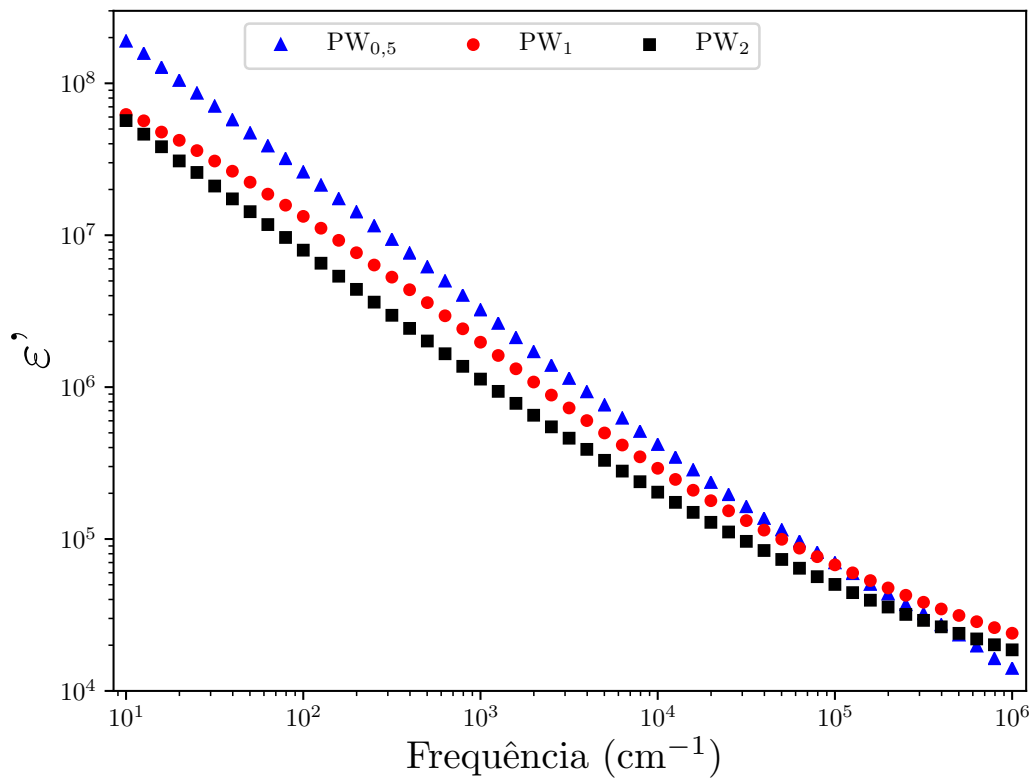
Foram identificados possíveis mecanismos de polarização presentes nas amostras através do espectro dielétrico. A parte real e imaginária da permissividade dielétrica foram calculadas através dos dados de impedância complexa medidas a 25°C com range de frequência de 1 Hz à 1 MHz através das equações,

$$\varepsilon'(\omega) = -\frac{Z'}{\omega C[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (5.2)$$

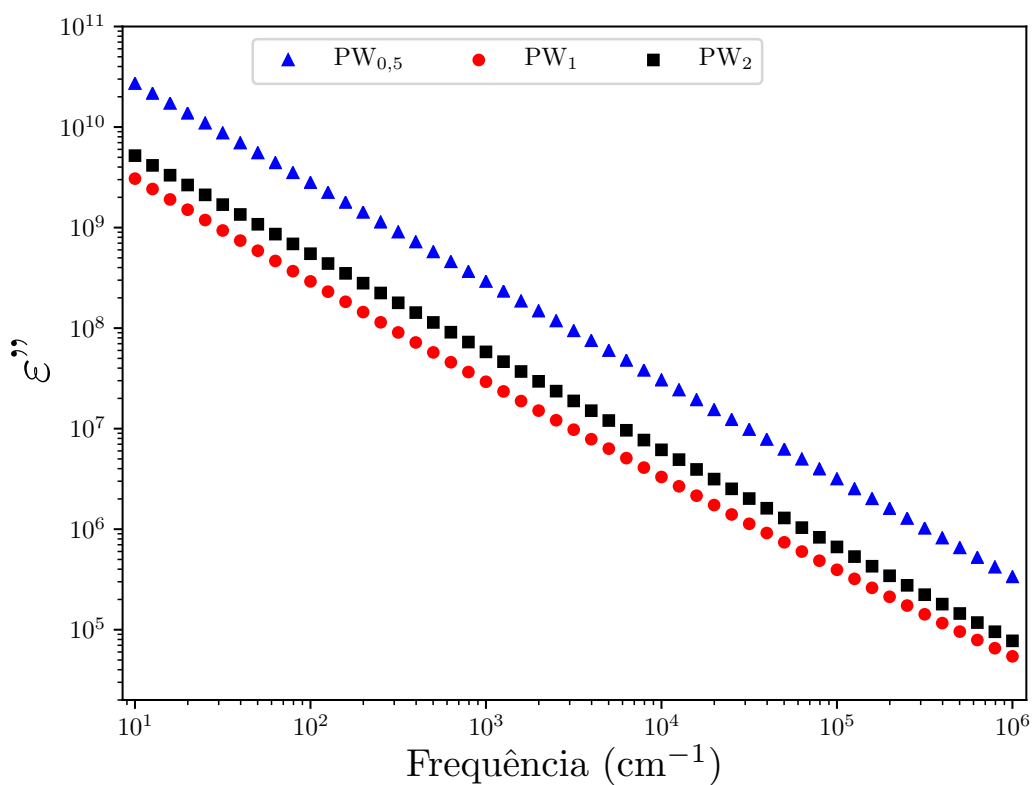
$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{Z''}{\omega C[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (5.3)$$

e mostradas na **Figura 5.17 (a) e (b)**. Em ambos os espectros (real e imaginário), foi observada a diminuição da constante dielétrica, caindo quase linearmente com o aumento da frequência, até atingir seus valores mínimos. Os altos valores da constante dielétrica a baixas frequências estão relacionados aos efeitos de polarização interfacial, comumente encontradas em materiais heterogêneos, podendo ser devido à polarização dos eletrodos, carga espacial ou entre as diferentes fases que compõem os nanocompósitos. Ainda, pode ser também devido à condução *dc* proveniente dos defeitos de cargas atribuídos ao polímero dopado com Cl.

A queda da constante dielétrica em função da frequência está relacionada ao fato de os nanocompósitos apresentarem características semicondutoras com mecanismos de condução polarônicos/bipolarônicos, ou seja, defeitos de cargas que se movem ao longo da cadeia polimérica, além dos portadores provenientes da fase metálica ainda presente nas



(a)



(b)

Figura 5.17 - Espectro de permissividade complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.

estruturas $\text{PW}_{0,5}$ e PW_1 , enquanto as cargas ligadas (dipolos) - incluindo a fase óxido que

também apresenta moléculas de água na estrutura hidratada - tem apenas mobilidade restrita, resultando na polarização do sistema. Dessa forma, ao aumentar a frequência do campo aplicado, os dipolos presentes no sistema não podem se reorientar rapidamente em resposta a esse aumento de frequência, reduzindo a constante dielétrica.

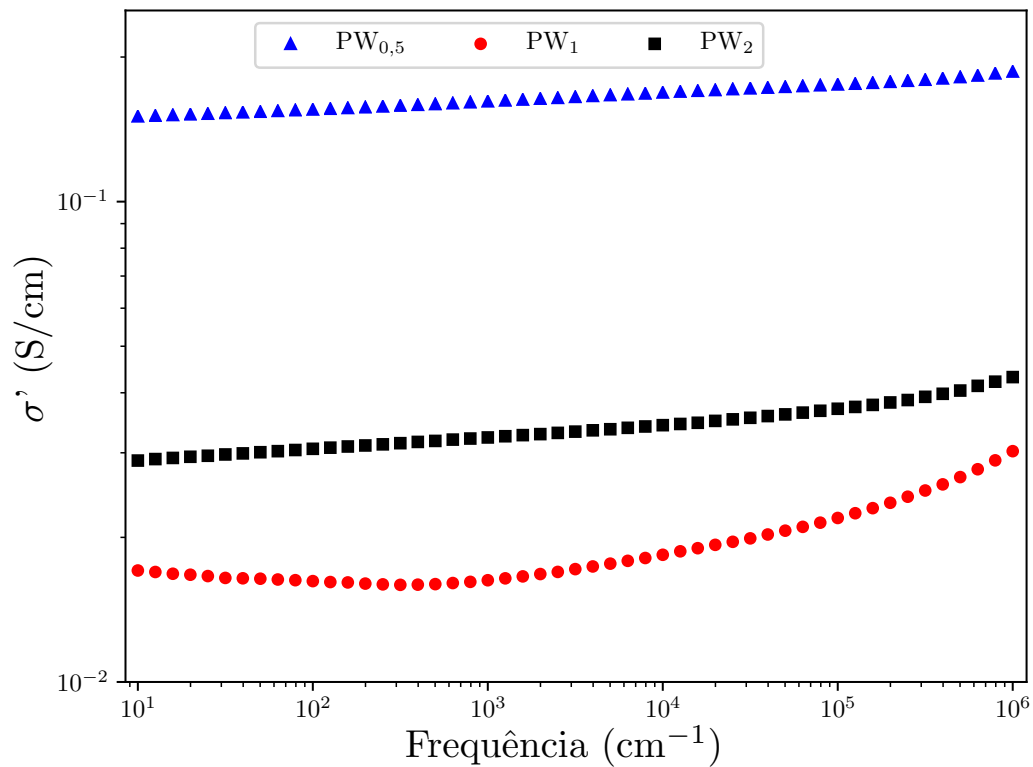
A **Figura 5.18 (a)** e **(b)** mostra a dependência da parte real **(a)** e imaginária **(b)** da condutividade complexa com a frequência, calculada através dos dados de permissividade usando as equações abaixo.

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (5.4)$$

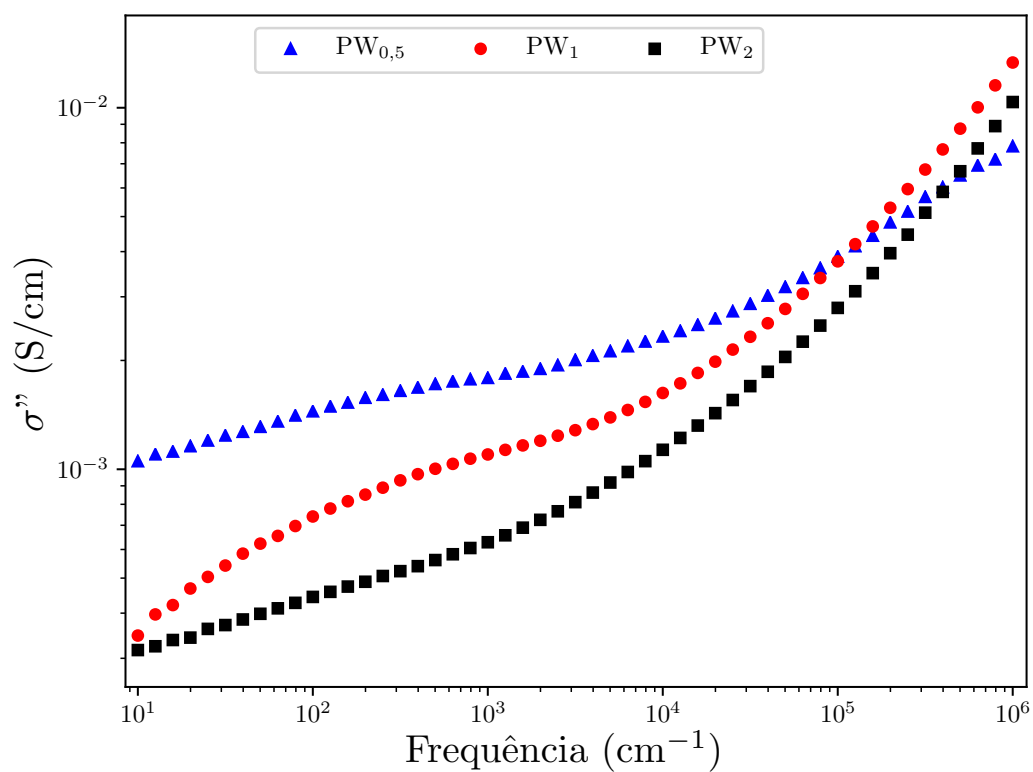
$$\sigma''(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \quad (5.5)$$

A parte real da condutividade representou a condução em fase com o campo elétrico aplicado, enquanto a parte imaginária apresentou a condução fora de fase. Através do gráfico da parte real, observou-se que as amostras PW_{0,5} e PW₂ praticamente não variaram com o incremento de frequência, mostrando que ambas apresentam condutividade *dc*. Diferentemente da amostra PW₁, que apresenta um aumento de condutividade a altas frequências, supõem-se um comportamento segundo a relação conhecida como lei universal de Johnscher, onde a condutividade elétrica é independente da frequência quando $n = 0$, e dependente quando $n > 0$. Isso ocorre pois, em baixas frequências, as regiões desordenadas atuam com alta resistência, atribuindo apenas a condutividade constante. No entanto, em altas frequências a taxa de saltos entre as ilhas condutoras e/ou entre as fases, aumentam a condutividade.

Na parte imaginária vemos um possível pico de relaxamento em PW₁, em torno de 10² Hz. Assim como na **Figura 5.16 (b)**, não é possível dizer se os máximos da condutividade mostram picos de relaxação provenientes da condução elétrica por saltos devido ao range de frequência utilizado. Desta forma, pode-se supor que devido às características de dopagem do polímero, à condução da fase metálica, o tipo de estrutura iônica das fase óxido e à presença de água na estrutura hidratada, há uma condução mista nos nanocompósitos. Essa condução é majoritariamente *dc* dos portadores de carga gerados através dos defeitos de carga presentes na ES-PANI e dos portadores de cargas livres provenientes



(a)



(b)

Figura 5.18 - Espectro de condutividade complexa, (a) real e (b) imaginária dos nanocompósitos.

do W metálico remanescentes em $PW_{0,5}$ e PW_1 . Entretanto, a condução é por saltos entre as interfaces quando a energia é suficiente para romper a barreira de potencial.

Pode-se observar através da **Tabela 5.7** os valores obtidos de resistência elétrica, constante dielétrica e condutividade elétrica. Analisando os valores de condutividades em função do tempo de síntese, nota-se que em 0,5 h a condutividade atingiu o valor de $1,4 \times 10^{-1}$ S/cm, mas em 1 e 2 h, esse valor diminuiu em uma ordem de grandeza, atingindo valores de $1,6 \times 10^{-2}$ e $2,9 \times 10^{-2}$ S/cm, respectivamente.

Tabela 5.7 - Valores de impedância, permissividade e condutividade complexa.

Samples	Z' (Ω)		Z'' (Ω)	
	10Hz	1MHz	10Hz	1MHz
$PW_{0,5}$	$5,6 \times 10^1$	$4,6 \times 10^1$	$0,3 \times 10^0$	$1,0 \times 10^0$
PW_1	$5,0 \times 10^2$	$2,4 \times 10^2$	$1,0 \times 10^1$	$1,0 \times 10^2$
PW_2	$3,0 \times 10^2$	$1,9 \times 10^2$	$3,2 \times 10^0$	$4,6 \times 10^1$
Samples	ϵ'		ϵ''	
	10Hz	1MHz	10Hz	1MHz
$PW_{0,5}$	$1,7 \times 10^8$	$1,2 \times 10^4$	$2,5 \times 10^{10}$	$3,0 \times 10^5$
PW_1	$6,2 \times 10^7$	$2,3 \times 10^4$	$3,0 \times 10^9$	$5,2 \times 10^4$
PW_2	$5,8 \times 10^7$	$1,8 \times 10^4$	$5,0 \times 10^9$	$7,6 \times 10^4$
Samples	σ' (S/cm)		σ'' (S/cm)	
	10Hz	1MHz	10Hz	1MHz
$PW_{0,5}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-3}$
PW_1	$1,6 \times 10^{-2}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$
PW_2	$2,9 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-2}$

Foi relatado nos resultados de DRX que a fase metálica é gradualmente convertida majoritariamente em $WO_3 \cdot 2H_2O$ após 2 h de síntese. Esse fato, conseqüentemente, diminui a mobilidade eletrônica atribuída às cargas livres do W metálico. Ressalta-se que, apesar das interações do $WO_3 \cdot 2H_2O$ com os contra íons, a condutividade foi mantida, sugerindo que o afastamento do Cl observado nas análises dos modelos teóricos PWO não configura a desprotonação do sistema. Ao compararmos com dados experimentais de condutividade da fase polimérica dopada com HCl e outros ácidos dopantes, observa-se que a interação entre as fases do nanocompósito (em todos os tempos de síntese), atribui ao sistema maiores valores de condutividade, mostrando que em tais interações há transferência de cargas que melhoram a mobilidade eletrônica. Nesse contexto, analisaremos na **seção 5.5.2** as características condutoras dos sistemas PWO.

5.5.2 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

As estruturas de bandas de energia foram calculadas ao longo do caminho (Z , Γ , Z) no espaço recíproco para todos os sistemas poliméricos, e o caminho (Γ , X , U , Z , Γ , S , Z) para os sistemas OTDH, OTDH+U e todos os modelos PWO. Os cálculos foram realizados utilizando funções de onda com base em ondas planas. A contribuição dos orbitais atômicos para a criação das bandas de energia foram calculadas projetando a função de onda que descreve o sistema completo sobre as funções de onda localizadas dos respectivos orbitais atômicos. Para todos os sistemas, adotou-se como referência para a origem a energia de Fermi E_F como método de comparação. A estrutura de bandas e densidade de estados dos sistemas poliméricos foram analisadas com o intuito de avaliar as diferenças e implicações causadas devido à mudança de posição de um átomo de Cl para formar o estado de dois pólarons, bem como a diminuição da cadeia polimérica de tetrâmero para dímero, mantendo a propriedade condutora do sistema PANI-Cl(23).

5.5.2.1 Modelos Poliméricos

Observa-se na **Figura 5.19(a-c)**, representada pelo sistema PANI-Cl(23), que o mesmo apresenta características de um material condutor de banda estreita, com largura de aproximadamente 0,11 eV. Nota-se que a banda HOMO se encontra parcialmente preenchida, fato ocorrido devido aos novos estados de energia gerados pelos átomos de Cl. Ao compararmos com os resultados obtidos por Reis, A. *et. al.* [113], vemos que a inserção de átomos de Cl na PANI não dopada possibilitou a transferência de elétrons para estados de energia mais baixos, reduzindo o *gap* de aproximadamente 2,00 eV para 0,41 eV. Esse efeito é observado através da densidade de estados projetada por átomos, em que a maior contribuição provém dos átomos de Cl inseridos, seguidos pelos átomos de C e N (maior contribuição na banda LUMO) e com baixa contribuição dos átomos de H. O máximo da densidade de estados referente ao átomo de Cl se dá em aproximadamente -0,15 eV, estando bem localizada logo abaixo do último estado ocupado da banda HOMO. Assim como mencionado anteriormente, os elétrons de estados energéticos mais altos decaem para os estados de energia gerados pelos átomos de Cl, ou seja, ocorre uma transferência de cargas entre o polímero e os contra íons. Ao compararmos com o sistema PANI-Cl(24) (**Figura 5.19(d-f)**), observou-se que a estrutura de bandas é semelhante ao sistema PANI-Cl(23). Contudo, ocorre o fechamento do *gap* de 0,41 eV visto na PANI-Cl(23) para

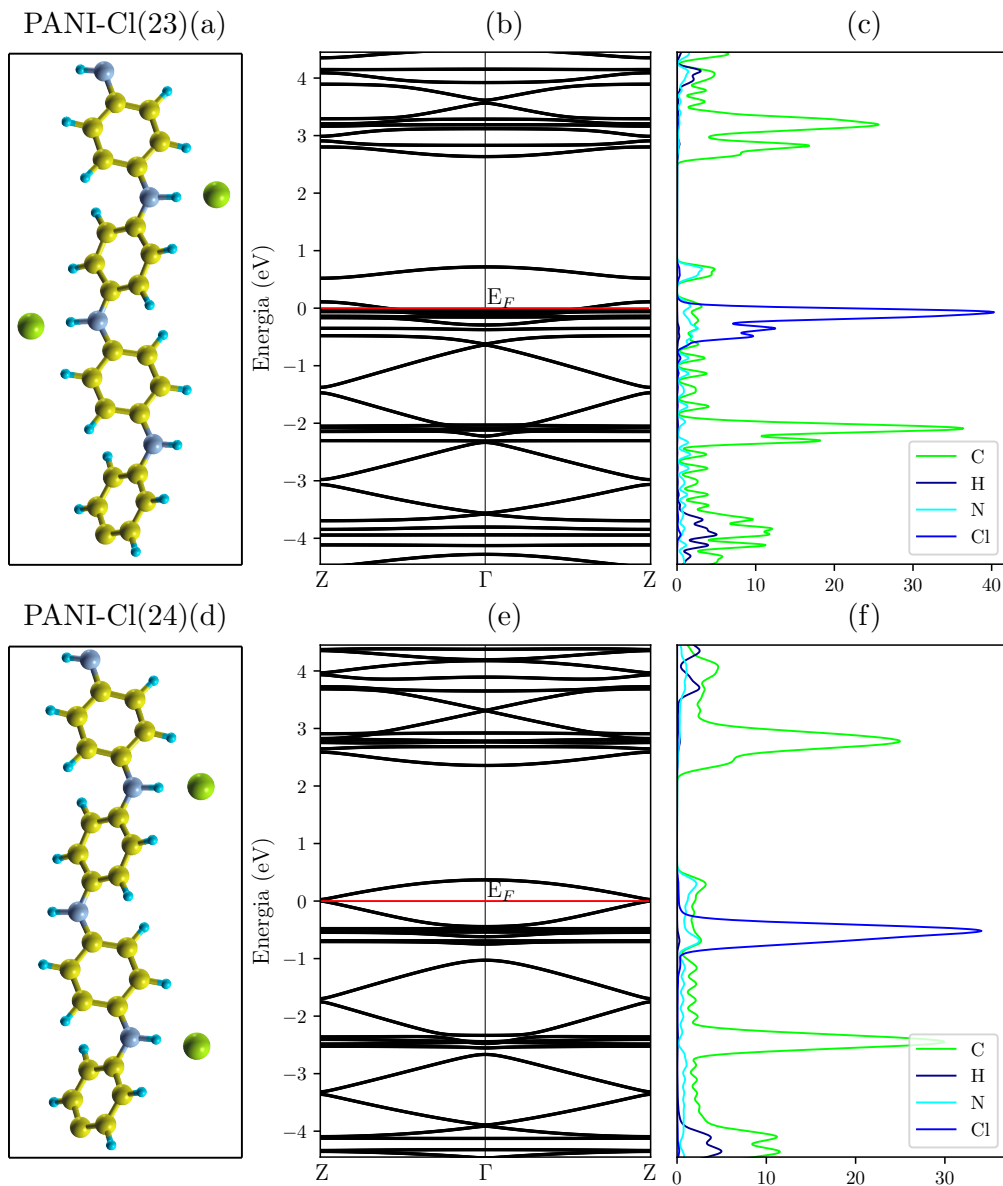


Figura 5.19 - (a e d) Sistema polimérico e suas respectivas (b e e) estrutura de bandas e (d e f) densidade de estados por átomos. Ambos os sistemas de dois polarons quanto bipolarônico mostram propriedades condutoras devido as bandas de energia estarem semi preenchidas, possibilitando a condução dos elétrons. Densidade de estados mostram maior contribuição dos átomos de cloro no nível de Fermi.

zero, quando o Cl foi inserido na posição do N 4. Os estados de energia referentes aos átomos de Cl tornaram-se ainda mais localizados, uma vez que a interação Cl/NH do segundo átomo de Cl agora ocorre entre os átomos de um anel subsequente ao invés do mesmo ligado aos N 2 e 3. Apesar das diferenças citadas, ambas apresentaram características de um material condutor.

Analisando as estruturas de bandas do sistema PANI-DIMER-Cl (**Figura 5.20**), observou-se que esse sistema apresentou propriedades condutoras, onde a banda HOMO

está parcialmente ocupada, possibilitando assim a condução por buracos mesmo após a diminuição de tetrâmero para dímero. Em comparação ao sistema PANI-DIMER-N, observou-se que a ausência do átomo de Cl tornou o polímero um material isolante, com

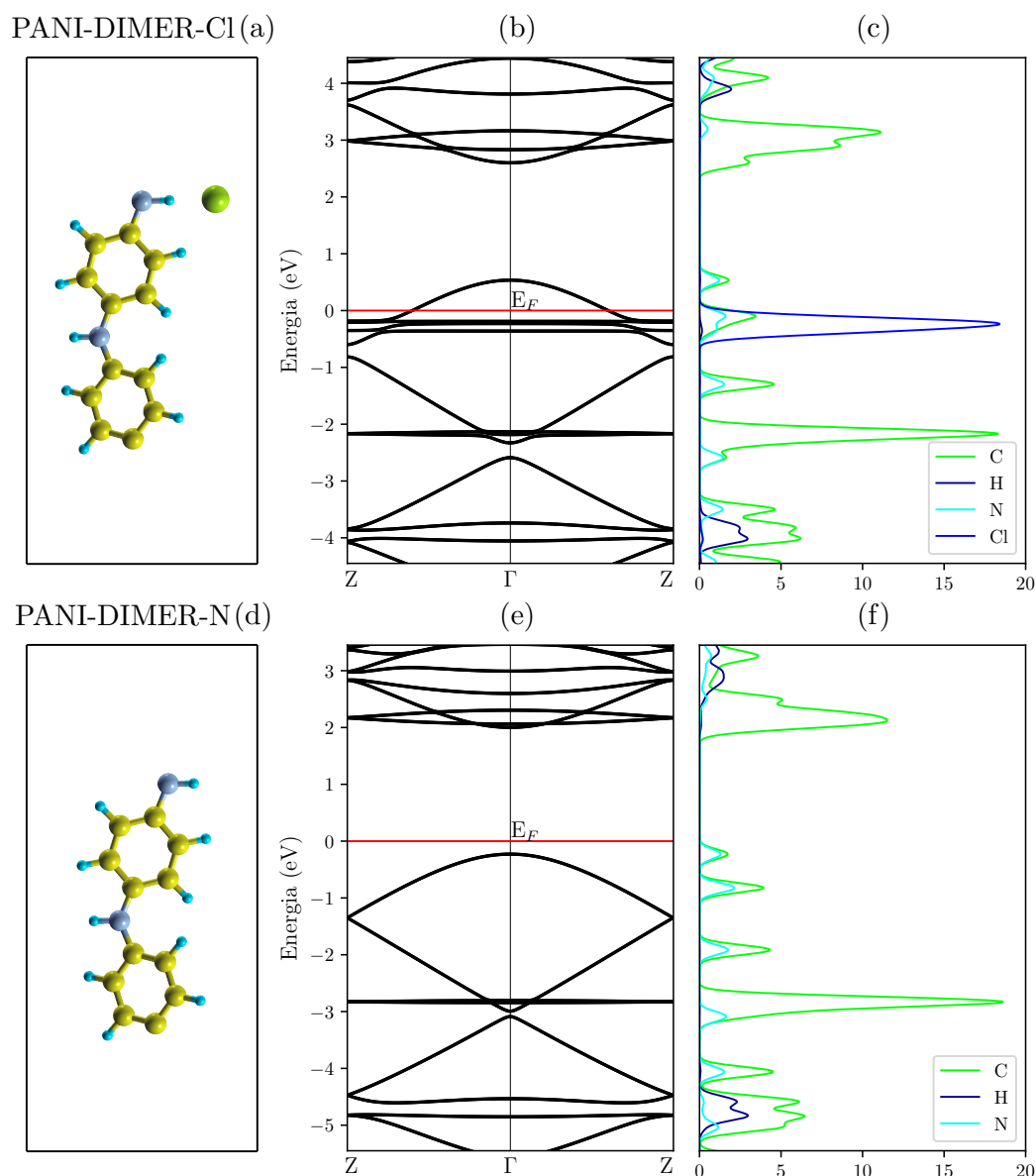


Figura 5.20 - (a e d) Sistema polimérico e suas respectivas (b e e) estrutura de bandas e (d e f) densidade de estados por átomos. O sistema dímero dopado, assim como os dois sistemas tetrâmero, apresenta propriedades condutoras devido a estrutura de bandas apresenta-se semi preenchida, com padrão de densidade de estados também semelhantes, mostrando maior contribuição do átomo de cloro no nível de Fermi. PANI-DIMER-N mostra característica de material isolante, com a ausência do átomo de cloro, apresentando *gap* de 2,2 eV.

gap de aproximadamente 2,2 eV. Esse fato ocorre porque os estados energéticos antes fornecidos pelo Cl abaixo do último estado ocupado já não estão presentes e, dessa forma, os elétrons ocupam estados de energia mais altos, preenchendo toda a banda HOMO.

Construindo o gráfico de densidade de estados em função dos orbitais s e p de todos os sistemas (**Figura 5.21**), vemos que há um deslocamento de energia dos orbitais s e p quando compara-se a PANI-Cl(23) e a PANI-Cl(24). Os picos duplos que apareceram no sistema PANI-Cl(23) tornaram-se apenas um no sistema PANI-Cl(24) devido aos estados de energia gerados pela formação de dois pólarons serem muito próximos. Ao diminuir o sistema para PANI-DIMER-Cl, a energia foi “corrigida” para valores próximos do sistema PANI-Cl(23), convergindo principalmente ao aproximar-se da energia do último estado ocupado, uma vez que no modelo dimérico ocorre a formação de apenas um pólon por cela unitária.

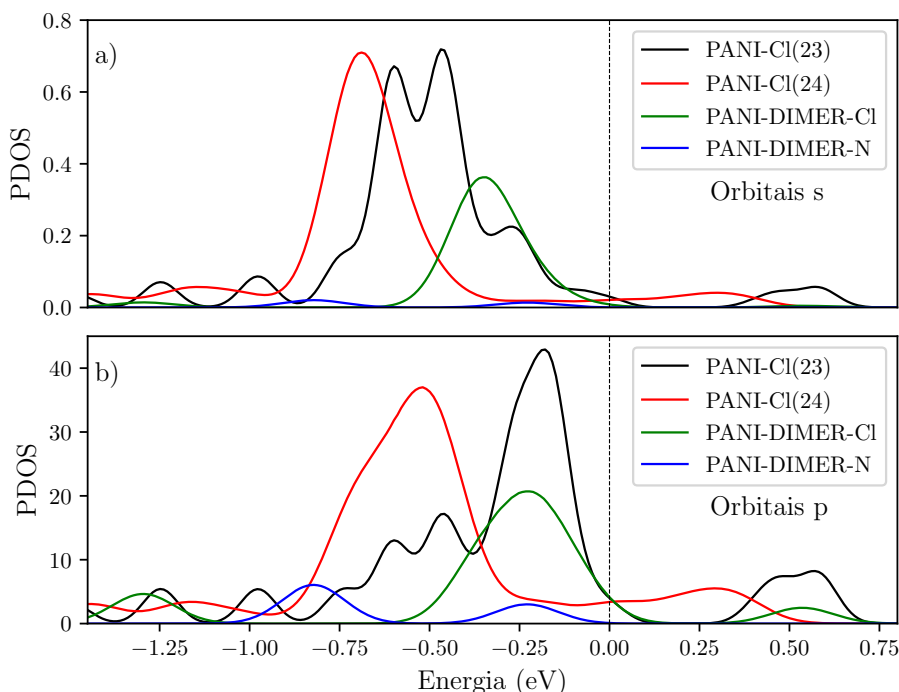


Figura 5.21 - Densidade de estados por orbitais (a) s e (b) p de dos quatro sistemas poliméricos. Diferença na localização dos picos em função da energia dos sistemas PANI-Cl(23) e PANI-Cl(24). Redução da cadeia para dímero dopado com um cloro resulta em densidade de estados dos orbitais s e p semelhante ao sistema bipolarônico em torno do nível de Fermi.

5.5.2.2 Modelos Óxidos Diidratados

A **Figura 5.22 (a-f)** mostra a estrutura de bandas e densidade de estados projetada por átomos e orbitais dos sistemas OTDH e OTDH+U. Nota-se claramente a diferença na energia de gap com a inserção da correção de Hubbard, aumentando de 0,95 eV para 2,60 eV. $Gaps$ experimentais de $WO_3 \cdot 2H_2O$ e $WO_3 \cdot H_2O$ obtidos por UV-Vis utilizando método de Wood-Tauc foram reportados entre 2,00 eV e 2,40 eV [16].

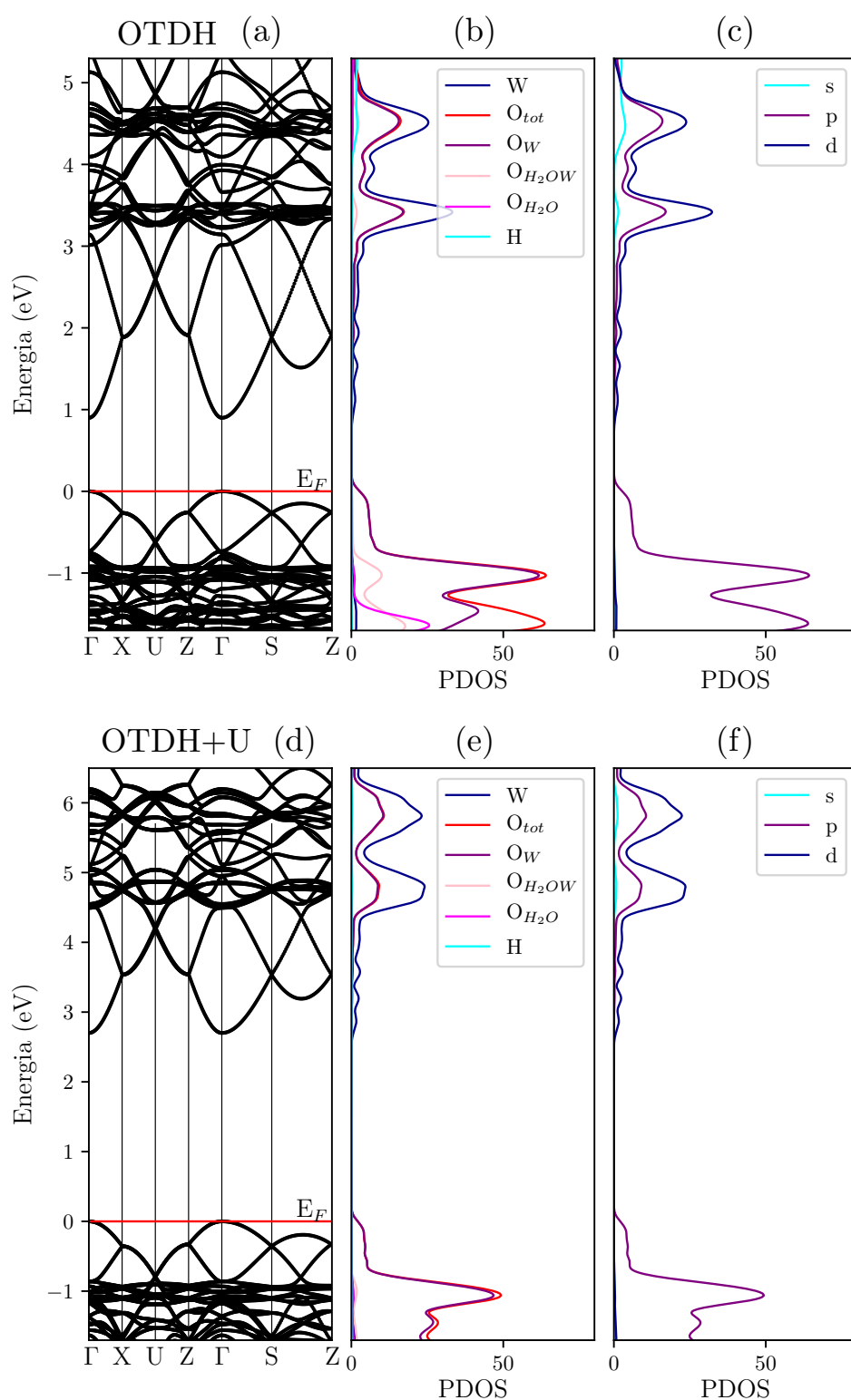


Figura 5.22 - (a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas óxido com e sem interação de Hubbard. O parâmetro de Hubbard mostra grande influência da diferença do *gap* de energia entre os sistemas, aumentando de 0,95 eV para 2,60 eV. As bandas de valência e condução possui maior contribuição dos orbitais *p* dos átomos de oxigênio e orbitais *d* dos átomos de tungstênio.

Na Figura **Figura 5.22** (b) e (e) distribuiu-se a densidade de estados dos átomos

O em 4 grupos: O_{tot} representa a densidade eletrônica total de oxigênio, O_W a densidade dos oxigênios do plano xz, O_{H_2OW} as moléculas H_2O que interagem com os átomos de W no eixo y e O_{H_2O} as moléculas de água que formam as camadas superior e inferior da estrutura.

Os átomos de oxigênio do plano xz contribuem de forma significativa na formação da banda de valência, com pouca contribuição dos oxigênios da água e perpendiculares ao plano xz. A densidade de estados dos átomos de oxigênio provém majoritariamente dos orbitais p , como vemos em **(c)** e **(f)**. Na banda de condução, a maior contribuição provém dos átomos de W, seguida dos átomos de oxigênio do plano xz, onde os orbitais p e d têm maior densidade eletrônica. Esse fato ocorre porque os elétrons dos orbitais d do W migram para os orbitais p dos átomos de O ainda desocupados, motivo pelo qual os orbitais d quase não aparecem na banda de valência. Com base nos resultados obtidos para o *gap* de energia dos sistemas OTDH e OTDH+U, observa-se que a correção de Hubbard se mostrou eficiente na correção da energia dos elétrons fortemente correlacionados, levando ao aumento do *gap* para valores próximos aos resultados experimentais relatados.

5.5.2.3 Modelos PWO em Superfície e no Volume

A estrutura de bandas de energia dos nanocompósitos foram calculadas utilizando o mesmo caminho no espaço recíproco do $WO_3 \cdot 2H_2O$, sendo este (Γ , X, U, Z, Γ , S, Z), onde o caminho (Z, Γ) corresponde também ao utilizado nos sistemas poliméricos. Assim, pode-se identificar as possíveis modificações na estrutura de bandas de energia dos nanocompósitos em relação aos sistemas analisados isoladamente.

A **Figura 5.23** mostra a estrutura de bandas de energia de todos os sistemas, em superfície e no volume, com e sem a presença do átomo de Cl. Observa-se que as bandas de energia correspondentes à fase polimérica surgem exatamente na região de *gap* correspondente à fase óxido, levando o mesmo a 0,0 eV. Todos os sistemas são bastante semelhantes, não havendo diferenças na forma de suas estruturas, com exceção dos estados provenientes dos átomos de Cl, além da diferença no nível de Fermi causada pela variação da cela unitária. Nos sistemas dopados, por exemplo, notou-se que o último estado ocupado da banda de valência do sistema OTDH+U agora encontra-se no limite da banda de condução. Isso ocorre, pois a fase polimérica possui níveis de energia preenchidos mais altos que a fase óxido. Assim, ao serem excitados, os elétrons da fase polimérica migram

para os estados de energia mais alto desocupados do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Comparando PWO-Cl-S e PWO-Cl-B, houve uma pequena diferença na energia de Fermi causada pela variação de volume da cela unitária de aproximadamente $-0,15$ eV. Analisando os sistemas não dopados, observou-se que a diferença de energia em seus respectivos níveis são praticamente os mesmos. No entanto, comparando com os sistemas dopados, a influência do átomo de cloro é percebida, aumentando a energia da banda de valência da fase óxido.

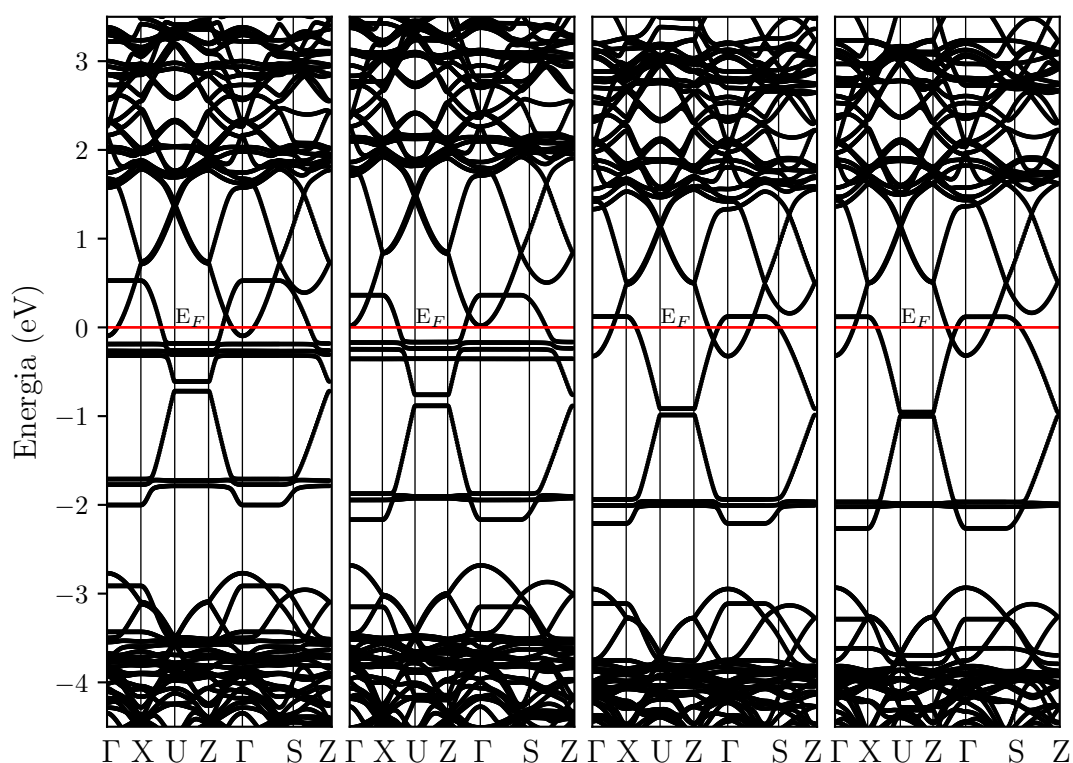


Figura 5.23 - Estrutura de bandas de energia dos sistemas nanocompósitos em superfície e volume, dopado e não dopado. Os níveis de energia da fase polimérica surgem no meio do *gap* do óxido diidratado. Alterações no nível de Fermi são observadas, tanto com relação a presença do átomo de cloro como da variação da cela unitária nos sistemas em superfície e volume.

As **Figuras 5.24 e 5.25** mostram a densidade de estados por átomos e por orbitais dos sistemas em superfície e no volume. Vemos que os átomos de O e W têm maior contribuição nas bandas de valência e condução, assim como no sistema OTDH+U. Todavia, a maior contribuição na região correspondente ao *gap* de energia em OTDH+U é proveniente dos átomos de C, N e Cl (nos sistemas que contém Cl). Analisando a densidade por orbitais, nota-se que são os orbitais *p* da fase polimérica os responsáveis por promoverem os elétrons para a os orbitais *d* dos átomos de W da fase óxido, havendo então uma transferência de cargas entre as fases. Assim, pode-se supor que o polímero

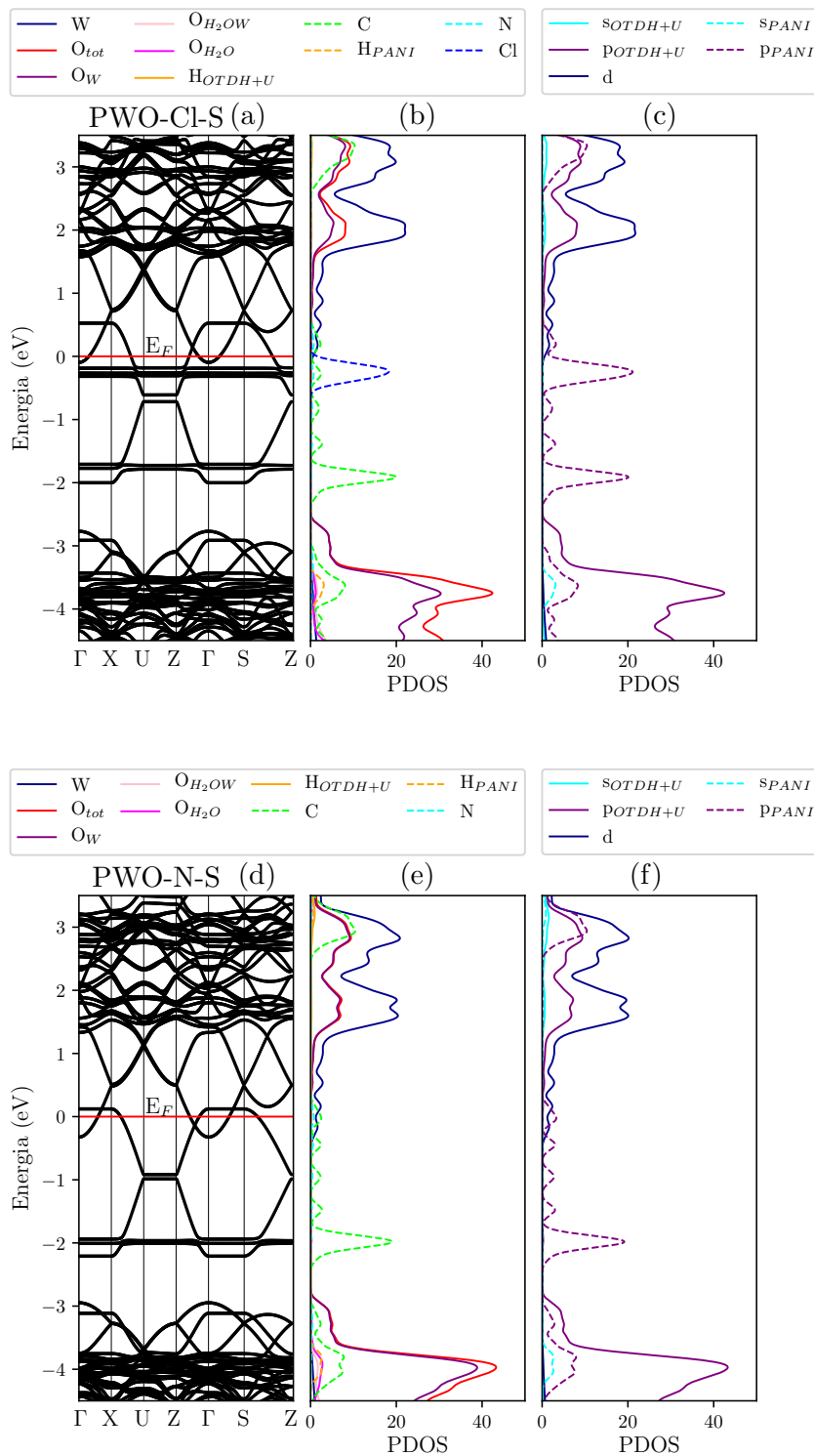


Figura 5.24 - (a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas PWO-Cl-S e PWO-N-S. A presença do átomo de cloro causa uma pequena diferença de energia no nível de Fermi, deslocando a posição do mais alto estado ocupado. A densidade e estados mostra que os orbitais p dos átomos de cloro e carbono das fases poliméricas dopada e não dopada, respectivamente, são responsáveis por promover os elétrons para a os orbitais d do tungstênio, havendo então uma transferência de cargas entre as fases.

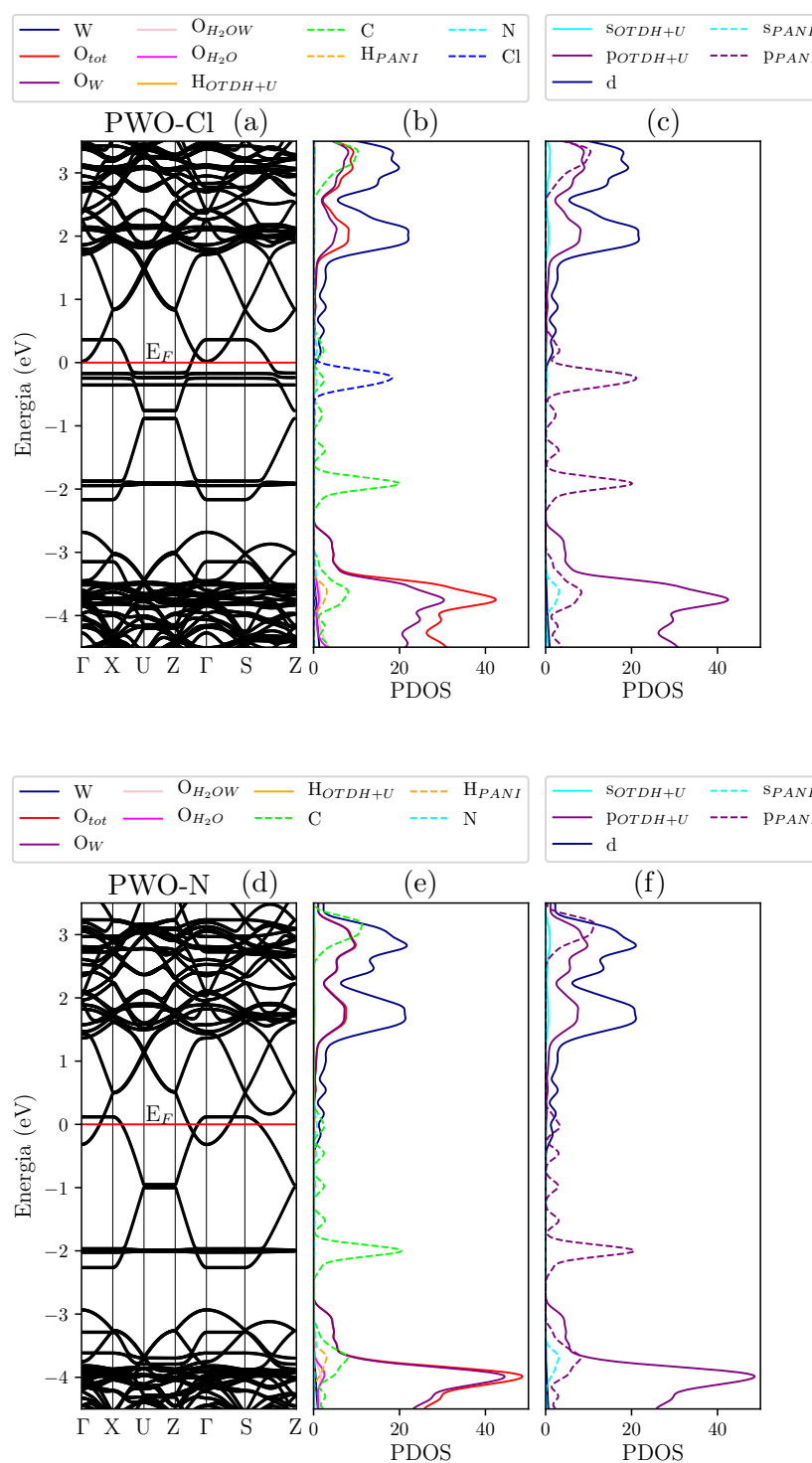


Figura 5.25 - (a e d) Estrutura de bandas (b e e) densidade de estados por átomos e (d e f) densidade de estados por orbitais dos sistemas PWO-Cl e PWO-N. Assim como nos sistemas em superfície, a presença do átomo de cloro causa uma pequena diferença de energia no nível de Fermi, deslocando a posição do mais alto estado ocupado, mas essa alteração ocorre também devido a variação na cela unitária. Analogamente, a densidade e estados mostra que os orbitais p dos átomos de cloro e carbono das fases poliméricas dopada e não dopada, respectivamente, são responsáveis por promover os elétrons para a os orbitais d do tungstênio, havendo então uma transferência de cargas entre as fases.

funciona como uma ponte eletrônica de condução nas lacunas energéticas do OTDH+U nos nanocompósitos, tornando-o um material condutor. É interessante notar que mesmo com a ausência do átomo de Cl, o sistema nanocompósito neutro apresentou as mesmas características do sistema dopado. Vemos que as interações entre as fases do nanocompósito geram transferências de cargas através dos orbitais p do polímero para os orbitais d da fase óxido, aumentando a mobilidade eletrônica. Assim, ainda que haja a ausência do Cl, a contribuição dos orbitais do C e N da fase polimérica e os orbitais do W e O da fase óxido aumenta a densidade de estados do nanocompósito, resultando no aumento de sua condutividade elétrica.

No **Capítulo 3.1** mencionamos o trabalho de Souza *et. al.* 2018 [14]. O modelo de nanocompósito PANI/CuO mostrou resultados semelhantes em relação às propriedades eletrônicas de um óxido metálico (CuO) com o polímero neutro, onde os estados energéticos da fase polimérica surgem na região de *gap* da CuO, atribuindo ao sistema um aumento de condutividade. Esses dados corroboram com os resultados obtidos na presente pesquisa.

5.5.3 Densidade de Cargas

Adotou-se a carga de Lowdin como parâmetro de distribuição de cargas com o intuito de analisar o fluxo de carga que ocorre nos nanocompósitos. A carga de Lowdin foi calculada através da projeção das funções de onda sobre os orbitais atômicos de valência [121], onde o módulo quadrado dessa projeção foi integrado sobre o volume do átomo. Optou-se por realizar o cálculo da carga de Lowdin, o mapa da distribuição de cargas e o potencial iônico apenas dos sistemas em superfície, uma vez que não houve mudanças significativas ao comparar os mesmos com os sistemas do tipo bulk.

A **Tabela 5.8** mostra a variação da carga de Lowdin para PWO-Cl-S e PWO-N-S. Representamos aqui $\Delta C_{Lowdin}(\text{PANI-DIMER-Cl})$ como a diferença de carga entre o nanocompósito PWO-Cl-S e o dímero dopado PANI-DIMER-Cl, e $\Delta C_{Lowdin}(\text{OTDH+U})$ a diferença de carga entre o nanocompósito PWO-Cl-S e a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Foi observada uma perda na distribuição de carga da PANI-DIMER-Cl de -0,2459 em relação ao nanocompósito formado, e um aumento equivalente de +0,2636 no OTDH+U. Assim, como citado anteriormente, ocorreu uma transferência de carga do polímero para o óxido.

Observou-se também uma diferença em relação à perda e ganho de cargas entre as duas fases, o que violaria o princípio da conservação da carga. Isso ocorre, pois, há uma imprecisão na região de volume em relação à posição de cada átomo, refletindo certa imprecisão no cálculo da distribuição de carga, mas resultando em uma boa compreensão sobre o fluxo de cargas no sistema.

Tabela 5.8 - Valiação da carga de Lowdin entre a fase polimérica dopada e a fase óxido, bem como da fase polimérica não dopada e a fase óxido, representando a direção do fluxo de carga nos nanocompósitos PWO-Cl-S e PWO-N-S.

Sistema	$\Delta C_{Lowdin}(\text{PANI-DIMER-Cl})$	$\Delta C_{Lowdin}(\text{OTDH+U})$
PWO-Cl-S	-0,2459	+0,2636
Sistema	$\Delta C_{Lowdin}(\text{PANI-DIMER-N})$	$\Delta C_{Lowdin}(\text{OTDH+U})$
PWO-N-S	-0,4961	+0,5226

Analogamente, descrevemos como $\Delta C_{Lowdin}(\text{PANI-DIMER-N})$ a diferença de carga entre o nanocompósito PWO-N-S e o dímero não dopado PANI-DIMER-N, e $\Delta C_{Lowdin}(\text{OTDH+U})$ a diferença de carga entre o nanocompósito PWO-N-S e a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Houve uma perda na distribuição de carga da PANI-DIMER-N de -0,4961 em relação ao nanocompósito formado, e um aumento equivalente a +0,5226 no OTDH+U, valores duas vezes maiores que a transferência de carga entre o estado dopado e o óxido.

A **Figura 5.26** representa o mapa do potencial iônico local **(a)** e a distribuição de carga **(b)** no plano normal ao crescimento da cadeia polimérica, mostrando as interações eletrônicas entre as duas fases. Os sistemas em superfície apresentaram interações iônicas atrativas entre a PANI e a superfície do óxido, mas com maior densidade na camada onde ocorrem as ligações iônicas polares W-O no plano xz, o qual possui maior densidade de carga eletrônica no átomo com maior eletronegatividade (neste caso o átomo de O). O átomo de Cl causou uma pequena distorção na distribuição do potencial iônico ao comparar com a estrutura neutra.

Na distribuição de cargas **(b)**, notou-se que a densidade em ambos os sistemas tem caráter bem localizado, com maior densidade em torno dos átomos de O, seguido dos átomos de C ao longo da cadeia polimérica, com densidade bastante expressiva. Entretanto, há regiões intermediárias de densidade de cargas entre a fase polimérica e o átomo

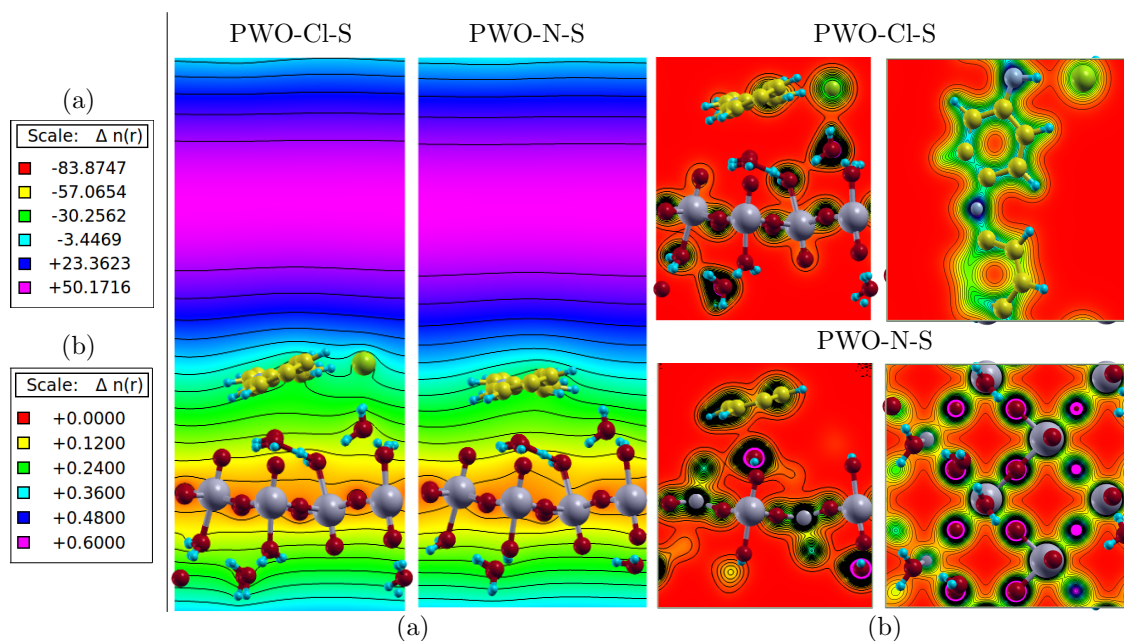


Figura 5.26 - Representação do mapa de potencial iônico e densidade de carga elétrica dos sistemas nanocompósitos em superfície. (a) A escala do potencial iônico varia de -83,87 (vermelho) à +50,17 (lilás), em um plano perpendicular ao crescimento da cadeia polimérica, sendo esta, na direção longitudinal ao eixo z , apresentando maior interação atrativa entre as ligações iônicas W-O e -30,25 (verde) entre as duas fases e (b) mostra a escala de densidade de cargas variando de 0 (vermelho) à 0,6 (lilás) nas direções perpendiculares e paralelas ao eixo z , na qual apresenta maior distribuição de cargas em todos dos átomos mais eletronegativos.

de Cl, bem como entre o átomo de Cl e uma molécula de água, que por sua vez, apresenta também uma região intermediária entre a molécula de água e o oxigênio da fase óxido, assim como entre a cadeia e a fase óxido.

Em comparação com a escala de cores (b), essas regiões possuem pouca densidade eletrônica. No caso dos polímeros condutores dopados por protonação, sabe-se que o contra íon não participa de maneira efetiva da condução eletrônica, apenas contribui para o balanço de cargas na cadeia polimérica, de maneira que a condução eletrônica se dá por mecanismos intra e inter cadeia, além dos saltos entre as ilhas condutoras formadas pelas regiões cristalinas dos polímeros.

Os resultados observados na **Figura 5.26** corroboram os dados experimentais observados por FTIR. Na **Figura 5.26**, fica claramente observado que a interação que ocorre entre a fase polimérica e óxido é puramente eletrostática, destacando em verde o valor do potencial atrativo em torno de -30,0. Esse tipo de interação resulta nas posições das bandas de absorção nos espectros de FTIR (**Figura 5.13**), uma vez que não foram observados

deslocamentos de bandas e nem formação de novas bandas (em caso de interações químicas entre as fases). Por isso, os dados teóricos de densidade de cargas corroboram com os dados experimentais de FTIR, mostrando que as fases dos nanocompósitos interagem entre si puramente por atração eletrostática, e não por interações químicas.

5.5.4 Transporte Eletrônico

Nesta seção serão abordados os resultados do transporte eletrônico dos sistemas PANI-DIMER-Cl, PANI-DIMER-N, OTDH+U, bem como dos sistemas PWO-Cl-S e PWO-N-S, como comparativo antes e após a formação dos nanocompósitos. A transmitância quântica e a corrente elétrica em função da tensão foi calculada utilizando o pacote *Want* [122], implementado ao software *Quantum Espresso*. Como visto na seção 4.3.5 utilizou-se a fórmula de Landauer [101] considerando um sistema periódico infinito e a baixa temperatura.

5.5.4.1 Transmitância Quântica

A Figura 5.27 mostra o gráfico da transmitância quântica em unidade de $(2e^2/h)$ dos cinco sistemas mencionados anteriormente, em função da energia em unidade de eV, tomando a energia de Fermi = 0,0 como comparativo.

Com exceção do sistema PANI-DIMER-N, todos os outros apresentaram transmitância em torno do nível de Fermi, não havendo *gap* de energia (como visto na estrutura de bandas), o que pela equação 4.52 resulta em condutância de $2e^2/h$. Assim, pode-se dizer que a PANI-DIMER-Cl e os nanocompósitos PWO-Cl-S e PWO-N-S se comportaram como condutores em termos de transporte de carga eletrônica. Em relação à PANI-DIMER-N, surgiu uma região de *gap* de aproximadamente 2,2 eV em torno do nível de Fermi, resultando em transmitância nula no intervalo de -0,2 eV à 2,0 eV. Da equação 4.52 nota-se então que a condutância é nula em torno do nível de Fermi. Assim, pode-se assumir que a PANI-DIMER-N de fato comporta-se como um material isolante, uma vez que a mesma é a representação da PANI em sua forma neutra, leucoesmeraldina.

Da mesma forma, o sistema OTDH+U apresentou uma região de *gap* de 2,6 eV em torno do nível de Fermi onde a transmitância é nula no intervalo de -1,6 eV à 1,0 eV. Observa-se, ainda, que os espectros de transmitância dos nanocompósitos são

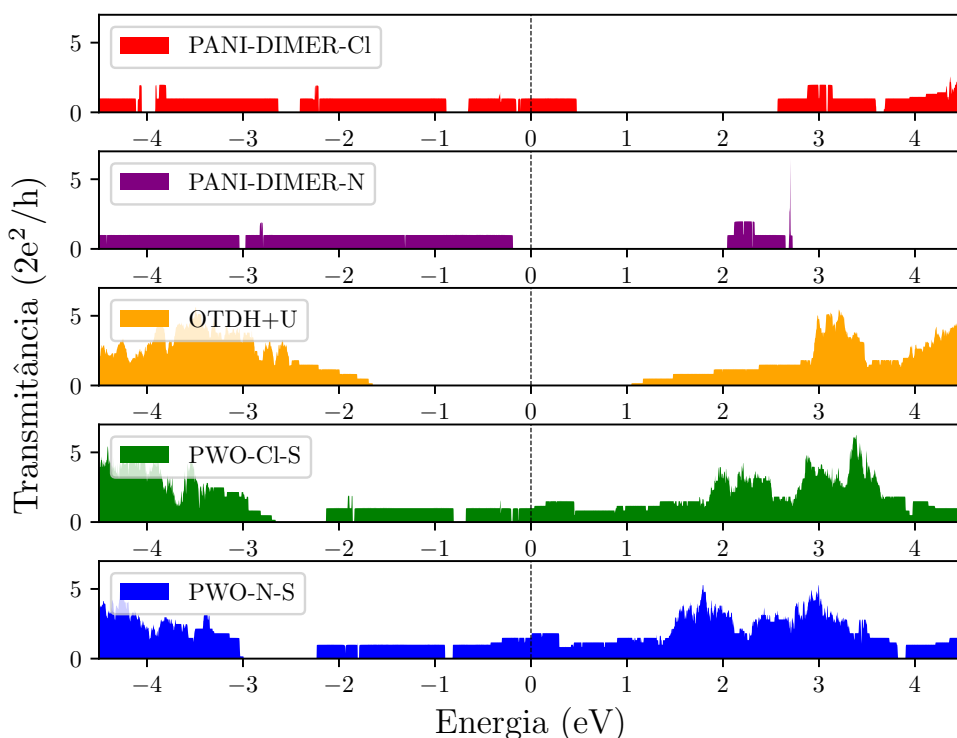


Figura 5.27 - Espectro de transmitância quântica dos cinco sistemas adotados em função da energia. Tomou-se como referência zero a energia de Fermi para comparação. Os modelos OTDH+U e PANI-DIMER-N apresentaram *gap* de energia em torno do nível de Fermi, de 2,6 eV e 2,2 eV, respectivamente, com condutância nula nos intervalos de seus respectivos *gaps*. Os demais modelos, todos mostraram caráter condutor em termos de transporte de carga eletrônica, com condutância de $2e^2/h$.

consideravelmente semelhantes, com pouca diferença na região do nível de Fermi, podendo ser resultado da pouca influência do átomo de Cl na condução eletrônica. Ficam evidentes as contribuições de transmitância de cada fase, pois as mesmas são bem características ao compararmos com seus estados isolados. Apesar de a PANI-DIMER-N e o óxido OTDH+U serem materiais com *gap* relativamente alto, a formação do nanocompósito PWO-N-S, assim como o PWO-Cl-S, apresentou propriedades condutoras, mostrando que a fase polimérica pode funcionar como uma ponte eletrônica que reduz o *gap* de energia da fase óxido.

5.5.4.2 Corrente vs Tensão

A **Figura 5.28** mostra o comportamento condutor e isolante através das curvas de corrente elétrica em unidade de μA em função da tensão aplicada em unidade de eV para todos os sistemas. Adotou-se o eixo correspondente à tensão aplicada no sistema OTDH+U com intervalo de -3,0 eV à 3,0 eV, destacado na parte superior do gráfico (em

laranja).

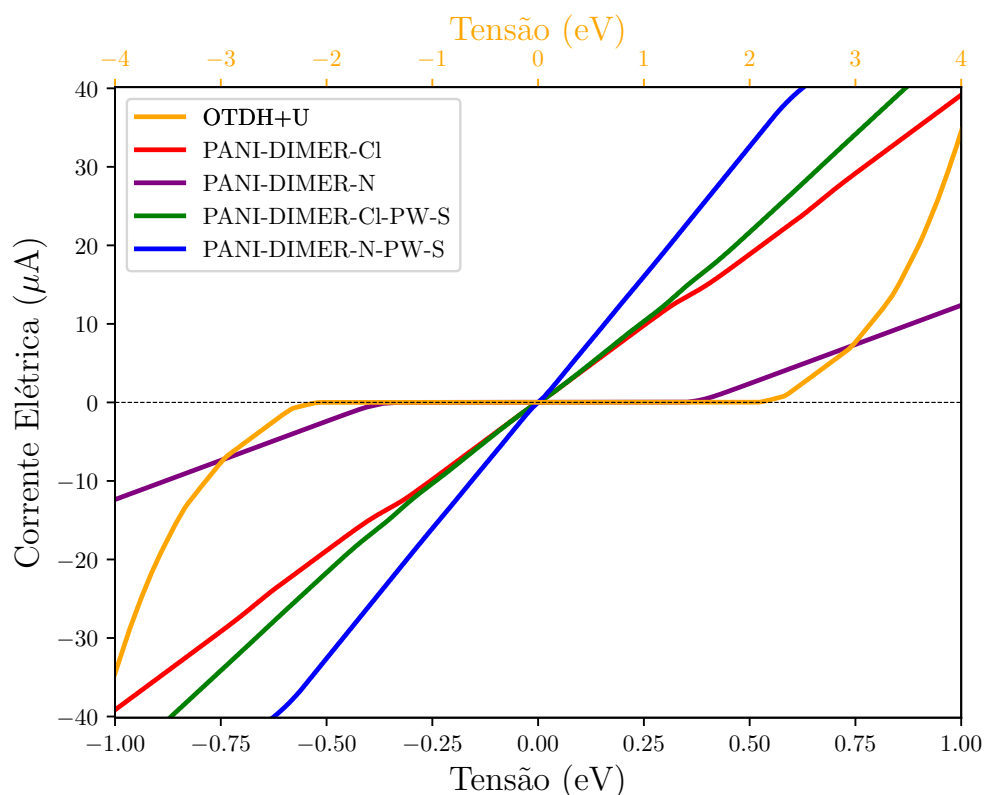


Figura 5.28 - Gráfico de corrente elétrica dos cinco sistemas, isolado e nanocompósitos, em função da tensão. Os sistemas isolados OTDH+U e a PANI-DIMER-N apresentaram corrente nula nos intervalos 0,00 eV à 2,00 eV e 0,00 eV à 0,37 eV, respectivamente, mostrando um caráter isolante. O sistema polimérico dopado PANI-DIMER-Cl, bem como os sistemas nanocompósitos, apresentaram corrente variando linearmente com a tensão aplicada em todo o intervalo, mostrando os mesmo possuem características de um metal.

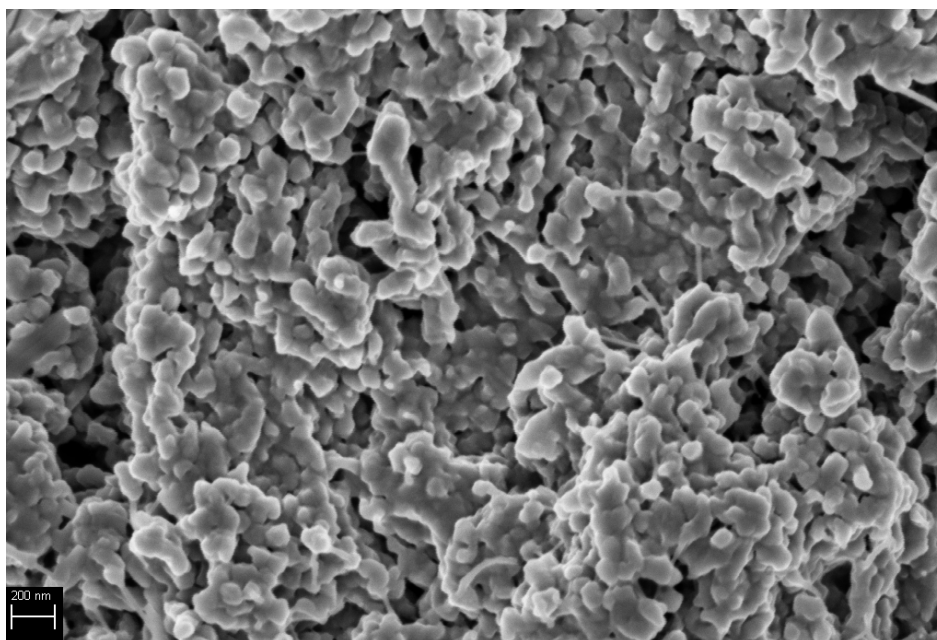
No sistema OTDH+U o comportamento da curva $I \times V$ tem o caráter não-ôhmico, onde a corrente elétrica é nula até 2,0 eV, e para maiores valores de tensão a corrente cresce exponencialmente. É importante ressaltar que a fase óxido representa um material isolante que não possui condução a baixas tensões. Analogamente, a fase polimérica não dopada (PANI-DIMER-N) possui corrente elétrica nula até 0,37 eV e, a partir desse valor, cresce linearmente com a tensão. O intervalo de energia nula da fase polimérica é menor devido ao seu *gap* ser mais estreito em relação à fase óxido. Assim, a mesma passa a conduzir em um intervalo menor.

Analisando o comportamento da corrente elétrica dos sistemas PANI-DIMER-Cl e os nanocompósitos, observou-se que todos apresentam curva característica de materiais condutores, onde a corrente varia linearmente com a tensão aplicada, com comportamento

ômico típico a partir da origem. Comparando os resultados das propriedades eletrônicas de um sistema nanocompósito apresentando apenas as fases de polianilina e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PWO) em relação ao sistema experimental (PW), vemos que PWO apresentou uma boa aproximação das propriedades eletrônicas associadas aos mecanismos de condução vistos na **seção 5.5.1**. Assim, pode-se supor que em uma síntese experimental, obtendo-se apenas duas fases como produto final ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o mesmo pode apresentar ótimas propriedades de condução, visto que o nanocompósito PW_2 obtido apresenta condutividade superior aos materiais precursores isolados.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar a morfologia dos nanocompósitos $\text{PW}_{0,5}$ e PW_2 . O nanocompósito com 0,5 h de síntese mostrado na **Figura 5.29** exibe claramente a morfologia da fase polimérica (ES-PANI), apresentando nanofibras [14, 62].

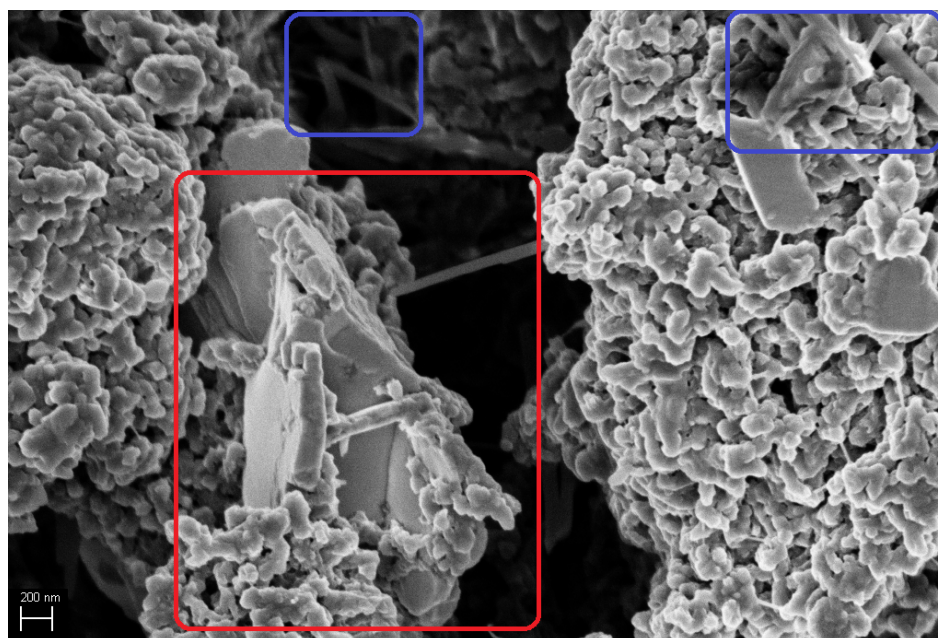


(a) 200 nm e Mag. = 70.00 KX

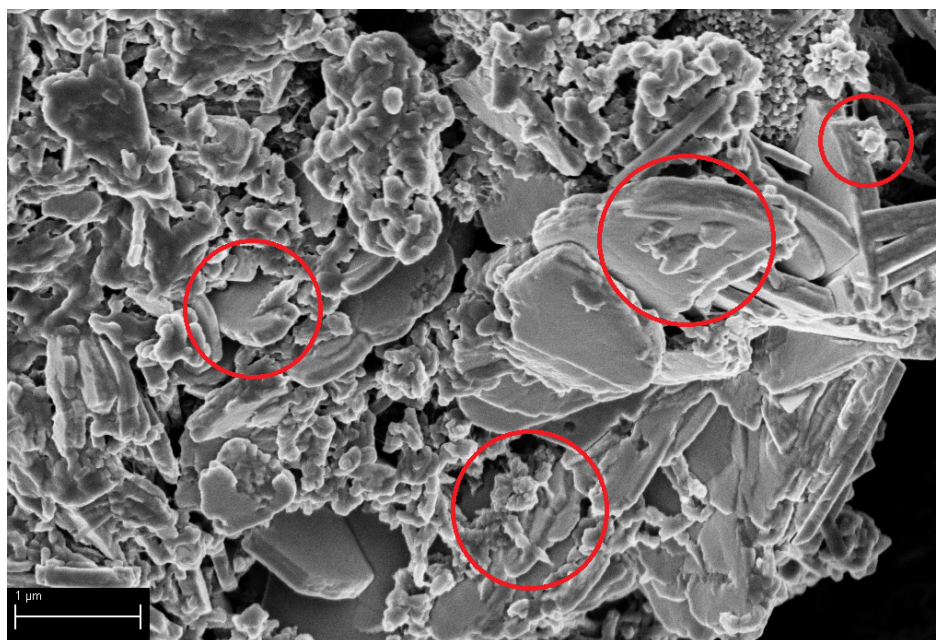
Figura 5.29 - Morfologia típica da fase ES-PANI apresentando nanofibras.

Em meio a fase polimérica, nota-se na **Figura 5.30 (a) e (b)** a presença de microplacas de diferentes tamanhos e espessuras formadas pelo óxido diidratado [16]. Destaca-se em vermelho as regiões onde a ES-PANI deposita-se sobre essas microplacas,

mostrando que as duas fases formam uma superfície de contato. Além disso, na **Figura 5.30 (a)** nota-se também a presença de uma morfologia de nanobastões, destacada em azul, possivelmente formada pela fase ANI-Hidroclorada [81].



(a) 200 nm e Mag. = 70.00 KX

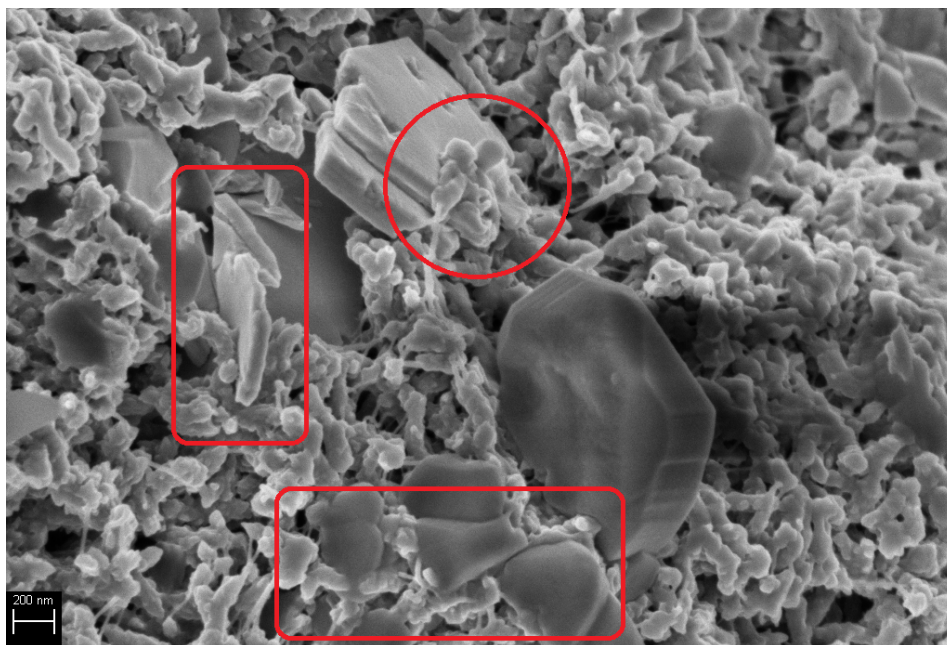


(b) 200 nm e Mag. = 50.00 KX

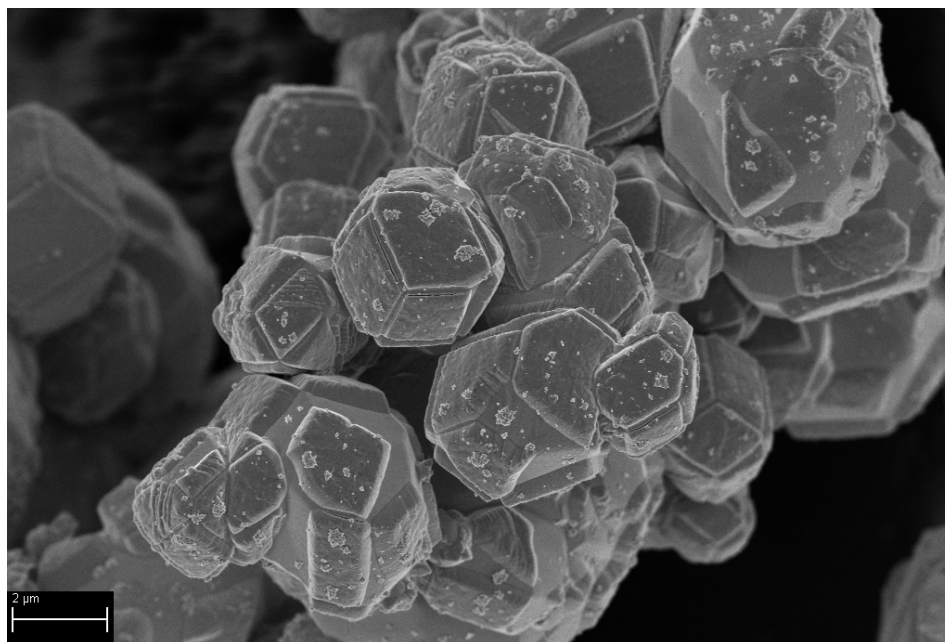
Figura 5.30 - (a) Morfologia de microplacas da fase óxido diidratado em meio a ES-PANI e possível morfologia da fase ANI-Hidroclorada destacada em azul e (b) a interação entre as fases ES-PANI/ $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ destacado em vermelho.

Observa-se também na **Figura 5.31 (a)**, que além das microplacas de óxido diidratado, existe a presença de tungstênio metálico remanescente, estando parcialmente

consumido. Pode-se notar a perda de regularidade em comparação com a **Figura 5.31 (b)**, onde mostra a morfologia somente do tungstênio metálico, onde o mesmo apresenta morfologia bastante regular.



(a) 200 nm e Mag. = 70.00 KX

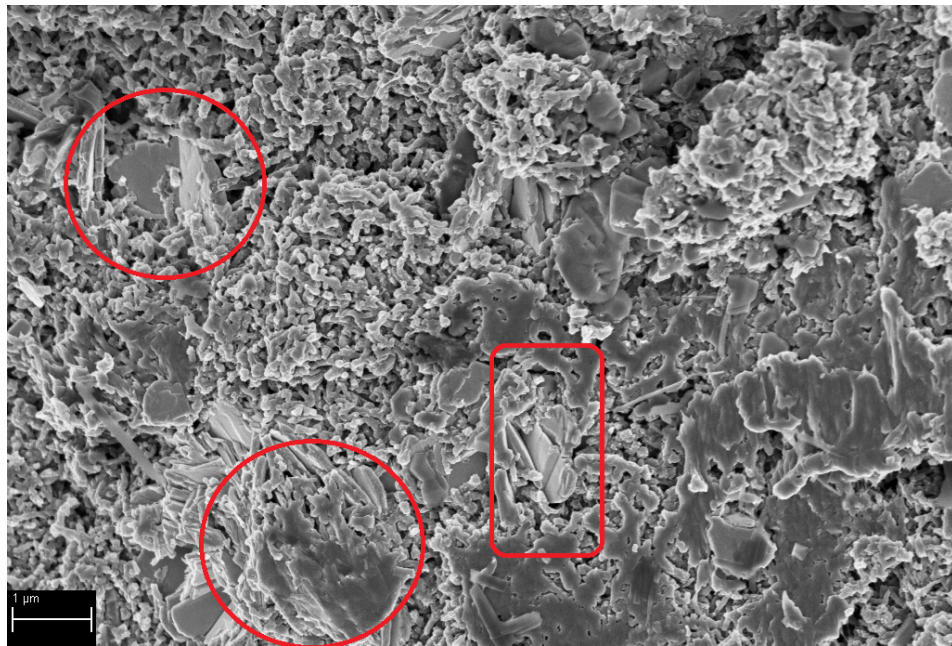


(b) 200 nm e Mag. = 70.00 KX

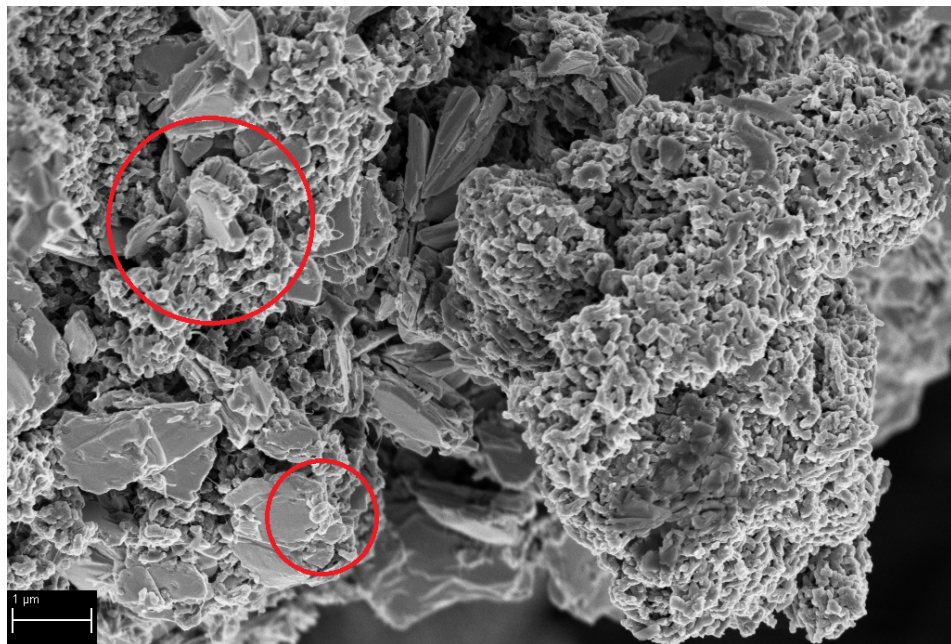
Figura 5.31 - Morfologia de (a) tungstênio metálico remanescente no processo de oxidação e (b) morfologia do tungstênio metálico com simetria e forma regular.

Em comparação com o nanocompósito com 2 h de síntese mostrado na **Figura 5.32 (a) e (b)**, é observado o mesmo tipo de morfologia vista no nanocompósito $PW_{0,5}$,

exibindo também uma predominância da fase polimérica. Nota-se também a melhor formação das microplacas de óxido diidratado [16] e a interação entre a fase polimérica, mostrada nas **Figuras 5.32 (a) e (b)**, e **Figura 5.33 (a) e (b)**, destacando em vermelho as regiões de contatos entre as duas fases.



(a) 200 nm e Mag. = 80.00 KX



(b) 2 μm e Mag. = 15.00 KX

Figura 5.32 - (a) e (b) Morfologia do nanocompósito PW_2 mostrando a imersão das microplacas de óxido diidratado em meio a ES-PANI.

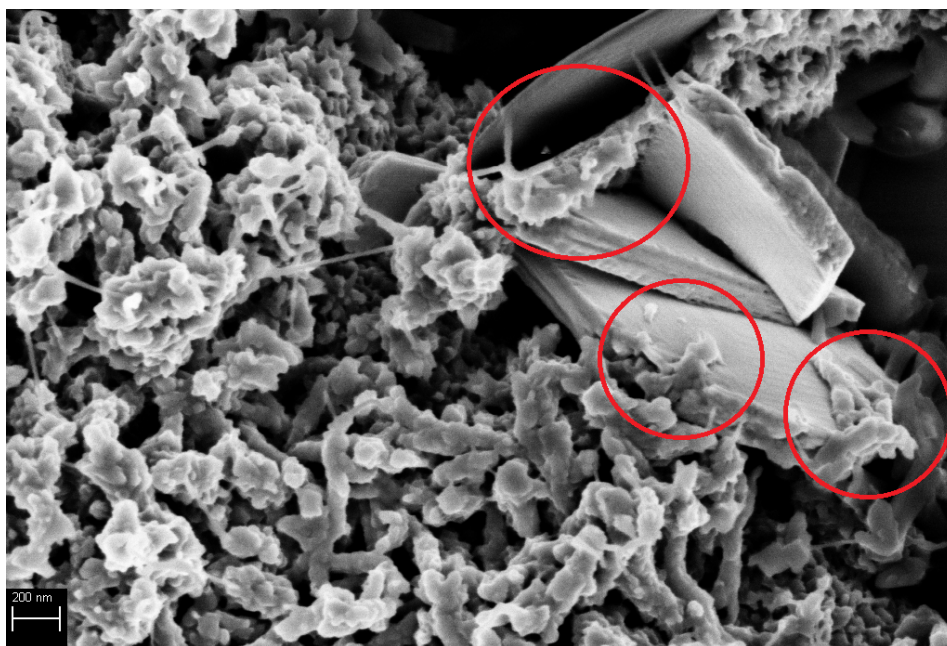
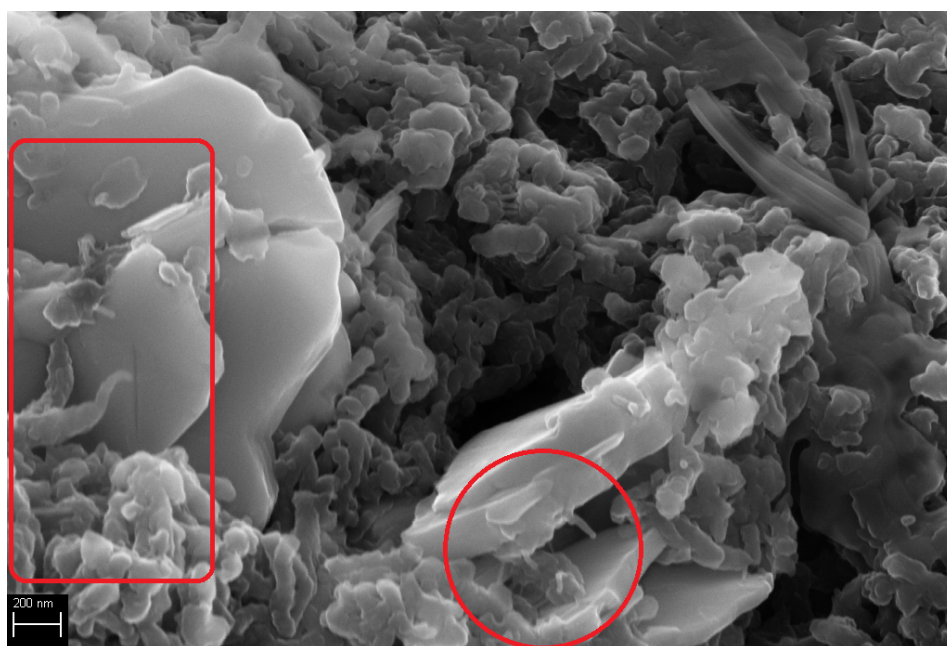
(a) $2 \mu\text{m}$ e Mag. = 15.00 KX(b) $2 \mu\text{m}$ e Mag. = 15.00 KX

Figura 5.33 - (a) e (b) Morfologia do nanocompósito PW_2 mostrando a interação entre as microplacas de óxido diidratado em meio a ES-PANI, formando uma superfície de contato entre os mesmos.

A morfologia de nanobastões destacadas em $\text{PW}_{0,5}$, não foram encontradas após 2 h de síntese, mostrando que a diminuição das intensidades dos picos relacionados a fase ANI-Hidroclorada visto no DRX, corroboram a suposição de que essa morfologia pode estar relacionada a fase ANI-Hidroclorada. Vemos que por toda a extensão da ES-

PANI há a presença do óxido diidratado. Comparando com os resultados de impedância complexa, observou-se o aumento de condutividade dos nanocompósitos em relação a ES-PANI, com maior valor correspondente a amostra sintetizada com 0,5 h. Isso porque ainda há a presença de tungstênio metálico remanescente, contribuindo no transporte eletrônico devido aos seus elétrons livres. Vimos também a perda de condutividade em uma ordem de grandeza da amostra com 2 h de síntese, onde o tungstênio metálico foi totalmente convertido na fase óxido. Ainda assim, o nanocompósito PW₂ é mais condutor do que a ES-PANI, pois a interação entre a fase polimérica sobre as microplacas de óxido diidratado, geram novos caminhos de condução eletrônica.

Estimou-se também a espessura das nanofibras da fase polimérica, sendo bastante semelhantes em relação as duas amostras (PW_{0,5} e PW₂), não havendo diferenças relevantes entre as mesmas. A **Figura 5.34** mostra que a espessura das nanofibras varia entre 15 e 25 nm, apresentando em média uma espessura em torno de 19 nm, como observado através do *Fit Gaussiano* aplicado ao histograma.

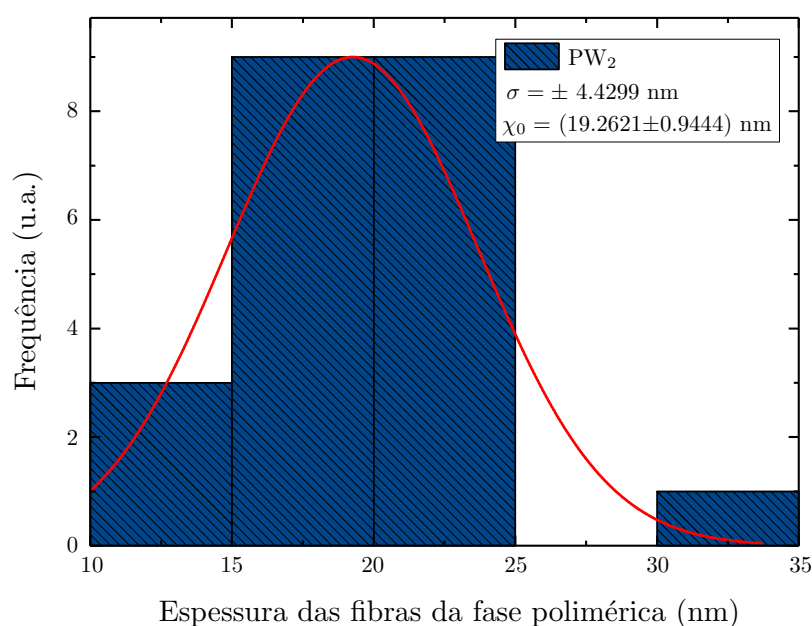


Figura 5.34 - Histogramas da espessura e tamanho médio das nanofibras correspondentes a fase ES-PANI.

Observa-se na **Figura 5.35** que os nanobastões tem maior frequência de espessura variando até 60 nm com uma média de aproximadamente 27 nm. Nota-se que o desvio padrão é maior do que a própria média, mostrando que os nanobastões não possuem espessura definida e sim variável, como visto na **Figura 5.31 (a)**.

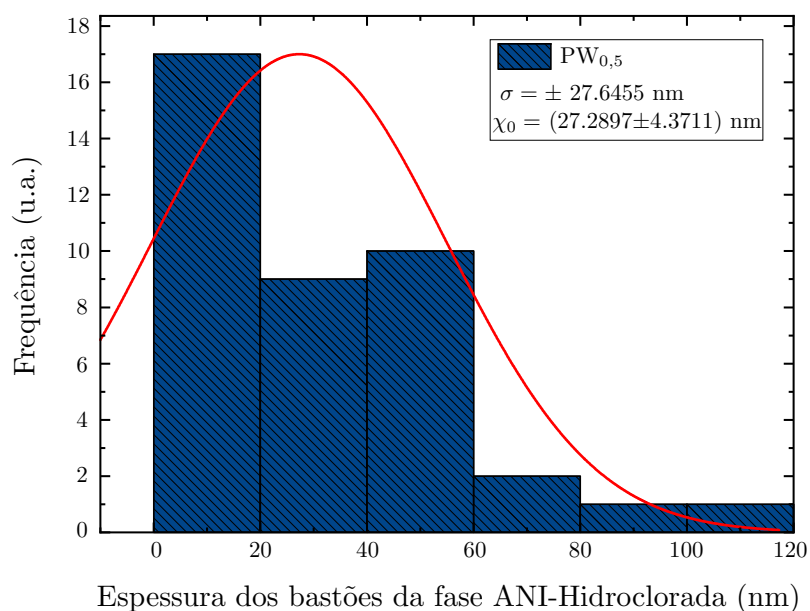


Figura 5.35 - Histogramas da espessura e tamanho médio dos nanobastões correspondentes a fase ANI-Hidroclorada.

Em relação a fase óxido, através da **Figura 5.36**, nota-se que a espessura das microplacas não apresentam diferenças significativas entre as amostras sintetizadas com 0,5 e 2 h, a qual observa-se que as espessuras variam entre 0,08 e 0,14 micrômetros com média de aproximadamente 0,11 micrômetros.

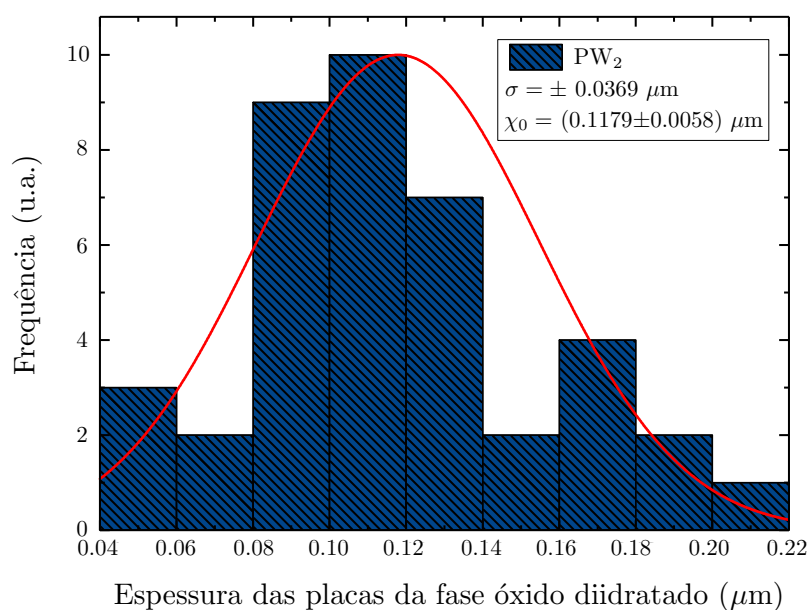


Figura 5.36 - Histogramas da espessura das microplacas correspondentes a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esta pesquisa apresentou duas etapas: (i) a síntese dos nanocompósitos e sua caracterização estrutural, espectroscópica, morfológica e eletrônica, além de (ii) investigar as interações entre as fases do nanocompósito através de métodos *ab-initio* utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Dessa forma, foi possível correlacionar com sucesso os resultados obtidos por técnicas experimentais e teóricas.

A síntese e caracterização experimental do compósito híbrido nanoestruturado formado por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ forneceu resultados interessantes. A síntese química realizada utilizando PA e HCl para polimerização e dopagem da anilina resultou na oxidação do W metálico durante a polimerização *in situ*. Observou-se através dos padrões de DRX que duas estruturas cristalinas, uma correspondente ao óxido de tungstênio diidratado resultante da oxidação do W metálico e uma fase de anilina hidrocloreada foram formadas. A ANI-Hidrocloreada surgiu possivelmente devido ao tungstênio agir como um inibidor de oxidação do monômero, onde os mesmos somente foram dopados. Assim, em 0,5 h de síntese o nanocompósito apresentou quatro fases: ES-PANI, $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ANI-Hidrocloreada e W metálico remanescente. Com o aumento do tempo de síntese, a fase W metálico foi convertida para $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ao mesmo tempo que, com a ausência de W metálico, a ANI-Hidrocloreada é oxidada e polimerizada na fase ES-PANI e, após 2 h, obteve-se majoritariamente o nanocompósito formado por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Comparando nossos resultados com pesquisas relacionadas à obtenção de óxidos hidratados e compósitos utilizando óxido de tungstênio, obtivemos como resultado um nanocompósito sintetizado com rota alternativa aquelas descritas na literatura, com formação *in situ* do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a partir do W metálico como material precursor. Essa rota alternativa destaca-se pela facilidade de síntese e da natureza dos reagentes, diferentemente de outras rotas mais complexas e com reagentes químicos mais sofisticados.

As análises de DRX possibilitaram a obtenção dos modelos teóricos para o cálculo das propriedades eletrônicas e espectroscópicas das fases majoritárias do nanocompósito. A forma dopada ES-PANI obtida como dímero apresentou boa representação das propriedades condutoras já reportadas em literatura na forma de tetrâmero, possibilitando a incorporação do dímero em uma cela unitária para comportar também a estrutura cristalina do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, formando o nanocompósito.

Nossos resultados mostraram que os nanocompósitos PWO-Cl e PWO-N apresentaram interações eletrônicas entre a fase polimérica e o óxido diidratado. Não houve mudanças significativas em relação às propriedades eletrônicas quando comparadas aos sistemas em superfície e volume. No entanto, as ligações de hidrogênio entre os átomos de Cl e H da fase óxido afastaram o Cl da cadeia polimérica quando no volume. Apesar disso, a forma dopada ES-PANI se manteve, não extinguindo o estado *protonado* da cadeia polimérica.

O espectro de FTIR foi uma técnica importante para a compreensão das interações entre as fases do nanocompósito. Não foram registrados indícios de bandas de absorção relacionadas às vibrações que caracterizam ligações químicas entre as duas fases, nem deslocamento de bandas. Além disso, as interações entre o contra íon Cl e os átomos de H da fase óxido não alteraram o estado dopado da ES-PANI com o aumento do tempo de síntese, mantendo inalteradas as proporções entre a área das bandas quinoide e benzenóide.

O espectro UV-Vis mostrou os principais picos de absorção correspondentes às fases do nanocompósito. Transições eletrônicas correspondentes à ES-PANI foram encontradas, mostrando a eficácia da dopagem. Observou-se também absorções da transição $\text{polaron}-\pi^*$ na mesma faixa de transição dos óxidos, o que pode resultar em transições eletrônicas entre os níveis de energia de uma fase para outra. Tais transições foram confirmadas através dos cálculos de estrutura de bandas de energia, onde observou-se que os estados energéticos da ES-PANI aparecem no meio do *gap* da fase óxido, resultando na transferência de cargas entre os orbitais *p* da ES-PANI e os orbitais *d* do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Em relação às propriedades eletrônicas e de transporte, os espectros de impedância complexa mostraram que a formação do nanocompósito formado majoritariamente por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ favoreceu a mobilidade eletrônica do sistema, aumentando a

condutividade elétrica para $2.9 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ em relação à ES-PANI isolada com ordem de grandeza de 10^{-4} . Os valores de condutividade descritos na Tabela 5.7 obtido em relação aos tempos de síntese mostraram que a conversão do W metálico em óxido de tungstênio diminui a condutividade em uma ordem de grandeza, uma vez que a fase metálica não mais contribui com elétrons livres. Porém, após 2 h de síntese, a ordem de grandeza em 10^{-2} se manteve. Sugere-se, ainda, que a condutividade elétrica do nanocompósito pode ter sido melhorada em comparação ao polímero puro pois a deposição do mesmo sobre as placas da fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode ter facilitado a mobilidade dos portadores de carga da ES-PANI. Essa deposição polimérica sobre a fase $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi observada pela análise da morfologia dos nanocompósitos.

O cálculo de estrutura de bandas de energia e densidade de estados contribuiu de forma coerente para a compreensão dos mecanismos de transporte do nanocompósito e do aumento de condutividade. Viu-se que mesmo após a diminuição do sistema tetramérica para dimérico, a estrutura de bandas do sistema PANI-DIMER-Cl também apresentou propriedades condutoras, não afetando as propriedades eletrônicas do polímero. Nesse caso, a banda HOMO está parcialmente ocupada, possibilitando a condução por buracos nos estados livres dessa banda e o sistema não dopado PANI-DIMER-N, representando de forma satisfatória a PANI na forma isolante. Observou-se também que a inserção do parâmetro de Hubbard foi essencial na correção dos elétrons fortemente correlacionados, resultando em um *gap* de energia de aproximadamente 2,6 eV próximos aos valores experimentais para óxidos de tungstênio hidratados. Em vista dos resultados satisfatórios dos sistemas polimérico e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a estrutura de bandas dos nanocompósitos PWO-Cl e PWO-N também foram calculadas, mostrando que as bandas de energia da fase polimérica surgem dentro do *gap* da fase óxido, levando o sistema ao estado condutor. Isso ocorre devido à transferência eletrônica entre as duas fases, onde os elétrons dos orbitais *p* da ES-PANI migram para os estados de energia dos orbitais *d* do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Observa-se ainda, que mesmo o sistema PWO-N se tornou um condutor mesmo com a ausência do átomo de Cl, supondo-se que o $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atua de maneira semelhante ao Cl, “dopando” o sistema e atribuindo ao mesmo um caráter condutor.

Os resultados de transmitância quântica e corrente elétrica em função da tensão confirmaram as regiões de transporte eletrônico e os comportamentos isolante e condutor

dos sistemas estudados. Como visto através das bandas de energia (com exceção da PANI neutra e do $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o sistema PANI-DIMER-Cl e os nanocompósitos apresentaram curvas ôhmicas características de materiais condutores.

Assim, esta pesquisa avaliou com sucesso as propriedades eletrônicas e espectroscópicas do nanocompósito formado por ES-PANI e $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, através da caracterização experimental e métodos teóricos via DFT, como uma forma de aprimorar os estudos relacionados à formação de nanocompósitos poliméricos por inserção de partículas inorgânicas isolantes, visando a contribuição e suporte dos métodos experimentais e teóricos na confiabilidade e compreensão das interações entre as fases de nanocompósitos.

REFERÊNCIAS

- [1] Chang H. S. Polymer based hybrid nanocomposites; a progress toward enhancing interfacial interaction and tailoring advanced applications. *Chem. Rec.*, 17:1–18, 2017.
- [2] Shanghua L. *et.al.* Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. *Nano Reviews*, 1:1–19, 2010.
- [3] Shaffer M. S. P.; Sandler J. K. W. Carbon nanotube/nanofiber polymer composites. In S. G. ADVANI, editor, *Processing and Properties of Nanocomposites.*, chapter 1, pages 1–59. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2007.
- [4] Salje E. K. H. *et. al.* Chloride salt of conducting polyaniline synthesized in the presence of CeO₂: Structural analysis of the core-shell nanocomposite. *Journal of Molecular Structure*, 1127:337–344, 2017.
- [5] Vaia R. A.; Maguire J. F. Polymer nanocomposites with prescribed morphology: Going beyond nanoparticle-filled polymers. *Chem. Mater.*, 19:2736–2751, 2007.
- [6] Caseri W. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: Historical background and optical properties. *Macromol. Rapid Commun.*, 21:705–722, 2000.
- [7] Gupta K. *et. al.* Effect of samarium nanoparticles on the electrical transport properties of polyaniline. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 4:1–11, 2014.
- [8] Deshpande N.; Chakane S.; Borude R. R. Synthesis and characterization of polyaniline, using different dopant, for sensing application of pollutant gases. *Journal of Atomic, Molecular, Condensate Nano Physics*, 3:27 – 33, 2016.
- [9] Molapo K. M. *et. al.* Electronics of conjugated polymers (i): Polyaniline. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7:11859 – 11875, 2012.

- [10] Ryu K. S. Electrochemical and physical characterization of lithium ionic salt doped polyaniline as a polymer electrode of lithium secondary battery. *Synthetic Metals*, 110:213 – 217, 2000.
- [11] Yao L. *et. al.* High-energy-density with polymer nanocomposites containing of SrTiO₃ nanofibers for capacitor application. *Composites Part A*, 109:48–54, 2018.
- [12] Topolniak I. *et. al.* Applications of polymer nanocomposites as encapsulants for solar cells and leds: Impact of photodegradation on barrier and optical properties. *Polymer Degradation and Stability*, xxx:1–8, 2017.
- [13] Zou B. *et. al.* Tungsten oxide and polyaniline composite fabricated by surfactant-templated electrodeposition and its use in supercapacitors. *Journal of Nanomaterials*, pages 1 – 9, 2014.
- [14] Souza V. S.; Frota H. O.; Sanches E. A. Polyaniline-cuo hybrid nanocomposite with enhanced electrical conductivity. *Journal of Molecular Structure*, 1153:20–27, 2018.
- [15] Sanches E. A. *et. al.* The use of le bail method to analyze the semicrystalline pattern of a nanocomposite based on polyaniline emeraldine-salt form and α -Al₂O₃. *Adv. Optical Mater.*, page 375312, 2015.
- [16] Nayak A. *et. al.* Crystal phase and size-controlled synthesis of tungsten trioxide hydrate nanoplates at room temperature: Enhanced Cr(vi) photoreduction and methylene blue adsorption properties. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 5:2741–2750, 2017.
- [17] Yu Y. *et. al.* Hydrothermal synthesis of WO₃.H₂O with different nanostructures from 0d to 3d and their gas sensing properties. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 79:127–132, 2016.
- [18] Hao L. *et. al.* Non-grotthuss proton diffusion mechanism in tungsten oxide dihydrate from first-principles calculations. *J. Mater. Chem. A*, 2:12280–12288, 2014.
- [19] Zhu J. *et. al.* Polyaniline-tungsten oxide metacomposites with tunable electronic properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21:342–348, 2011.

- [20] Wei H. *et. al.* Electropolymerized polyaniline stabilized tungsten oxide nanocomposite films: Electrochromic behavior and electrochemical energy storage. *J. Phys. Chem. C*, 116:25052–25064, 2012.
- [21] Silva A. *et. al.* Structural and morphological characterization of poly(o-ethoxyaniline) emeraldine-salt form using ftir, xrd, leball method and sem. *Journal of Molecular Structure*, 1071:1 – 5, 2014.
- [22] Sharma S. *et. al.* Synthesis and characterization of polyaniline doped with $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *International Journal of Science, Technology Management*, 4:962 – 969, 2015.
- [23] Giustino F. *Materials Modelling using Density Functional Theory - Properties and Predictions*. Oxford University Press, 1st edition, 2014.
- [24] Ranta V. *et. al.* Digital technologies catalyzing business model innovation for circular economy—multiple case study. *Resources, Conservation and Recycling*, 164:105155, 2021.
- [25] Hameed Z. *et. al.* Gasification of municipal solid waste blends with biomass for energy production and resources recovery: Current status, hybrid technologies and innovative prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 136:110375, 2021.
- [26] Srivastava M. *et. al.* Prospects of nanomaterials-enabled biosensors for covid-19 detection. *Science of The Total Environment*, 754:142363, 2021.
- [27] Wang X. X. *et. al.* Conductive polymer ultrafine fibers via electrospinning: Preparation, physical properties and applications. *Progress in Materials Science*, 115:100704, 2021.
- [28] Shackelford J. F. *Ciência dos Materiais*. Pearson Prentice Hall, São Paulo, 6 th edition, 2008.
- [29] Navas O. *et. al.* Morphology evolution, molecular simulation, electrical properties, and rheology of carbon nanotube/polypropylene/polystyrene blend nanocomposites: Effect of molecular interaction between styrene-butadiene block copolymer and carbon nanotube. *Polymers*, 13, 2021.

- [30] Xiaoqin L. *et. al.* Recent progress in conductive polymers for advanced fiber-shaped electrochemical energy storage devices. *Mater. Chem. Front.*, 5:1140–1163, 2021.
- [31] He H. *et. al.* Biocompatible conductive polymers with high conductivity and high stretchability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11:26185–26193, 2019.
- [32] Kong P. *et. al.* Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light. *Catal. Sci. Technol.*, 9:753–761, 2019.
- [33] Abbasi M.; Kande E. N. Enhancing the reactivity of carbon-nanotube for carbon monoxide detection by mono- and co-doping of boron and nitrogen heteroatoms: A DFT and TD-DFT study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 158:110230, 2021.
- [34] Kakkar S.; Sharma A.; Bera C. Electronic, magnetic, and topological properties of layered ternary chalcogenide coass: A first principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 536:168133, 2021.
- [35] Mutiso R. M.; Winey K. I. Electrical properties of polymer nanocomposites containing rod-like nanofillers. *Progress in Polymer Science*, 40:63–84, 2015.
- [36] Tjong S.C. Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 53:83–197, 2006.
- [37] Nayak A. *et. al.* Fabrication of polyaniline (pani)—tungsten oxide (WO_3) composite for humidity sensing application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26:1421–1427, 2016.
- [38] Khan M. M. Polymer nanocomposite application in sorption processes for removal of environmental contaminants. In M. Jawaid and M. M. Khan, editors, *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications*, chapter 18, pages 491–505. Elsevier Ltd., 2018.
- [39] Shrivastava S.; Jadon N.; Jain R. Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Trends in Analytical Chemistry*, 82:55–67, 2016.

- [40] Manikandan K. *et. al.* Experimental and theoretical investigation of the energy-storage behavior of a polyaniline-linked reduced-graphene-oxide– SnO_2 ternary nanohybrid electrode. *Phys. Rev. Applied*, 14:024067, 2020.
- [41] Mu Y.; Xie Y. Theoretical and experimental comparison of electrical properties of nickel(ii) coordinated and protonated polyaniline. *J. Phys. Chem. C*, 123:18232–18239, 2019.
- [42] Veras T. N. *et. al.* Characterization and dft calculation of poly(m-anisidine) synthesized with different dopant acids. *Journal of Molecular Structure*, 1201:127182, 2020.
- [43] Callister W. D; Rethwisch D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. LTC, Rio de Janeiro, 8th edition, 2012.
- [44] Strobl G. *Condensed Matter Physics: Crystals, Liquids, Liquid Crystals and Polymers*. Springer-Verlag, 1th edition, 2004.
- [45] Ashcroft N. W.; Mermin N. D. *Física do Estado Sólido*. Cengage Learning, São Paulo, 2011.
- [46] Fischetti M. V.; Vandenbergue W. G. *Advanced Physics of Electron Transport in Semiconductors and Nanostructure*. Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
- [47] Kittel C. *Introction to Solid State Physics*. John Wiley Sons, New York, 7 th edition, 1996.
- [48] Quinn J. J.; Yi K. *Solid State Physics - Principles and Modern Applications*. Springer International Publishing, New York, 2009.
- [49] Jacoboni C. *Theory of Electron Transport in Semiconductors - A Pathway from Elementary Physics to Nonequilibrium Green Functions*. Springer International Publishing, New York, 2010.
- [50] Kasap S.; Koughia C.; Ruda H. E. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer International Publishing, Cham, 2017.
- [51] Namsheer K.; Sekhar R. C. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Adv.*, 11:5659–5697, 2021.

- [52] Dias F. L.; Silva M. A. T. *Polímeros Semicondutores*. Livraria da Física, São Paulo, 1^a edition, 2012.
- [53] Luo L. *et. al.* Recent advances on π -conjugated polymers as active elements in high performance organic field-effect transistors. *Frontiers of Physics*, 16, 2021.
- [54] Kar P. *Doping in Conjugated Polymers*. John Wiley Sons, Inc., 2013.
- [55] Sanches E. A. *Estudo de XDR e SAXS aplicados à Polianilina e à Poli(o-metoxianilina)*. PhD thesis, Universidade de São Paulo. São Carlos, São Carlos, 2011.
- [56] Yang Lu. *et. al.* Achieving efficient n-doping of conjugated polymers by molecular dopants. *Acc. Chem. Res.*, 54:2871–2883, 2021.
- [57] Thanh-Hai L.; Hyeonseok Y. *Fundamentals of Conjugated Polymer Nanostructures*, chapter 1, pages 1–42. John Wiley Sons, Ltd, 2021.
- [58] Abdelhamid M.; O’Mullane A.; Snook G. Cheminform abstract: Storing energy in plastics: A review on conducting polymers their role in electrochemical energy storage. *RSC Adv.*, 46, 2015.
- [59] Soyeong A. *et. al.* Conducting polymers as anode buffer materials in organic and perovskite optoelectronics. *Adv. Optical Mater.*, 5, 2017.
- [60] Zhang T. *et. al.* Engineering crystalline quasi-two-dimensional polyaniline thin film with enhanced electrical and chemiresistive sensing performances. *Nature Communications*, 10, 2019.
- [61] Farooqi B. A. *et. al.* Polyaniline emeraldine salt as selective electrochemical sensor for hbr over hcl: a systematic density functional theory study through oligomer approach. *Journal of Molecular Modeling*, 26(11):332, 2020.
- [62] Konstantin A. M. *et. al.* Nitrogen-containing carbon enriched with tungsten atoms prepared by carbonization of polyaniline. *Chem. Pap*, 2021.
- [63] Babel V.; Hiran B. L. A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications. *Polymer Composites*, 42:3142–3157, 2021.

- [64] Evain M. *et. al.* A phenyl-end-capped tetramer of aniline. *Acta Crystallographyca E: Structures Reports Online*, 58:o343 – o344, 2002.
- [65] Canales M. *et. al.* Polyaniline emeraldine salt in the amorphous solid state: Polaron versus bipolaron. *J. Phys. Chem. B*, 118:11552 – 11562, 2014.
- [66] Zhang Y.; Xi Q.; Chen J. Theoretical investigation of the protonation mechanism of doped polyaniline. *J Clust Sci*, 25:1501–1510, 2014.
- [67] Bhowmik K. *et. al.* Charge transport through polyaniline incorporated electrically conducting functional paper. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 2016.
- [68] Naidu K. S.; Palaniappan S. Formation of pani-pva salt via h-bonding between pva and pani: Aqueous coating for electrostatic discharge, sensor and corrosion applications. *Sensors International*, 1(1):100006–, 2020.
- [69] Tan C. *et. al.* Selective laser melting of high-performance pure tungsten: parameter design, densification behavior and mechanical properties. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19:370–380, 2018.
- [70] Lassner E.; Schubert W. D. *Tungsten - Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds*. Springer Science+Business Media, L L C, 1st edition, 1999.
- [71] Deshpande V. T.; Pawar R. X-ray determination of the thermal expansion of tungsten. *Current Science*, 31:497–499, 1962.
- [72] Sundberg M. R. *et. al.* X-ray powder crystal structure analysis of high pressure tungsten dioxide. on the information in weak reflections. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 1995.
- [73] Salje E. K. H. *et. al.* Crystal structure and paramagnetic behaviour of epsilon-(WO_{3-x}). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999.
- [74] Vogt T. *et. al.* The high-temperature phases of WO₃. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000.
- [75] Kerr P.F.; Young F. Hydrotungstite, a new mineral from oruro, bolivia. *American Mineralogist*, 2016.

- [76] Xiao *et. al.* Synthesis of WO_3 nanorods and their excellent ethanol gas-sensing performance. *Materials Research*, 2001.
- [77] Sanches E. A. *et. al.* Structural and morphological characterization of chloride salt of conducting poly(o-methoxyaniline) obtained at different time synthesis. *Molecular Structure*, 1039:167 – 173, 2013.
- [78] Kaliva M.; Vamvakaki M. Nanomaterials characterization. In Narain R., editor, *Polymer Science and Nanotechnology*, chapter 17, pages 401–433. Elsevier, 2020.
- [79] Oliveira I. S.; Jesus V. L. *Introdução a Física do Estado Sólido*. Livraria da Física, São Paulo, 2^a edition, 2011.
- [80] Silva A. S. *et. al.* Polypyrrole- α @ Al_2O_3 and polypyrrole@ CeO_2 core-shell hybrid nanocomposite. *Journal of Composite Materials*, 52:1433–1441, 2018.
- [81] Ferreira A. A. and Sanches E. A. Multimorphologies of hydrochloride polyaniline synthesized by conventional and interfacial polymerization. *Journal of Molecular Structure*, 1143:294–305, 2017.
- [82] Barbosa L. C. A. *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Editora UFV, São Paulo, 1^a edition, 2013.
- [83] Khan S. *et. al.* *Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization*, pages 317–344. 2018.
- [84] Palencia M. Functional transformation of fourier-transform mid-infrared spectrum for the improving of spectral specificity by simple algorithm based on wavelet-like functions. *Journal of Advanced Research*, 14:53 – 62, 2018.
- [85] Stuart B. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.
- [86] Atkins P. *Físico-Química: Fundamentos*. LTC, Rio de Janeiro, 6 edition, 2018.
- [87] Paiva L. D. *et. al.* *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning, 4^a edition, 2010.
- [88] Goldstein J. I. *et. al.* *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer International Publishing, New York, 4 edition, 2018.

- [89] Hamid A. U. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. Springer International Publishing, Gewerbestrasse, 2018.
- [90] Mannheimer W. A. *Microscopia dos Materiais*. e-papers, Rio de Janeiro, 2002.
- [91] Lasia A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Application*. Springer International Publishing, New York, 1^a edition, 2014.
- [92] Biondo M. M. *et. al.* Chemically synthesized poly(*o*-methoxyaniline): Influence of counterions on the structural and properties. *Journal of Molecular Structure*, 1205:127588, 2020.
- [93] Hohenberg P.; Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [94] Kohn W.; Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [95] Ceperley D. M.; Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, 45:566–569, 1980.
- [96] Perdew J. P.; Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23:5048–5079, 1981.
- [97] Pickett W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9:115–197, 1989.
- [98] Fuchs M.; Scheffler M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Reports*, 119:0010–4655, 1999.
- [99] Anisimov V. I. *et. al.* Density-functional theory and nio photoemission spectra. *Phys. Rev. B*, 48:16929 – 16934, 1993.
- [100] Grimme S. Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, 27(15):1787–1799, 2006.
- [101] Landauer R. Electrical resistance of disordered one-dimensional lattices. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 21:863–867, 1970.

- [102] Giannozzi P. *et al.* Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:1 – 19, 2009.
- [103] Perdew J. P.; Burke K.; Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865 – 3868, 1996.
- [104] Shanno D. F. Conditioning of quasi-newton methods for function minimization. *Mathematics of Computation*, 24:647–656, 1970.
- [105] Fletcher R.; Powell M. A rapidly convergent descent method for minimization. *Comput. J.*, 6:163–168, 1963.
- [106] Kokalj A. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17:176–179, 1999.
- [107] Frisch M. J. *et al.* Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [108] Dunning T. H. *et al.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, 90:1007–1023, 1989.
- [109] Brown C. J. The crystal structure of aniline hydrochloride. *Acta Crystallographica*, 2:228 – 232, 1949.
- [110] ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). <https://bdec.dotlib.com.br/bridge/index/5>. Accessed: 27-10-2020.
- [111] Jiao Z. *et al.* Morphology-tailored synthesis of tungsten trioxide (hydrate) thin films and their photocatalytic properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3:229–236, 2011.
- [112] Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Computational Materials Science*, 28:155–168, 2003.
- [113] Reis A.S.; Sanches E.A.; Frota H.O. Energy band structure and electronic transport properties of chlorine-doped polyaniline from ab initio calculations. *Synthetic Metals*, 231:89–94, 2017. doi - <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.07.004>.

- [114] Bhadra S. *et. al.* Preparation of nanosize polyaniline by solid-state polymerization and determination of crystal structure. *Polymer International*, 58:1173–1180, 2009.
- [115] Wang J. *et. al.* A novel strategy for the synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology. *Adv. Optical Mater.*, 68:1435–1440, 2008.
- [116] Bednarczyk K. *et. al.* Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites. *Sci Rep*, 11:7487, 2021.
- [117] Oliveira L. *et. al.* The influence of heat treatment on the semi-crystalline structure of polyaniline emeraldine-salt form. *Journal of Molecular Structure*, 1128:107 – 117, 2017.
- [118] Ghosh S. *et. al.* Chloride promoted room temperature preparation of silver nanoparticles on two dimensional tungsten oxide nanoarchitectures for the catalytic oxidation of tertiary n-compounds to n-oxides. *Nanoscale*, 7:15197–15208, 2015.
- [119] Padmapriya S. *et. al.* Storage and evolution of hydrogen in acidic medium by polyaniline. *Int J Energy Res*, pages 1–14, 2017.
- [120] Chen L. *et. al.* Synthesis of $\text{WO}_3\text{H}_2\text{O}$ nanoparticles by pulsed plasma in liquid. *RSC Adv.*, 4:28673–28677, 2014.
- [121] Murray J. S.; Sen K. *Molecular Electrostatic Potentials Concepts and Applications*. Elsevier, New Orleans, 1996.
- [122] Ferretti A. *et. al.* Wannier user's guide - ab initio electronic transport from maximally-localized wannier functions. (<http://www.wannier-transport.org>), pages 1–30, 2012.

CONVERGÊNCIA DE ENERGIA E K-POINTS DOS MODELOS ESTUDADOS

As **Figuras A.1, A.2 e A.3** mostram os gráficos de convergência da energia de corte e do número de pontos no espaço k da cela unitária.

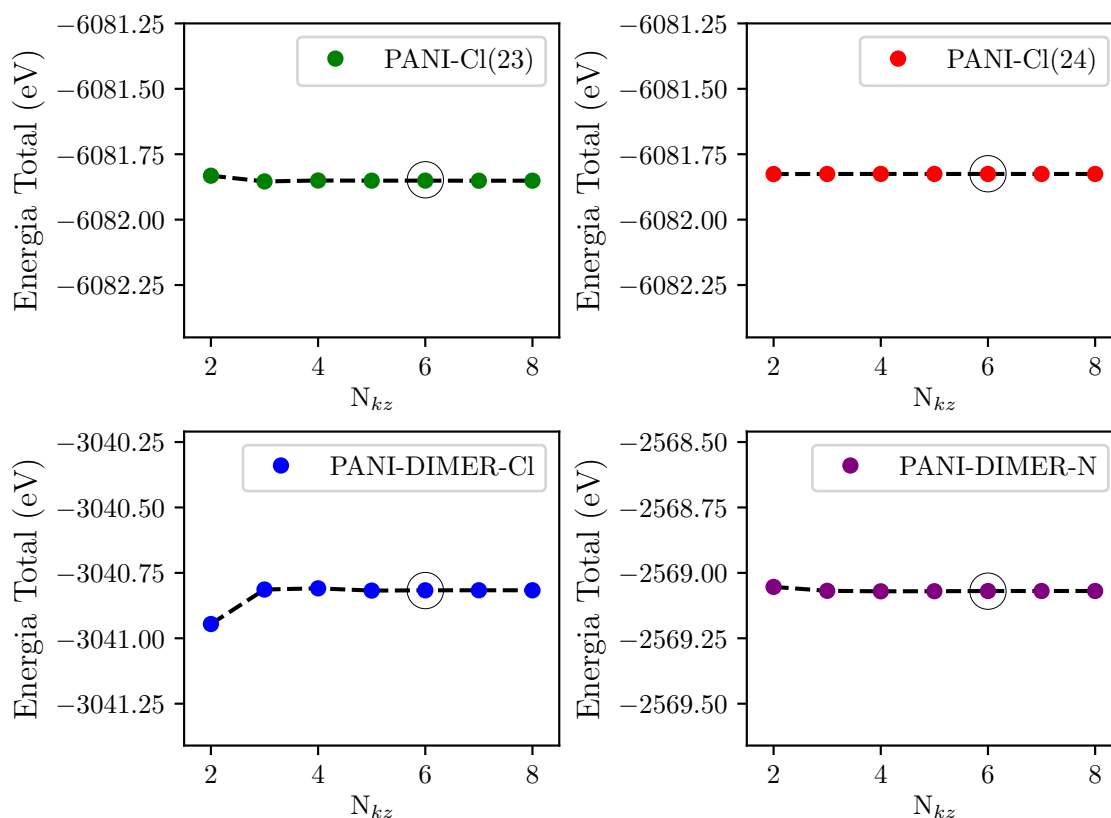


Figura A.1 - Variação da energia total dos 4 sistemas poliméricos em função do número de pontos N_{kz} na cela unitária. Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = 1$. Observa-se que a energia é praticamente constante, onde adotou-se $N_{kz} = 6$.

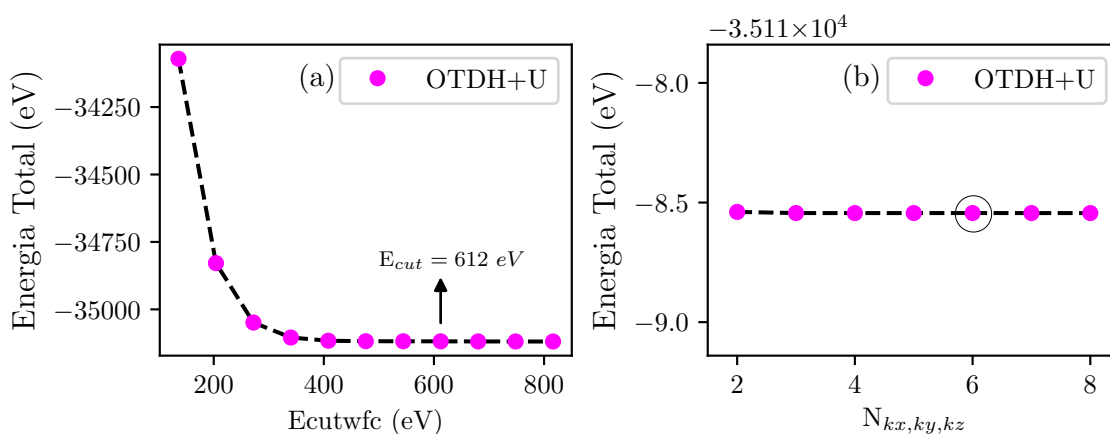


Figura A.2 - Convergência (a) da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda em eV, do sistema OTDH+U. Nota-se que o melhor corte para a energia dar-se-á em 612 eV. (b) Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = k_z$ adotou-se $N_{k_x, k_y, k_z} = 6$.

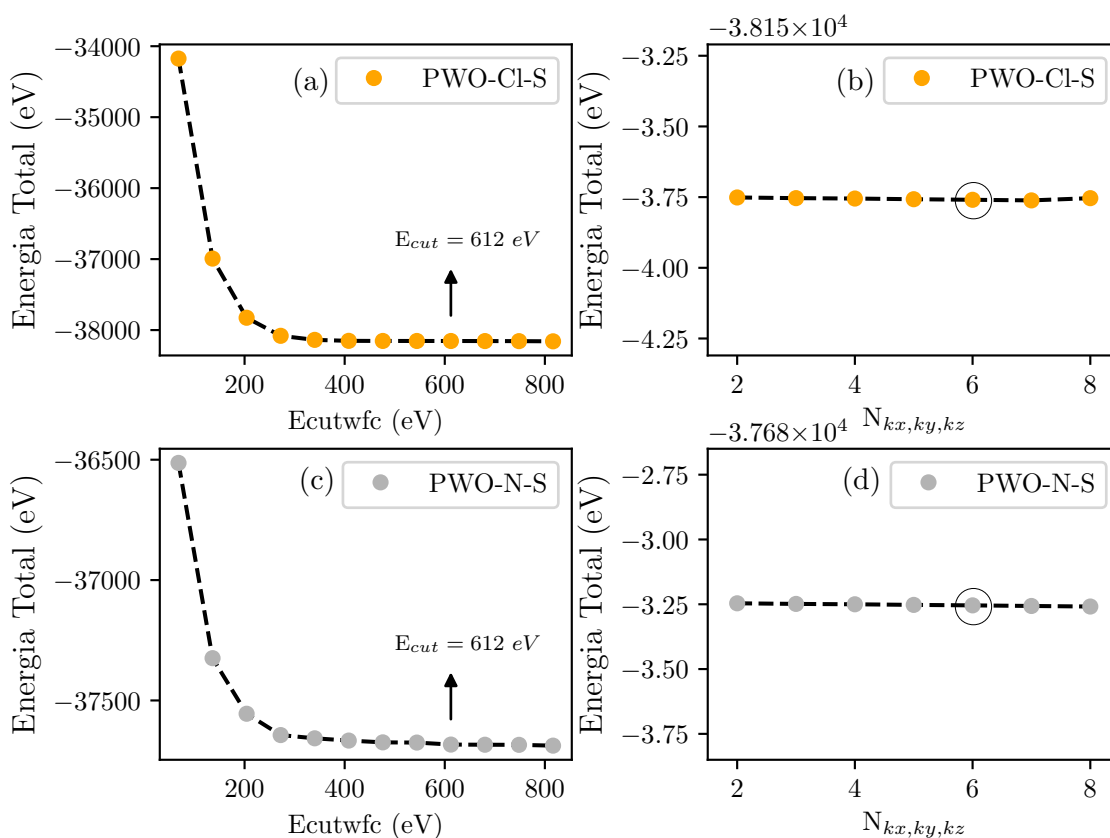


Figura A.3 - (a) e (c) Convergência da energia total em eV em função da energia de corte no somatório das funções de onda em eV, dos sistemas PWO-Cl-S e PWO-N-S. Nota-se que o melhor corte para a energia dar-se-á em 612 eV. (b) e (d) Considerou-se o número de pontos das direções $k_x = k_y = k_z$ adotou-se $N_{k_x, k_y, k_z} = 6$.