**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS
CONDUTORES COM ARGILAS**

Gustavo Morari do Nascimento

TESE DE DOUTORADO

Orientadora: Prof^a Márcia L. A. Temperini
Co-orientadora: Prof^a Vera R. L. Constantino

SÃO PAULO

-2004-

*"Síntese e caracterização de nanocompósitos de
polímeros condutores com argilas "*

GUSTAVO MORARI DO NASCIMENTO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Físico-Química.

Aprovado(a) por:

Prof. Dra. MÁRCIA LAUDELINA ARRUDA TEMPERINI

IQ – USP

(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. ROBERTO MANUEL TORRESI

IQ – USP

Prof. Dr. KOITI ARAKI

IQ – USP

Prof. Dr. MARCO AURÉLIO DE PAOLI

IQ – UNICAMP

Prof. Dr. OSVALDO NOAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

IFSC – USP

SÃO PAULO
19 de NOVEMBRO 2004

“A ciência diz-nos o que podemos saber, mas o que podemos saber é muito pouco e, se esquecemos quanto nos é impossível saber, tornamo-nos insensíveis a muitas coisas sumamente importantes. A teologia, por outro lado, nos induz à crença dogmática de que temos conhecimento de coisas que, na realidade, ignoramos e, por isso, gera uma espécie de insolência impertinente com respeito ao universo. A incerteza, na presença de grandes esperanças e receios, é dolorosa, mas temos de suportá-la, se quisermos viver sem o apoio de confortadores contos de fadas.”

Bertrand Russell (1872-1970)
Escritor Inglês
Prêmio Nobel de Literatura

In: História da Filosofia Ocidental
Ed. Companhia Editora Nacional

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmã pela ajuda incontestável e por tudo que representam para mim.

A Prof^a Dr^a Márcia L. A. Temperini pela orientação, amizade, apoio, exemplo e ensinamentos dados durante estes anos de convivência.

A Prof^a Dr^a Vera R. L. Constantino pela orientação e amizade.

Ao Prof^o Dr Oswaldo Sala pelo exemplo de pesquisador e ensinamentos dados.

Aos demais Professores do LEM (Dalva L. A. de Faria, Mauro C. C. Ribeiro, Paulo S. Santos, Paola Corio e Yoshio Kawano) pela convivência.

Aos colegas do LEM pelo agradável convívio (em ordem alfabética): Antônio C. Sant'ana, Ary O. Cavalcante, Carlos Bonança, Celly M. S. Izumi, Fabio Rodrigues, Gustavo F. S. Andrade, Guilherme S. Lopes, Leonardo J. A. Siqueira, Luciano, Marcelo A. Souza, Patrícia S. M. Barbosa, Ricardo E. Honda, Ricardo H. Sestrem, Ricardo P. Millen, Richard W. Novickis e Sérgio A. Filho. Agradeço em especial aos colegas e amigos: Antônio C. M. Padilha, Daniela C. Ferreira, Pedro Y. G. Kobata e Rômulo A. Ando.

Aos colegas Dr. Laércio Lages e Dr. José Eduardo P. da Silva.

Aos funcionários D. Euzita, Paulinho e Nivaldo pelo agradável convívio.

Ao Prof^o Dr Richard Landers (IFGW-UNICAMP) pelas medidas XPS e apoio.

A Prof^a Dr^a Ana M. C. Ferreira e Wendell A. Alves (IQ-USP) pelas medidas EPR.

A Prof^a Dr^a Suzana I. C. de Torresi pelas medidas de condutividade.

A Dra. Patrícia M. Dias por fornecer as suspensões de argila na forma sódica.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/Campinas) pelo uso das linhas de luz: SGM (Proc. 1026/01, 1427/02, 1432/02 e 2169/03), SAS (Proc. SAXS 1458/02) e SXS (SXS 1935).

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME-LNLS) do LNLS pelas medidas nos microscópios LV (Proc. 2161 e 2566) e aos técnicos Jefferson, Paulinho pelo apoio na realização das medidas.

A FAPESP pelas bolsas concedidas (Proc.01/07317-2, 00-01932-4, 98/15130-5).

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
POLÍMEROS CONDUTORES COM ARGILAS**

Índice:

Resumo

Abstract

Motivação e Apresentação do Trabalho de Doutorado.....i

Objetivos.....iv

Capítulo-1 Introdução

1.1 Metais Sintéticos.....1

1.2 Polianilinas.....6

1.3 Estrutura Eletrônica da PANI.....11

1.4 Nanocompósitos de Polímeros Condutores.....14

Matrizes 3-D.....16

Matrizes 2-D.....19

Matrizes 1-D.....24

Matrizes 0-D.....25

1.5 Técnicas de Caracterização.....29

Espectroscopia Raman Ressonante (RR).....29

Espectroscopia Fotoeletrônica (XPS) e de Absorção de raios-X (XANES).....34

1.6 Referências.....47

**Capítulo-2 Caracterização Espectroscópica da Poli(benzidina) e dos seus
Nanocompósitos com a Argila Montmorilonita**

2.1 Introdução.....52

2.2 Parte Experimental.....53

2.3 Resultados e Discussões.....55

2.4 Conclusões.....66

2.5 Referências.....67

Capítulo-3 Caracterização de Nanocompósitos de Poli(anilina)-Montmorilonita

3a- Caracterização dos Nanocompósitos de Poli(anilina) intercalada na Argila

Montmorilonita

3a.1 Introdução.....	69
3a.2 Parte Experimental.....	69
3a.3 Resultados e Discussões.....	70
3a.4 Conclusões.....	90
3a.5 Referências.....	91
<i>3b- Comparação Espectroscópica entre os Nanocompósitos de Poli(anilina)-argila Montmorilonita formados por duas Rotas de Síntese</i>	
3b.1 Introdução.....	93
3b.2 Parte Experimental.....	93
3b.3 Resultados e Discussões.....	94
3b.4 Conclusões.....	104
3b.5 Referências.....	105
Capítulo-4 Nanocompósitos de PANI-argilas Preparados em Diferentes Condições de Síntese	
<i>4a- Nanocompósitos de PANI-argilas preparados em Diferentes Condições: Polimerização da Anilina Intercalada na Argila Montmorilonita por via Eletroquímica</i>	
4a.1 Introdução.....	106
4a.2 Parte Experimental.....	106
4a.3 Resultados e Discussões.....	107
4a.4 Conclusões.....	118
4a.5 Referências.....	118
<i>4b- Nanocompósitos de PANI-argilas preparados em Diferentes Condições: Nanocompósitos de Poli(anilina) com a Argila Sintética SynI</i>	
4b.1 Introdução.....	120
4b.2 Parte Experimental.....	120
4b.3 Resultados e Discussões.....	121
4b.4 Conclusões.....	130
4b.5 Referências.....	131
Capítulo-5 Considerações Finais	
5.1 Considerações Finais.....	132

Apêndice I.....	134
-----------------	-----

Curriculum Vitae

RESUMO

Nesta tese são apresentados os resultados de síntese e caracterização dos nanocompósitos de poli(anilina) (PANI) e de poli(benzidina) (PBZ) com argilas. Através do emprego de diferentes técnicas espectroscópicas e de microscopia eletrônica foi possível confirmar a intercalação dos monômeros e sua polimerização. Quando a polimerização foi feita a partir do monômero intercalado na argila (polimerização *in situ*) são obtidos nanocompósitos no qual a maior parte das cadeias poliméricas está intercalada. Entretanto, quando a polimerização é feita sem a prévia intercalação do monômero (polimerização *ex situ*), ocorre a formação dos polímeros na superfície externa da argila. Usando a espectroscopia Raman ressonante e de Absorção de raios-X na borda K do nitrogênio (N K XANES) foi possível elucidar a estrutura dos segmentos cromofóricos da PANI e da PBZ intercaladas, e pela primeira vez foi mostrado a presença de um segmento cromofórico na PANI intercalada, não presente na PANI livre, que possui em sua estrutura ligações azo e anéis cíclicos do tipo fenazina. A síntese da PANI intercalada em diferentes argilas e em diferentes condições de síntese permitiu verificar a influência destes fatores na formação desses novos segmentos.

ABSTRACT

The present work shows the synthesis and characterization of the nanocomposites of poly(aniline) (PANI) and poly(benzidine) (PBZ) formed inside the montmorillonite (MMT) clay galleries. Through the use of a large number of spectroscopic and microscopic techniques was possible to confirm the monomer intercalation and polymerization between the clay layers. When the synthesis is carried out after previous monomer intercalation (*in situ* route) the formation of polymer occurs mainly between the clay layers. On the other hand, the formation of polymer in external clay surface (*ex situ* route) occurs when the polymerization is carried out without previous monomer intercalation. Using resonance Raman spectroscopy and X-ray near nitrogen K-edge absorption (N K XANES) was possible to elucidate the structure of chromophoric segments in intercalated PANI and PBZ. For the first time, we show the presence of a new chromophoric segment, having phenazinic and azo groups, in the PANI intercalated by *in situ* route, indicating that the confinement of monomer is one of the factors leading to the formation of these new segments. The synthesis of intercalated PANI in different clays and experimental reaction conditions show that these factors, not only the confinement, have played an important role in formation of the new chromophoric segments in the structure of intercalated PANI.

MOTIVAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO DE DOUTORADO

O estudo apresentado nesta tese traz a síntese e a caracterização morfológica e estrutural da poli(anilina) (PANI) e da poli(benzidina) (PBZ) formadas no interior das camadas de argilas. Esses assuntos são parte da caracterização de polímeros condutores iniciada no período de iniciação científica e desenvolvido durante o doutorado direto. No período da iniciação científica caracterizamos a poli(difenilamina) dopada com ácido canforsulfônico (PDFA-CSA) e tratada com *m*-cresol. O interesse em estudar a PDFA-CSA-*m*-cresol estava na possibilidade de comparar os dados de caracterização espectroscópica deste sistema com os dados previamente obtidos no LEM-IQ-USP para a PANI-CSA-*m*-cresol.

Verificamos o surgimento de uma cauda de banda de absorção eletrônica na região do infravermelho próximo (NIR), bem como o aumento da condutividade do polímero após o tratamento com *m*-cresol. Comportamento similar é observado para a PANI-CSA tratada com *m*-cresol, sendo denominado de dopagem secundária. Foi sugerido por Alan G. MacDiarmid e colaboradores que este efeito estaria relacionado a mudanças conformacionais do polímero, que passaria de enovelado para estendido. Estas alterações seriam provocadas por interações eletrostáticas entre o dopante primário (CSA) e o dopante secundário (*m*-cresol), levando a um polímero mais cristalino. Com a espectroscopia Raman ressonante (RR) foi possível verificar que a dopagem secundária leva também a uma conversão de segmentos radicais cátions para dicátions na PDFA-CSA-*m*-cresol, que é um resultado oposto ao observado para a PANI-CSA-*m*-cresol.

Durante o trabalho de iniciação científica a espectroscopia RR também foi utilizada com sucesso no monitoramento do comportamento térmico da PDFA-CSA, aquecida ao ar e no vácuo. Verificamos através dos espectros RR que durante o aquecimento ao ar da PDFA-CSA ocorre à formação de segmentos cromofóricos ressonantes no vermelho. Estes segmentos foram relacionados com uma reação do polímero com o oxigênio do ar e pela análise espectral foi possível concluir que estes segmentos possuem um anel tipo oxazina. A formação destes segmentos também foi observada para a PANI-CSA durante aquecimento ao ar.

O interesse em estudar cadeias poliméricas de PANI com conformação mais estendida nos levou também a sintetizar e caracterizar o composto de inclusão formado entre a PANI e a β -Ciclodextrina. Através da espectroscopia RR foi possível monitorar a PANI e a β -CD no composto de inclusão, simplesmente mudando a radiação excitante. Verificamos pela análise dos espectros RR a dopagem da PANI inclusa, fato não observado por outros autores que estudaram este material, isto nos levou a considerar que no composto de inclusão as cadeias de PANI não estão totalmente recobertas pelas ciclodextrinas. Devido a dificuldade experimental de se comprovar diretamente a inclusão da PANI pelas ciclodextrinas e a extensão da inclusão, decidimos então, estudar outros sistemas onde as cadeias de PANI pudessem estar totalmente confinadas e cuja comprovação experimental fosse mais conclusiva.

Assim, passamos a sintetizar e a caracterizar nanocompósitos de PANI com argilas. Nestes materiais as cadeias poliméricas estariam mais organizadas devido ao confinamento nas galerias de tamanho nanométrico das argilas. São os resultados da síntese e da caracterização espectroscópica e de microscopia dos polímeros condutores com argilas que decidimos apresentar nesta tese de doutorado.

O trabalho de tese foi dividido em cinco capítulos: introdução, três capítulos de resultados de caracterização dos nanocompósitos de PBZ e PANI com argila Montmorilonita (MMT) e de PANI com a argila sintética Syn1 e um de considerações finais. Na introdução são apresentados os aspectos mais relevantes, para esta tese, dos temas ou assuntos estritamente relacionados. A introdução inicia apontando as três principais classes de materiais que possuem condutividade eletrônica elevada, sendo denominadas metais sintéticos. Posteriormente é apresentado com maior detalhe uma das classes de metais sintéticos; os polímeros condutores. Destaque especial é dado com relação a PANI. Em seguida, é feita uma revisão dos trabalhos mais importantes a respeito dos nanocompósitos de PANI formada em diferentes tipos de cavidades de materiais inorgânicos e orgânicos. Finalizando a introdução são apresentados os aspectos mais relevantes sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho (espectroscopia Raman ressonante e as espectroscopias de absorção e raios-X e emissão de fotoelétrons). Esperamos que a introdução desta tese proporcione elementos necessários para a compreensão dos resultados, discussões e posteriores conclusões decorrentes. Porém

não se trata de um tratado completo com o intuito de cobrir todos os aspectos dos muitos e diferentes temas aqui abordados. Assim, não abstém os leitores da prazerosa consulta das fontes originais.

No capítulo seguinte são apresentados os resultados e discussões dos nanocompósitos de PBZ e PANI em argila. O enfoque maior é dado sobre a caracterização espectroscópica da estrutura (eletrônica e vibracional) dos polímeros intercalados, bem como na determinação de alguns dos fatores principais que influenciam a formação dos polímeros nas cavidades das argilas. Neste capítulo são colocados também os procedimentos e as conclusões de cada parte, em alguns casos, quando necessário, é colocada uma introdução adicional.

Deve-se salientar que a parte que compõe o capítulo de resultados e discussões foi organizada de modo a facilitar a leitura e a compreensão dos resultados. Desta forma não representa o *modus operandi* utilizado.

Finalmente no último capítulo da tese são apresentadas as considerações finais com o intuito de racionalizar os resultados e conclusões de cada capítulo e fornecer algumas diretrizes para futuros trabalhos.

OBJETIVOS

Caracterização espectroscópica e morfológica da poli(anilina) e da poli(benzidina) livres (não intercaladas) e dos nanocompósitos destes polímeros com argilas, formados pela polimerização do monômero intercalado ou apenas na presença da argila.

1- INTRODUÇÃO

1.1- METAIS SINTÉTICOS

Os primeiros materiais, sintetizados durante a década de 60, que se descobriu ter valores de condutividade acima de $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, são os chamados sais de Krogman. Descobriu-se que estes sais de complexos quadrados planares de PtX_4 ou IrX_4 ($\text{X}=\text{CN}^-$ ou $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), que formam estruturas de cadeias, tinham sua condutividade elevada a níveis metálicos quando expostos a vapores oxidantes de Br_2 , figura 1.1.^[1]

A oxidação destas cadeias moleculares provoca uma redução das distâncias entre os átomos dos metais, possibilitando o preenchimento da banda de condução formada pelos orbitais $5-d_{zz}$ dos átomos metálicos vizinhos na cadeia. Como consequência, a condutividade é elevada de 10^{-7} a $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, um aumento de 10^5 . Mas, ao contrário dos metais a condutividade destes complexos se mostrou altamente anisotrópica, sendo elevada apenas na direção do eixo formado pelos átomos metálicos das cadeias.

Complexos de transferência de carga formam a segunda classe de substâncias moleculares que se mostrou possuir condutividade elétrica elevada. Tetratiofulvaleno (TTF) e Tetracianoquinodimetano (TCNQ), figura 1.2, e seus derivados são os complexos de transferência de carga mais estudados.^[1]

Os polímeros conjugados formam a terceira classe de condutores moleculares ou metais sintéticos.^[1] O início do estudo de polímeros conjugados foi dificultado, pois estes na sua maioria apresentavam propriedades como insolubilidade, infusibilidade e instabilidade ao ar, o que dificultava o seu estudo. No começo dos anos 70 Shirakawa e Ikeda^[2] mostraram a possibilidade de preparar filmes de poli(acetileno) mais estáveis e que apresentavam propriedades semicondutoras. Esta descoberta não gerou grande interesse até 1977, quando MacDiarmid *et al*^[3] descobriram que, tratando o poli(acetileno) com ácido (ou base) de Lewis, era possível aumentar a condutividade em até 13 ordens de grandeza. Este processo envolve a remoção (dopagem tipo p) ou adição (dopagem tipo n) de elétrons da cadeia polimérica, sendo denominado dopagem.

O conceito de dopagem é único e de central importância, pois é o que diferencia os polímeros condutores de todos os outros tipos de polímeros.^[4-6] Durante o processo de dopagem, um polímero orgânico isolante ou semicondutor com pequena condutividade,

tipicamente variando de 10^{-10} a $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, é convertido em um polímero que apresenta uma condutividade em regime de condução “metálico” (ca. 1 a $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). A adição de quantidades comumente baixas ($\leq 10\%$) e não-estequiométricas de espécies químicas resulta em dramáticas alterações nas propriedades eletrônicas, elétricas, magnéticas, ópticas e estruturais do polímero. Na figura 1.3 estão representados os valores de condutividade para dois polímeros antes e após a dopagem, comparados com uma ampla gama de materiais.

Figura-1.1- Efeito da oxidação com Br_2 sobre a estrutura de um sal de Krogman: redução da distância entre os átomos de Pt e aumento da condutividade.^[1]

Figura 1.2- Representação esquemática das estruturas químicas do TTF e do TCNQ.

O termo dopagem é usado para polímeros condutores em analogia ao processo de dopagem dos semicondutores inorgânicos cristalinos. Em ambos ocorre aumento de condutividade eletrônica do material e a dopagem é aleatória. No entanto, diferentemente da dopagem dos semicondutores inorgânicos, na dopagem de um polímero o dopante reage quimicamente com a cadeia. Outra diferença esta na quantidade de dopante empregada, que no caso dos semicondutores inorgânicos é da ordem de ppm.

Figura 1.3- Condutividade de polímeros eletrônica comparada com outros materiais.^[5]

A dopagem é reversível, podendo o polímero retornar ao seu estado original sem grandes modificações na sua estrutura. No estado dopado, a presença de contra íons estabiliza o estado condutor e a dopagem pode ser realizada quimicamente ou eletroquimicamente. Pelo ajuste controlado do nível de dopagem, pode se obter diferentes valores de condutividade, variando desde o estado não dopado ou isolante até o estado altamente dopado ou metálico.

Todos os polímeros condutores (e seus derivados), por exemplo, o poli(*para*-fenileno) (1), poli(fenilenovinileno) (2), poli(pirrol) (3), poli(tiofeno) (4), poli(furanos) (5), poli(heteroaromático vinilenos) (6, onde Y=NH, NR, S, O), poli(*para*-fenilenodiamina) (7) e poli(anilina) (8), entre outros, podem ser dopados por via redox p (oxidação) ou n

(redução) ou por processos químicos e/ou eletroquímicos, neste processo o número de elétrons da cadeia muda.^[4]

Um exemplo de dopagem tipo p é o que ocorre com o *trans*-poli(acetileno) (*trans*-PA), que pode ser dopado pela oxidação da cadeia polimérica utilizando iodo como agente oxidante, equação 1.1.^[3]

Este processo é acompanhado de um aumento de condutividade de ca. $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A dopagem tipo p do *trans*-PA também pode ser realizada eletroquimicamente pela oxidação anódica (DC) de um filme de *trans*-PA imerso em solução de LiClO_4 , dissolvido em propileno carbonato, equação 1.2.^[7]

A dopagem tipo n ocorre quando a cadeia de *trans*-PA é reduzida, podendo ser realizada química ou eletroquimicamente. Um exemplo de dopagem tipo n é quando o *trans*-PA é tratado com naftalida sódica (Naft, equação 1.3).^[3]

Contudo, existe um tipo de dopagem no qual o número de elétrons das cadeias poliméricas permanece igual, ocorrendo apenas o rearranjo dos estados eletrônicos dos segmentos da cadeia. A forma isolante da poli(anilina) (PANI), conhecida como base de esmeraldina (PANI-EB) foi o primeiro exemplo de dopagem deste tipo. O processo de dopagem da PANI-EB pode ser facilmente realizado através do tratamento do polímero com soluções de ácidos protônicos, sendo acompanhado de um aumento de nove a dez ordens de grandeza na magnitude da condutividade (chegando a ca. $3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$),^[4] produzindo a forma esmeraldina sal (PANI-ES), que é a forma condutora da PANI.^[4] Neste estado condutor os polímeros apresentam segmentos radicais cátions ou semi-quinônicos, figura

1.4. A dopagem com ácidos protônicos foi posteriormente observada para os poli(heteroaromático vinilenos).^[8]

Figura 1.4- Representação esquemática da protonação da PANI-EB para a PANI-ES.

Também podemos descrever o processo de dopagem da PANI utilizando o modelo de bandas. Quando ocorre a protonação da PANI e conseqüentemente a formação de espécies carregadas (radicais cátions, por exemplo) na estrutura do polímero, é energeticamente favorável a localização das cargas na cadeia, sendo que ao redor da carga ocorre uma distorção (relaxação) da cadeia polimérica. Este processo causa a presença de estados eletrônicos localizados no gap de energia, devido a uma redução da energia ($\Delta\epsilon$) do estado vazio de menor energia (LUMO, “lowest unoccupied molecular orbital”) ou ao aumento da energia do estado cheio de mais alta energia (HOMO, “highest occupied molecular orbital”), figura 1.5. Se $\Delta\epsilon$ é tão grande quanto a energia de distorção (E_{dis}), ocorrerá a localização da carga, obtendo o que os físicos do estado sólido ou da matéria condensada chamam de polaron.^[9] Na terminologia química, o polaron é um radical cátion (spin 1/2) associado com a distorção da estrutura ao seu redor e a presença de estados eletrônicos localizados no gap, denominados de estados polarônicos.^[9] A habilidade que a carga tem de distorcer de maneira significativa à estrutura ao seu redor é uma manifestação do forte acoplamento elétron-fônon. A diferença $\Delta\epsilon - E_{dis}$ é a energia de ligação polarônica. Cálculos usando a Teoria de Hückel indicam que a formação do polaron é energeticamente favorável para todos os polímeros orgânicos conjugados.^[10]

Quando ocorre uma segunda ionização, poderia em princípio ocorrer a formação de mais um polaron ou de um bipolaron. O bipolaron é definido como um par de cargas iguais,

na terminologia química é um dicátion associado com uma forte distorção da cadeia polimérica. A estrutura de bandas de uma cadeia polimérica com a presença de dois polarons, de um polaron e de um bipolaron está representada na figura 1.5.

Figura 1.5- Representação esquemática da estrutura de bandas eletrônicas de uma cadeia polimérica contendo um polaron, dois polarons e um bipolaron.^[9]

A E_{dis} para um bipolaron é maior que a de um polaron, uma vez que duas cargas próximas devem causar maior distorção na cadeia polimérica ao seu redor. Poderíamos imaginar então que a formação de dois polarons (após a segunda ionização) fosse mais favorável que a formação de um bipolaron, porém o $\Delta\epsilon$ para o bipolaron é maior que o do polaron. Esta é uma das razões porque a formação do bipolaron é mais favorável termodinamicamente que a de dois polarons. Verifica-se que de fato para polímeros altamente dopados a formação dos bipolarons predomina em relação aos polarons.^[9,10]

1.2- POLIANILINAS

As polianilinas são uma importante classe de polímeros condutores, pois além de poderem ser dopadas facilmente por protonação, são relativamente mais estáveis ao ar e termicamente que os demais polímeros condutores, principalmente o poli(acetileno). Sua estrutura na forma base consiste de unidades repetitivas de segmentos reduzidos (benzenóides) e oxidados (quinóides), como representado na figura 2.1. O estado de oxidação pode em princípio ser variado continuamente de $y = 1$, que consiste na forma completamente reduzida, para $y = 0,5$, forma parcialmente oxidada até $y = 0$ que representa a forma totalmente oxidada. Os termos “leucoesmeraldina”, “esmeraldina” e

“pernigranilina” se referem aos diferentes estados de oxidação do polímero para $y = 1, 0,5$ e 0 , respectivamente, tanto na forma base como na forma protonada ou sal.^[11]

Figura 2.1- Representação esquemática da PANI e da suas formas características.

A PANI pode ser sintetizada por dois métodos principais, através da oxidação química ou eletroquímica da anilina em meio ácido. A oxidação química é realizada com persulfato de amônio em meio aquoso ácido (ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico ou perclórico) contendo anilina. Esta é a rota clássica de síntese da PANI, contudo uma das desvantagens desta rota de síntese é a presença de excesso de oxidante e a alta força iônica do meio de síntese, levando a formação de polímeros que são praticamente insolúveis na grande maioria dos solventes, dificultando o seu processamento.^[12] Durante a polimerização oxidativa da anilina, a solução torna-se progressivamente colorida originando um sólido verde escuro. A coloração da solução de síntese é devida

provavelmente à presença de oligômeros solúveis. A intensidade da cor depende do meio e da concentração do oxidante empregado.^[12]

Existem muitas variações da síntese química da PANI, contudo existe um certo consenso de que quatro parâmetros principais afetam o curso da reação e a natureza do produto final, são: (1) natureza do meio, (2) concentração de oxidante, (3) duração da reação e (4) temperatura do meio.^[12] A polimerização da anilina foi verificada como sendo um processo autocatalítico.^[13,14] Estudos cinéticos sugerem que a oxidação inicial da anilina com formação das espécies diméricas, como a p-aminodifenilamina, a N,N'-difenilhidrazina e a benzidina é o passo determinante da polimerização.^[15] Bacon e Adams^[16] e Wawzonek e MacIntyre^[17] mostraram que a oxidação da anilina e seus derivados para substituídos com formação de benzidina é favorecido em meio fortemente ácido, sendo que em meio ligeiramente ácido ou neutro prevalece a p-aminodifenilamina, porém em meio básico a formação de ligações azo, advindas do acoplamento cabeça-cabeça é favorecida, figura 2.2.

Figura 2.2- Possíveis acoplamentos propostos por Bacon *et al*^[16] e Wawzonek *et al*^[17] para a polimerização da anilina e para seus derivados para substituídos, em função do pH do meio de síntese.

As espécies diméricas que são resultado dos diferentes acoplamentos (figura 2.3) entre os radicais cátions da anilina,^[18] possuem menor potencial de oxidação que a anilina e são oxidadas imediatamente após sua formação (a espécie N,N'-difenilhidrazina é convertida em benzidina, através de rearranjo que ocorre em meio ácido^[29]), originando dois tipos de íons quinóides di-iminos. Ataques eletrofílicos posteriores, nestas espécies,

pela anilina (monômero), por íons quinóides di-iminos^[19] ou por radicais cátions da anilina,^[19] seguidos de desprotonação, são responsáveis pelo crescimento dos oligômeros com posterior formação das cadeias poliméricas da PANI, figura 2.3.

Figura 2.3- Mecanismo proposto por Wei *et al*^[19] para a polimerização da anilina em meio aquoso ácido.

Entretanto o acoplamento em posição *para* não é exclusivo, acoplamentos dos radicais cátions em posição *orto* também são possíveis, levando a formação de outros produtos com menor rendimento,^[20] figura 2.4. Apesar da estabilidade química, a PANI sintetizada com ácidos protônicos apresenta problemas de solubilidade o que dificultava a sua processabilidade e o estudo de suas propriedades. Com o intuito de solucionar este problema diversos procedimentos foram testados, como a incorporação de substituintes na cadeia polimérica e a mudança na natureza do dopante.^[21] A utilização de ácidos orgânicos funcionalizados como dopantes da PANI, tornou o polímero solúvel em solventes orgânicos, possibilitando a manufatura, por exemplo, de blendas condutoras.^[22] Cao *et al*^[22] demonstraram que a PANI dopada com ácidos canforsulfônico (HCSA) ou dodecilbenzeno sulfônico (HDBSA), torna-se solúvel em solventes como *m*-cresol, xileno e ácido fórmico.

Figura 2.4- Representação do acoplamento *orto* que pode ocorrer entre radicais cátions durante a polimerização da anilina.^[20]

Além do aumento na solubilidade da PANI, percebeu-se um aumento na condutividade do polímero após tratamento com solventes apropriados. Este processo recebeu o nome de dopagem secundária por MacDiarmid *et al*^[23] Juntamente com o aumento da condutividade também foi observado um aumento da cristalinidade do polímero e da viscosidade da solução de PANI-CSA em *m*-cresol; a explicação sugerida foi uma variação da conformação da cadeia polimérica de enovelada para estendida, figura 2.5. O comportamento do sistema PANI-CSA-*m*-cresol também foi investigado por Ikkala *et al*,^[24] que postularam a formação de um complexo supramolecular entre a PANI-CSA e o *m*-cresol, como modelo para explicar os efeitos decorridos da dopagem secundária. Outra característica apresentada pelo polímero dopado secundariamente é uma intensa absorção na região do infravermelho-próximo (NIR) que é atribuída à formação de portadores de cargas livres deslocalizados, responsáveis pelo aumento na condutividade.

Figura 2.5- Representação dos efeitos decorrentes do aumento da quantidade de m-cresol em uma solução contendo PANI em clorofórmio no espectro UV-VIS, condutividade, viscosidade, cristalinidade (medidas de difração de raios-X) e condutividade.^[23]

1.3- ESTRUTURA ELETRÔNICA DA PANI

Os efeitos da mudança do nível de oxidação e protonação na estrutura eletrônica da PANI são um dos aspectos mais importantes na química deste polímero.^[25] Para todos os estados de oxidação da PANI a banda de absorção na região do UV está relacionada com a transição $\pi-\pi^*$ do anel benzênico. Para a PANI-EB esta banda tem máximo em 3,9 eV (320 nm), Figura 3.1. Porém, após protonação, com a formação da forma PANI-ES, ocorre o surgimento de uma banda em 1,4 eV (893 nm), figura 3.1, que é atribuída a uma transferência de carga do nível ocupado de maior energia do anel benzênico (HOMO) para o nível desocupado de mais baixa energia de um anel semi-quinônico (LUMO). Foi demonstrado que o estado condutor (sal de esmeraldina) tem regime metálico com uma significativa contribuição da suscetibilidade magnética de Pauli, correspondendo à

conversão dos segmentos benzênicos e quinóides para semi-quinóides ou radicais cátions, figura 1.4, com a formação dos estados polarônicos no gap de energia.^[26,27]

Figura 3.1- Espectros eletrônicos da PANI-EB e PANI-ES.^[25]

MacDiarmid *et al*^[25] estudaram por espectroscopia UV-VIS-NIR, a transição isolante-condutor que ocorre durante a protonação da PANI-EB. Na figura 3.2 (parte (1)) verificamos o que ocorre no espectro UV-VIS-NIR da PANI-EB durante sua protonação com ácido clorídrico. Os espectros em pH 6 (A) e pH 4 (B) são idênticos, porém à medida que a acidez do meio vai aumentando (espectro B a G), o máximo em ca. 2,1 eV (595 nm) diminui para ca. 1,6 eV (780 nm), consequência da distorção da estrutura das cadeias de PANI com formação dos radicais cátions (polarons). Quando a acidez do meio é aumentada ainda mais, espectro F para o A na figura 3.2 parte (2), a banda em ca. 3,0 eV (416 nm), espectro F e G da figura 3.2 parte (2), diminui de intensidade até desaparecer completamente no espectro A (figura 3.2 parte (2)). Além disso, surge uma nova banda em ca. 2,5 eV, e a banda em 1,6 eV diminui de intensidade com o aumento da acidez. MacDiarmid *et al*^[25] sugerem que isto pode estar relacionado com a transição da estrutura de radicais cátions (polarônica) para uma estrutura dicátion (bipolarônica), figura 3.3.

Figura 3.2- Espectros UV-VIS-NIR: (1) da PANI-EB obtidos durante sua protonação: A- pH 6, 16 h; B- 10^{-4} mol/L HCl, 24 h; C- $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L HCl, 3h; D- $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L HCl, 4,5 h; E- $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L HCl, 2 h; F- $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L HCl, 16 h; G 10^{-3} mol/L HCl, 2 h e (2) da PANI-ES (dopada com HCl) em soluções de H_2SO_4 com diferentes concentrações de H_2SO_4 : A- 96%; B- 90%; C- 85%; D- 80%; E- 75%; F- 70%.^[25]

Como já mencionado, o estudo de dissolução da PANI-CSA em solventes apropriados (geralmente fenóis) leva o surgimento de uma intensa absorção na região do NIR (figura 2.5). MacDiarmid propôs que na dopagem secundária a banda do polaron em 1,60 eV (780 nm) do espectro eletrônico da PANI-CSA dissolvida em solventes como clorofórmio (corresponde à conformação enovelada) desaparece após a dopagem secundária dando origem a uma banda na região NIR.^[28] A observação do rabo desta banda entre 1000 e 3200 nm indica a formação de portadores de carga livre e a formação de cadeias poliméricas estendidas. Na figura 3.4 está representada a estrutura de bandas eletrônicas da PANI-CSA tratada com clorofórmio e *m*-cresol.

Figura 3.3- Representação esquemática da transformação dos segmentos radicais cátions (polarônicos) em dicátions (bipolarônicos).

Figura 3.4- Representação esquemática da estrutura de bandas para a PANI-CSA com: (a) conformação enovelada e (b) conformação estendida. (Os valores das transições se referem ao espectro da PANI-CSA dissolvida em clorofórmio e *m*-cresol, respectivamente).^[28]

1.4- NANOCOMPÓSITOS DE POLÍMEROS CONDUTORES

Sabe-se que a condutividade em um polímero condutor, que está na faixa de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos, depende muito do ordenamento das cadeias poliméricas.^[29-31] Uma forma de melhorar esta organização é através da síntese de nanocompósitos. Estes materiais são multifásicos, consistindo de dois ou mais componentes diferentes tendo pelo menos uma dimensão na escala nanométrica. As fases podem ser do tipo: inorgânica-inorgânica, inorgânica-orgânica ou orgânica-orgânica e os materiais resultantes podem ser amorfos, cristalinos ou semicristalinos. Os nanocompósitos podem apresentar propriedades catalíticas, eletrônicas, magnéticas e ópticas novas ou

melhores do que as das fases individuais. A razão básica para este sinergismo ainda não é totalmente compreendida, mas sabe-se que é devido, em grande parte, aos efeitos de confinamento, e às interações eletrostáticas entre os componentes.^[32-35]

Nanocompósitos com polímeros são feitos comumente por duas estratégias de síntese. Uma emprega o processo sol-gel e outra a química de inclusão convidado-hóspede. O processo sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânicas. Em uma reação típica, os derivados alcóxidos de um ou mais precursores inorgânicos são unidos e é realizada a hidrólise controlada na presença de um polímero, ocorrendo a polimerização, formação do gel, densificação e secagem, resultando em um material sólido.^[34] O método sol-gel oferece diversas vantagens. Por exemplo, os nanocompósitos obtidos são extremamente puros e homogêneos. O processo ocorre em temperaturas relativamente baixas de modo a não degradar o polímero. O tamanho de partículas e a morfologia podem ser controladas. Esta abordagem vem sendo empregada na preparação de diversos nanocompósitos.^[34] O segundo processo, o processo de inclusão, emprega reações de inclusão envolvendo a inserção de polímeros ou de seus precursores nas cavidades de matrizes hospedeiras, ou através da formação da estrutura hospedeira em solução contendo o polímero. Nesta introdução descreveremos em maiores detalhes os nanocompósitos obtidos através do processo de inclusão.

Nos nanocompósitos com polímeros condutores preparados por inclusão, uma das fases corresponde a uma matriz hospedeira que deve propiciar um ambiente de geometria restrita, que obrigue o polímero a orientar-se e em certos casos impeça as reticulações. Desta maneira, muitas matrizes, com diferentes características e propriedades, foram utilizadas na formação de nanocompósitos com polímeros condutores. As matrizes ou estruturas hospedeiras que são utilizadas nas reações de inclusão são classificadas quanto à dimensionalidade das suas cavidades, desta forma existem quatro tipos de estruturas hospedeiras para reações de inclusão: as matrizes com cavidades que se estendem nas três direções do espaço (tridimensionais ou 3-D), como é o caso de algumas zeólitas e materiais mesoporosos, ou cavidades que se estendam em duas direções (bidimensionais ou 2-D), como é o caso dos materiais lamelares, podem ter ainda materiais cujas cavidades se estendam em uma única direção (unidimensionais ou 1-D), como por exemplo, os nanotubos inorgânicos e orgânicos, ou mesmo materiais que possuam dimensão zero ou 0-

D, ou seja, suas cavidades não se estendem preferencialmente em nenhuma direção. Alguns exemplos de matrizes são apresentados na tabela 4.1. Na literatura encontramos trabalhos de nanocompósitos com poli(acetileno) e derivados, poli(pirrol), poli(tiofeno), mas predominam trabalhos de nanocompósitos de PANI e derivados formados em diferentes tipos de matrizes.^[32-35] A seguir descreveremos resumidamente os resultados da literatura de nanocompósitos com PANI obtidos para diferentes tipos de matrizes.

Matrizes 3-D

Filamentos de PANI foram sintetizados em zeólita Y (Matriz 3-D) (o mesmo procedimento foi empregado pelos autores na inclusão da anilina em zeólita Mordenita) por Bein *et al.*^[36] A zeólita Y é um aluminossilicato que possuem uma estrutura de canais internos que se estendem tridimensionalmente enquanto a Mordenita, outro aluminossilicato, apresenta um sistema de canais internos que podem ser considerados unidimensionais. O diâmetro dos poros destes dois tipos de zeólitas é de aproximadamente 0,7 nm (embora na Mordenita também existam poros de aproximadamente 0,5 nm),^[32] figura 4.1. Nestes canais existe a presença de cátions, geralmente sódio e potássio, que podem sair da estrutura por troca iônica e que são necessários para garantir a neutralidade elétrica do material.

A anilina foi incluída na estrutura da zeólita Y em meio de hexano seco (outra rota possível é através da inclusão por troca iônica dos íons das cavidades das zeólitas pela anilina protonada). A polimerização oxidativa foi realizada então pela imersão da zeólita, com anilina inclusa, em solução contendo íons persulfato, figura 4.2. Através da caracterização espectroscópica, os autores demonstraram a formação da PANI. Os autores verificaram que a polimerização em zeólitas é muito lenta, provavelmente devido à dificuldade de difusão do agente oxidante para dentro dos poros. Através de medidas de espectroscopia de emissão de fotoelétrons (XPS) foi possível verificar a distribuição homogênea de nitrogênios em todos os cristais de zeólita. Os valores de condutividade obtidos para os nanocompósitos foram baixos ($\sigma < 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$), sugerindo ausência de polímero na parte externa das zeólitas. Os dados espectroscópicos mostram que o polímero confinado apresenta características tanto da forma PANI-EB como PANI-ES.

Figura 4.1- Representação esquemática da estrutura das zeólitas Y e Mordenita.^[32,36]

Figura 4.2- Representação esquemática da polimerização da anilina na zeólita Y.^[32,36]

Além das zeólitas, vidros porosos do tipo Vycor (PVG), foram utilizados como matrizes 3-D na formação de PANI confinada. O PVG é um vidro altamente transparente à luz visível, formado basicamente por SiO_2 , contendo uma rede aleatória de poros tridimensionais interconectados,^[37] figura 4.3. Neste caso a anilina foi inicialmente incorporada ao vidro, através de reações com os grupamentos silanóis, e posteriormente oxidada com uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. O nanocompósito obtido é verde e altamente transparente. Análises por espectroscopias UV-VIS-NIR e Raman indicaram a formação da PANI-ES. Verificou-se que o nanocompósito muda de cor com o pH, (passando de verde escuro em $\text{pH} = 1$ para azul escuro em $\text{pH} = 13$). Análise de microscopia eletrônica de transmissão revela a formação de filamentos de PANI com 1,5 nm de espessura, dispersos pela matriz vítrea. Foi possível obter o polímero livre através da solubilização da porção vítrea tratando o material com solução de HF, e o polímero resultante apresenta-se na forma de bastões altamente organizados.^[37]

Tabela-4.1- Exemplos de algumas possíveis estruturas hospedeiras que podem ser utilizadas na inclusão de polímeros condutores.

Estrutura Hospedeira	Tipo de Material	Exemplos	Tamanho da cavidade/nm	Carga das camadas
3-D	Zeólita	Zeólita MFI (ZSM-5)	0,55	
		Zeólita MTW (ZSM-12)	0,60	
		Zeólita Y	0,75	
		Zeólita LTL (L)	0,72	
		Zeólita FAU (Faujasita)	0,74	
		Vidro poroso		
	Material mesoporoso	MCM-48 MCM-58	ca. 3,5	
2-D	Elementos	Grafite, Fósforo preto.		Neutra
	Silicatos e argilas	Hectorita, Caolinita, Montmorilonita.		Negativa
	Titanatos e niobatos	$K_2Ti_4O_9$, $KTiNbO_5$, KNb_3O_8 , $K_4Nb_6O_{17}$.		Negativa
	Óxidos metálicos	MoO_3 , $Mo_{18}O_{52}$, V_2O_5 .		Neutra
	Fosfatos metálicos	$M(HPO_4)_2$ (M= Ti, Zr, Ce, Sn).		Negativa
	Oxi-haletos metálicos	MOX (M= Ti, V, Al, La, Cr, Fe; X= Cl, Br).		Neutra
	Hidróxidos duplos lamelares	$LiAl_2(OH)_6 \cdot OH \cdot 2H_2O$, $Mg_4Al_2(OH)_{12}[anion]_y \cdot H_2O$.		Positiva
1-D	Nanotubos orgânicos Zeólita Nanotubos inorgânicos	Membranas Track etch e alumina porosa.		
		Ciclodextrinas tubulares.	0,68	
		Zeólita MOR (Mordenita).		
		Nanotubos de carbono.		
		MX_3 (M= Nb, Ta, Zr, Ti; X= S, Se).		
		$NiCl_2$ Uréia, tiouréia e selenouréia.		
0-D	Material Mesoporoso	MCM-41	ca. 3,0	
	Ciclodextrinas	α -, β - e γ -ciclodextrina.		
	Fulerenos	Fulerenos (C_{60}), aníons complexos (exemplo, $[Na_9Fe_{20}Se_{38}]^{9-}$, $[As_4Mo_6V_7O_{39}(SO_4)]^{4-}$).

Figura 4.3- Representação esquemática da estrutura porosa do PVG. A parte escura corresponde à rede de sílica e a parte clara aos poros.^[37]

Matrizes 2-D

Dentre os diferentes tipos de matrizes utilizadas na formação dos nanocompósitos com PANI, sem dúvida os materiais lamelares são os mais comumente empregados. Um dos motivos é que a distância entre as camadas pode ser alterada, facilitando a intercalação de diferentes espécies químicas. Encontramos na literatura trabalhos de intercalação da PANI em diferentes materiais lamelares, tais como em MoO_3 ,^[38] V_2O_5 ,^[39] zircônio fosfatos ($\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),^[40] $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^[41] FeOCl ,^[42] 2-carboxietilfosfonato de estanho IV (SnP-C),^[43] hidróxidos duplos lamelares (LDH)^[44] e MoS_2 .^[45] Contudo, a maior parte dos trabalhos, que serão descritos em maiores detalhes a seguir, utiliza argilominerais na formação de nanocompósitos com PANI.

Dentre os argilominerais, os mais empregados são os da família das esmectitas, cuja estrutura consiste de uma folha central contendo grupos $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ de simetria octaédrica ligados a duas folhas tetraédricas (MO_4) produzindo camadas designadas T:O:T.^[46] Os sítios octaédricos são ocupados por íons de alumínio, ferro e magnésio, enquanto os centros tetraédricos acomodam íons de silício e alumínio. As camadas individuais negativas de T:O:T assumem entre si uma orientação paralela e a carga elétrica é neutralizada pela presença de íons positivos hidratados que ficam na região interlamelar e que podem ser trocados por troca iônica.^[46] Estes silicatos lamelares cristalinos mostram grande capacidade de adsorção superficial e também atividade catalítica em reações orgânicas. A Montmorilonita (MMT) é a mais comum argila esmectita, cuja carga negativa das lamelas se origina principalmente da substituição nas camadas octaédricas dos íons alumínio por magnésio, figura 4.4.

A adsorção de anilina em argila MMT vem sendo estudada há muitos anos, uma vez que as argilas possuem a propriedade de gerar espécies coloridas pela adsorção de aminas aromáticas. O caso mais conhecido é a cor azul gerada pela adsorção de benzidina em argilas, esta cor característica já foi considerada como um método qualitativo de determinação da presença de argilominerais em materiais geológicos.^[47] Dentre os estudos mais antigos estão os trabalhos de Yariv *et al.*,^[48] Brindley *et al.*^[49] e Cloos *et al.*^[50] Yariv *et al.*^[48] relatam que filmes de MMT contendo íons Cu^{2+} tornam-se pretos após imersão em anilina, os autores sugerem que é devido a polimerização do monômero, o mesmo efeito foi observado para a argila MMT contendo íons de Ni, Hg, e Ca. Brindley *et al.*^[49] também relatam que as argilas MMT e hectorita contendo anilina adsorvida, tornam-se pretas

quando os filmes destes materiais sofrem aquecimento à 110°C ao ar. Cloos *et al*^[50] também estudaram a adsorção de anilina em argila MMT contendo íons Cu^{2+} e Fe^{3+} , estes autores descrevem a obtenção de um material preto de MMT contendo íons metálicos após a exposição a anilina. Medidas espectroscópicas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) e de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) evidenciaram que os íons de cobre oxidam a anilina produzindo espécies poliméricas através da formação de radicais cátions e gerando cobre monovalente. Soma e Soma^[51] empregaram a espectroscopia Raman ressonante (RR) no estudo da oxidação de compostos aromáticos (benzeno e derivados) adsorvidos em argilas, e mostraram que quando vapores de anilina adsorvidos em MMT contendo Cu^{2+} são aquecidos a 400 K, em ampola selada, formam benzidina na forma dicátion. Porém, quando a adsorção da anilina em Cu^{2+} ou Fe^{3+} -MMT é feita na fase líquida ocorre à formação do polímero. Soma e Soma propuseram, pela análise do espectro RR, que o polímero formado era igual ao gerado eletroquimicamente (PANI-ES), mas a observação de uma banda adicional em 1432 cm^{-1} no espectro RR do polímero-MMT excitado em 457.9 nm, levaram os autores a considerar a presença de ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$) na estrutura do polímero formado na argila MMT.

Figura 4.4- Representação esquemática da argila Montmorilonita (MMT).^[46]

Entretanto, apesar do estudo da interação de aminas com argilas ser antigo, apenas mais recentemente (um pouco mais de uma década) o objetivo destes estudos foi à intercalação de polímeros condutores em argila. Assim, Giannelis *et al*^[52] sintetizaram a

PANI intercalada em uma hectorita sintética contendo íons Cu^{2+} , o espectro UV-VIS-NIR obtido para o material era característico da PANI-EB, sendo o polímero convertido a forma condutora PANI-ES, simplesmente pela exposição do material a vapores de ácido clorídrico, figura 4.5.

Figura 4.5- Espectro eletrônico do material PANI-hectorita, antes (—) é após a exposição de vapores de ácido clorídrico (---).^[52]

Os valores de condutividade dc. obtidas, no plano do filme de PANI-hectorita após exposição aos vapores de ácido foi de $5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, e perpendicularmente ao filme foi de ca. $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, revelando a existência de anisotropia de condutividade no material.^[52]

A PANI também pode ser sintetizada no espaço interlamelar de argilas esmectitas através de troca iônica entre os cátions interlamelares da argila com cátions anilínicos, seguido de oxidação com persulfato de amônio. Chao *et al*^[53] reportaram em 1992 a polimerização da PANI em argila MMT utilizando persulfato de amônio como agente oxidante. A intercalação foi confirmada por medidas de difração de raios-X, sendo obtida uma distância interlamelar de 1,47 e 0,36 nm antes e após a polimerização da anilina intercalada, os autores sugeriram que antes da polimerização os íons anilínio estão quase perpendiculares ao plano das camadas de argila, porém após a polimerização os anéis ficam quase planares em relação aos planos da argila. Foram observadas absorções em 420 e 800 nm no espectro UV-VIS-NIR do material obtido, que são característicos da forma PANI-ES. Além disso, o espectro FTIR da PANI-MMT apresentou bandas em 1568, 1505, 1311 e 1246 cm^{-1} características da forma esmeraldina sal, porém deslocadas para maiores frequências em relação ao espectro da PANI-ES. Segundo os autores este deslocamento é

consequência da restrição geométrica imposta aos anéis aromáticos devido ao confinamento. Foi observada uma banda em 1400 cm^{-1} que foi atribuída por Chao *et al.*^[53] a presença de íons NH_4^+ na argila devido a uma troca parcial destes íons, advindos do persulfato de amônio, com os íons anilínio nas camadas da argila. A condutividade obtida para este material foi de aproximadamente $10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Mais recentemente, Wang *et al.*^[54] obtiveram PANI-MMT utilizando persulfato de amônio como agente oxidante, o espectro eletrônico do material obtido se assemelha ao da PANI-CSA dopada secundariamente, os autores sugerem que a PANI possui conformação estendida quando intercalada na argila MMT, similar ao que ocorre para a PANI-CSA dopada secundariamente. O espectro FTIR do material apresentou bandas em 1489, 1562, e 1311 cm^{-1} característicos da PANI-ES. Contudo a condutividade do material foi de apenas $10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a justificativa dos autores é que apesar da PANI intercalada na argila ter conformação estendida e conseqüentemente maior conjugação nas cadeias, são poucas as conexões entre as partículas de PANI-MMT, o que reduz significativamente a condutividade observada para o material, figura 4.6.

Figura 4.6- Representação esquemática da estrutura dos nanocompósitos e PANI-MMT, segundo Wang *et al.*^[54]

Posteriormente, outros autores reportaram a síntese de PANI em argila MMT empregando a intercalação dos íons anilínio e posterior oxidação com persulfato de amônio.^[55-58] Em comum nestes trabalhos, é o uso da espectroscopia FTIR para confirmar a formação da PANI-ES.

Alguns trabalhos que realizaram variação da razão anilina/argila durante a intercalação evidenciaram o aumento do espaçamento interlamelar com o aumento da quantidade de PANI intercalada, e conseqüentemente da condutividade.^[74] Mudanças na morfologia do material também foram verificadas, recentemente por Park *et al.*^[59] a

morfologia similar ao da argila muda gradualmente para uma morfologia similar ao da PANI livre, com o respectivo aumento da quantidade de PANI no material.

A síntese de PANI com argila em meio contendo surfactantes (são empregados o ácido dodecilbenzenosulfônico, DBSA, e o ácido canforsulfônico, HCSA) também foi empregada.^[60] A intercalação foi confirmada por medidas de difração de raios-X, sendo obtidos valores de distância basal de $\sim 1,5$ nm e $\sim 1,6$ nm para os compósitos de PANI-DBSA-MMT e PANI-CSA-MMT, respectivamente. Os valores de condutividade dc. para a PANI-DBSA-MMT e PANI-CSA-MMT obtidos na temperatura ambiente foram de $\sim 0,3$ S $\cdot$ cm⁻¹ e $\sim 1,0$ S $\cdot$ cm⁻¹, respectivamente.

A obtenção de PANI intercalada em argila MMT também foi realizada através da polimerização eletroquímica da anilina, usando eletrodo modificado com argila,^[61] eletrodo de grafite modificado com argila,^[62] eletrodo de Pt modificado com argila,^[63] e eletrodo de aço inoxidável.^[64] Inoue *et al*^[61] foram os primeiros autores a relatar a síntese eletroquímica de nanocompósitos de PANI com MMT. Inoue *et al*^[61] utilizaram eletrodo modificado com argila, e a intercalação foi realizada pela imersão do eletrodo em anilina, sendo obtido um valor de distância interlamelar de 0,54 nm para a argila MMT após a imersão. A eletropolimerização foi realizada no modo de corrente constante de 20 μ A $\cdot$ cm⁻² em solução 2 mol/L de HCl. Após a polimerização foi verificada a redução do espaço interlamelar para 0,34 nm. Os voltamogramas cíclicos obtidos para este material apresentaram picos ao redor de 0,2V (contra o eletrodo de calomelano saturado/ SCE), que foram associados aos processos de protonação e desprotonação da PANI. Foram observados, nas primeiras varreduras, picos em maiores valores de potencial (ao redor de 0,5V), que foram atribuídos à oxidação de anilina residual.

Trabalhos utilizando eletrodo de grafite ou Pt modificados com argila relatam a formação de PANI, confirmada pelo perfil das curvas nos voltamogramas. A oxidação de uma suspensão de argila MMT contendo anilina intercalada com eletrodos de aço inoxidável produziu um polímero-MMT com valor de distância interlamelar de 0,51 nm. O espectro FTIR do material apresentou bandas em 1579, 1490 e 1311 cm⁻¹, similar ao obtido por Wang *et al*^[54] na polimerização química da anilina com persulfato de amônio.

Matrizes 1-D

O melhor método de síntese de polímeros em suportes ou matrizes contendo cavidades unidimensionais foi desenvolvido por Martin *et al.*^[29] As matrizes empregadas nesta síntese são as membranas porosas de policarbonato (membranas track etch) e alumina porosa. As membranas track etch são disponíveis comercialmente (Poretics, Nuclepore – membrana a base de policarbonato) com vários tamanhos de poros a partir de 10 nm e com densidade de aproximadamente 10^9 poros.cm⁻².^[29,30,65] As membranas de alumina porosa são preparadas eletroquimicamente a partir do alumínio metálico, podendo ser obtidas membranas com densidade de poros de até 10^{11} poros.cm⁻². Porém ao contrário das membranas track etch somente números limitados de diâmetros de poros estão disponíveis comercialmente (Anopore).^[29,30,65] A polimerização dentro dos poros destas membranas pode ser realizada eletroquimicamente e quimicamente. Na síntese química, por exemplo, é utilizado um aparato experimental conforme ilustrado na figura 4.7. O monômero é separado da solução do agente oxidante pela membrana porosa. Ambos (monômero e agente oxidante) difundem-se através dos poros da membrana reagindo em seu interior. Tanto na síntese química como eletroquímica, controlando o tempo de polimerização, obtêm-se tubos ou filamentos do polímero condutor. Os polímeros podem ser isolados através da dissolução das membranas com um solvente apropriado, e coletando o polímero por filtração. As cadeias de polímeros obtidas após este tratamento são várias ordens de grandeza mais condutoras que os respectivos polímeros obtidos de maneira convencional. Observa-se que com a diminuição dos diâmetros dos filamentos a condutividade aumenta em até uma ordem de grandeza e os autores atribuem este comportamento ao maior alinhamento das cadeias, tabela 4.2.^[29]

Tabela 4.2- Condutividade em função do diâmetro dos tubos de PANI sintetizados com o uso das membranas porosas.^[29]

Diâmetro do tubo de PANI/ μm	Condutividade/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
100	50 ± 4
200	14 ± 2
400	9 ± 2

A formação de filamentos de PANI na matriz mesoporosa de cavidades unidimensionais MCM-41 foi reportada por Bein *et al.*^[66] A MCM-41 é um aluminossilicato sintético, possuindo cavidades de arranjos hexagonais com tamanho de ca.

de 3,0 nm. O polímero é obtido pela exposição da MCM-41 a vapores de anilina, seguida da sua polimerização com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, figura 4.8. A presença de HCl leva a formação de PANI-ES confinada na matriz MCM-41.

A medida de condutividade dc. obtida para a PANI-MCM foi de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$, que é mais de sete ordens de grandeza menor que o da PANI-ES. A medida de condutividade dc. obtida para o polímero extraído foi de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$, valor ordens de grandeza maior que o do nanocompósito, resultado da retirada da matriz isolante MCM-41. A síntese dos nanocompósitos de PANI-MCM-41 também foi feita através da exposição da matriz MCM-41 contendo íons de Cu(II) ou Fe(III) a vapores de anilina.^[67] A adsorção dos vapores de anilina na matriz desidratada contendo estes metais, produz radicais cátions ou oligômeros da anilina. Colocando este material em meio aquoso ácido contendo íons persulfato ocorre à formação da PANI. A condutividade do material é similar à obtida para o material sem a presença de cátions metálicos.

Matrizes 0-D

Outra maneira de promover o encapsulamento ou inclusão de polímeros condutores em matrizes é através da utilização de ciclodextrinas, que em princípio, podemos considerar como de dimensão zero quando vistas isoladamente, contudo, em solução na presença de polímeros, pode ocorrer à formação de fios moleculares, através da inclusão de um grande número de ciclodextrinas nas cadeias poliméricas. As ciclodextrinas (CDs) são oligômeros cíclicos da amilose, muitas vezes referidos na literatura como ciclooligoamiloses ou ciclomaltooligoamiloses.^[68,69] As ciclodextrinas podem ter de seis a nove unidades de glicose, sendo chamadas de α -, β -, γ -, e δ -CDs, respectivamente.^[68,69]

Desde a sua descoberta por Williers em 1891,^[68,69] têm aumentado grandemente o interesse dos químicos sobre as CDs. Devido, principalmente, a capacidade de formar compostos de inclusão com uma grande diversidade de compostos.^[70-74] A forma cristalina das CDs possui entre 6-13% de água, dependendo do tamanho do anel da ciclodextrina. As estruturas das formas cristalinas das CDs (α -CD $\times$ 6H $_2$ O^[75] ou α -CD $\times$ 7.57H $_2$ O,^[76] β -CD $\times$ 12H $_2$ O,^[77] γ -CD $\times$ 13.3H $_2$ O,^[78] e δ -CD $\times$ 13.57H $_2$ O,^[79]) foram determinadas por difração de raios-X e nêutrons. As estruturas são em forma de um cone (toróide) que tem aproximadamente uma simetria C_n , figura 4.9. Os diâmetros das CDs variam de 0,47-0,53

nm, 0,6-0,65 nm e 0,75-0,83 nm para a α -CD, β -CD e γ -CD, respectivamente, enquanto a altura é praticamente constante, ca. de 0,79 nm.

Figura 4.7- Esquema experimental da síntese química de PANI em membranas Nuclepore.^[65]

Figura 4.8- Representação esquemática da polimerização da anilina nos poros da MCM-41.^[66]

O completo entendimento, de todos os detalhes, do mecanismo de formação dos compostos de inclusão com CDs ainda não são totalmente conhecidos, mas sabe-se que para que ocorra a inclusão de moléculas dentro das cavidades das CDs deve-se usar uma molécula que seja menos polar que a água. Isto porque as cavidades das CDs estão preenchidas por moléculas de água que estão em condições energeticamente desfavoráveis,

uma vez que as cavidades das CDs possuem característica apolar. Desta forma para que ocorra a inclusão deve haver saída de moléculas de água do interior das cavidades das CDs, como é ilustrado na figura 4.10.^[80]

Figura 4.9- Representação esquemática das estruturas das ciclodextrinas. Projeção: a) 90° , b) 45° e c) 0° em relação ao eixo C_n .^[68,69]

Recentemente, Shimomura *et al*^[81] reportaram que muitas moléculas de β -CD podem incluir cadeias poliméricas de PANI-EB, em solução contendo NMP e água. Os autores relatam que no composto de inclusão as β -CDs recobrem totalmente as cadeias poliméricas da PANI, impedindo a dopagem do polímero com iodo, formando um composto molecular chamado “molecular necklace” (figura 4.11). A formação deste “molecular necklace” foi comprovada por medidas de “frequency domain electric birefringence spectroscopy” (FEB), que mostrou que o polímero muda de conformação enovelada para estendida após a inclusão. Medidas de microscopia de varredura por tunelamento (“Scanning Tunneling Microscopy”, STM) de camadas deste material depositado por “spin coating” em grafite altamente orientada (“High Oriented Pyrolytic Graphite”, HOPG) comprovaram a formação do “molecular necklace”.

Figura 4.10- Representação esquemática do mecanismo de inclusão entre uma molécula de ciclodextrina e uma molécula de *p*-xileno. Os círculos representam moléculas de água.^[80]

Figura 4.11- Representação esquemática da formação do “molecular necklace”.^[81]

Do Nascimento *et al*^[82] também sintetizaram o composto de inclusão entre a β -CDs e a PANI-EB. A obtenção do “molecular necklace” foi confirmada por medidas de difração de raios-X, FTIR e espectroscopia RR. Através dos espectros RR foi possível monitorar tanto a PANI como a β -CD, utilizando radiações excitantes diferentes, sendo possível verificar a dopagem do polímero após exposição aos vapores de HCl e iodo, pelo surgimento da banda em ca. 1333 cm^{-1} , característica do modo $\nu\text{C-N}$ do segmento radical cátion da PANI. A observação da dopagem da PANI levou Do Nascimento *et al*^[82] a propor que as cadeias de PANI não estão completamente recobertas pelas CDs no composto de inclusão, ao contrário do sugerido por Shimomura *et al*.^[81]

1.5- TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Nesta tese foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização espectroscópica, mas dentre estas técnicas as espectroscopias Raman ressonante (RR) e as que empregam raios-X como fonte, tais como a espectroscopia de absorção de raios-X e de emissão de fotoelétrons. Estas espectroscopias se mostraram importantes ferramentas na investigação da estrutura eletrônica e na determinação dos diferentes segmentos cromofóricos nas cadeias poliméricas dos nanocompósitos estudados. Assim, devido à importância que estas técnicas tiveram neste trabalho colocamos uma introdução que trata de aspectos elementares e relevantes a respeito delas.

ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE (RR)

Ao contrário da espectroscopia de absorção no infravermelho que utiliza como fonte uma radiação com comprimento de onda correspondente a uma transição vibracional, na espectroscopia Raman convencional ou normal, as frequências vibracionais (bandas Raman) são sondadas através do espalhamento da luz incidente, comumente luz com comprimentos de onda no visível. Na espectroscopia Raman normal às frequências vibracionais da espécie espalhadora são independentes do comprimento de onda da radiação excitante (λ_E), e as intensidades das bandas são proporcionais à quarta potência do comprimento de onda da luz espalhada (λ_R^4).^[83] Contudo quando a radiação excitante possui um valor de energia que se aproxima ou corresponde ao valor de uma transição eletrônica da espécie espalhadora, no caso um polímero condutor, a situação muda dramaticamente. As intensidades das bandas Raman associadas com os modos vibracionais que estão fortemente acoplados ou associados com o estado eletrônico excitado podem sofrer um aumento da ordem de 10^5 , isto é o que caracteriza o efeito RR, figura 5.1.

O tratamento matemático e teórico que fundamenta o efeito RR pode ser encontrado extensivamente na literatura.^[84,85] Um dos formalismos teóricos mais utilizados para explicar o efeito RR foi o desenvolvido por Albrecht *et al.*^[84,85] Esta enorme intensificação faz com que a obtenção do espectro Raman se torne em princípio mais fácil. Na realidade em situação de ressonância, ocorre também muita absorção da radiação excitante, levando a um aquecimento local, que dependendo da potência da radiação excitante, leva frequentemente a decomposição do polímero condutor. A espectroscopia RR permite a

obtenção das bandas Raman apenas do cromóforo, ou seja, à parte da estrutura do polímero que é responsável pela transição eletrônica, o que seria impossível na espectroscopia Raman normal.^[85] Evidentemente que para um polímero multicromofórico, como é o caso da PANI, pode-se obter o espectro Raman dos diferentes cromóforos simplesmente alterando-se a energia da radiação excitante, é esta seletividade cromofórica que torna a técnica RR tão importante na caracterização de polímeros condutores.

Figura 5.1- Representação esquemática das transições que ocorrem durante a absorção no infravermelho e no espalhamento Raman normal e RR.

Kusmany *et al*^[86] mostraram que a intensidade do espectro Raman obtido para a PANI preparada eletroquimicamente com radiação excitante em 457,9 nm (2,73 eV) é aumentado quando a PANI é reduzida, figura 5.2A. O espectro Raman do material totalmente reduzido (com potencial aplicado de -100 mV) foi identificado em comparação com compostos modelos como sendo da estrutura benzenóide da PANI. Em contraste, o espectro Raman obtido para a PANI com radiação excitante em 632,8 nm (1,97 eV) tem o sinal aumentado quando a PANI é oxidada, figura 5.2B. Na forma oxidada (em potencial aplicado de +600 mV) três bandas Raman (1160, 1490 e 1595 cm^{-1}) foram identificadas como características da estrutura quinóide da PANI.

Os trabalhos pioneiros realizados por Furukawa *et al*^[87] de caracterização intensiva da PANI sintetizada quimicamente e após tratamento ácido-base e de oxidação-redução, bem como da PANI com substituição isotópica com ¹⁵N e ²H, permitiram determinar as bandas características dos segmentos quinóides, semi-quinóides e benzenóide da PANI. Na figura 5.3 são apresentados os segmentos da PANI e suas bandas características na respectiva radiação excitante.

Quillard *et al*^[88] realizaram a análise de coordenadas normais da PANI-LB, PANI-EB e PANI-PB partindo da análise comparativa de compostos modelo como a difenilamina, a N,N'-difenil-1,4-fenilenodiamina e a N,N'-difenil-1,4-fenilenodiimina. A PANI-LB é caracterizada pelos modos vibracionais do anel benzênico em 1618 e 1181 cm⁻¹, que podem ser atribuídos ao estiramento νC-C e a deformação angular βC-H, respectivamente. O grupo amina é caracterizado pelo estiramento νC-N em 1220 cm⁻¹. Para a PANI-PB a banda de deformação angular βC-H possui valor de 1157 cm⁻¹. Neste trabalho os autores sugerem que esta banda pode ser utilizada como uma medida qualitativa do grau de oxidação da cadeia polimérica da PANI. Outra banda característica da PANI-PB é o estiramento νC=N em 1480 cm⁻¹.

Outra forma de se determinar o grau de oxidação na cadeia de PANI proposta no trabalho de Quillard *et al*^[88] e de Asturias *et al*^[89] é através da intensa absorção em cerca de 1500 cm⁻¹ para a forma leucoesmeraldina (νC-C) e a banda em cerca de 1600 cm⁻¹ da forma pernigranilina (νC=C) observadas nos espectros no infravermelho. A razão destas bandas (I₁₆₀₀/I₁₅₀₀) é uma maneira de determinar qualitativamente o grau de oxidação da cadeia de PANI.

Louarn *et al*^[90] realizaram análise de coordenadas normais da PANI-ES. Foram obtidos os espectros no infravermelho e Raman da PANI com deuteração seletiva. O cálculo de coordenadas normais confirma as atribuições feitas por outros autores e permitiu verificar pela primeira vez a banda de deformação angular N-H em 1515 cm⁻¹. Esta banda permanece na mesma posição após a deuteração do anel benzênico, mas sofre deslocamento para menores valores de frequência (1090 cm⁻¹) após a deuteração do nitrogênio. Neste trabalho é proposta a existência de segmentos bipolarônicos (dications ou iminas protonadas) para explicar o espectro da PANI-ES obtida com radiação excitante no vermelho (632,8 nm). A existência destes segmentos foi sugerida por MacDiarmid *et al*^[25]

através de medidas UV-VIS-NIR (Figura 3.2) e por outros autores através de espectroeletrólise monitorada por medidas de EPR *in situ*.^[91] A principal questão colocada por Louarn *et al*.^[90] é que a natureza do duplete do estiramento C-N (ca. 1320-1350 cm^{-1}) permanece confusa. Contudo os autores sugerem, tal qual Furukawa *et al*.^[87] que a origem do duplete pode estar associada com a existência de duas conformações diferentes da PANI.

Figura 5.2- Espectros Raman da PANI em vários estágios de oxidação que estão indicados pelo potencial do eletrodo: (1A) com radiação excitante em 457.9 nm e (1B) com radiação excitante em 632.8 nm.^[86]

Figura 5.3- Representação esquemática dos segmentos da PANI e de algumas de suas bandas Raman características nas respectivas radiações excitantes.^[87]

A investigação RR do processo de dopagem secundária da PANI-CSA, feita por Da Silva *et al*^[92] revelou que o processo de dopagem secundária provoca também uma conversão de estruturas dicátion para estruturas radicais cátions. Este comportamento é justificado pelo aumento da banda em ca. 1336 cm^{-1} atribuída do modo $\nu\text{C-N}$ dos segmentos polarônicos e o decréscimo da intensidade das bandas 1486 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} atribuídas aos modos $\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C=C}$ dos segmentos dicátions, respectivamente no espectro da RR da PANI-CSA tratada com *m*-cresol obtido com radiação excitante $632,8\text{nm}$.

M. Cochet *et al*^[93] também investigaram por espectroscopia RR o processo de dopagem secundária na PANI-CSA, tentando verificar por cálculo de coordenadas normais se mudando os valores do ângulo de torção entre os anéis benzênicos poderia explicar as modificações que ocorrem no espectro RR da PANI-CSA tratada com *m*-cresol. Porém os dados não puderam ser interpretados somente em termos de planaridade dos anéis, as modificações observadas estão associadas com alterações na estrutura eletrônica, que levam ao aparecimento de novas bandas Raman e ao alargamento de outras devido à alta deslocalização de cargas nas cadeias poliméricas.

Figura 5.4- Espectros RR da PANI-CSA à temperatura ambiente e da PANI-CSA aquecida à 150°C ao ar e em vácuo, obtidos com radiação excitante $632,8\text{ nm}$.^[95]

O monitoramento RR do comportamento térmico da PANI-CSA realizado por Da Silva *et al*^[94] e Do Nascimento *et al*^[95] revelou que ocorre o surgimento de bandas intensas em 574, 1393 e 1643 cm^{-1} no espectro RR excitado em 632,8 nm, estas mesmas bandas foram observadas no espectro RR de um polímero condutor derivado da PANI, a poli(difenilamina) dopada com HCSA (PDFA-CSA) durante o seu aquecimento. Contudo, estas bandas não são observadas durante o aquecimento dos polímeros em vácuo (figura 5.4). Através da comparação dos resultados RR obtidos do monitoramento térmico da PANI-CSA e da PDFA-CSA, pode-se atribuir estas bandas à reação do polímero com o oxigênio do ar, com formação de segmentos cromofóricos com anéis tipo oxazina.

ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA (XPS) E DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X (XANES).

Evidentemente devemos antes de descrever as técnicas em si, entender que tipo de interação ocorre entre raios-X e um material sólido. A primeira abordagem (abordagem clássica) ignora aspectos microscópicos do fenômeno, mas dá informações valiosas para entender a absorção de raios-X, porém não justifica como a absorção de fato ocorre. A segunda abordagem trata dos mecanismos de absorção de raios-X ao nível atômico e molecular (abordagem microscópica).

ABORDAGEM CLÁSSICA

Considere uma onda eletromagnética entrando em um material sólido (figura 5.5A). Na superfície externa do material, a onda pode ser refletida e/ou espalhada. No caso dos raios-X, contudo, o mais interessante é verificar o que ocorre após a passagem pela superfície e sua penetração no material sólido. Verifica-se que ocorre a redução da intensidade do feixe (I) à medida que a penetração no material sólido aumenta (x). Este decréscimo segue a lei exponencial abaixo:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad \text{Equação 5.1}$$

Note que a intensidade diminui em função da penetração no material (x), uma vez que o argumento ($-\alpha x$) da função é negativo. A uma certa distância x , o decréscimo é maior se maior for a magnitude do coeficiente de absorção (α). Os gráficos da figura 5.5B sugerem que a intensidade da onda eletromagnética sofre grande diminuição (sendo I_0 a intensidade inicial) uma certa distância $1/\alpha$. Esta quantidade é chamada de “comprimento de

atenuação”, que pode ser interpretada como o caminho que a onda eletromagnética faz no material antes de ser completamente absorvida. O valor do coeficiente de absorção muda evidentemente de material para material e também em função do comprimento da onda eletromagnética. Os fótons na região do UV são fortemente absorvidos por todos os materiais sólidos, ao contrário raios-X duros, que atravessam materiais grossos sem muita absorção, estes fatos podem ser descritos em termos do coeficiente de absorção.

Figura 5.5- A: representação de uma onda eletromagnética passando pela superfície de um material sólido. B: A intensidade do decaimento depende do coeficiente α .^[96]

A figura 5.6 mostra, por exemplo, um gráfico do coeficiente α em função do comprimento de onda para o poli(propileno) sólido. Considere um feixe no ultravioleta, $\lambda = 30$ nm, o valor correspondente de $1/\alpha$ é de somente $\approx 10^{-7}$ m. Claramente este feixe é altamente absorvido e não passa através do material. A situação é ligeiramente diferente quando consideramos raios-X moles. Na figura 5.6 verificamos que quando $\lambda = 1$ nm o valor do comprimento de atenuação ainda é pequeno, da ordem de 10^{-5} m. Por outro lado, para comprimentos de onda abaixo de 0,1 nm o coeficiente de absorção torna-se muito pequeno correspondendo a uma fraca absorção e um comprimento de atenuação da ordem

de 1 cm. Além deste comportamento geral, a absorção de raios-X é caracterizada por outros aspectos relevantes. Em particular a absorção cresce com o aumento da densidade do material sólido e com número atômico dos elementos, sendo maior para materiais formados de átomos pesados do que átomos leves como berílio. A explicação para estes fatos ocorrerá na abordagem microscópica do fenômeno de absorção de raios-X.

ABORDAGEM MICROSCÓPICA

O mecanismo de absorção de raios-X dos sólidos está diretamente relacionado com os níveis eletrônicos dos átomos. A figura 5.7 mostra um espectro de absorção característico - o coeficiente de absorção de um sólido varia com o comprimento de onda, existindo variações bruscas ou bordas de absorção, de modo que o espectro exibe um padrão característico de dente de serra. Através da figura 5.8 podemos explicar este comportamento. A absorção de raios-X ocorre se a energia pode ser transferida para um elétron fortemente ligado ao átomo. Considere, por exemplo, um elétron da camada K (nível 1s) de um átomo do sólido. Através da absorção do fóton, o elétron pode deixar o átomo, deixando-o ionizado. A energia do fóton, contudo, pode ser maior que a diferença de energia entre o nível 1s e o mínimo necessário para a ionização. Esta diferença é chamada de limiar de ionização para o elétron 1s (camada K). Outras camadas estão relacionadas com outros limiares de ionização.

Figura 5.6- Comprimento de atenuação em função do comprimento de onda (o gráfico está em escala logarítmica em ambos os eixos) para o poli(propileno) sólido. Dados do centro de óptica de raios-X do Lab. Lawrence Berkeley [<http://www.cxro.lbl.gov>].

Figura 5.7- Uma parte dos valores do coeficiente de absorção de raios-X para um dado material em função da energia (ou comprimento de onda), exibindo um característico perfil de dente de serra.^[96]

Considere agora fótons com energia menor que o limiar de ionização, estes fótons não podem ser absorvidos por este mecanismo. Quando a energia do fóton se aproxima do limiar, existe a absorção, correspondendo ao salto no coeficiente de absorção (figura 5.7). Se a energia do fóton continua a aumentar, a absorção começa a diminuir gradativamente, bem como o coeficiente de absorção.

Similar a emissão de raios-X, a absorção de raios-X é explorada em diferentes técnicas analíticas. De fato, as bordas de absorção são bem diferentes para diferentes elementos químicos, e esta observação pode ser usada para detectar o elemento correspondente.

Este mecanismo de absorção explica porque átomos pesados são mais efetivos em absorver raios-X do que átomos leves. Compare, por exemplo, os elementos berílio e chumbo. O átomo de berílio é leve, isto é, possui massa atômica pequena. O Berílio possui somente quatro elétrons, ocupando os níveis 1s e 2s. Estes níveis possuem pequena energia de ionização e o correspondente limiar de absorção ocorre próximo de 11,1 nm. Para pequenos valores de comprimentos de onda, este mecanismo de fotoionização não é ativo e a absorção de raios-X é pequena. Assim, Berílio é um excelente material para fabricar janelas que transmitem raios-X.

Por outro lado, átomos de chumbo são muito pesados. O chumbo possui 82 elétrons, que ocupam as camadas K, L, M, N, e O. Estas camadas correspondem a muitas bordas de absorção, algumas possuindo alta energia de ionização que conseqüentemente absorvem

fótons com pequenos comprimentos de onda (da ordem de 0,014 nm) (figura 5.9). Isto explica porque o chumbo é um bom material para absorver raios-X.

Figura 5.8- A esquerda são apresentadas as diferentes energias de raios-X comparados com os limiares de ionização para um dado material. A energia do fóton $h\nu_1$ é mais do que suficiente para produzir a ionização e desta forma é absorvido. O fóton de energia $h\nu_3$ não é suficiente para produzir a ionização e não é absorvido. O fóton de energia $h\nu_2$ possui o exato valor de energia da borda. À direita o espectro de absorção correspondente na região da borda 1s.^[96]

Verifica-se então que cada borda de absorção revela a presença de um elemento químico específico. Porém isto corresponde a apenas uma limitada quantidade de informação química que é possível obter do espectro de absorção de raios-X. De fato, o fenômeno de absorção é muito mais complexo do que aparenta, e, portanto carrega muito mais informações do que a nossa abordagem fez supor. Podemos verificar que os espectros de absorção são complexos, vendo, por exemplo, na figura 5.10 o espectro de absorção de raios-X do NaH_2PO_4 na borda K do fósforo. Todo o conjunto de oscilações no espectro corresponde à borda de absorção. Na verdade quase tudo, as pequenas oscilações que ocorrem em comprimentos de onda $\approx 0,01\text{-}0,02$ nm menores que a borda, compõem o chamado EXAFS (“Extended X-ray Absorption Fine Structure”). A estrutura próxima da borda compõe o chamado NEXAFS (“Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure”), também conhecido como XANES (“X-ray Absorption Near-Edge Structure”).

O perfil do espectro XANES está evidentemente relacionado com a distribuição dos níveis de energia. A primeira condição para que ocorra a absorção de raios-X é que a

energia do fóton deve coincidir com uma transição entre estados ocupados próximos do núcleo atômico (elétrons do caroço) com níveis desocupados, próximos do limiar de ionização. Esta condição não é específica, contudo a intensidade da absorção, a intensidade é influenciada pelo número de elétrons que ocupam o estado inicial e, portanto podem participar da absorção, além disso, a absorção depende da densidade de estados desocupados disponíveis. Deve-se ter em mente que a intensidade vai depender também da probabilidade de transição, que determina o peso relativo de cada transição.

A figura 5.11 mostra um caso extremo, onde a banda de níveis desocupados tem interrupções (gaps) de energia, provocando variações drásticas no coeficiente de absorção. Em casos menos extremos, não existem gaps, mas variações moderadas na densidade de estados finais que produzem então modulação no espectro observado. Estas variações são causadas pelas ligações químicas. As ligações químicas envolvem os elétrons de valência e estes têm suas energias fortemente alteradas, no processo de formação da ligação química, evidentemente este é o fator que determina a distribuição destes níveis, e conseqüentemente da densidade de estados. É isto que gera as diferentes bandas no espectro XANES.

Figura 5.9- Gráfico do coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda (λ) para o Pb.^[96]

Figura 5.10- Espectro de absorção de raios-X real, mostrando a borda causada pela excitação dos elétrons 1s do fósforo no NaH_2PO_4 .^[96]

Figura 5.11- A distribuição de estados finais determina as variações no espectro de absorção. Neste exemplo, a banda dos estados finais é interrompida por gaps (b-c e d-e), que correspondem decréscimos no espectro de absorção.^[96]

Sumarizando, podemos dizer que cada borda de absorção reflete primariamente a densidade de estados desocupados. A probabilidade de transição é determinada pela natureza dos estados iniciais e finais. A densidade de estados finais e sua natureza são determinadas pelo processo de formação da ligação química. Deste modo, a espectroscopia

de raios-X pode fornecer informações a respeito das ligações químicas, além de ser um método para a detecção de elementos químicos.

Henning *et al*^[97] e Hitckcock *et al*^[98] mostraram a viabilidade do uso da técnica XANES na caracterização dos diferentes estados de oxidação dos nitrogênios nas cadeias da PANI. Henning *et al*^[97] mostrou que o espectro XANES na borda K do nitrogênio (N K XANES) da PANI é dominado por transições $1s \rightarrow 2p\pi^*$ cujos valores de energia e intensidades são dependentes do estado de oxidação da PANI. A figura 5.12 apresenta o espectro N K XANES obtido por Henning *et al*^[97] para a PANI-EB, PANI-LB e para um composto usado como padrão, a 2-hidroxil-3-metoxi-benzilanilina. Observa-se que o espectro N K XANES da PANI-EB é dominado por uma banda em 397,4 eV, que pode ser atribuída, através da comparação com o espectro do composto padrão, com a transição $1s \rightarrow 2p\pi^*$ do nitrogênio imínico (=N-). Foi observado que esta banda praticamente não está no espectro N K XANES da PANI-LB, demonstrando a consistência da atribuição feita. A presença de outras duas bandas observadas em 400,4 eV e 402,1 eV no espectro N K XANES da PANI-EB, são devidas a efeitos de conjugação, e foram atribuídas para as transições $1s \rightarrow 2p\pi^*$ dos nitrogênios imina deslocalizados e aminas, respectivamente.

Figura 5.12- Espectros N K XANES das amostras de: PANI-EB (A), PANI-LB (B) e 2-hidroxil-3-metoxi-benzilanilina (C).^[97]

Henning *et al*^[97] também obtiveram o espectro N K XANES da PANI sintetizada eletroquimicamente com diferentes ácidos e verificaram que a intensidade da banda em 397.4 eV, que é dominante no espectro da PANI-EB, sofre significativa redução no espectro da PANI-ES, sendo que a intensidade desta banda depende do grau de protonação do polímero, figura 5.13. Um segundo efeito da protonação é a completa supressão da banda $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ ($=N-$) que é substituída por uma nova banda em 398,8 eV, atribuída ao nitrogênio imínico protonado. O menor valor de energia, ca. 2,6 eV, apresentado por esta banda, em relação à banda da imina deslocalizada indica que as cargas positivas estabilizam os estados π^* antiligantes. A tabela 5.1 sumariza os resultados de caracterização N K XANES obtidos por Henning *et al*^[97] para a PANI.

Figura 5.13- Espectros N K XANES de filmes de PANI-ES sintetizada eletroquimicamente com 0,5 mol/L H_2SO_4 (A), 2,0 mol/L H_2SO_4 (B), 1,0 mol/L $HClO_4$ e 1,0 mol/L HNO_3 (D). A banda observada em 405.1 eV no espectro (D) é atribuída ao íon NO_3^- .^[97]

Para a realização de experimentos de absorção de raios-X é necessária uma fonte de ondas eletromagnéticas capaz de emitir quase continuamente na faixa do UV aos raios-X de altas energias ou duros ($\lambda < 0,1$ nm). Uma fonte capaz de realizar isto são os chamados

anéis de luz síncrotron. Nestes aceleradores os elétrons circulam em velocidades relativísticas (próximos da velocidade da luz), e nestas condições quando passam através de dispositivos magnéticos colocados no trajeto, ocorre à alteração de sua órbita provocando a emissão de uma “luz” (denominada luz síncrotron), esta possui características peculiares, como a emissão intensa e alto brilho de radiação eletromagnética na faixa dos raios-X e de UV. Os aceleradores síncrotrons, evidentemente são equipamentos caros e devido ao seu alto custo, são laboratórios nacionais onde podem ser realizados diferentes tipos de experimentos como, por exemplo, medidas XANES, EXAFS, de fluorescência de raios-X, cristalografia de proteínas, difração de filmes finos e espalhamento a baixos ângulos (SAXS). O Brasil possui uma instalação deste tipo (São Paulo, na cidade de Campinas), sendo denominado de Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Neste local realizamos experimentos de absorção de raios-X na borda do Nitrogênio, Silício e de SAXS, cujos resultados serão apresentados nos próximos capítulos.

Tabela 5.1- Transições $1s \rightarrow 2p\pi^*$ observadas no espectro N K XANES de algumas formas da PANI.

Composto	Energia/ eV	$1s \rightarrow 2p\pi^*$		
	$-\text{N}=\text{}$	$-\overset{+\bullet}{\text{N}}\text{H}-$	$=\text{N}=\text{}$	$-\text{NH}-$
PANI-LB	397,2			402,1
PANI-EB	397,4		400,4	402,1
PANI-ES	397,4	398,8		402,1

Além da espectroscopia de absorção de raios-X é possível obter informações valiosas a respeito da estrutura eletrônica de sólidos através da espectroscopia XPS. Para entender o efeito fotoelétrico podemos pensar porque os elétrons de condução de um metal, que podemos considerar como elétrons livres, não são expelidos para fora do material. O que evita que isto ocorra é uma barreira de energia ou potencial (denominada função trabalho, Φ) que impede que isto ocorra, ou seja, apenas quando os elétrons possuem energia para vencer esta barreira é que eles conseguem escapar do material. Elétrons que estão em níveis mais profundos precisam de uma energia adicional, denominada de energia de ligação, E_b (binding energy), que é a energia correspondente à diferença entre o nível de energia onde o elétron se encontra e o nível de Fermi, para escapar do material. Assim o elétron vai precisar de uma energia com o valor mínimo de $E_b + \Phi$ para vencer a barreira de potencial

e escapar do material. Fornecendo uma energia maior que $E_b + \Phi$ o elétron ejetado sai com uma energia cinética (K) diferente de zero (figura 5.14). Podemos descrever o efeito fotoelétrico pela equação 5.2.

$$K = h\nu - E_b - \Phi \quad \text{Equação 5.2}$$

Através das medidas da energia cinética do fotoelétron que deixa o material, é possível através da equação 5.2 determinar a E_b . Através da E_b podemos identificar os elementos químicos, base da técnica ESCA (“Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”) ou XPS. Podem-se obter muito mais informações no espectro XPS do que simplesmente identificar elementos químicos, como por exemplo, na determinação do estado de oxidação dos elementos químicos bem como no estudo dos estados eletrônicos envolvidos com as ligações químicas.

Figura 5.14- Representação esquemática do efeito fotoelétrico em um metal. A energia mínima necessária para ejetar um elétron abaixo do nível de Fermi é igual à soma da energia de ligação e da função trabalho.^[96]

O desenvolvimento da técnica XPS foi inicialmente dificultado devido à alta sensibilidade do sinal XPS com a contaminação da superfície do material. A técnica XPS é

sensível à superfície porque preponderantemente os fotoelétrons das primeiras camadas atômicas conseguem escapar do material e desta forma contribuir com o sinal observado. Assim o espectro de fotoemissão reflete muito mais as propriedades eletrônicas da superfície do que de todo o material. Se a superfície estiver contaminada, a análise do espectro XPS estará comprometida. Superfície limpa e ultra alto vácuo são condições estritamente necessárias para os experimentos de fotoemissão; apenas a partir de 1950 desenvolveram-se aparatos instrumentais para a realização de experimentos de fotoemissão.

A espessura do material na qual o fotoelétron consegue passar pelo material sem ser reabsorvido é denominado de profundidade de escape, sendo um valor muito pequeno. A profundidade de escape depende da energia do fotoelétron e, portanto da energia do fóton incidente. Desta forma, a dependência da profundidade de escape com a energia do fotoelétron é similar para diferentes materiais e corresponde aproximadamente a uma curva universal (figura 5.15). A curva da profundidade de escape exibe um mínimo entre 50 e 200 eV e o comprimento da profundidade de escape corresponde a apenas a poucas placas atômicas.

Figura 5.15- Curva da profundidade de escape do fotoelétron em função da energia cinética. A área sombreada engloba todas as curvas experimentais conhecidas.^[96]

A espectroscopia XPS vem sendo amplamente empregada por diferentes autores na determinação dos estados de oxidação e protonação da PANI. Tan *et al*^[99] obtiveram os espectros XPS para algumas formas características da PANI. Os espectros XPS da PANI-EB foi desconvoluído em duas componentes principais (bandas) centradas em 399,3 e

398,1 eV, que foram atribuídas aos nitrogênios amínicos (-NH-) e imínicos (-N=), respectivamente, através da comparação com outros compostos nitrogenados. Tan *et al*^[99] também verificaram que a banda atribuída aos nitrogênios imínicos gradualmente desaparece com a protonação da PANI, seguindo o mecanismo sugerido por MacDiarmid para a protonação da PANI. Além disso, duas novas bandas em maiores valores de energia surgem no espectro XPS e aumentam de intensidade com a extensão da protonação, estas bandas foram atribuídas à presença de nitrogênios carregados na cadeia de PANI (Figura 5.16). Na literatura geralmente os autores fazem a desconvolução do espectro XPS da PANI utilizando apenas quatro componentes ou bandas, porém encontramos divergência na atribuição das bandas dos nitrogênios protonados.^[100-102] A tabela 5.2 sumariza os principais resultados da literatura e as respectivas atribuições sugeridas por diferentes autores para as componentes do espectro XPS da PANI-ES.

Figura 5.16- Espectros N 1s XPS para a PANI-ES com vários graus de protonação: (A) $[Cl]/[N] = 0,44$ (A), $[Cl]/[N] = 0,28$ (B) e $[Cl]/[N] = 0,14$ (C).^[99]

Tabela 5.2- Valores das energias das componentes ou bandas encontradas no espectro N 1s da PANI-ES e a atribuições dada por diferentes autores na literatura.

Zeng <i>et al</i> ^[100]		Nakajima <i>et al</i> ^[101]		Monkman <i>et al</i> ^[102]	
Bandas/ eV	Atribuição	Bandas/ eV	Atribuição	Bandas/ eV	Atribuição
398,2	—N=	399,0	—N=	398,2	—N=
399,4	—NH—	399,1	—NH—	399,5	—NH—
400,7	— ⁺ •NH—	400,8	— ⁺ •NH—	400,8	— ⁺ NH ₂ —
402,6	— ⁺ NH=	402,4	— ⁺ NH ₂ —	402,4	— ⁺ NH=

1.6- REFERÊNCIAS

- (1) Liepins, R.; Ku, C. C. *In: Electrical Properties of Polymers* Inc: C. H. Verlag, Munich, Viena **1987**, 256.
- (2) Shirakawa, H.; Ikeda, S. *J. Polym. Sci. Chem.* **1974**, 12, 929. Shirakawa, H.; Ikeda, S. *Polymer* **1971**, 2, 231.
- (3) Chiang, C. K.; Fincher Jr, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098. Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (4) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574.
- (5) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581.
- (6) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591.
- (7) Nigrey, P. J.; MacDiarmid, A. G.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1979**, 594.
- (8) Han, C. C.; Elsenbaumer, R. L. *Synth. Met.* **1989**, 30, 123.
- (9) Brédas, J. L.; Street, G. B. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 309.
- (10) Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 77, 319. Brédas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R. *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.* **1982**, 26, 5843. Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B. *Phys. Rev. B.: Condens. Matter.* **1984**, 30, 1023.
- (11) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *The polyanilines: a novel class of conducting polymers* In: *Conducting polymers, emerging technologies*, Technical Insights Inc.: New Jersey, **1989**, 27. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, 88, 317. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Sonosiri, N. L. D. *In Conducting Polymers*, Alcácer, L., Ed.; Reidel Publications: Dordrecht **1987**, 105. MacDiarmid, A. G.; Epstein, In *Frontiers of Polymers and Advanced Materials*; Prasad, P. N., Eds.; Plenum Press, New York, **1984**, 251.
- (12) Syed, A. A.; Dineson, M. K. *Talanta* **1991**, 38, 815.
- (13) Wei, Y.; Sun, Y.; Tang, X. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4878.

- (14) Sasaki, K.; Yaka, M.; Yano, J.; Kitani, A.; Kumai, A. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 215, 401.
- (15) Mohilmer, D. M.; Adams, R. N.; Argersinger, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3618.
- (16) Bacon, J.; Adams, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6596.
- (17) Wawzonek, S.; MacIntyre, T. W. *J. Electrochem. Soc.* **1967**, 114, 1025.
- (18) Geniés, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C. *Synth. Met.* **1990**, 36, 139.
- (19) Wei, Y.; Jang, G.-W.; Chan, Ch.-Ch.; Hsuen, K. F.; Hariharan, R.; Patel, S. A.; Whitecar, C. K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7716. Wei, Y.; Tang, X.; Sun, Y.; Focke, W. W. *J. Polym. Sci.* **1989**, 27, 2385. Wei, Y.; Harirahan, R.; Patel, S. A. *Macromolecules* **1990**, 23, 758. Wei, Y.; Hsueh, K. F.; Jang, G. -W. *Polymer* **1994**, 35, 3572.
- (20) Doriomedoff, M.; Cristofini, F. H.; De Surville, R.; Jozefowicz, M.; Yu, L. T.; Buvet, R. *J. Chim. Phys.* **1971**, 68, 1055. Yu, L. T.; Borredon, M. S.; Jozefowicz, M.; Belorgey, G.; Buvet, R. *J. Polym. Sci.* **1987**, 10, 2931.
- (21) Guay, J.; Leclerc, M.; Dao, L. H. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 31, 251.
- (22) Cao, Y.; Smith, P.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1992**, 48, 91.
- (23) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, 65, 103. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1995**, 69, 85.
- (24) Ikkala, O. T.; Pietilä, L. O.; Ahjapala, L.; Österholm, H.; Passiniemi, P. J. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9855.
- (25) Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Polymer* **1993**, 34, 1833. McCall, R. P.; Ginder, J. M.; Leng, J. M.; Ye, H. J.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Asturias, G. E.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 5202.
- (26) Ginder, J. M.; Richter, A. F.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Solid State Commun.* **1987**, 63, 97.
- (27) Travers, J. P.; Menardo, C.; Nechtschein, M.; Villeret, B. *J. Chim. Phys.* **1989**, 86, 78.
- (28) Xia, Y.; Wiesinger, J. M.; MacDiarmid, A. G. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 443.
- (29) Martin, C. R. *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 61. Martin, C. R. *Science* **1994**, 266, 1961.
- (30) Maia, D. J.; De Paoli, M. A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Das Neves, S. *Química Nova* **2000**, 23, 204.
- (31) Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- (32) Bein, T. "Conjugated and Conducting Nanostructures in Zeolites" In *Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology Studies in Surfaces Science and Catalysis* Chan, H.; Woo, S.-E.; Park, S.-E. Eds. Elsevier Science **1996**, 102. Bein, T "Zeolite Inclusion Chemistry" In *ACS Symposium Series: Supramolecular Architecture, Synthetic Control in Thin Films and Solids* Bein, T Ed. ACS, Washington, DC **1992**, 274.
- (33) Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. *Anales de Química Int. Ed.* **1997**, 93, 197.
- (34) Oriakhi, C. O. *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 1138.
- (35) Cardin, D. J. *Adv. Mater.* **2002**, 8, 553.
- (36) Enzel, P.; Bein, T. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6270.
- (37) Maia, D. J.; Alves, O. L.; De Paoli, M. A. *Synth. Met.* **1997**, 90, 37.

- (38) R. Bissessur, D. C. DeGroot, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf e M. G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1993**, 687. Kerr, T. A.; Nazar, L. F. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2005.
- (39) Liu, Y.-J.; DeGroot, D. C.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Kanatzidis, M. G.; *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.* **1993**, 593. Wu, C.-G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Liu, Y.-J.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1992.
- (40) Chang, T.; Ho, S.; Chao, K. *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 7, 371.
- (41) Kanatzidis, M. G.; Liu, Y. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2989.
- (42) Wu, C.-G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Bakas, T.; Papaefthymiou, V.; Hirpo, W.; Yesinowski, J. P.; Liu, Y.-J.; Kanatzidis *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9229.
- (43) Maia, D. J.; Alves, O. L.; De Paoli, M. A. *Synth. Met.* **1997**, 90, 37.
- (44) Moujahid, E. M.; Dubois, M.; Besse, J.-P.; Leroux, F. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3799.
- (45) Wypych, F.; Seefeld, N.; Denicoló, I. *Quimica Nova* **1997**, 20, 356.
- (46) Yariv, S.; Michaelian, K. H. "Structure and Surface Acidity of Clay Minerals" In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**, 1.
- (47) Hauser, E. A.; Leggett, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1811.
- (48) Yariv, S.; Heller, L.; Safer, Z. *Israel J. Chem.* **1968**, 6, 741.
- (49) Furukawa, T.; Brindley, G. W. *Clay Clay Miner.* **1973**, 21, 279.
- (50) Cloos, P.; Morale, A.; Broers, C.; Badat, C. *Clay Miner.* **1979**, 14, 307.
- (51) Soma, Y.; Soma, M. *Clay Miner.* **1988**, 23, 1. Soma, Y.; Soma, M. Harada, I. *Chem. Phys. Lett.* 1983, 94, 475. Soma, Y.; Soma, M.; Harada, I. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3034. Soma, Y.; Soma, M.; Harada, I. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 738. Soma, Y.; Soma, M. *Environmental Health Perspectives* **1989**, 83, 205.
- (52) Mehrotra, V.; Giannelis, E. P. *Solid State Commun.* **1991**, 77, 155.
- (53) Chang, Te-C.; Ho, S.-Y.; Chao, K.-J. *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, 39, 209.
- (54) Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Hung, F. *Polymer* **2000**, 41, 2029. Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Wang, F. *Acta Polym. Sin.* **1999**, 10, 551.
- (55) Biswas, M.; Ray, S. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 2948.
- (56) Lu, D.; Lu, S.-H.; Char, K.; Kim, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 16.
- (57) Yeh, J.-M.; Liou, S.-J.; Lai, C.-Y.; Wu, P.-C.; Tsai, T.-Y. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1131.
- (58) Zeng, Q. H.; Wang, D. Z.; Yu, A. B.; Lu, G. Q. *Nanotechnology* **2002**, 13, 549.
- (59) Lee, D.; Char, K.; Lee, S. W.; Park, Y. W. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2942.
- (60) Kim, B. H.; Jung, J. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; Joo, J. *Synth. Met.* **2001**, 117, 115. Kim, B. H.; Jung, J. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; Joo, J. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1311. Kim, B. H.; Jung, J. H.; Joo, J.; Kim, J. W.; Choi, H. J. *J. Korean Phys. Soc.* **2000**, 36, 366.
- (61) Inoue, H.; Yoneyama, H. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 233, 291.
- (62) Orata, D.; Segar, F. *Reactive & Functional Polymers* **2000**, 43, 305.
- (63) Feng, Bo.; Su, Y.; Sang, J.; Kang, K. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 293.
- (64) Chen, K. H.; Yang, S. M. *Synth. Met.* **2003**, 135, 151.

- (65) Martin, C. R. Van Dyke, L. S. Cai, Z. Liang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8976.
- (66) Wu, C.-G.; Bein, T. *Science* **1994**, 264, 1757. Wu, C.-G.; Bein, T. "Conducting Polymer Wires in Mesopore Hosts" In *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994*, Studies in Surface Science and Catalysis, vol 84 Weitkamp, J.; Karge, H. G.; Pfeifer, H.; Hölderich, W. Eds. Elsevier Science B. V. **1994**, 2269.
- (67) Wu, C.-G.; Bein, T. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1109.
- (68) J. Szejtli, "Historical Background", In *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, 3. Inc: Elsevier **1996**.
- (69) G. Wenz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 803.
- (70) Harada, A. *Carbohydrate Polymers* **1997**, 34, 183.
- (71) Lamchorf, E.; Kunesch, G.; Meyer, C.; Robert, B. *Spectrochim. Acta Part. A*, **1995**, 51, 1861.
- (72) Brito, H. F.; Carvalho, C. A. A.; Malta, O. L.; Passos, J. J.; Menezes, J. F. S.; Sinisterra, R. D. *Spectrochim. Acta. Part. A* **1999**, 55, 2403.
- (73) Alves, O. L.; S. F. Fonseca, *J. Incl. Phenom.* **1989**, 7, 589.
- (74) Jara, P.; Justiniani, M.; Yutronic, N.; Sobrados, I. *J. Incl. Phenom.* **1998**, 32, 1.
- (75) Manos, D. C.; Saenger, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1708.
- (76) Chacko, K. K.; Saenger, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3630.
- (77) Lindner, K.; Saenger, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 90, 694.
- (78) Harata, K. *Chem. Lett.* **1984**, 641.
- (79) Fujiwara, T.; Tanaka, N.; Kobayashi, S. *Chem. Lett.* **1990**, 739.
- (80) J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743.
- (81) Shimomura, T.; Yoshida, K.; Hayakawa, R. *Langmuir* **1999**, 15, 910. Shimomura, T.; Yoshida, K.; Hayakawa, R.; Ito, K. *Poly. Adv. Technol.* **2000**, 11, 837.
- (82) Do Nascimento, G. M.; Pereira da Silva, J. E.; Córdoba de Torresi, S. I.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, 374, 53.
- (83) Sala, O. "Vibração de Moléculas Diatômicas" In *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho* Editora Unesp, **1995**, Cap. 2.
- (84) Clark, J. H.; Dines, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 131.
- (85) Batchelder, D. N. In *Optical Techniques to Characterize Polymer Systems*; Brässler, H., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1987**, 393. Batchelder, D. N.; Bloor, D. "Resonance Raman Spectroscopy of Conjugated Macromolecules" In *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy* **1984**, 11, 133.
- (86) Sacricifti, N. S.; Kuzmany, H. *Synth. Met.* **1987**, 21, 157.
- (87) Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Macromolecules* **1988**, 21, 1297. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I. *Synth. Met.* **1996**, 16, 189.
- (88) Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17. Berrada, K.; Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S. *Synth. Met.* **1995**, 69, 201.
- (89) Asturias, G. E.; MacDiarmid, A. G.; MacCall, R. P.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1989**, 29, 157.

- (90) Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6998.
- (91) Geniés, E. M.; Lapkowski, M. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 236, 199.
- (92) Da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I. *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 1887. Da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I.; De Faria, D. L. A. *Synth. Met.* **1999**, 101, 834.
- (93) Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 1041.
- (94) Pereira da Silva, J. E.; Temperini, M. L. A.; Córdoba de Torresi, S. I.; De Faria, D. L. A. *Macromolecules* **2000**, 101, 834.
- (95) Do Nascimento, G. M.; Pereira da Silva, J. E.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 121.
- (96) Margaritondo, G. “*Applications of Synchrotron Light*” In *Elements of Synchrotron Light for Biology, Chemistry and Medical Research*, Oxford University Press, New York, **2002**, 72-146.
- (97) Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Szargan, R. *Synthetic Met.* **1998**, 92, 161. Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Bach, A.; Bender, S.; Franke, R.; Hormes, J.; Szargan, R. *Spectrochim. Acta A* **1996**, 52, 1079. Pavlychev, A. A.; Hallmeier, K. H.; Hennig, C.; Hennig, L.; Szargan, R. *Chem. Phys.* **1995**, 201, 547.
- (98) Francis, J. T.; Hitchcock, A. P. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 6598.
- (99) Tan K. L.; Tan, B. T. G.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Phys. Rev. B* 1989, 39 (11), 8070.
- (100) Zeng, X-R.; Ko, T.-M. *Polymer* **1998**, 39, 1187.
- (101) Nakajima, T.; Harada, M.; Osawa, R.; Kawagoe, T.; Furukawa, Y.; Harada, I. *Macromolecules* **1989**, 22, 2644.
- (102) Monkman, A. P.; Stevens, G. C.; Bloor, D.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, 24, 738.

2- CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA POLI(BENZIDINA) E DOS SEUS NANOCOMPÓSITOS COM A ARGILA MONTMORILONITA.

2.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e conclusões obtidas para a poli(benzidina) livre e intercalada na argila montmorilonita (MMT), porém é necessário colocar uma breve introdução adicional contendo uma breve revisão da literatura sobre a oxidação da benzidina (BZ) em argilas.

É muito bem documentado que aminas aromáticas incolores, como a BZ (esquema 2.1), formam espécies coloridas quando em contato com argilominerais.^[1-6] A tabela 2.1 apresenta as cores que algumas aminas aromáticas apresentam após contato com argilas.^[1] A BZ é oxidada para a sua forma monovalente ou semiquinona radical cátion de cor azul ($BZ^{+\bullet}$, máximo de absorção em ca. 580 nm) e para a forma dicátion de cor amarela (BZ^{2+} ; máximo de absorção em ca. 444 nm). Em soluções ácidas ($pH < 2$), a espécie amarela é dominante, e em $pH > 4.2$, a espécie azul prevalece (esquema 2.1). É sugerido que o oxigênio molecular e/ou íons Fe^{3+} dos sítios octaédricos da argila são os centros aceitadores de elétrons.^[4-6]

Esquema 2.1- Representação esquemática da benzidina e de suas formas oxidadas.

A atribuição do espectro vibracional da BZ e de suas espécies oxidadas pode ser encontrado na literatura,^[7,8] bem como a atribuição para o sistema BZ-MMT.^[9,10] Contudo, apesar de encontrarmos uma grande quantidade de estudos de caracterização das espécies oxidadas da BZ com e sem a presença de argila, o mesmo não é válido quanto ao polímero formado a partir da benzidina. A síntese eletroquímica e química da poli(benzidina) (PBZ) em solução já foi reportada na literatura por D'erao *et al*^[11,12] e Kumar *et al*,^[13] respectivamente, onde os autores sugerem que o polímero tem segmentos azo e cíclicos com anéis fenazínicos.

Tabela 2.1- Cores apresentadas por algumas aminas aromáticas quando em presença de argila MMT na forma sódica em meio básico e ácido (Wyoming Bentonite).^[1]

Amina aromática	Cor em meio básico	Cor em meio ácido
Anilina	Verde	—
<i>p</i> -Aminodimetilanilina	Azul	Rosa
<i>p</i> -Aminodietilanilina	Marrom	Verde-azul
<i>p</i> -Bromodimetilanilina	Verde	—
Dimetilanilina	Verde	—
Metilanilina	Verde	—
Etilanilina	Verde	—
<i>p</i> -Nitroanilina	Verde	—
4-Nitro-2-cloroanilina	Verde	—
<i>o</i> -Nitrodimetilanilina	Laranja	—
<i>p</i> -Nitrodimetilanilina	Amarelo	—
<i>m</i> -Nitrometilanilina	Amarelo	—
<i>p</i> -Nitrometilanilina	Amarelo	—
Benzidina	Azul	Amarelo
Difenilamina	Azul	Azul
<i>p</i> -Aminoazobenzeno	Marrom	Rosa
<i>m</i> -Fenilenodiamina	Verde	—
<i>p</i> -Fenilenodiamina	Roxo	Rosa
<i>o</i> -Fenilenodiamina	Amarelo	Rosa

2.2- PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da poli(benzidina) dopada (PBZ-HCl)

Para preparar a PBZ-HCl foi necessário sintetizar a PBZ, para isso, seguimos procedimento descrito na literatura.^[13] Para a obtenção da BZ utilizada na síntese da PBZ dissolvemos 0,50 g de benzidina diclorada (H_2BZCl_2) (SIGMA) em 20,0 mL de solução aquosa 1 mol/L de NaOH (MERCK) sob agitação constante a temperatura ambiente por dois dias. O precipitado branco resultante do procedimento de desprotonação foi isolado por filtração simples e seco sob vácuo dinâmico. Confirmou-se a formação da BZ neutra por análise elementar. O resultado obtido foi: 78,0% C, 6,86% H e 15,3% N; sendo o valor calculado, considerando a fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$, de 78,2% C, 6,56% H e 15,2% N.

A polimerização da BZ foi realizada usando a mesma razão de BZ/persulfato reportada na literatura.^[13] Em 5,50 mL de solução de acetonitrila (ALDRICH) contendo 0,10 g de BZ adicionamos gota a gota 0,20 mL de solução aquosa (0,020 g/0,20 mL) mol/L de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (MERCK). Mantivemos a solução resultante sob agitação constante em

banho de água-gelo por 12 h. O sólido azul formado, denominado PBZ neutra, foi isolado por filtração simples e seco sob vácuo dinâmico.

A protonação da PBZ neutra foi realizada pela adição de 0,050g de PBZ neutra em 10,0 mL de solução aquosa 1,0 mol/L de HCl (MERCK). A mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 24 h. Um sólido marrom, denominado PBZ-HCl, foi isolado por filtração e seco sob vácuo dinâmico. O espectro de absorção UV-VIS-NIR obtido do sólido de PBZ-HCl no modo de reflectância difusa apresentam um fundo de absorção que se estende desde 220 até 1300 nm, tendo máximos em 330, 650 e 800 nm.

Preparação dos nanocompósitos de PBZ-MMT

A argila Swy-2 Montmorilonita (MMT, Clay Minerals Repository) foi tratada com cloreto de sódio e fracionada por tamanho para obter a forma homoiônica com íons Na^+ .^[14] O procedimento experimental adotado para intercalar a H_2BZ^{2+} foi adaptado do método de intercalação da anilina na argila MMT descrito na literatura.^[15] Em 40,0 mL de suspensão aquosa contendo 1,0 g de MMT gotejamos lentamente 60,0 mL de solução aquosa contendo 0,02 mol/L de BZ diclorada e 0,04 mol/L de HCl a temperatura ambiente sob agitação. Logo que os reagentes foram misturados, as partículas sólidas tornaram-se azuis, cor característica da benzidina radical cátion ($\text{BZ}^{\bullet+}$). Após algumas horas a cor mudou para violeta. Após agitação por 12h a temperatura ambiente, filtramos a suspensão (filtro Millipore 220 nm) e a H_2BZ^{2+} -MMT foi lavada com água deionizada até que o espectro UV-VIS-NIR da água de lavagem não apresentasse absorções dos íons benzidínicos (H_2BZ^{2+} , absorção da banda $\pi \rightarrow \pi^*$ menor que 0.05 de absorbância). Em seguida, secamos o H_2BZ^{2+} -MMT sob vácuo dinâmico, o material foi posteriormente mantido em dessecador contendo sílica.

Para a polimerização dos íons benzidínicos intercalados, 1,0 g de H_2BZ^{2+} -MMT foi ressuspenso em 100,0 mL de água deionizada sob agitação por 30 minutos. A suspensão foi dividida em duas frações. Em uma delas, o pH foi ajustado para 2 pela adição de alíquotas de solução aquosa 1mol/L de HCl, na outra fração, o pH não foi ajustado (o pH da suspensão é cerca de 5). Adicionamos 44,5 mg de persulfato de amônio, dissolvidos na menor quantidade de água possível, lentamente em cada fração e as suspensões foram mantidas sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. As suspensões foram filtradas (filtro Millipore 220 nm) e os sólidos de cor marrom obtidos (PBZ-MMT), foram secos sob

vácuo dinâmico e mantidos em dessecador contendo sílica. Os espectros de absorção UV-VIS-NIR obtidos dos sólidos de PBZ-MMT no modo de reflectância difusa apresentam um fundo de absorção que se estende desde 220 até 1300 nm, tendo máximos de absorção em 320, 610 e 880 nm.

Instrumentação.

A instrumentação esta descrita no apêndice I.

2.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 2.1 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de MMT na forma Na^+ e com H_2BZ^{2+} antes e após a polimerização. A substituição de sódio por íons H_2BZ^{2+} na região interlamelar causa um aumento do espaçamento basal da MMT de 1,28 nm para 1,57 nm, confirmando a intercalação da H_2BZ^{2+} . Os valores de distância basal sugerem que a H_2BZ^{2+} pode ter uma posição inclinada ou estar paralela em relação a camada de argila. Além da espécie H_2BZ^{2+} , a região interlamelar pode acomodar espécies radicais $\text{BZ}^{+\bullet}$ e, talvez, em menor quantidade, espécies BZ^{2+} (esquema 2.2). Segundo a literatura a orientação paralela do anel aromático em relação às camadas de argila é responsável pela estabilização do radical cátion da benzidina ($\text{BZ}^{+\bullet}$) adsorvido na argila.^[16] Após a polimerização da H_2BZ^{2+} nas camadas de argila, o espaçamento basal diminui para 1,33 nm e 1,31 nm para as amostras preparadas, respectivamente, em pH 5 e 2. O espaçamento basal de aproximadamente 1,30 nm para os nanocompósitos de PBZ-MMT sugere que as cadeias dos polímeros intercalados estão aproximadamente paralelas em relação às camadas de argila (esquema 2.2).

Os aspectos morfológicos dos nanocompósitos de PBZ-MMT foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (figura 2.2). É possível observar que as morfologias dos nanocompósitos de PBZ-MMT (imagens C e D da figura 2.2) são similares aos da Na^+ -MMT (imagem A da figura 2.2), mas são bem diferentes do polímero livre (PBZ neutra, imagem B), mostrando que a quantidade de polímero é muito pequena na superfície externa das lamelas da argila. Outra importante característica observada nas imagens MEV de PBZ-MMT é o aspecto homogêneo dos nanocompósitos, indicando a ausência de domínios.^[17]

Com o objetivo de caracterizar a estrutura das cadeias de PBZ intercaladas, estas foram investigadas espectroscopicamente.

Figura 2.1- Difratoogramas de raios-X de pó das amostras de: Na^+ -MMT (A); H_2BZ^{2+} -MMT (B); PBZ-MMT preparado em pH 5 (C) e PBZ-MMT preparado em pH 2 (D).

Figura 2.2- Imagens MEV das amostras: Na^+ -MMT (A); PBZ não dopada (B); PBZ-MMT preparada em pH 5 (C) e PBZ-MMT preparada em pH 2 (D).

Durante a polimerização oxidativa da BZ, as espécies $BZ^{+\bullet}$ formadas podem acoplar na posição *para* (N-N) ou *orto* (N-C) resultando em cadeias de PBZ lineares, estas cadeias podem ser observadas no esquema 2.3. Também é possível que após o acoplamento N-C, alguma ciclização possa ocorrer. Estas reações de oxidação e desprotonação podem gerar segmentos cromofóricos, como os hidrazo, radical cátion, dicátion, fenazina e azo nas cadeias poliméricas (esquema 2.3). Desta forma a análise dos dados Raman ressonantes foram realizados considerando estas possibilidades.

Esquema 2.2- Representação esquemática da intercalação e da polimerização da benzidina na MMT.

A figura 2.3 mostra os espectros RR da PBZ dopada para diferentes radiações excitantes e a tabela 2.2 apresenta uma atribuição tentativa para as bandas na região de $1100-1800 \text{ cm}^{-1}$. As bandas em 1140 , 1445 e 1498 cm^{-1} , que apresentam alta intensidade relativa para a radiação excitante em $488,0 \text{ nm}$, são observadas no espectro Raman do *trans*-azobenzeno (figura 2.4A) em 1146 (estiramento ν_{C-N}), 1440 (estiramento $\nu_{N=N}$) e 1491 cm^{-1} (estiramento ν_{C-C}) respectivamente.^[18] A presença destas bandas no espectro

do polímero indica que o acoplamento *para* ocorre durante a polimerização. Nos espectros RR para a radiação excitante em 632,8 nm, observamos um aumento nas intensidades relativas das bandas em 1286, 1310 e 1350 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{C-C}}$ entre-anéis e aos segmentos radical cátion, dicátion e azo, respectivamente.^[19-21] Como pode ser mostrado no esquema 2.3, as variações nos valores observados das frequências $\nu_{\text{C-C}}$ entre-anéis para os diferentes segmentos é devido a variação do caráter de dupla ligação entre os átomos de C que unem os dois anéis aromáticos.

Esquema 2.3- Representação esquemática dos prováveis segmentos cromofóricos das cadeias de PBZ.

D'Eramo *et al*^[12] estudaram a polimerização eletroquímica da benzidina e caracterizaram o produto formado por FTIR. Os autores propõem que o acoplamento *orto* (N-C) é mais favorável que o acoplamento *para* (N-N) na PBZ gerada eletroquimicamente. Entretanto, os resultados Raman ressonantes apresentados aqui indicam que o acoplamento N-N está ocorrendo em significativa quantidade durante a polimerização química. Os autores também discutem que a presença de algumas bandas no espectro FTIR sugere que após o acoplamento N-C ocorre a ciclização, gerando segmentos com anéis fenazínicos na cadeia polimérica. Com o objetivo de verificar a possibilidade da presença destes

segmentos na cadeia polimérica de PBZ, obtivemos o espectro FT-Raman da fenazina (figura 2.4B). As bandas mais intensas do espectro da fenazina, 1403 cm^{-1} (ν_{C-C} do anel Fenazínico) e 1417 cm^{-1} (banda de combinação)^[22,23] podem ser relacionadas com as bandas fracas em 1400 e 1414 cm^{-1} que são observadas nos espectros RR da PBZ dopada para as radiações com $514,5$ e $488,0\text{ nm}$ (figura 2.3). Estes dados sugerem que a rota sintética usada neste trabalho leva também a formação de anéis tipo fenazina nas cadeias poliméricas de PBZ. Se assumirmos que os fatores de intensificação ressonante dos segmentos cromofóricos dos segmentos azo e fenazínicos em $488,0\text{ nm}$ são os mesmos, a alta intensidade relativa das bandas dos segmentos azo comparadas com os dos segmentos fenazínicos indicam que o acoplamento *para* é mais favorável na polimerização química da PBZ dopada. Os dados XANES da PBZ que serão mostrados confirmam este resultado. Assim, estes resultados indicam que as ligações azo (condição de ressonância no azul), radical cátion e dicátion (condição de ressonância no vermelho) e segmentos tipo fenazina (condição de ressonância no azul) estão nas cadeias poliméricas da PBZ dopada (esquema 2.3).

Figura 2.3- Espectros Raman Ressonante das amostras na forma de pó de PBZ dopada obtidos com as radiações excitantes 632.8 , 514.5 e 488.0 nm .

A figura 2.5 mostra os espectros na região do IR para a Na^+ -MMT, BZ livre e intercalada e para os polímeros. No espectro da H_2BZ^{2+} (figura 2.5A) as bandas em 1496 ,

2862 e 3054 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos do monômero $\nu_{\text{C-C}}$ do anel aromático, $\nu_{\text{NH}_3^+}$ e $\nu_{\text{C-H}}$ do anel aromático, respectivamente.^[24] No espectro da Na^+ -MMT (figura 2.5B) as bandas em 1640 e 3440 cm^{-1} são atribuídas à deformação de ângulo e ao estiramento OH da água adsorvida, respectivamente, enquanto a banda em 3627 cm^{-1} é atribuída ao modo $\nu_{\text{O-H}}$ dos grupos hidroxil estruturais.^[25] Todas as bandas do monômero e da MMT são observadas no espectro da H_2BZ^{2+} -MMT (figura 2.5C), as fracas bandas em ca. 1549 e 1611 cm^{-1} são atribuídas ao dicátion BZ^{2+} .^[24] Os espectros FTIR da PBZ-MMT preparada em dois pHs de síntese são similares (figuras 2.5E e 2.5F), e a presença de novas bandas nos 1320 e 1400 cm^{-1} , também observadas no espectro da PBZ dopada (figura 2.5D), confirmam a formação da PBZ intercalada, corroborando os dados de DRX. Contudo, é difícil uma caracterização mais detalhada dos segmentos poliméricos das cadeias de PBZ intercaladas através da técnica FTIR (os espectros das amostras de PBZ-MMT são dominados pelas bandas da argila). Assim, utilizando a espectroscopia RR é possível caracterizar os diferentes segmentos das cadeias de PBZ intercaladas.

Figura 2.4- Espectros FT Raman das amostras sólidas de azobenzeno (A) e fenazina (B).

Figura 2.5- Espectros na região do IR das amostras: H_2BZCl_2 (A), Na^+ -MMT (B); H_2BZ^{2+} -MMT (C); PBZ dopada (D); PBZ-MMT preparada em pH 2 (E) e PBZ-MMT preparada em pH 5 (F).

A figura 2.6 mostra os espectros RR dos nanocompósitos de PBZ-MMT preparados em dois meios de pHs diferentes para as radiações excitantes indicadas. Comparando estes espectros com os da PBZ dopada (figura 2.3), deve ser enfatizado que existe correlação das bandas entre os espectros (tabela 2.2), indicando que os mesmos tipos de acoplamentos dos monômeros ocorreram nas galerias da MMT. Os deslocamentos de frequências observados para as bandas da PBZ intercalada, em relação a PBZ dopada, podem ser atribuídas às interações com as lamelas da MMT. Uma vez mais as bandas Raman atribuídas a segmentos fenazínicos apresentam baixa intensidade relativa, indicando que acoplamento *orto* (N-C) seguido de ciclização não é preferencial dentro da argila. Esta conclusão é confirmada pelas medidas XANES, que serão apresentadas.

Como observado nos espectros Raman da PBZ dopada, no espectro da PBZ-MMT as condições de ressonância dos segmentos azo, radical cátion, dicátion e fenazina são diferentes. Assim, para a radiação 457,9 nm, existe um aumento das intensidades relativas das bandas em 1144 e 1445 cm^{-1} atribuídas aos segmentos azo enquanto para a radiação em 632,8 nm as bandas em 1165, 1365 e 1596 cm^{-1} , atribuídas aos segmentos dicátion, são

aumentados. Para a radiação excitante em 514,5 nm, as bandas em 1188, 1305 e 1570 cm^{-1} , atribuídas ao radical cátion, apresentam alta intensidade relativa.

Figura 2.6- Espectros Raman ressonante das amostras na forma de pó de: PBZ-MMT preparada em pH 5 (A) e PBZ-MMT preparada em pH 2 (B), obtidos nas radiações excitantes indicadas.

Se considerarmos a mesma radiação excitante, as diferenças de intensidade relativas das bandas nos espectros da PBZ dopada (figura 2.3) e dos nanocompósitos (figura 2.6) podem ser atribuídas às diferenças nas quantidades relativas de segmentos nas cadeias poliméricas. Por exemplo, escolhendo os espectros excitados com a radiação 488,0 nm, as intensidades relativas das bandas em ca. 1144 e 1445 cm^{-1} nos espectros do PBZ-MMT e da PBZ dopada são muito semelhantes, indicando que as quantidades de ligações N=N são quase as mesmas tanto no polímero livre como no intercalado. Entretanto, verifica-se que as intensidades das bandas em 1144 and 1445 cm^{-1} no espectro da PBZ-MMT preparada em pH 5 são maiores que no espectro preparado em pH 2, indicando que existe mais ligações azo no nanocompósito preparado em pH 5. A presença de mais segmentos azo no espectro da PBZ-MMT preparada em pH 5 é confirmado também pelo aumento da banda em 1207 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_{\text{C-H}}$ do anel benzênico. Este resultado está de acordo com o

proposto nas reações apresentadas no esquema 1.2, pH baixo não favorece a formação de ligações azo.

Tabela 2.3- Valores das frequências experimentais, intensidades relativas e atribuição tentativa das bandas Raman da PBZ dopada e da PBZ-MMT preparada em pH 5.

632,8 nm		514,5 nm		488,0 nm		Atribuição Tentativa
PBZ	PBZ-MMT	PBZ	PBZ-MMT	PBZ	PBZ-MMT	
-	1140 <i>Om</i>	1140 <i>mf</i>	1144 <i>fr</i>	1140 <i>mf</i>	1144 <i>mf</i>	ν_{C-N} AZ
1145 <i>m</i> ^{*1}	1165 <i>mf</i>	-	-	-	-	β_{C-H} DC
1181 <i>mf</i>	1188 <i>Om</i>	1181 <i>fr</i>	1188 <i>fr</i>	-	-	β_{C-H} RC
-	-	-	-	1186 <i>fr</i>	1207 <i>mf</i>	β_{C-H} AZ
1240 <i>mf</i>	1245 <i>fr</i>	1240 <i>fr</i>	1245 <i>fr</i>	1240 <i>fr</i>	1245 <i>fr</i>	-
1286 <i>fr</i>	1280 <i>fr</i>	-	1280 <i>fr</i>	-	1280 <i>fr</i>	ν_{C-C} entre anéis AZ
1310 <i>fr</i>	-	1310 <i>fr</i>	1305 <i>fr</i>	-	1305 <i>mf</i>	ν_{C-C} entre anéis RC
1350 <i>mf</i>	1365 <i>f</i>	-	1365 <i>m</i>	-	1365 <i>fr</i>	ν_{C-C} entre anéis DC
-	-	1400 <i>m</i>	-	1400 <i>m</i>	-	ν_{C-C} Fen
1414 <i>fr</i>	-	1414 <i>m</i>	1408 <i>m</i>	1414 <i>m</i>	1408 <i>m</i>	ν_{C-C} Fen
1445 <i>m</i>	1445 <i>mf</i>	1445 <i>mf</i>	1445 <i>mf</i>	1445 <i>mf</i>	1445 <i>mf</i>	$\nu_{N=N}$ AZ
-	-	1505 <i>fr</i>	1505 <i>fr</i>	1498 <i>fr</i>	1505 <i>fr</i>	ν_{C-C} AZ
1528 <i>fr</i>	1535 <i>f</i>	1530 <i>fr</i>	1535 <i>fr</i>	-	-	ν_{C-N} DC
1562 <i>fr</i>	1575 <i>Om</i>	-	1570 <i>f</i>	-	1575 <i>Om</i>	ν_{C-C} RC
-	-	1586 <i>f</i> ^{*2}	-	-	-	ν_{C-C} AZ
1595 <i>f</i>	1596 <i>f</i>	-	1596 <i>f</i>	1595 <i>f</i>	1596 <i>f</i>	ν_{C-C} DC

Os símbolos AZ, RC, DC e Fen representam os segmentos azo, dicátion, radical cátion e fenazina, respectivamente. ^{*1}*f*= forte, *mf*= meio forte, *m*= médio, *fr*= fraco, *mf*= muito fraco, *Om*= ombro, ^{*2} bandas não resolvidas.

Considerando, agora, a radiação excitante em 632,8 nm, a alta intensidade relativa das bandas em 1165, 1365 e 1596 cm^{-1} , atribuídas aos segmentos dicátion, nos espectros dos polímeros intercalados indica que existem mais segmentos dicátion que radical cátion na cadeia de PBZ-MMT. A observação de bandas em 1188 e 1575 cm^{-1} , atribuídas ao radical cátion, no espectro da PBZ-MMT preparada em pH 2 sugere que o meio ácido favorece a formação de segmentos radical cátion.

Estes resultados são confirmados por medidas de EPR (figura 2.7). O espectro do polímero intercalado preparado em pH 2 (figura 2.7A) apresenta um sinal muito baixo, porém maior que o observado para o espectro do polímero intercalado preparado em pH 5 (figura 2.7B). Nesta figura também é apresentado o espectro EPR da H_2BZ^{2+} -MMT (figura

2.7C), onde um fraco sinal é observado, confirmando a presença de radicais cátions $BZ^{\bullet+}$, corroborando os dados FTIR (figura 2.5C). Nenhum sinal EPR foi observado no espectro de Na^+ -MMT (figura 2.7D).

Figura 2.7- Espectros EPR de amostras na forma de pó de: PBZ-MMT preparada em pH 2 (A); PBZ-MMT preparada em pH 5 (B); H_2BZ^{2+} -MMT (C) e Na^+ -MMT (D).

Os valores de condutividade obtidos são de $2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para a PBZ-MMT preparada em pH 2 e de $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para os nanocompósitos preparados em pH 5. Kumar *et al*^[13] reportaram valores de ca. 10^{-7} e $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ de condutividade eletrônica para a PBZ neutra e dopada PBZ- H_2SO_4 , respectivamente. Considerando que os nanocompósitos são também formados pela MMT (que é um material isolante), a mesma magnitude de valores de condutividade obtida para a PBZ livre e intercalada, indica que existe um aumento da condutividade eletrônica nas cadeias poliméricas confinadas. Nós observamos valores semelhantes de condutividade para a PDFA dopada secundariamente (ca. $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) onde os dicátions são os carregadores livres de carga.^[21] Considerando que nos nanocompósitos de PBZ-MMT predomina um comportamento diamagnético, sugerimos que os segmentos dicátion são os responsáveis pela condutividade elétrica nos nanocompósitos.

A espectroscopia de absorção de raios-X na borda K do nitrogênio (N K XANES) foi empregada com o objetivo de identificar a natureza dos segmentos nitrogenados das cadeias de PBZ. Para a atribuição das bandas XANES nos espectros dos polímeros PBZ, alguns compostos foram utilizados como padrões; como o corante vermelho do Congo que possui

nitrogênio amina e ligações azo, a fenazina que apresenta anel com nitrogênio imínico, o azul do Nilo que possui nitrogênios amina, imina e imina carregada e a PANI-ES (as estruturas encontram-se na tabela 2.3). Como é conhecido, as bandas de absorção de menor energia são atribuídas as transições do tipo $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ (tabela 2.3) enquanto as bandas de maior energia são relacionadas as transições $N1s \rightarrow \sigma^*$.^[26-28]

Figura 2.8- Espectros XANES na borda K do N das amostras de: vermelho do Congo (A); fenazina (B); azul do Nilo (C); PANI-ES (D); PBZ dopada (E); PBZ-MMT preparada em pH 5 (F) e PBZ-MMT preparada em pH 2 (G).

Os espectros XANES para os nanocompósitos de PBZ-MMT são similares (figuras 2.8F e 2.8G), confirmando o mesmo tipo de cadeia polimérica. No espectro da PBZ livre dopada (figura 2.8E) a banda em 398,7 eV é a mais intensa do espectro. Esta banda pode ser atribuída aos nitrogênios azo, uma vez que foi observada no espectro XANES do vermelho do Congo (figura 2.8A). Por outro lado, a banda azo tem baixa intensidade relativa no espectro da PBZ-MMT preparada em pH 5 (figura 2.8F) e aparece como um ombro no espectro da PBZ-MMT preparada em pH 2 (figura 2.8G). Estes resultados reforçam a presença de ligações azo na PBZ livre e intercalada, mas em menor quantidade no PBZ-MMT. A banda em 399,9 eV observada no espectro dos polímeros confinados, corresponde a banda em 399,6 eV do espectro do azul do Nilo, que corresponde a iminas

carregadas. Este resultado é concordante com os resultados Raman e EPR dos polímeros confinados, que mostraram que os segmentos dicátion prevalecem sobre os radicais cátions (esquema 2.3). Outra importante observação é que a banda em 398,2 eV dos nitrogênios imínicos da fenazina (figura 2.8B) praticamente não é observada no espectro da PBZ livre e confinada, confirmando a pouca quantidade de segmentos fenazínicos na PBZ. Este resultado está de acordo com os dados Raman. Uma atribuição tentativa das bandas XANES dos compostos padrões são apresentados na tabela 2.3.

Tabela 2.3- Transições eletrônicas $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ observadas para alguns compostos padrões.

Composto	Fórmula Estrutural	<i>Energia da Transição/ eV</i>					
		$N1s \rightarrow \pi^*$					
		=N-					
		Fenazínico ou	-N=N-	$-\dot{N}^+=$	$-\overset{+}{N}=$	$=N^{\equiv}$	-NH-
		Oxazínico					
Vermelho do Congo			398,7				402,5
Fenazina		398,2				400,6	
azul do Nilo		398,3		399,6			
PANI-ES				399,1			402,7

2.4- CONCLUSÕES

Os dados de DRX confirmam que a PBZ é formada nas galerias da argila MMT e as medidas MEV mostram que a presença de PBZ na superfície externa da argila é pequena. O espaçamento basal observado de *ca.* 1,3 nm nos difratogramas dos nanocompósitos de PBZ-MMT sugere que as cadeias de polímero intercaladas estão praticamente paralelas em relação às lamelas. A correlação de frequências observada entre as bandas dos espectros

Raman ressonantes da PBZ livre e intercalada indica que os mesmos tipos de reações de acoplamento estão ocorrendo durante as polimerizações. Com os resultados Raman e XANES é possível inferir que as reações de acoplamento *para* (N-N) são favorecidas tanto na rota de síntese da PBZ livre como para as intercaladas, uma vez que apenas bandas de baixa intensidade, relacionadas com segmentos fenazínicos, são observadas. Considerando os polímeros confinados, existem mais ligações azo na PBZ-MMT preparada em pH 5. Os resultados Raman ressonantes e EPR indicam que a PBZ-MMT preparada em pH 2 possui mais segmentos radical cátion que a PBZ-MMT preparada em pH 5.

2.5- REFERÊNCIAS

- (1) Hauser, E. A.; Leggett, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 1811.
- (2) Solomon, D. H. *Clay Clay Miner.* 1968, 16, 31.
- (3) Theng, B. K. G. *Clay Clay Miner.* 1971, 19, 383.
- (4) Matsunaga, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1972, 45, 770.
- (5) Tennakoon, D. T. B.; Thomas, J. M.; Tricker, M. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 20, 2207.
- (6) Yariv, S. In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002, 463.
- (7) Hester, R. E.; Williams, K. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, 77, 541.
- (8) Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 3753.
- (9) Akyüz, S.; Akalin, E. *J. Mol. Struct.* 2003, 651, 571.
- (10) Soma, Y.; Soma, M. *Clay Minerals* 1988, 23, 1.
- (11) D' Eramo, F.; Silber, J. J.; Arévalo, A. H.; Sereno, L. E. *J. Electroanal. Chem.* 2000, 494, 60.
- (12) D' Eramo, F.; Silber, J. J.; Arévalo, A. H.; Sereno, L. *J. Electroanal. Chem.* 1995, 382, 85.
- (13) Kumar, M. N.; Nagabhooshanam, M.; Rao, M. A.; Rao, M. B. *Cryst. Res. Technol.* 2001, 36, 309.
- (14) Dias, P. M. *Tese de Doutorado*, IQ-USP, 2004.
- (15) Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Wang, F. *Polymer* 2000, 41, 2029.
- (16) Yariv, S. In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, 2002, 463.
- (17) Ke, Y.; Long, C.; Qi, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1139.
- (18) Biswas, N.; Umapathy, S. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101, 5555.
- (19) De Santana, H.; Temperini, M. L. A.; Rubim, J. C. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 356, 145.
- (20) De Santana, H.; Matos, J. R.; Temperini, M. L. A. *Polymer* 1998, 30, 315.
- (21) Do Nascimento, G. M.; Pereira da Silva, J. E.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* 2002, 35, 121.

- (22) Bandyopadhyay, I.; Manogaran, S. *J. Mol. Struc-Theochem.* 2000, 507, 217.
- (23) Durnick, T. J.; Wait, S. C. *J. Mol. Spectrosc.* 1972, 42, 211.
- (24) Lacher, M.; Lahav, N.; Yariv, S. *J. Therm. Anal.* 1993, 40, 41.
- (25) Madejová, J.; Komadel, P. *Clay Clay Miner.* 2001, 49, 410.
- (26) Francis, J. T.; Hitchcock, A. P. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6598.
- (27) Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Bach, A.; Bender, S.; Franke, R.; Hormes, J.; Szargan, R. *Spectrochim. Acta A* 1996, 52, 1079.
- (28) Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Szargan, R. *Synthetic Met.* 1998, 92, 161.

3a- CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE POLÍ(ANILINA) INTERCALADA NA ARGILA MONTMORILONITA.

Neste capítulo são apresentados os espectros

3a.1- PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos nanocompósitos de PANI-MMT por polimerização in situ.

A argila Swy-2 MMT (Clay Minerals Repository) foi tratada com cloreto de sódio e fracionada quanto ao tamanho para a obtenção da forma sódica (Na^+) homoiônica, livre das principais impurezas. O método do acetato foi usado para a determinação da capacidade de troca iônica da MMT (45 mmol_c/100g da argila).^[1]

Adaptamos o procedimento experimental para a intercalação da anilina na argila MMT da ref 2. Utilizou-se 230,0 mL da suspensão aquosa de MMT (2,6 g) para intercalação da anilina protonada (An^+), a suspensão foi termostatizada a 80°C e posteriormente adicionou-se lentamente 20,0 mL de uma solução aquosa contendo 0,16 mol/L de anilina (MERCK, previamente destilada a pressão reduzida e mantida em frasco âmbar na geladeira) e 0,30 mol/L de HCl (MERCK) sob agitação vigorosa (utilizamos agitador mecânico devido ao aumento da viscosidade da suspensão de argila com a adição da solução contendo a anilina protonada). Após agitação por 6 h a 80°C, a suspensão foi filtrada e a forma anilínio-MMT (An^+ -MMT) foi lavada com água deionizada até a retirada do excesso de An^+ (a lavagem foi realizada até que no espectro de absorção UV-VIS da água de lavagem a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ estivesse com absorbância menor que 0,05). A An^+ -MMT foi seca sob vácuo dinâmico e mantida em dessecador contendo sílica.

A polimerização da An^+ -MMT foi realizada em duas condições de pH: (a) em pH 2, ajustado com a adição de solução aquosa de HCl e (b) em pH 5, que é o valor natural da suspensão aquosa contendo a suspensão de An^+ -MMT e persulfato de amônio.

Para a polimerização da anilina intercalada ressuspendemos 2,6 g de An^+ -MMT em 100,0 mL de água deionizada. Foram utilizados 20,0 mL desta suspensão no experimento de polimerização, adicionamos em seguida 80,0 mL de água deionizada. O pH foi ajustado a 2 pela adição de alíquotas de solução aquosa 1mol/L de HCl. Após isto, 1 mmol de persulfato de amônio (MERCK) dissolvido na menor quantidade de água possível (ca. de 1mL) foi adicionado gota a gota na suspensão. A suspensão foi mantida sob agitação constante por 24 h a temperatura ambiente, posteriormente a suspensão foi filtrada e sólidos

de cor verde escuro foram obtidos, secos sob vácuo dinâmico e mantidos em dessecador contendo sílica. Baseado nos resultados de análise elementar (CHN) temos: para a An^+ -MMT 3,5g anilina/100g de argila, para a PANI-MMT preparada em pH 2 temos 2,0g de polímero/100g de argila e para a PANI-MMT preparada em pH 5 temos 2,8g de polímero/100g de argila.

Preparação das formas padrão da PANI.

As formas PANI-ES e PANI-EB foram preparadas de acordo com o procedimento descrito por MacDiarmid.^[3] A forma pernigranilina base (PANI-PB) foi preparada através da oxidação da PANI-EB, seguindo o procedimento descrito na literatura.^[4]

Foram utilizados os seguintes compostos como padrões espectrais nas medidas N K XANES: fenazina (MERCK), fenosafranina (ALDRICH), verde de Janus B (MERCK), oxazina (ALDRICH), azul do Nilo (MERCK), amarelo de Titã (MERCK), vermelho do Congo (MERCK), alaranjado de metila (MERCK), violeta genciana (MERCK), N,N'-difetil-1,4-fenilenodiamina (MERCK) e cloreto de hidrazínio (BDH) (esquema 3a.1, apresenta a representação estrutural destes compostos).

Instrumentação.

A instrumentação esta descrita no apêndice I.

3a.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A polimerização da An^+ -MMT, usando persulfato de amônio como oxidante, foi conduzida em duas condições de pH: (a) em pH 2, que é a condição experimental comumente utilizada para a obtenção de PANI livre^[3] e (b) em pH 5, o valor natural da suspensão aquosa contendo An^+ -MMT e persulfato de amônio. A última condição experimental foi empregada porque é conhecido que as galerias de argilas esmectitas, como a MMT, são muito ácidas, tornando em princípio a acidez externa desnecessária.^[5]

Esquema 3a.1- Representação esquemática dos compostos padrões utilizados.

A figura 3a.1 mostra os espectros *in situ* UV-VIS-NIR da suspensão aquosa de Anilínio-MMT (An^+ -MMT) em pH 2 obtidos em diferentes tempos após a adição de persulfato de amônio. Grandes mudanças espectrais ocorrem durante a polimerização: após

2 h, as bandas em 750 e 440 nm aumentam de intensidade e atingem o valor máximo em 4,5 h, enquanto as bandas em 670 e 620 nm surgem após 3,5 h de polimerização, e atingem seus máximos de intensidade após 18,5 h. Ocorre um contínuo deslocamento da banda de 440 para 405 nm com o tempo. A absorção em 750 nm é uma banda característica do radical cátion da PANI-ES, formados pelo acoplamento cabeça-cauda dos radicais cátions da anilina.^[6] A banda em 440 nm pode ser atribuída às estas espécies ou ao dímero benzidina dicátion, formado pelo acoplamento cauda-cauda dos radicais cátions da anilina.^[7,8] A correta atribuição desta banda será elucidada pelos dados Raman ressonante. As bandas em 670 e 620 nm não são observadas no espectro UV-VIS-NIR característico da PANI-ES padrão, indicando a presença de novos segmentos cromofóricos na estrutura do polímero intercalado. O rabo de uma banda localizado na região do IR próximo (ca. 1020 nm) aparece após 4,5 h e atinge o máximo de intensidade após 18,5 h. Esta banda é atribuída à presença dos portadores livres de carga na PANI^[9] e PDPA dopadas secundariamente,^[10] e indica que as nanocavidades da argila podem impor uma conformação estendida sobre as cadeias poliméricas intercaladas. A evolução dos espectros *in situ* UV-VIS-NIR da polimerização em pH 5 foi a mesma da apresentada em pH 2, porém a intensidade relativa da banda em 670 nm foi menor que a observada no espectro em pH 2, indicando que a formação dos novos segmentos cromofóricos são favorecidos em meio mais ácido.

Uma outra maneira de monitorar a polimerização da An^+ -MMT é através da espectroscopia micro-Raman. A figura 3a.2 mostra os espectros Raman ressonante (RR) para duas radiações excitantes e as correspondentes imagens ópticas para diferentes tempos de polimerização. Nos estágios iniciais (ca. meia hora), para as duas condições de pH, as amostras são heterogêneas (imagens na figura 3a.2), os pontos escuros apresentam espectro RR, enquanto os pontos claros apresentam alta fluorescência, devido a MMT. Os espectros RR obtidos com a radiação excitante 632,8 nm apresentam as bandas características dos segmentos radicais cátions (1167, 1318/1339 e 1625 cm^{-1}) e dicátions (1481 e 1582 cm^{-1}) da PANI-ES.^[11] Estes dados confirmam que a banda em 750 nm nos espectros UV-VIS-NIR obtidos nos estágios iniciais de polimerização é devido aos segmentos radicais cátions da PANI-ES. Contudo, o espectro RR excitado com radiação em 488,0 nm não é um espectro característico da PANI-ES padrão obtido com a mesma radiação excitante. As

bandas em 1211, 1370, 1455 e 1608 cm^{-1} podem ser atribuídas ao dímero dicátion da benzidina, formados pelas reações de acoplamento cauda-cauda.^[12,13] Uma vez que as bandas do dicátion da benzidina foram observadas no espectro RR excitado com radiação excitante em 488.0 nm, a banda eletrônica em 440 nm, observada nos espectros *in situ* UV-VIS-NIR nos primeiros estágios de polimerização, podem ser atribuídas às espécies dicátion.

Estes resultados indicam que dois tipos de reações de acoplamento, cabeça-cauda e cabeça-cabeça, ocorrem simultaneamente, e são observadas para as duas condições de pH de síntese. Após 12 h as amostras tornam-se homogêneas (figura 3a.2), e os espectros RR obtidos para duas radiações excitantes são completamente diferentes daqueles obtidos nos estágios iniciais de polimerização, e assim permanecem até o final da polimerização. Estes espectros são diferentes dos espectros característicos da PANI-ES padrão e dos da PBZ livre ou confinada na argila MMT. Portanto a cadeia do polímero intercalado apresenta novos segmentos que serão determinados através da caracterização espectroscópica dos nanocompósitos de PANI-MMT.

Figura 3a.1- Espectros *in situ* UV-VIS-NIR das suspensões aquosas de An^+ -MMT em pH 2 (A) e pH 5 (B) obtidos em diferentes tempos após a adição de agente oxidante: a- 0h, b- 0.5h, c- 1h, d- 2h, e- 2.5h, f- 3.5h, g- 4.5h, h- 5h, i- 18.5h, j- 20h e k- 22h.

Figura 3a.2- Espectros Raman ressonante (para duas radiações excitantes) e imagens ópticas de alíquotas secas sobre slide da suspensão aquosa de An⁺-MMT obtidos em diferentes tempos após a adição de agente oxidante: A e B- após 0.5 h e 12h, respectivamente.

Pela primeira vez, a técnica SAXS foi empregada para monitorar a evolução do espaçamento basal da argila durante a polimerização dos íons anilínicos intercalados. A figura 3a.3 mostra as curvas SAXS obtidas para a suspensão de An⁺-MMT para duas condições de pH, obtidas para diferentes tempos após a adição de persulfato de amônio.

Um pico largo foi observado em ca. $2\theta \sim 4.5^\circ$, confirmando que a concentração da argila utilizada não é suficiente para delaminar a argila, e que o espaçamento basal é de 1,88 nm e 1,93 nm em meio de pH 2 e 5, respectivamente. Considerando que a espessura da camada de argila é de 0,96 nm,^[14] as alturas das galerias são de 0,92 nm e 0,97 nm para os dois pHs de síntese. Na ref 15 esses mesmos valores foram obtidos, e através de cálculo de dinâmica molecular chega-se que esta altura comporta três camadas de água. Portanto, nós podemos visualizar uma região interlamelar formada por íons An^+ altamente hidratados e com restrição de liberdade (esquema 3a.2). Uma outra importante informação dos experimentos SAXS é que a altura das galerias de MMT não muda durante a polimerização.

Com o objetivo de identificar a estrutura do polímero confinado, os nanocompósitos de PANI-MMT foram isolados e secos, e o pó caracterizado por diferentes técnicas texturais e estruturais.

Figura 3a.3- Curvas *in situ* SAXS das suspensões aquosas de An^+ -MMT em pH 2 (A) e pH 5 (B) em diferentes tempos após a adição de agente oxidante.

A técnica DRX foi empregada para confirmar a intercalação da An^+ , e obter a altura das galerias após a polimerização e isolamento dos nanocompósitos de PANI-MMT. A figura 3a.4 mostra os difratogramas de DRX da argila MMT antes e após a intercalação da An^+ , e após a polimerização em duas condições de pHs. O espaçamento basal d_{001} encontrado foi de 1,28 nm (Na^+ -MMT), 1,35 nm (An^+ -MMT), 1,32 nm (PANI-MMT preparada em pH 2) e 1,41 nm (PANI-MMT preparada em pH 5). As mudanças no espaçamento basal da MMT confirmam a intercalação da An^+ e a sua polimerização. Considerando a espessura da argila de 0,96 nm, a altura da galeria é de 0,36 nm (pH 2) e 0,45 nm (pH 5) para os nanocompósitos sólidos de PANI-MMT. As diferenças entre os valores de d_{001} da PANI-MMT preparada em pH 2 e pH 5 podem ser associadas com diferenças no grau de hidratação da argila. Deve-se notar a grande diferença entre os valores da distância interlamelar dos nanocompósitos na forma de pó de PANI-MMT obtidas por XRD e aquelas que foram medidas por SAXS durante a polimerização da An^+ intercalada em suspensão aquosa. No esquema 3a.2 é dada uma visão simplificada de como é a região interlamelar durante a síntese dos nanocompósitos de PANI-MMT.

Figura 3a.4- Difratogramas de raios-X de pó das amostras de: Na^+ -MMT (A), An^+ -MMT (B), PANI-MMT preparada em pH 2 (C) e PANI-MMT preparada em pH 5 (D).

Nos usamos a técnica MEV para investigar os aspectos morfológicos dos nanocompósitos de PANI-MMT (figura 3a.5). É possível observar que as morfologias dos nanocompósitos de PANI-MMT (imagens C e D) são similares aos da argila (imagem A), mas bem diferentes do observado para a PANI-ES padrão (imagem B). Este resultado mostra que existe pouco material polimérico na superfície da argila.

Esquema 3a.2- Representação esquemática da intercalação e da polimerização da An^+ intercalada na argila MMT.

A figura 3a.6 mostra os espectros na região do IR das amostras de Na^+ -MMT, An^+ -MMT, PANI-ES padrão e PANI-MMT preparada em pH 2 e pH 5. As bandas da argila dominam o espectro FTIR ($\nu\text{Si-O}$, ca. 1044 cm^{-1}), dificultando a análise desta região espectral. No espectro da An^+ -MMT a banda em 1497 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu\text{C-N}$, enquanto as bandas em 2860 e 2925 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de estiramento $\nu\text{N-H}$ do grupo NH_3^+ ,^[16] confirmando a presença de An^+ na argila MMT.

Figura 3a.5- Imagens MEV das amostras: Na⁺-MMT (A), PANI-ES (B), PANI-MMT preparada em pH 5 (C) e PANI-MMT preparada em pH 2 (D).

Comparando os espectros D e E (nanocompósitos de PANI-MMT) com os da PANI-ES padrão, é possível verificar que as bandas em 1239, 1300, 1472 e 1556 cm⁻¹ observadas no espectro da PANI-ES padrão tem suas bandas correspondentes nos espectros D e E, indicando que o mesmo tipo de polimerização está ocorrendo dentro das galerias da argila. As bandas de absorção em 1635 e uma outra banda larga em 3430 cm⁻¹ no espectro da Na⁺-MMT podem ser atribuídas aos modos de deformação de ângulo e estiramento da água adsorvida na argila MMT, respectivamente.^[17] Estas bandas são observadas nos espectros da An⁺-MMT e PANI-MMT preparada em pH 5, mas não são observadas no espectro da PANI-MMT preparada em pH 2. A ausência destas bandas neste espectro torna possível observar as bandas em 3440 e 3527 cm⁻¹, que tem suas correspondentes bandas no espectro da PANI-ES e podem ser atribuídas aos modos de estiramento νN-H na cadeia polimérica.^[11] Estes resultados mostram que as bandas no espectro IR dos nanocompósitos de PANI-MMT podem ser associados com segmentos originados das reações de acoplamento cabeça-cauda. Gostaríamos de frisar que esses resultados de IR justificam porque na maioria dos trabalhos de caracterização da PANI-MMT é assumido que o polímero intercalado tem a mesma cadeia polimérica que o polímero livre, isto porque nestes trabalhos somente a técnica IR é empregada.

Figura 3a.6- Espectros na região do IR para amostras sólidas que estão dispersas em pastilhas de KBr: Na⁺-MMT (A), An⁺-MMT (B), PANI-ES (C), PANI-MMT preparada em pH 2 (A) e PANI-MMT preparada em pH 5 (B).

A figura 3a.7 mostra os espectros RR das amostras na forma de pó de PANI-MMT preparadas em pH 2 e pH 5 para diferentes radiações excitantes e os espectros RR da PANI-ES padrão para fins de comparação. Algumas diferenças espectrais notáveis são observadas no espectro RR dos nanocompósitos da PANI-MMT excitados em 632,8 nm em relação aos espectros da PANI-ES na mesma radiação excitante. Inicialmente as bandas em 1179, 1201, 1264, 1347 e 1390 cm⁻¹ no espectro da PANI-MMT foram associadas às bandas em 1175, 1200, 1270, 1320 e 1380 cm⁻¹ observadas no espectro da PDFA excitados em 632,8 e 514,5 nm.^[18] Esta correspondência pode ser atribuída à presença de segmentos de benzdina radical cátion e dicátion na estrutura da PANI-MMT, indicando que as espécies de anilínio radical cátion intercaladas estão envolvidas em acoplamentos cauda-cauda.^[19] A banda fraca em 1449 cm⁻¹ no espectro dos nanocompósitos de PANI-MMT excitados em 488,0 nm foram atribuídas ao modo de estiramento $\nu_{N=N}$, em comparação com outros compostos azo.^[18] Esta banda pode também ser observada nos espectros dos nanocompósitos excitados com radiações excitantes em 514,5, 488,0 e 457,9 nm (figura 3a.7) e no espectro excitado em 488,0 nm após 12 h de polimerização (figura 3a.2). Esta observação reforça que, durante a síntese, existem acoplamentos cabeça-cabeça com

formação de ligações azo. Esta banda também foi observada no espectro Raman da PBZ livre e intercalada em MMT, capítulo 2 desta tese.

Entretanto, alguns detalhes espectrais não podem ser completamente explicados utilizando apenas os segmentos descritos acima, tais como (i) as novas bandas em 620 e 670 nm nos espectros UV-VIS-NIR dos nanocompósitos de PANI-MMT, não observados nos espectros da PANI e PDFA; (ii) a alta intensidade relativa das bandas em 1201 e 1264 cm^{-1} no espectro Raman da PANI-MMT excitado em 632,8 nm, que não são esperados, uma vez que estas bandas são muito fracas no espectro da PDFA excitado com a mesma radiação excitante;^[10] (iii) a não coincidência nos valores de frequência entre as bandas correspondentes do espectro da PANI-MMT com os do espectro da PDFA (como as bandas em 1347 e 1320 cm^{-1}), e (iv) a ausência de bandas no espectro RR da PDFA, que podem ser associadas com as bandas em 1412 e 1630 cm^{-1} no espectro da PANI-MMT.

Quando monitoramos o comportamento térmico da PANI e PDFA foi detectado, um segmento cromofórico, com alta condição de ressonância na radiação excitante em 632,8 nm. Estes segmentos foram identificados como anéis tipo fenazina e/ou oxazina, formados por ligações cruzadas ou pela reação com oxigênio durante o tratamento térmico.^[10] Os anéis tipo fenazina também foram identificados na PBZ livre e na PBZ-MMT, capítulo 2 desta tese.

Considerando que as observações acima descritas poderam ser explicadas assumindo que essas estruturas fenazínicas estavam se formando durante a polimerização do polímero intercalado, nós tentamos achar compostos padrões, tendo grupos azo ligado a anéis fenazínicos ou oxazínicos em suas estruturas, dando características vibracionais e eletrônicas similares com os observados nos nanocompósitos de PANI-MMT. O melhor composto padrão encontrado foi o corante azo de nome verde de Janus B (JGB). A figura 3a.8A apresenta os espectros UV-VIS-NIR do JGB em solução aquosa em pH 1 e em *N*-metil-pirrolidona (NMP) e os espectros RR em diferentes radiações excitantes para este corante no estado sólido (figura 3a.8B). Os componentes em 620 e 670 nm da larga banda de absorção do corante podem ser observadas no espectro da PANI-MMT na figura 3a.1. Também, as frequências e intensidades relativas das bandas do corante em 1179, 1201, 1347, 1400 e 1628 cm^{-1} no espectro RR excitado em 632.8 nm, (figura 3a.8B), estão com boa correlação com o observado para os nanocompósitos de PANI-MMT para a mesma

radiação excitante (figura 3a.7). Portanto, este resultado indica que anéis fenazínicos é outro tipo de segmento na estrutura da PANI intercalada. Deve ser mencionado que as bandas em 620 e 670 nm que aparecem no espectro *in situ* UV-VIS-NIR (figura 3a.1) são associadas com segmentos cromofóricos, tendo uma ligação N=N azo e anéis fenazínicos, e estes segmentos aparecem apenas após ca. 3 h de polimerização.

Considerando os dados vibracionais, a estrutura do polímero intercalado apresenta segmentos formados pelos acoplamentos cabeça-cauda dos radicais cátions da anilina (radical cátion, dicátion e segmentos reduzidos com unidades repetitivas de 1,4-fenilenodiamina), que estão na PANI-ES padrão. Também, existem segmentos formados por reações de acoplamento cauda-cauda dos radicais cátions da anilina (unidades dicátion da benzidina), junto com ligações azo e segmentos tipo fenazina. Estes segmentos estão representados no esquema 3a.3.

Para se entender a variação do espectro Raman da PANI-MMT com a radiação excitante (figura 3a.7), é necessário considerar todas as condições de ressonância de cada segmento cromofórico das cadeias poliméricas. Em 632.8 nm, as bandas dos segmentos com anéis tipo fenazina estão em ressonância, mas quando o comprimento de onda da radiação excitante aumenta ou diminui em relação a este valor, os espectros dos nanocompósitos de PANI-MMT tornam-se similares aos da PANI-ES padrão. Para as radiações excitantes em 1064 e 457.9 nm (figura 3a.7), a maioria das bandas no espectro dos nanocompósitos tem sua banda correspondente no espectro da PANI-ES padrão, que significa, que nestas outras radiações excitantes, os segmentos cromofóricos que estão em condição de ressonância são todos os que são observados na PANI-ES padrão.

Os espectros dos nanocompósitos de PANI-MMT excitados com radiação em 457.9 nm mostram bandas em 1191 e 1613 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos vibracionais do benzeno nas unidades repetitivas reduzidas de 1,4-fenilenodiamina,^[11] enquanto as bandas em 1328, 1367 e 1623 cm^{-1} , nos espectros da PANI-MMT obtidos com radiação excitante em 1064 nm, podem ser atribuídas aos radicalis cátion das unidades repetitivas de 1,4-fenilenodiamina.^[11] Deve ser enfatizado que a alta intensidade relativa das bandas em 1495 and 1582 cm^{-1} nos espectros da PANI-MMT obtidos na radiação excitante em 1064 nm, que são característicos dos segmentos dicátion da PANI-ES, sugerem que uma grande quantidade deste segmento está na cadeia polimérica confinada.

Figura 3a.7- Espectros Raman Ressonante das amostras em pó de: PANI-MMT preparada em pH 5 (A), PANI-MMT preparada em pH 2 (B) e PANI-ES (C), obtidos em diferentes radiações excitantes.

As bandas Raman observadas nos nanocompósitos de PANI-MMT, preparados em pH 2, e suas bandas correspondentes nos espectros da PANI-ES, PDFA e JGB são apresentadas na tabela 3a.1. A atribuição tentativa das bandas baseadas na atribuição das bandas da PANI-ES,^[11,20,21] fenazina^[22-26] e azobenzeno^[27] também são apresentadas. Nenhuma atribuição vibracional das bandas do JGB foi encontrada na literatura.

Tabela 3a.1- Bandas Raman dos espectros da PANI-MMT e suas correlações com as bandas de PANI-ES, JGB e PDFA.

Radiações Excitantes						Atribuição
457.9 nm	488.0 nm	514.5 nm	632.8 nm	782.0 nm	1064.0 nm	
-	-	-	1630	-	-	} Fen
-	[1628]*	[1628]	[1628]	-	-	
-	-	-	-	1623	1623	} vC-C (SQ)**
-	-	-	(1619)	(1619)	(1621)	
1613	1618	1618	-	-	-	} vC-C (B)
(1613)*	(1615)	(1615)	-	-	-	
-	1585	1585	1585	1583	1582	} vC-C (Q)
-	-	-	(1578)	(1580)	(1596)	
-	-	1565	-	-	-	} vC-C (SQ)
-	-	(1567)	-	-	-	
-	1515	1515	1515	1515	-	} βN-H
-	-	(1503)	(1513)	(1509)	-	
-	-	-	-	1487	1495	} vC-N (Q)
-	-	(1477)	(1482)	(1491)	(1506)	
1449	1449	1449	-	-	-	} vN=N
-	[1441]	-	-	-	-	
-	1412	1412	1412	1412	-	} Fen
-	[1400]	[1400]	[1400]	-	-	
-	1390	1390	1390	1390	-	} vC-C BZ ²⁺
{1380}*	{1380}	{1380}	{1380}	-	-	
-	1347	1347	1347	-	-	} Fen
-	[1347]	[1347]	[1347]	-	-	
-	-	-	-	1336/1368	1330/1367	} vC-N (SQ)
-	(1308/1333)	(1308/1333)	(1316/1336)	(1321/1340)	(1323/1352)	
-	1264	1264	1264	1264	1266	} vC-N (B), Fen
-	(1250)	(1250)	(1250)	(1251)	(1264)	
-	[1303]	[1303]	[1303]	-	-	
-	-	-	-	-	1242	} --
-	-	-	-	-	(1231)	
-	-	-	1201	1201	-	} Fen
-	[1202]	[1202]	[1201]	-	-	
1191	1195	-	-	-	-	} βC-H (B)
(1182)	(1182)	(1182)	-	(1182)	-	
-	1179	1179	1179	1179	-	} Fen
-	[1179]	[1179]	[1179]	-	-	
-	-	-	-	-	1170	} βC-H (Q)
-	-	-	(1163)	(1166)	(1171)	
-	-	(1154)	-	-	-	} βC-H (SQ)

*Bandas dos compostos padrões: (...) PANI-ES; [...] JGB; {...} PDPA. Fen, BZ²⁺: Modos de vibração do anel fenazínico e do dicátion da benzidina, respectivamente. **B, SQ e Q: anéis benzênicos, semi-quinônicos e quinóides da PANI-ES.

Figura 3a.8- Espectros UV-VIS-NIR das soluções de Janus Green B (JGB) em: NMP (A), e solução ácida (B) e os espectros Raman Ressonantes do JGB no estado sólido obtidos com diferentes radiações excitantes. A fórmula molecular do corante também é apresentada.

A figura 3a.9 mostra os espectros N 1s XPS característicos da PANI-EB e PANI-ES. As bandas em 398,1, 399,3 e 400,8 eV no espectro da PANI-EB podem ser atribuídos a nitrogênios imínicos ($=N-$), amínicos ($-NH-$) e radicais cátion ($-N=$), respectivamente. As bandas em 399,2 eV e 401,3 eV no espectro da PANI-ES estão relacionadas com os nitrogênios amínicos e radicais cátion, respectivamente.^[28] O espectro do nanocompósito da PANI-MMT preparada em pH 2 (figura 3a.9C) mostra três bandas em 399,2, 400,8 e 402,8 eV. A banda fraca em 399,2 eV pode ser atribuída aos nitrogênios amínicos, e a banda em 400,8 eV aos nitrogênios radicais cátions, enquanto a banda em 402,8 eV, que não possui correspondente nos espectros XPS da PANI-EB e PANI-ES, podem ser atribuídas aos nitrogênios amínicos protonados.^[29,30] A presença de radicais cátions nas amostras de nanocompósitos de PANI-MMT foram confirmadas por medidas de EPR, como veremos mais adiante. É sabido que no sinal XPS, a maior parte da informação se origina das três primeiras camadas monoatômicas, que significa que somente as cadeias poliméricas localizadas na superfície externa ou nas bordas da argila contribuem para o sinal de XPS

nos nanocompósitos de PANI-MMT. Portanto, os baixos valores da razão de N/Si (0.026, o sinal de Si é apresentado na parte 3b deste capítulo) obtidos para a PANI-MMT sugerem que somente uma pequena fração do polímero está na superfície externa da argila, que está de acordo com as imagens MEV (figura 3a.5).

Figura 3a.9- Espectros N1s XPS das amostras sólidas de: PANI-EB (A), PANI-ES (B), e PANI-MMT preparada em pH 2 (C).

A ausência de bandas no espectro XPS da PANI-MMT, que possam ser atribuídas a nitrogênios de anéis tipo fenazina e ligações azo, sugerem que estes segmentos não estão nas cadeias poliméricas que estão na superfície externa da argila (superfície basal e bordas). A preferencial localização de cadeias, tendo segmentos cabeça-cauda na superfície externa (superfície basal e bordas das partículas de argila), é devido ao fácil acesso do agente oxidante. Esta observação é consistente com os dados espectroscópicos dos estágios iniciais de polimerização da An^+ -MMT, que mostra que a PANI-ES é formada e anéis tipo fenazina e ligações azo estão ausentes. Com o objetivo de melhor identificar os segmentos das cadeias poliméricas dos nanocompósitos de PANI-MMT foram obtidos os espectros N K XANES desses polímeros. Para análise desses espectros foi necessário obter os espectros N K XANES de compostos tendo nitrogênios formando diferentes tipos de ligação (a fórmula estrutural destes compostos foi apresentada no esquema 3a.1). Como pode ser observado na

figura 3a.10, a valor das energias muda pouco com o tipo de nitrogênio, porém uma correlação geral entre os valores das bandas e os tipos de nitrogênio podem ser obtidos dos espectros XANES. Os espectros dos compostos, tendo nitrogênios imínicos em anéis cíclicos, $=N-$, apresentam banda de baixa energia entre 398,2-398,3 eV (espectros de A a E na Figura 3a.10). Para compostos tendo nitrogênios imínicos carregados em anéis fenazínicos ou em segmentos quinóides, $>N=$, uma banda aparece entre 399,4-399,6 eV (espectros B a E e K). Nos espectros dos composto azo (C, F, G e H), existe uma banda em 398,7-398,9 eV que pode ser atribuída as ligações $-N=N-$ azo. Seguindo a atribuição proposta por Henning *et al.*,^[31] as bandas entre 400,4 a 400,7 eV, observada nos espectros de A a C podem ser atribuídas aos nitrogênio de grupos iminas deslocalizados. Em compostos tendo nitrogênios aminas, $-NH-$, existe uma banda entre 401,8 a 402,7 eV. No espectro do cloreto de hidrazínio, a banda em 404,6 eV pode ser atribuída aos nitrogênios hidrazínicos protonados, $N_2H_6^{2+}$. A tabela 3a.2 lista as bandas de compostos padrões e uma atribuição tentativa é apresentada.

Figura 3a.10- Espectros N-K XANES das amostras sólidas de: fenazina (A), fenosafranina (B), verde de Janus B (C), azul do Nilo (D), oxazina (E), vermelho do Congo (F), alaranjado de metila (G), amarelo de Titã (H), cloreto de hidrazínio (I), N,N'-difetil-1,4-fenilenodiamina (J) e violeta genciana (K).

A figura 3a.11 mostra os espectros N K XANES dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados em pH 5 e pH 2 (espectros D e E, respectivamente) e os espectros XANES da PANI-EB, PANI-PB e PANI-ES, espectros A, B e C, respectivamente. Uma atribuição tentativa das bandas nos espectros das formas livres de PANI, baseados nos trabalhos de Henning *et al*^[31-33] é apresentada na tabela 3a.2. As bandas em ca. 398,5 e 398,9 eV no espectro da PANI-MMT, preparada em pH 5 e em pH 2 podem ser atribuídas aos nitrogênios imínicos –N= de anéis tipo fenazínicos e azo nitrogênios da ligação, -N=N-, respectivamente. Este resultado confirma a presença de anéis tipo fenazínico e ligações azo nos nanocompósitos, corroborando os dados de Raman ressonante. A banda em 398 eV, no espectro da PANI-MMT, preparada em pH 5 pode ser atribuída aos nitrogênios imínicos –N= de segmentos quinóides. A banda em 399,2 eV no espectro da PANI-MMT preparada em pH 2, não resolvida no espectro da PANI-MMT preparada em pH 5, e que aparece no espectro da PANI-ES em 399,1 eV no espectro da PANI-ES (parte C na figura 3a.11) e pode ser atribuída aos nitrogênios radicais. A banda em 399,9 pode ser atribuída aos nitrogênios iminas positivamente carregadas, enquanto as bandas em 400,4 e 401,9 eV podem ser atribuídas à imina deslocalizada e aos nitrogênios amina, respectivamente. A banda em 403,0 eV no espectro dos nanocompósitos de PANI-MMT pode ser associada com grupos contendo nitrogênios hidrazínicos nas cadeias poliméricas.

Com os resultados de caracterização, foi possível confirmar que as cadeias de polímero intercaladas são diferentes da PANI-ES. A formação desta nova estrutura da PANI não é possível na ausência da argila, este tipo de estrutura polimérica é uma consequência do confinamento do monômero. As espécies orgânicas podem assumir apenas algumas diferentes orientações dentro das galerias da argila e o campo elétrico entre as camadas pode mudar a distribuição eletrônica dos íons An^+ . Estes efeitos, juntos com o pequeno grau de liberdade da An^+ imposta pelo confinamento (a altura da galeria e aproximadamente 0,95 nm), são importantes fatores a serem considerados quando tentamos racionalizar as diferenças entre os mecanismos de polimerização do monômero livre e confinado. No esquema 3a.3A, as possíveis reações de polimerização para a anilina livre em meio ácido gerando PANI-ES são apresentadas. As reações de acoplamento cabeça-cauda ocorrem com mais alta frequência que as outras.^[19] Somente em meio fortemente ácido, a benzidina e o seu dicátion são os produtos majoritários.^[7] A ausência de segmentos

hidrazo é atribuída ao rearranjo da N,N'-difetilhidrazina em meio ácido, gerando a benzedina.^[19]

Figura 3a.11- Espectros N-K XANES das amostras sólidas de: PANI-ES (A), PANI-EB (B), PANI-PB (C) e PANI-MMT preparada em pH 5 (D) e pH 2 (E).

Tabela 3a.2- Bandas N K-XANES dos compostos padrões, PANI-ES, PANI-EB e PANI-PB

Compostos	Bandas/ eV							
	N 1s → π*							
	=N- Anel Quinóide	=N- Anel fenazínico ou Oxazínico	-N=N-	-NH- N ⁺	-N=	=N=	-NH-	N ₂ H ₆ ⁺²
PANI-EB	397.7	--	--	--	--	400.6	402.7	--
PANI-PB	397.7	--	--	--	--	400.6	--	--
PANI-ES	--	--	--	399.1	--	--	402.7	--
Fenazina	--	398.2	--	--	--	400.6	--	--
Fenosafranina	--	398.5	--	--	399.4	400.7	~ 402	--
Verde de Janus B	--	398.3	398.7	--	399.6	400.4	~ 402	--
Azul do Nilo	--	398.3	--	--	399.6	--	~ 402	--
Oxazina	--	398.3	--	--	399.6	--	401.8	--
Vermelho do Congo	--	--	398.7	--	--	--	402.5	--
Alaranjado de Metila	--	--	398.7	--	--	--	402.0	--
Amarelo de Titã	--	--	398.9	--	--	400.4	401.5	--
Cloreto de Hidrazíio	--	--	--	--	--	--	--	404.6
N,N'-difetil-1,4- fenilenodiamina	--	--	--	--	--	--	402.0	--
Violeta Genciana	--	--	--	--	399.6	--	401.8	--

Esquema 3a.3- Representação esquemática dos prováveis segmentos cromofóricos da PANI-MMT.

O conjunto de dados espectroscópicos, obtidos neste estudo, nos permite inferir que existe a presença de segmentos tipo PANI-ES nas cadeias poliméricas de PANI-MMT. Segmentos benzidina também foram detectados e sua formação pode ser explicada

considerando a alta acidez do meio dentro das galerias da argila. As absorções eletrônicas em 620 e 670 nm são bandas características dos segmentos cromofóricos que possuem ligações azo e anéis tipo fenazina, indicando que ligações azo e segmentos tipo fenazina estão nas cadeias poliméricas intercaladas. (esquema 3a.3B). Deve ser enfatizado que apenas após 12 h de polimerização, estes segmentos cromofóricos são detectados, sugerindo que, na formação destes segmentos ocorre à participação de benzidinas. A evidência experimental desta participação é a diminuição das bandas RR características do dicátion da benzidina com o tempo de polimerização. Considerando todos estes resultados um possível caminho de reação para a formação destes segmentos é apresentado no esquema 3a.3B.

3a.4- CONCLUSÕES

A polimerização oxidativa da anilina intercalada ocorre na MMT com uma distância interlamelar de ca. 0,95 nm, e os produtos iniciais são PANI-ES e dicátions da benzidina. Novos segmentos cromofóricos aparecem com o decorrer da polimerização. As bandas eletrônicas em 670 e 620 nm e o intenso espectro RR em 632,8 nm são as assinaturas destes segmentos. Os difratogramas de raios-X e imagens MEV do pó dos nanocompósitos de PANI-MMT indicam que a polimerização ocorre principalmente entre as camadas da argila. A altura da galeria é de 0,36 nm e 0,45 nm para os nanocompósitos de PANI-MMT preparados em pH 2 e em pH 5, respectivamente. Os espectros IR dos nanocompósitos apresentam apenas bandas devido aos segmentos tipo PANI-ES. Espectros Raman Ressonante e XANES da PANI-ES, PANI-EB e PANI-PB e de compostos padrão foram comparados com os obtidos para os nanocompósitos de PANI-MMT, indicando a presença de cadeias com segmentos tipo PANI-ES, benzidina, azo e anéis tipo fenazina na estrutura dos polímeros condutores confinados. A técnica XPS detectou somente segmentos PANI-ES na estrutura do polímero intercalado, sugerindo que estes estão adsorvidos na superfície externa e/ou nas bordas do cristal de argila.

3a.5- REFERÊNCIAS

- (1) Dias, P. M. *Tese de Doutorado*, IQ-USP, **2004**.
- (2) Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Wang, F. *Polymer* **2000**, 41, 2029.
- (3) MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Sonosiri, N. L. D. In *Conducting Polymers*, Alcácer, L., Ed.; Reidel Publications: Dordrecht **1987**; p 105.

- (4) Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 7, 529.
- (5) Helsen, J. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 1063.
- (6) MacDiarmid A. G.; Huang, W. S. *Polymer* **1993**, 34, 1833.
- (7) Gospodinova, N.; Terlemezyan, L. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 1443.
- (8) Yariv, S. "Staining of Clay Minerals and Visible Absorption Spectroscopy of Dye-Clay Complexes" In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**, p 463.
- (9) MacDiarmid A. G.; Epstein A. J. *Synth. Met.* **1994**, 65, 103.
- (10) Do Nascimento, G. M.; Pereira da Silva, J. E.; Córdoba de Torresi, S. I.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 121.
- (11) Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Macromolecules* **1988**, 21, 1297.
- (12) Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3753.
- (13) Soma, Y.; Soma, M. *Clay Miner.* **1988**, 23, 1.
- (14) Chipera, S. J.; Bish, D. L. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 398.
- (15) Manias, E.; Panagiotopoulos, A. Z.; Zax, D. B.; Giannelis, E. P. Structure and dynamics of nanocomposite polymer electrolytes: In *CMS Workshop Lectures Electrochemical Properties of Clays*. Vol. 10. Fitch, A., ed.; The Clay Mineral Society: Aurora, CO, **2003**, p 185.
- (16) Yariv, S. "IR Spectroscopy and Thermo-IR Spectroscopy in the Study of the Fine Structure of Organo-Clay Complexes" In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**, p 345.
- (17) Madejova, J.; Komadel, P. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49 (5), 410.
- (18) Do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A. *Macromolecules* **2002**, 35, 7535.
- (19) Wei, Y.; Harihoron, R.; Patel, S. A. *Macromolecules* **1990**, 23, 758.
- (20) Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. J. *Phys. Chem.* **1996**, 100, 6998.
- (21) Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S. J. *Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 1041.
- (22) Stammer, C.; Taurins A. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1625.
- (23) Abasbegovic, N.; Vukotic, N.; Colombo, L. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2575.
- (24) Durnick, T. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 39, 536.
- (25) Bandyopadhyay, I.; Manogaran, S. *J. Mol. Struc (THEOCHEM)* **2000**, 507, 217.
- (26) Durnick, T. J.; Wait, S. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 42, 211.
- (27) Biswas, N.; Umapathy, S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 5555.
- (28) Nakajima, T.; Harada, M.; Osawa, R.; Kawagoe, T.; Furukawa, Y.; Harada, I. *Macromolecules* **1989**, 22, 2644.
- (29) Tan K. L.; Tan, B. T. G.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Phys. Rev. B* **1989**, 39 (11), 8070.
- (30) Monkman, A. P.; Stevens, G. C.; Bloor, D.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, 24, 738.
- (31) Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Szargan, R. *Synthetic Met.* **1998**, 92, 161.
- (32) Pavlychev, A. A.; Hallmeier, K. H.; Hennig, C.; Hennig, L.; Szargan, R. *Chem. Phys.* **1995**, 201, 547.

- (33) Hennig, C.; Hallmeier, K. H.; Bach, A.; Bender, S.; Franke, R.; Hormes, J.; Szargan, R. *Spectrochim. Acta A* **1996**, 52, 1079.

3b- COMPARAÇÃO ESPECTROSCÓPICA ENTRE OS NANOCOMPÓSITOS DE POLI(ANILINA)-ARGILA MONTMORILONITA FORMADOS POR DUAS ROTAS SINTÉTICAS.

3b.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados através da polimerização oxidativa com persulfato de amônio da anilina livre em meio ácido contendo diferentes concentrações em massa de argila. Nesta síntese, ao contrário da polimerização *in situ* da anilina intercalada na argila MMT, a polimerização é feita sem a prévia intercalação do monômero, sendo assim denominado por nós de polimerização *ex situ*.

3b.2- PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos nanocompósitos de PANI-MMT pelo método in situ.

Esta rota de síntese foi descrita na seção 3a.

Preparação dos nanocompósitos de PANI-MMT pela rota de polimerização ex-situ.

Uma suspensão aquosa contendo 0,01g/100 mL de Na⁺-MMT foi suspensa em banho de ultra-som (THORNTON T14) por uma hora para provocar o inchamento da argila. Uma alíquota de 75,0 mL da suspensão de Na⁺- MMT e 25,0 mL de uma solução contendo 1,0 mol/L de ácido canforsulfônico, HCSA, (MERCK) e 0,50 mol/L de anilina foram misturadas e agitadas à temperatura ambiente até a homogeneização. Em seguida, 2,85 g de persulfato de amônio (MERCK) dissolvido na menor quantidade possível de água foi gotejado na suspensão. Amistura foi mantida sob agitação por 10 horas à temperatura ambiente. O material verde foi isolado por filtração e lavado três vezes com água desionizada (200 mL em cada lavagem) para a retirada do excesso de HCSA. Posteriormente, o material foi seco sob vácuo dinâmico e mantido em dessecador contendo sílica gel. Esse procedimento foi adaptado das referências 1 e 2.

O procedimento experimental descrito acima foi empregado na preparação dos demais nanocompósitos de PANI-MMT. Entretanto foram utilizadas diferentes quantidades de concentrações em massa de argila. As outras concentrações de suspensão de Na⁺-MMT usadas na preparação dos nanocompósitos foram: 2,6g/100 mL, 1,0g/100 mL e 0,1g/100 mL. Com os dados de análise elementar (CHN) as amostras possuem: 137g de polímero/100g, 97g de polímero/100g, 72g de polímero/100g, e 58g de polímero/100g para

os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* utilizando as concentrações de argila de: 0,01g/100mL, 0,1g/100mL, 1,0g/100mL e 2,6g/100mL, respectivamente.

Instrumentação.

A instrumentação utilizada está descrita no apêndice I.

3b.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 3b.1 mostra as imagens MEV da Na⁺-MMT e dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pelas rotas *ex situ* e *in situ* de polimerização. A morfologia da PANI-MMT preparada pelo método *ex situ* com maior quantidade de argila (imagem C) é similar ao da argila (imagem A), o mesmo resultado é obtido para a PANI-MMT preparada pela rota *in situ* (imagem B), e em ambos os casos a morfologia dos nanocompósitos é bem diferente da morfologia da PANI-ES (imagem G). Porém, verificamos que as morfologias dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela polimerização *ex situ* mudam drasticamente com a diminuição da quantidade de argila (imagem C e F). As alterações são tão dramáticas que a morfologia da PANI-MMT preparada com a menor quantidade de argila (imagem F) é similar ao que é observado para a PANI-ES (imagem G).

Estes resultados podem ser interpretados da seguinte forma: com a diminuição da quantidade de argila nos nanocompósitos de PANI-MMT, preparados pela rota *ex situ*, a quantidade de polímero formado na superfície externa da argila aumenta, Conseqüentemente, as morfologias dos nanocompósitos mudam, inicialmente apresentam uma morfologia similar ao da argila (imagem C), gradualmente tornam-se heterogêneos com a presença de domínios (imagem D e E) e finalmente assumem morfologia similar ao da PANI-ES livre.

A figura 3b.2 mostra os difratogramas de raios-X da argila Na⁺-MMT e dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ*. Surpreendentemente, não é possível verificar os picos de difração da argila (veja difratograma da argila Na⁺-MMT) nos difratogramas da PANI-MMT. Contudo, observamos muitos picos de uma fase cristalina, estes picos aumentam em número e intensidade com o aumento da quantidade de argila nos nanocompósitos. É bem conhecido que a PANI-ES apresenta um padrão de difração similar ao de um material amorfo (um largo halo amorfo com presença de alguns picos de difração) e que este tipo de argila tem grande capacidade de adsorção. Deste modo, estes picos podem ser atribuídos à adsorção de cristais de surfactantes (ácido canforsulfônico) na

superfície da argila, que é maior nos nanocompósitos com maior quantidade de argila. Infelizmente, não é possível observar os picos de difração da argila nos difratogramas dos nanocompósitos de PANI-MMT, e conseqüentemente inferir os valores de distância interlamelar, devido à alta intensidade do sinal de difração dos cristais de surfactante adsorvidos na superfície da argila. Porém, baseado em resultados obtidos por outros autores que sintetizaram nanocompósitos similares aos deste trabalho, a distância interlamelar aumenta bastante devido à intercalação do surfactante nas lamelas da argila.^[1,2] O esquema 3b.1 ilustra os resultados obtidos pelas medidas MEV e DRX.

Figura 3b.1- Imagens MEV da: Na^+ -MMT (A), PANI-MMT preparada pela rota *in situ* (B), e PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 2.6g (C), 1g (D), 0.1g (E), e 0.01g (F) e PANI-ES (G).

A técnica de absorção de raios-X na borda K do Si (Si K XANES) pode ser usada para monitorar distorções nos tetraedros de SiO_4^{4-} e a extensão das lamelas de silício.^[3]

Neste estudo a técnica Si K XANES foi utilizada para monitorar qualquer alteração nas camadas de argila após a formação do polímero. A figura 3b.3 mostra os espectros de Si K XANES para a Na^+ -MMT e dos nanocompósitos de PANI-MMT formados pela polimerização *in situ* e *ex situ*. É possível observar o mesmo padrão espectral para todos os espectros dos nanocompósitos, porém ocorre um pequeno deslocamento na primeira banda de absorção com a diminuição da quantidade de argila nos nanocompósitos. Este deslocamento é maior para o nanocompósito de PANI-MMT preparado pela rota *ex situ* com a menor quantidade de argila (espectro 3b.4F) e pode estar associado com distorções das camadas de argila.^[3] Provavelmente, quando a concentração de argila é de 0,01g/100mL (esta é a condição de síntese para a PANI-MMT preparada com a menor quantidade de argila), a esfoliação das partículas de argila ocorre em grande extensão (com a diminuição do tamanho das partículas de argila, esquema 3b.1D) e conseqüentemente as partículas de argila tornam-se mais suscetíveis às tensões estruturais, provocando uma certa tensão das folhas tetraédricas de silício.

Figura 3b.2- Difrátogramas de raios-X das amostras na forma de pó de: Na^+ -MMT e nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* com diferentes quantidades de argila: 0,01g (A), 0,1g (B), 1,0g (C) e 2,6g (D).

Com o objetivo de elucidar a estrutura dos polímeros formados nós empregamos as técnicas UV-VIS-NIR e RR. Os espectros UV-VIS-NIR das amostras de PANI-MMT obtidas por duas rotas de síntese e da PANI na forma sal e base de esmeraldina (PANI-ES e PANI-EB) são apresentados na figura 3b.4. O espectro da PANI-ES é muito similar ao obtidos para os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota de polimerização *ex situ* para todas as concentrações de argila e estes apresentam as mesmas bandas principais: uma banda em ca. 440 nm e uma banda larga que começa em ca. 600 nm. Para todos os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* o espectro UV-VIS-NIR apresenta uma forte absorção no NIR, sugerindo que existe uma alta deslocalização dos portadores de carga, tal como ocorre na PANI dopada com ácido canforsulfônico e tratado com *m*-cresol.^[4]

Esquema 3b.1- Representação esquemática baseada nos dados de MEV e DRX dos domínios dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 2,6g (A), 1,0g (B), 0,1g (C) e 0,01g (D).

Outro ponto importante é que o espectro da PANI-MMT obtido pela polimerização *ex situ* não apresenta as bandas de absorção em 620, 670 nm (que são observadas na PANI-MMT preparada pela rota *in situ*, espectro 3b.4G) que foram atribuídas por nós as transições de segmentos cromofóricos tendo anéis fenazínicos e ligações azo.

Esta é uma forte evidência que a formação destes segmentos na PANI-MMT *in situ* é uma consequência direta do confinamento da anilina, porque a simples interação de superfície entre as partículas de argila e a anilina na polimerização *ex situ* não leva a formação destas unidades cromofóricas em todas as concentrações de argila utilizadas. Este resultado sugere que esta rota sintética (polimerização *ex situ*) leva a baixas quantidades de cadeias poliméricas intercaladas ou que a maior parte das cadeias estão localizadas na superfície externa da argila (esquema 3b.1).

Figura 3b.3- XANES na borda K do Si das amostras sólidas de: (A) Na⁺-MMT, (B) PANI-MMT preparada pelo método *in situ* e PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 2,6g (C), 1,0g (D), 0,1g (E) e 0,01g (F).

A figura 3b.5 mostra os espectros RR das amostras de PANI-MMT obtidas pela rota de polimerização *ex situ* e *in situ* e da PANI-ES para a radiação excitante 632,8 nm. Os espectros da PANI-MMT obtidos pela polimerização *ex situ* tem o mesmo perfil espectral que o da PANI-ES. As bandas em 1163 e o dublete em 1316/1336 cm⁻¹ no espectro da

PANI-ES são atribuídos aos modos β C-H e ν C-N característico dos segmentos radical cátião, e correspondem as bandas em 1165, 1322 e 1336 cm^{-1} observadas no espectro da PANI-MMT preparada pela rota *ex situ*. As bandas em 1250 e 1619 cm^{-1} no espectro da PANI-ES são atribuídos aos modos ν C-N e ν C-C característico dos segmentos benzenóides ou reduzidos, respectivamente e correspondem as bandas em 1251 e 1618 cm^{-1} no espectro da PANI-MMT preparada pela rota *ex situ*. As bandas em 1482 e 1578 cm^{-1} no espectro da PANI-ES são atribuídas aos modos ν C-N e ν C-C dos anéis quinóides dos segmentos dicátião, e correspondem as bandas em 1484 e 1587 cm^{-1} no espectro da PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* de polimerização. Para todos os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* não observamos as bandas características dos anéis fenazínicos (1201, 1412 e 1630 cm^{-1} , espectro 3b.5F)^[5-9] e dicátião da benzidina (1390 cm^{-1}),^[10,11] que foram observadas na PANI-MMT preparada pela rota *in situ*. Este resultado corrobora os dados de UV-VIS-NIR e mostram que todos os polímeros preparados pela rota *ex-situ* tem estrutura da PANI-ES.

Figura 3b.4- Espectros UV-VIS-NIR das suspensões aquosas de PANI-MMT preparadas pela rota *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 0,01g (A), 0,1g (B), 1,0g (C) e 2,6g (D) e PANI-MMT preparada pela rota *in situ* (E) e o espectro da PANI-EB dissolvida em NMP (F) e PANI-ES dissolvida em solução aquosa ácida concentrada (G).

A Figura 3b.6 mostra o espectro N K XANES da PANI-ES, os picos em 399,1 e 402,3 eV podem ser atribuídos aos nitrogênios radicais cátião e amínicos, respectivamente.

A Figura 3b.6 mostra também os espectros N K XANES dos nanocompósitos de PANI-MMT via rota *ex situ*. É possível observar que os espectros dos nanocompósitos apresentam o mesmo perfil espectral da PANI-ES. Ocorrendo um aumento significativo da intensidade relativa da banda atribuída ao nitrogênio radical (399,1 eV) com o aumento da proporção de anilina/ MMT usada na síntese dos nanocompósitos. O aumento da quantidade de radicais foi também observado por medidas de EPR. Contrariamente ao que foi observado para a PANI-MMT preparada pela rota *in situ*, os espectros EPR dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* apresentam um sinal forte, simétrico e fino (figura 3b.7). Estes resultados corroboram os dados de RR e UV-VIS-NIR, mostrando que os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* tem estrutura PANI-ES.

Figura 3b.5- Espectros Raman ressonante das amostras na forma de pó de PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* para diferentes quantidades de argila: (A) 0,01g, (B) 0,1g, (C) 1,0g, (D) 2,6g e (E) PANI-ES e (F) PANI-MMT preparada pela rota *in situ*.

A figura 3b.8 mostra o espectro N 1s XPS característico da PANI-EB e PANI-ES. As linhas em 398,1, 399,3 e 400,8 eV no espectro da PANI-EB podem ser atribuídas aos

nitrogênios imina ($=N-$), aminas ($-NH-$), e a última pode ser atribuída ao nitrogênio radical ($-N=$).^[12-14] As linhas em 399,2 eV e 401,3 eV no espectro da PANI-ES são devidos aos nitrogênios amina e radical, respectivamente.^[12-14] O espectro dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* com menor quantidade de massa de argila (figura 3b.8C) apresenta três linhas em 399,5, 401,2 e 402,9 eV, que podem ser atribuídas aos nitrogênios imínicos, radical e amínicos protonados, respectivamente. A tabela 3b.1 resume os valores experimentais dos picos XPS e as atribuições tentativas.

Figura 3b.6- Espectros N K XANES das amostras sólidas de PANI-MMT preparadas pelo método *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 0,01g (A), 0,1g (B), 1,0g (C), e 2,6g (D) e PANI-ES (E).

É bem conhecido que contribuem de forma majoritária para o sinal XPS, as informações que vem das três primeiras monocamadas de uma partícula, isto significa que apenas as cadeias poliméricas que estão na parte externa ou na borda do cristal de argila contribuem para o sinal XPS na região do sinal de N 1s nos nanocompósitos de PANI-MMT. Portanto, o pequeno valor da razão de N/Si (0,026, veja o pico Si na figura 3b.8F) obtido para a PANI-MMT sintetizado pela rota *in situ* sugere que somente uma pequena fração do polímero está na parte externa da argila, estando de acordo com as imagens MEV

(figura 3b.2B). Contrariamente, para o nanocompósito de PANI-MMT preparado pela rota *ex situ* com a menor quantidade de argila exibe maior valor de razão N/Si (7,78, veja o pico Si na figura 3b.8E), devido a grande quantidade de polímero localizado na parte externa das partículas de argila, corroborando as medidas MEV (figura 3b.2F).

Figura 3b.7- EPR das amostras sólidas de PANI-MMT preparadas pelo método *ex situ* para diferentes quantidades de argila: 0,01g (A), 0,1g (B), 1,0g (C) e 2,6g (D) e da PANI-MMT preparada pelo método *in situ*.

A ausência de picos no espectro XPS da PANI-MMT preparada pela rota *ex situ*, que pudessem ser atribuídos a átomos de nitrogênio ligados a anéis fenazínicos e azo, sugere que estes segmentos não estão nas cadeias poliméricas que estão na superfície externa da argila (superfície basal e bordas). Este comportamento também foi observado para a PANI-MMT preparada pelo método *in situ*. A preferencial localização de cadeias, tendo segmentos cabeça-cauda na superfície externa das partículas de argila, é devido ao fácil acesso do agente oxidante.

Os valores de condutividade a.c. obtidos para os nanocompósitos de PANI-MMT são apresentados na tabela 3b.2. É possível notar que a condutividade da PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* diminui com o aumento da quantidade de argila no

nanocompósito, uma vez que a argila é um material isolante. Verifica-se que a condutividade ($6,2 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) do nanocompósito de PANI-MMT preparado pela rota *ex situ* com 2,6g de argila é similar ao da PANI-MMT *in situ*, que também foi preparado com 2,6 g de argila. Este resultado sugere que apesar da presença dos segmentos tipo JGB na estrutura da PANI intercalada pela rota *in situ*, isto não leva a um material menos condutor. Entretanto não se pode ter total clareza da influência destes segmentos na condutividade da PANI-MMT, uma vez que a pobre conexão elétrica entre as partículas de argila MMT (uma vez que a quantidade de argila é apreciável na PANI-MMT *in situ* e PANI-MMT *ex situ* preparada com solução 0,01g/100mL de argila) deve ter um papel importante na condutividade medida para o material.

Figura 3b.8- Espectros XPS da região N 1s das amostras sólidas de: PANI-EB (A), PANI-ES (B), PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* com 0,01g de argila (C) e PANI-MMT preparada pela rota *in situ* (D) e espectros XPS na região do Si 2p das amostras sólidas de: PANI-MMT preparada pela rota *ex situ* com 0,01g de argila (E) e PANI-MMT preparada pela rota *in situ* (F).

Tabela 3b.1- Valores das bandas XPS observadas e as atribuições tentativas.

Energia de ligação/ eV				Atribuição tentativa
PANI-EB	PANI-ES	PANI-MMT preparada pela rota <i>ex situ</i>	PANI-MMT preparada pela rota <i>in situ</i>	
398,1	—	—	—	-N=
399,3	399,2	399,5	399,2	-NH- +•
400,8	401,3	401,3	400,8	-N= +
—	—	402,9	402,8	-NH-

Tabela 3b.2- Valores de condutividade observadas para os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ*, *in situ* e PANI-ES.

Compostos	Valores de Condutividade/ S.cm ⁻¹
PANI-MMT <i>ex situ</i> 0,01g de argila	$5,0 \cdot 10^{-1}$
0,1g de argila	$7,8 \cdot 10^{-2}$
1,0g de argila	$7,5 \cdot 10^{-2}$
2,6g de argila	$6,2 \cdot 10^{-4}$
PANI-MMT <i>in situ</i>	$1,0 \cdot 10^{-3}$
PANI-ES	$1,0 \cdot 10^{-1}$

3b.4- CONCLUSÕES

Os dados MEV mostram que a morfologia dos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* mudam abruptamente com a diminuição da quantidade de argila, partindo de uma morfologia similar ao da argila para uma morfologia similar ao da PANI-ES. Também foi possível verificar que existe uma fase cristalina nos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ* que pode ser atribuída a adsorção de cristais de surfactantes na superfície de argila. A técnica Si K XANES revela que as folhas de silício sofrem distorção quando a quantidade de argila diminui nos nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela rota *ex situ*.

A presença de uma forte absorção na região do NIR nos espectros UV-VIS-NIR e bandas RR características dos segmentos (1,4-diaminobifenil) radical cátion, dicátion e reduzidos confirma que para todos os nanocompósitos com argila preparados pela rota *ex*

situ estão na forma PANI-ES. A presença dos radicais cátions foi confirmada por medidas de XPS, N K XANES e EPR, mostrando que a condução eletrônica da PANI nos nanocompósitos preparados pela rota *ex situ* é via espécies paramagnéticas ou radicais cátion.

Todos os resultados espectroscópicos confirmam que os nanocompósitos de polímero-argila sintetizados pela rota *ex situ* não possuem os novos segmentos cromofóricos (anéis fenazínicos, benzidina dicátion e segmentos azo) como os existentes na estrutura da PANI-MMT preparados pela rota *in situ*.

3b.5- REFERÊNCIAS

- (34) Kim, B. H.; Jung, J. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; Joo, J. *Synth. Met.* **2001**, 117, 115.
- (35) Kim, B. H.; Jung, J. H.; Kim, J. W.; Choi, H. J.; Joo, J. *Synth. Met.* **2001**, 121, 1311.
- (36) Li, D.; Bancroft G. M.; Fleet M. E.; Feng, X. H. *Phys. Chem. Minerals* **1995**, 22, 115.
- (37) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, 65, 103.
- (38) Stammer, C.; Taurins A. *Spectrochim. Acta* **1963**, 19, 1625.
- (39) Abasbegovic, N.; Vukotic, N.; Colombo, L. *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2575.
- (40) Durnick, T. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, 39, 536.
- (41) Bandyopadhyay, I.; Manogaran, S. *J. Mol. Struc (THEOCHEM)* **2000**, 507, 217.
- (42) Durnick, T. J.; Wait, S. C. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 42, 211.
- (43) Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3753.
- (44) Soma, Y.; Soma, M. *Clay Miner.* **1988**, 23, 1.
- (45) Nakajima, T.; Harada, M.; Osawa, R.; Kawagoe, T.; Furukawa, Y.; Harada, I. *Macromolecules* **1989**, 22, 2644.
- (46) Tan, K. L.; Tan, B. T. G.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Phys. Rev. B* **1989**, 39 (11), 8070.
- (47) Monkman, A. P.; Stevens, G. C.; Bloor, D.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, 24, 738.

4a- NANOCOMPÓSITOS DE PANI-ARGILAS PREPARADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES: POLIMERIZAÇÃO DA ANILINA INTERCALADA NA ARGILA MONTMORILONITA POR VIA ELETROQUÍMICA

4a.1- INTRODUÇÃO

Uma vez determinado os segmentos cromofóricos na estrutura da PANI intercalada, decidimos realizar a síntese dos nanocompósitos em outras condições, visando alterar a estrutura do polímero intercalado. Na literatura verificamos que uma outra possibilidade de sintetizar a PANI intercalada é através da oxidação eletroquímica da anilina intercalada,^[1-4] assim, realizamos a síntese eletroquímica dos nanocompósitos de PANI-MMT.

Podemos, em princípio, alterar a estrutura da PANI intercalada, através da síntese da PANI em outra argila. Realizamos a síntese e a caracterização da PANI na argila sintética Syn1, que é mais ácida que a argila MMT. Os resultados de caracterização serão apresentados na segunda parte deste capítulo.

4a.2- PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos nanocompósitos de PANI-MMT pela oxidação química da anilina intercalada em pH 5 (método in situ).

Esta rota de síntese foi descrita na seção 3a.2.

Preparação dos nanocompósitos de PANI-MMT pela oxidação eletroquímica da anilina intercalada .

A argila Swy-2 Montmorilonita (MMT, da Clay Minerals Repository) foi tratada com cloreto de sódio e fracionada quanto ao tamanho para a obtenção da forma homoiônica (forma Na^+) livre das principais impurezas. O método do acetato foi usado para determinar a capacidade de troca iônica da MMT (45 mmol_c/100g de argila).^[5]

A polimerização eletroquímica da anilina intercalada (An^+ -MMT, a obtenção deste material foi descrita acima) foi efetuada com aplicação de potencial elétrico constante de +2,04 V, através de um potenciostato PAR-273 em modo galvanostático, (versus eletrodo saturado de calomelano/ SCE como referência) sobre um eletrodo de trabalho de Pt (com 9,1 cm² de área, previamente limpo com ácido nítrico 0,1 mol/L e polido). Foram utilizados 20 mL de suspensão de An^+ -MMT (2,6 g/100 mL, o pH da suspensão foi mantido em 5) e 50 mL de água desionizada. Um fio de Pt foi empregado como contra eletrodo. A suspensão eletrolítica foi mantida sob agitação constante para manter as partículas de argila

suspensas à temperatura ambiente durante toda a síntese. A reação foi encerrada quando a corrente anódica ficou constante (após 17 h do início da reação). Um sólido marrom-esverdeado, denominado de PANI-MMT eletroquímica, foi isolado após separação empregando filtro Millipore de 220 nm e seco sob vácuo dinâmico. O material sólido foi mantido em dessecador contendo sílica gel. Na análise elementar (CHN), o sólido precursor An^+ -MMT possui 3,5g de An^+ / 100g, enquanto que a PANI-MMT eletroquímica possui 2,8g de polímero/ 100g de argila e 2,0g.

Instrumentação.

A instrumentação utilizada está descrita no apêndice I.

4a.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A técnica UV-VIS-NIR foi usada para monitorar o curso da reação de polimerização da anilina intercalada através da oxidação química (A) e eletroquímica (B). A figura 4a.1 apresenta os espectros UV-VIS-NIR da suspensão aquosa de An^+ -MMT em diferentes tempos durante a polimerização. Significativas mudanças espectrais ocorrem durante a polimerização: nos estágios iniciais da polimerização química (A), duas bandas em ca. 400 e 740 nm surgem e atingem o máximo de absorbância em ca. 6h, enquanto que na rota de oxidação eletroquímica somente a banda em 400 nm é visível durante este mesmo tempo. Para tempos maiores de reação, a banda em 670 nm pode ser observada somente nos nanocompósitos de PANI-MMT preparados quimicamente. Após 17 horas do início da polimerização, os espectros não apresentam qualquer alteração significativa e a reação foi considerada encerrada.

A partir do estudo da polimerização química da An^+ -MMT, com formação da PANI-MMT, foi possível verificar que a absorção em 740 nm é característica do radical cátion da PANI-ES, formado pelo acoplamento cabeça-cauda dos radicais cátions da anilina. A banda em 400 nm pode ser atribuída a estas espécies ou ao dicátion da benzidina, formado pelas reações de acoplamento cauda-cauda entre os radicais da anilina. A banda em 670 nm foi atribuída ao segmento cromofórico que possui anéis fenazínicos ligados a ligações azo, como o apresentado pelo corante JGB. Entretanto, na polimerização eletroquímica da anilina intercalada, é possível verificar apenas uma banda em ca. 400 nm nos espectros UV-VIS-NIR, provavelmente indicando que a extensão da polimerização foi pequena e que o polímero formado não apresenta uma estrutura tipo PANI-ES. Esta amostra será chamada

de PANI-MMT eletroquímica e a caracterização da estrutura será feita pelos dados da espectroscopia RR.

Figura 4a.1- Espectros UV-VIS-NIR da suspensão de An^+ -MMT em diferentes tempos após o início da polimerização: química (A) e eletroquímica (B).

A figura 4a.2 mostra os difratogramas de raios-X da argila MMT antes e após a intercalação dos íons anilínicos e após a sua polimerização pelas rotas química e eletroquímica. Foram determinados os valores para o pico de difração d_{001} : 1,47 nm (Na^+ -MMT), 1,40 nm (An^+ -MMT), 1,34 nm para An^+ -MMT após polimerização química e 1,27 nm para a An^+ -MMT após polimerização eletroquímica. Considerando que a espessura da argila é de 0,96 nm,^[6] as distâncias interlamelares são 0,44 nm e 0,51 nm para a An^+ -MMT polimerizada pelas rotas química e eletroquímica, respectivamente. As variações no espaçamento basal da MMT confirmam a intercalação e a polimerização. As diferenças observadas entre os valores do pico d_{001} , determinados para os dois nanocompósitos, podem estar associadas com diferenças do grau de hidratação das argilas ou a diferenças na conformação dos produtos de polimerização.

Os espectros XANES obtidos na borda K do Si são apresentados na figura 4a.3. Observamos o mesmo padrão espectral para argila antes e após o processo de

polimerização (química e eletroquímica) mostrando que a estrutura da argila não é perturbada pela formação das cadeias de polímeros no interior das lamelas.

Figura 4a.2- Difrátogramas de raios-X das amostras sólidas de: Na⁺-MMT (A), An⁺-MMT (B), PANI-MMT (C) e PANI-MMT eletroquímica (D).

Figura 4a.3- Espectros Si K XANES de: Na⁺-MMT (A), PANI-MMT (B) e PANI-MMT eletroquímica (C).

A técnica MEV foi utilizada para investigar os aspectos morfológicos dos nanocompósitos. As imagens MEV (figura 4a.4) mostram que a morfologia dos nanocompósitos de PANI-MMT sintetizados química e eletroquimicamente são similares ao da Na^+ -MMT, mas bem diferentes da morfologia da PANI-ES (imagem B) sugerindo que apenas uma pequena quantidade de material orgânico deve estar no lado externo das camadas da argila MMT. Outra característica importante é o aspecto homogêneo das amostras dos nanocompósitos, indicando a ausência de domínios.

Figura 4a.4- Imagens MEV das amostras de: Na^+ -MMT (A), PANI-ES (B), PANI-MMT química (C) e PANI-MMT eletroquímica (D).

A figura 4a.5 apresenta os espectros FTIR da PANI-ES (A), Na^+ -MMT (B), An^+ -MMT (C), PANI-MMT química (D) e da PANI-MMT eletroquímica (E). Podemos observar que as bandas da argila dominam o espectro FTIR ($\nu\text{Si-O}$, ca. 1044 cm^{-1}), tornando a análise desta região espectral difícil. As bandas de absorção em 1640 cm^{-1} e em 3430 cm^{-1} , no espectro da Na^+ -MMT, podem ser atribuídos aos modos de deformação angular e estiramento da água adsorvida, respectivamente,^[7] e a banda em 3630 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento νOH dos grupos OH estruturais.^[7] É possível

observar estas bandas no espectro da An^+ -MMT antes e após a polimerização (espectro C e D). No espectro da An^+ -MMT a banda em 1497 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu\text{C-N}$, enquanto as bandas em 2860 e 2925 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos de estiramento $\nu\text{N-H}$ do grupo NH_3^+ ,^[8] confirmando a presença de íons An^+ na argila MMT.

Como apresentado, na seção 3a.3, as bandas em 1239 , 1300 , 1472 e 1558 cm^{-1} no espectro da PANI-ES possuem suas bandas correspondentes no espectro da PANI-MMT via química (1309 , 1400 , 1489 e 1570 cm^{-1}), indicando que o mesmo tipo de polimerização ocorreu dentro das camadas da argila. Para o espectro da PANI-MMT via eletroquímica as bandas com fraca intensidade em 1400 e 1570 cm^{-1} podem ser atribuídas a PANI-ES. Contudo o espectro FTIR do PANI-MMT eletroquímica tem o mesmo perfil do espectro da An^+ -MMT. Somente em altos valores de frequência é possível observar modos νNH que podem ser correlacionados com modos de anilinas oxidadas ou polímeros (3475 e 3547 cm^{-1} , como no espectro da PANI-ES). Estes resultados indicam que somente uma fração da anilina intercalada foi polimerizada pela via eletroquímica, corroborando os dados de UV-VIS-NIR.

Figura 4a.5- Espectros FTIR das amostras sólidas de: PANI-ES (A), Na^+ -MMT (B), An^+ -MMT (C), PANI-MMT (D) e PANI-MMT eletroquímica (E).

A figura 4a.6 mostra os espectros RR da PANI-MMT, (A) PANI-MMT eletroquímica (B) e PANI-ES (C) para diferentes radiações excitantes. É possível observar o mesmo padrão espectral com uma certa diferença no valor frequência e na intensidade de algumas bandas nos espectros dos nanocompósitos sintetizados por via química e eletroquímica. Desta forma, é possível fazer a atribuição das bandas (tabela 4a.1), utilizando como base a atribuição da PANI-MMT apresentada na seção 3a.3.

Figura 4a.6- Espectros Raman ressonante das amostras de: PANI-MMT via química (A), PANI-MMT via eletroquímica (B) e PANI-ES (C).

Tabela 4a.1- Valores de frequências experimentais e atribuição tentativa das bandas Raman da PANI-MMT via química e eletroquímica.

Radiações excitantes					Atribuição tentativa
457.9 nm	488.0 nm	514.5 nm	632.8 nm	1064.0 nm	
-	-	-	(1630)*	-	Fen**
-	-	-	[1630]*	-	
-	-	-	-	(1623)	vC-C (SQ)***
-	-	[1625]	-	[1623]	
(1613)	(1618)	(1618)	-	-	vC-C (B)***
-	-	-	-	-	
-	(1585)	(1585)	(1585)	(1586)	vC-C (Q)***
[1593]	[1593]	[1593]	[1587]	[1587]	
-	-	(1565)	-	-	vC-C (SQ)
-	-	-	-	-	
-	-	-	-	-	vC-C
[1555]	[1555]	[1555]	[1555]	-	
-	(1515)	(1515)	(1515)	-	β N-H
-	-	-	-	-	
-	-	-	-	(1495)	vC-N (Q)
[1494]	[1494]	[1494]	[1494]	[1494]	
(1449)	(1449)	(1449)	-	-	vC=N BZ ²⁺ e vN=N
[1452]	[1452]	[1452]	[1452]	-	
(1412)	(1412)	(1412)	(1412)	-	Fen
[1410]	[1410]	[1410]	[1410]	-	
-	(1390)	(1390)	(1390)	-	vC-C BZ ²⁺ ****
[1380]	[1380]	[1380]	[1380]	-	
(1335)	(1347)	(1347)	(1347)	-	Fen
[1337]	[1337]	[1337]	[1337]	-	
-	-	-	-	(1330/1367)	vC-N (SQ)
-	-	-	-	[1330/1366]	
-	(1264)	(1264)	(1264)	(1266)	vC-N (B), Fen
[1264]	[1264]	[1264]	[1264]	[1266]	
-	-	-	-	(1242)	--
-	-	-	-	[1247]	
-	-	-	(1201)	-	Fen
-	-	-	[1201]	-	
(1191)	(1195)	-	-	-	β C-H (B)
-	-	-	-	-	
-	(1179)	(1179)	(1179)	-	Fen
[1179]	[1179]	[1179]	[1179]	-	
-	-	-	-	(1175)	β C-H (Q)
-	-	-	-	[1175]	

* (--) e [--] são as frequências para os nanocompósitos de PANI-MMT preparados pela via química e eletroquímica, respectivamente. ** Fen: modos de vibração dos anéis fenazínicos.

*** B, SQ e Q: anéis benzênicos, semi-quinônicos e quinóides da PANI-ES. **** BZ²⁺: modos vibracionais do dicatión da benzidina.

A banda em 1380 cm^{-1} no espectro RR da PANI-MMT via eletroquímica excitado em 632.8, 5145, 488.0 e 457.9 nm aparece com maior intensidade relativa do que a observada no espectro da PANI-MMT via química. Esta banda pode ser atribuída ao modo $\nu\text{C-C}$ entre anéis do dicátion da benzidina (BZ^{2+}). Outra banda em 1452 cm^{-1} observada com alta intensidade somente nos espectros do PANI-MMT eletroquímica, pode também ser atribuída ao modo $\nu\text{C=N}$ das unidades BZ^{2+} .^[9-11] Deve-se considerar também que a intensidade desta banda deve ter uma contribuição da banda relacionada com o modo $\nu\text{N=N}$ de grupos azo.

Na polimerização química da An^+ -MMT (seção 3a.2) foi observado que bandas em ca. 1380 e 1452 cm^{-1} apresentam alta intensidade somente nos espectros RR obtidos nos estágios iniciais de polimerização. Este comportamento está associado com a formação de dímeros BZ^{2+} . A formação de BZ^{2+} , através do acoplamento cauda-cauda dos radicais da anilina é justificado pela alta acidez da argila, condição necessária para a formação de grande quantidade desta espécie. Assim, a presença das bandas características do dímero BZ^{2+} nos espectros RR da An^+ -MMT oxidadas eletroquimicamente indica que o BZ^{2+} é um dos produtos formados em maior quantidade. Esta observação confirma que a banda de absorção em 400 nm, nos espectros UV-VIS-NIR da An^+ -MMT eletropolimerizada, pode ser atribuída aos dímeros BZ^{2+} .

Por outro lado, as bandas em 1175 , 1330 e 1623 cm^{-1} no espectro RR da PANI-MMT eletroquímica excitado em 1064,0 nm podem ser correlacionadas com as bandas 1171 , 1323 e 1621 cm^{-1} do espectro da PANI-ES excitado com a mesma radiação. Este dado mostra que segmentos cabeça-cauda são formados na oxidação eletroquímica da anilina. Observamos também a presença das bandas em 1201 , 1410 e 1630 cm^{-1} no espectro RR da PANI-MMT eletroquímica, obtido com radiação excitante 632,8 nm, que podem ser atribuídos aos anéis fenazínicos. Porém, estas bandas aparecem com menor intensidade relativa que a da banda em 1380 cm^{-1} (atribuída ao modo $\nu\text{C-C}$ entre anéis do BZ^{2+}), comportamento inverso ao observado no espectro RR da PANI-MMT via química excitado com mesma radiação excitante (figura 4a.6A).

Podemos comparar os valores de condutividade ac. obtidos para os nanocompósitos de PANI-MMT via química e eletroquímica, pois estes tem quantidades similares de material orgânico (análise elementar na seção 4a.2). Os valores de condutividade ac

observados para o PANI-MMT via eletroquímica são menores que os da PANI-MMT via química, respectivamente ca. $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e ca. $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Este resultado corrobora os dados espectroscópicos, mostrando que a extensão da polimerização foi pequena. Para ambos os nanocompósitos praticamente não são observados sinais de EPR, indicando que os carregadores de carga tem natureza diamagnética.

É possível analisar os resultados considerando que o polímero formado pode apresentar cadeias pequenas. No caso extremo da rota de oxidação eletroquímica, onde o eletrodo pode oxidar somente os monômeros de anilina localizados na superfície externa ou nas bordas da argila, ocorre a formação de oligômeros com uma alta quantidade de benzidinas. Por outro lado, na rota de oxidação química, os íons oxidantes provavelmente têm um certo grau de difusão para dentro das lamelas, levando a oxidação de mais íons anilínicos que na oxidação eletroquímica, como consequência o polímero é formado. Contudo, a completa difusão dos íons persulfato para dentro das galerias não é possível, provavelmente devido à repulsão eletrostática entre as camadas negativas de argila e agente oxidante aniônico e a restrição geométrica. Desta forma, o micro ambiente da argila, como, por exemplo, a alta acidez, afeta o curso da polimerização dos íons anilínicos intercalados, levando a formação de novos segmentos cromofóricos tendo anéis fenazínicos e grupos azo, que não são formados na polimerização da anilina em solução aquosa.

As argilas esmectitas possuem uma grande capacidade de inchamento, e uma maneira de aumentar este efeito e através da diminuição da concentração da argila em água.^[12,13] Provavelmente quando a polimerização é realizada em uma suspensão de An^+ -MMT mais inchada deverá ocorrer uma maior difusão de íons de agente oxidante para dentro das lamelas. (esquema 4a.1). Desta forma, a polimerização química feita nestas condições deverá levar a uma alteração nas proporções dos diferentes segmentos observados para a PANI intercalada na argila MMT. Com o objetivo de verificar este fato, foi realizada a polimerização química de uma suspensão menos concentrada de An^+ -MMT (0,01g/ 100mL, em meio de pH 5).

Na figura 4a.7 são apresentados os espectros UV-VIS-NIR obtidos durante a polimerização química da suspensão de An^+ -MMT com concentração 0,01g/ 100mL. Verificamos a presença da banda polarônica característica da PANI-ES em ca. 740 nm, outra banda em ca. 400 nm podem ser atribuídas às espécies radicais cátions da PANI ou ao

dicación da benzidina, formados por reações de acoplamento cauda-cauda dos radicais cátions da An^+ . A banda em ca. 670 nm, atribuída aos segmentos cromofóricos característicos dos anéis fenazínicos ligados a grupos azo, foi observada (como um ombro) com menor intensidade do que o observado nos espectros UV-VIS-NIR da polimerização química com uma suspensão mais concentrada (2,6g/ 100mL) de An^+ -MMT, figura 4a.1A ou capítulo 3a.3.

Figura 4a.7- Espectros UV-VIS-NIR das suspensões aquosas de An^+ -MMT (0,01g/ 100mL) em diferentes tempos após o início da polimerização química (A), e espectros RR da amostra de PANI-MMT via química-2 em diferentes radiações excitantes.

Na mesma figura são apresentados os espectros RR obtidos para a amostra sólida de PANI-MMT obtida da polimerização química da suspensão menos concentrada de An^+ -MMT; chamaremos esta amostra de PANI-MMT-química-2. No espectro RR da PANI-MMT via química-2 excitado em 632,8 nm as bandas atribuídas a modos da fenazina (1202, 1410 e 1626 cm^{-1}) tem menor intensidade relativa que a banda em 1390 cm^{-1} . Esta situação é inversa ao observado no espectro da PANI-MMT via química excitado com a mesma radiação (figura 4a.6A ou capítulo 3a.3). É possível verificar que as bandas

atribuídas aos segmentos PANI-ES (unidades repetitivas 1,4-fenilenodiaminas) dominam o espectro RR da PANI-MMT via química-2 excitado em 1064,0 nm, resultado similar foi obtido para a PANI-MMT. Porém, algumas destas bandas (1176, 1336, 1368, 1490, 1510, 1568, and 1585 cm^{-1}) continuam aparecendo no espectro excitado em 632,8 nm com maior intensidade do que o observado no espectro da PANI-MMT via química (figura 4a.6A ou capítulo 3a.3) excitado com a mesma radiação, indicando a maior quantidade relativa de PANI-ES nesta segunda síntese química.

Esquema 4a.1- Representação esquemática do inchamento da An^+ -MMT e da difusão do agente oxidante para duas concentrações de suspensão de An^+ -MMT.

Verificamos também que no espectro da PANI-MMT via química-2 excitado com radiação 457,9 nm as bandas em 1390 e 1455 cm^{-1} apresentam maior intensidade que no espectro da PANI-MMT via química. A banda em 1390 cm^{-1} pode ser atribuída ao

modos $\nu\text{C-C}$ entre anéis da BZ^{2+} , enquanto a banda em 1455 cm^{-1} pode ser atribuída tanto ao modo $\nu\text{C=N}$ da BZ^{2+} como ao modo $\nu\text{N=N}$ de grupos azo.

4a.4- CONCLUSÕES

A presença de somente uma banda em ca. 400 nm nos espectros UV-VIS-NIR da An^+ -MMT oxidada eletroquimicamente, o baixo valor de condutividade *ac.* observado para o PANI-MMT eletroquímica (10^{-7} S.cm^{-1}), e tendo um espectro FTIR similar ao da An^+ -MMT, sugere que somente uma pequena fração do monômero intercalado foi polimerizada.

Os dados de DRX confirmam a intercalação e sugerem que as cadeias poliméricas da PANI-MMT eletroquímica estão quase paralelas em relação às camadas de argila. As imagens MEV mostram que a formação de polímero na superfície da argila é pequena. Os dados de Si K XANES confirmam que a estrutura da argila não é afetada após a polimerização química ou eletroquímica.

É possível observar o mesmo padrão espectral, com diferenças em algumas frequências e nas intensidades relativas, entre os espectros da PANI-MMT química e eletroquímica. As maiores diferenças de intensidade relativa, em relação ao da PANI-MMT, são observadas para as bandas em 1390 e 1452 cm^{-1} , atribuída aos dications da benzdina e ao grupo azo, nos espectros RR do PANI-MMT eletroquímica. Bandas de segmentos tipo JGB e 1,4-fenilenodiamina também são observados.

Comparando os resultados obtidos as duas oxidações químicas feita para duas concentrações da suspensão de An^+ -MMT, pode-se concluir que a proporção entre os diferentes segmentos da PANI intercalada pode ser modulada pela concentração da suspensão de An^+ -MMT usada na reação de polimerização. Esta é uma maneira indireta de alterar o inchamento das lamelas de argila e conseqüentemente modificar a difusão dos íons oxidantes para dentro das camadas de argila. Estes resultados confirmam que a restrição imposta pela argila à difusão dos íons oxidantes é um dos principais parâmetros para controlar a estrutura do polímero formado dentro das camadas de argila.

4a.5- REFERÊNCIAS

- (103) Inoue, H.; Yoneyama, H. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 233, 291.
- (104) Orata, D.; Segar, F. *Reactive & Functional Polymers* **2000**, 43, 305.
- (105) Feng, Bo.; Su, Y.; Sang, J.; Kang, K. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, 20, 293.
- (106) Chen, K. H.; Yang, S. M. *Synth. Met.* **2003**, 135, 151.
- (107) Dias, P. M. *Tese de Doutorado*, IQ-USP, **2004**.

- (108) Chipera, S. J.; Bish, D. L. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 398.
- (109) Madejova, J.; Komadel, P. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 410.
- (110) Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T. *Macromolecules* **1988**, 21, 1297.
- (111) Yariv, S. "IR Spectroscopy and Thermo IR Spectroscopy in the Study of the Fine Structure of Organo-Clay Complexes" In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**, p. 345.
- (112) Soma, Y.; Soma, M. *Clay Miner.* **1988**, 23, 1.
- (113) Gao, P.; Gosztola, D.; Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3753.
- (114) Mott, C. J. B. *Catal. Today* **1988**, 2, 199.
- (115) Manias, E.; Panagiotopoulos, A. Z.; Zax, D. B.; Giannelis, E. P. Structure and dynamics of nanocomposite polymer electrolytes: In *CMS Workshop Lectures Electrochemical Properties of Clays*. Vol. 10. Fitch, A., ed.; The Clay Mineral Society: Aurora, CO, **2003**, p 185.
- (116) Yariv, S.; Michaelian, K. H. "Structure and Surface Acidity of Clay Minerals" In *Organo-Clay Complexes and Interactions*; Yariv, S.; Cross, H., Eds.; Marcel Dekker: New York, **2002**, 1.

4b- NANOCOMPÓSITOS DE PANI-ARGILAS PREPARADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES: NANOCOMPÓSITOS DE POLIANILINA COM A ARGILA SINTÉTICA SYN1.

4b.1- INTRODUÇÃO

Nesta seção do capítulo 4 são apresentados os resultados da caracterização do nanocompósito de PANI intercalada na argila Sintética Mica-esmectita (Syn1). A Syn1 não possui íons Fe e Mg na folha octaédrica, possui partes não expansíveis (Mica) com íons NH_4^+ e substituição isomórfica de alumínio nas folhas tetraédricas (SiO_4^{4-}).^[1] Estas características estruturais tornam a Syn1 mais ácida que a MMT.

4b.2- PARTE EXPERIMENTAL

Preparação da PANI-Syn1 pelo método de polimerização in situ.

O procedimento experimental descrito abaixo foi adaptado da preparação da PANI-MMT *in situ*. A argila Na^+ -Syn1 (Clay Minerals Society, com capacidade de troca iônica de 35,0 mmol/100g de argila)^[2] foi submetida a uma troca iônica com íons anilínio. Uma alíquota de 13,0 mL de suspensão aquosa de Syn1 com concentração de 78,0g/L foi termostatizada a 80°C. Posteriormente 15,0 mL de solução aquosa contendo 0,07 mol/L de anilina (MERCK, destilada previamente à pressão reduzida e guardada em frasco âmbar na geladeira) e 0,14 mol/L HCl (MERCK) foi gotejada sobre a suspensão de argila. Após agitação por 6h a 80°C, a suspensão foi passada por filtro Millipore de porosidade de 220 nm. A argila foi lavada com água desionizada até a eliminação dos íons anilínio não intercalados. A etapa de lavagem foi encerrada quando o espectro de absorção UV-VIS da água de lavagem apresentou a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ da anilina absorbância menor que 0,05.

A argila contendo íons anilínio intercalados (An^+ -Syn1) foi ressuspenida em 100 mL de água desionizada. A seguir, 80,0 mL de água desionizada foi adicionada a 20,0 mL de suspensão de An^+ -Syn1 e o pH foi ajustado a 2 pela adição de solução aquosa 1mol/L de HCl (MERCK). Posteriormente, 1 mmol de persulfato de amônio (MERCK), dissolvido na menor quantidade de água possível (ca. de 1 mL), foi adicionado gota a gota à suspensão. Após agitação por 24 h à temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada e o sólido de cor azul foi obtido, e seco em dessecador contendo sílica.

Com os dados de análise elementar (CHN) não foi possível determinar a quantidade de polímero intercalado uma vez que a porcentagem de carbono (0,30%) e nitrogênio (1,30%) na amostra de PANI-Syn1 é equivalente ao obtido para a Na^+ -Syn1 (0,45% C e

1,38% N). Pode-se concluir apenas que a quantidade de polímero formado na Syn1 é menor que o apresentado no nanocompósito de PANI-MMT (capítulo 3a.2).

Instrumentação.

A instrumentação utilizada está descrita no apêndice I.

4b.3- RESULTADOS E DISCUSSÕES

A difração de raios-X foi usada para verificar a intercalação dos íons anilínio e sua polimerização nas galerias da argila. A figura 4b.1 apresenta os difratogramas de raios-X da Na^+ -Syn1, An^+ -Syn1 e PANI-Syn1. A substituição de íons sódio por anilínio na região interlamelar causa um aumento da distância basal da Syn1 de 1,12 nm para 1,18 nm, a expansão da região interlamelar após a intercalação dos íons anilínio também foi observada para a argila MMT. Após a polimerização da anilina entre as camadas de argila, o espaço basal diminui de 1,18 nm para 1,12 nm. A distância basal de aproximadamente 1,12 nm para os nanocompósitos de PANI-Syn1 indicam que as cadeias poliméricas estão praticamente paralelas com as camadas de argila (esquema 4b.1). Nós observamos comportamento similar na intercalação e polimerização dos íons anilínio na argila MMT. Os padrões de DRX mostram que a estrutura da argila foi mantida após a polimerização.

Figura 4b.1- Difratogramas de raios-X das amostras na forma de pó de: Na^+ -Syn1 (A), An^+ -Syn1 (B) e PANI-Syn1 (C).

A figura 4b.2 mostra os espectros Si K XANES para as argilas Syn1 e MMT antes e após a polimerização da anilina intercalada, a grande similaridade entre os espectros sugere que as camadas de argilas não sofrem alteração estrutural após a formação do polímero dentro das camadas, corroborando os dados de DRX.

Figura 4b.2- Espectros XANES na borda K do Si das amostras sólidas de: Na⁺-MMT Swy2 (A), PANI-MMT Swy2 (B), Na⁺-Syn1 (C) e PANI-Syn1 (D).

É possível verificar na figura 4b.3 que as morfologias dos nanocompósitos de An⁺-Syn1 e PANI-Syn1 (imagens C e D) são similares ao da Na⁺-Syn1 (imagem A), mas diferentes da PANI-ES padrão (imagem B), mostrando que a polimerização ocorre principalmente entre as camadas de argila, desta forma corroborando os dados de DRX. Outra importante característica das imagens MEV da PANI-Syn1 é o aspecto homogêneo dos nanocompósitos, indicando a ausência de domínios. Comportamento similar foi observado para os nanocompósitos de PBZ-MMT e PANI-MMT preparados pela rota de polimerização *in situ* (capítulo 2 e 3a).

As curvas TG da Na⁺-MMT, PANI-MMT, Na⁺-Syn1 e PANI-Syn1 são apresentadas na figura 4b.4. A primeira perda de massa para ambas as argilas na forma sódica (curva A e C) pode ser atribuída a perda de água adsorvida e a segunda perda de massa é causada pela

dexidroxilação das argilas.^[3] Na curva TG da PANI-MMT (curva B) existe uma redução da primeira perda de massa (água adsorvida) quando comparado com a curva Na⁺-MMT, este comportamento pode ser associado com a redução da quantidade de água provocado pela intercalação e posterior polimerização dos íons anilínio. A segunda perda de massa na curva TG da PANI-MMT é maior e inicia antes da segunda perda de massa da curva TG da argila Na⁺-MMT. Isto indica que a degradação do material orgânico intercalado na argila inicia em ca. 200°C. Sabendo que em ca. 650°C inicia a dexidroxilação da Na⁺-MMT (curva A), é razoável considerar que a perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 200°C to 650°C, na curva TG da PANI-MMT, é devido somente à degradação do polímero intercalado. Considerando todos estes fatos é possível estimar que a quantidade de polímero intercalado corresponde a ca. de 5.3% em massa de nanocompósito.

Figura 4b.3- Imagens MEV das amostras: Na⁺-Syn1 (A), PANI-ES (B), An⁺-Syn1 (C) e PANI-Syn1 (D).

O mesmo comportamento é observado para a Na⁺-Syn1 e PANI-Syn1, porém a quantidade de polímero intercalado na argila sintética (ca. 1.0%) é muito menor que o observado para a PANI-MMT. Este resultado era esperado porque a capacidade de troca iônica da argila MMT é maior que a da Syn1 e a Syn1 apresenta partes de Mica não expansíveis e que conseqüentemente não permitem a intercalação. A diferença entre a

quantidade de material intercalado encontrada para as duas argilas através das curvas TG é corroborado pelas medidas de análise elementar.

Esquema 4b.1- Representação esquemática do processo de intercalação e polimerização da anilina na argila MMT.

A figura 4b.5 mostra os espectros FTIR de $\text{Na}^+\text{-Syn1}$, $\text{An}^+\text{-Syn1}$ e PANI-Syn1 . O espectro de $\text{Na}^+\text{-Syn1}$ apresenta o mesmo padrão espectral observado por outros autores.^[4] As bandas em 1032 e 3619 cm^{-1} são atribuídas ao $\nu\text{Si-O}$ e ao estiramento OH estrutural respectivamente.^[4] As bandas em 1402 e 1444 cm^{-1} são relacionados aos modos dos íons NH_4^+ que estão nas partes de Mica não expansíveis da Syn1.^[4] Os espectros FTIR da $\text{An}^+\text{-Syn1}$ e PANI-Syn1 são dominados pelas bandas da argila, da mesma forma como foi observado para a intercalação e polimerização da anilina na argila MMT. Entretanto, é possível verificar um deslocamento da banda do modo de estiramento OH estrutural das argilas no espectro da $\text{An}^+\text{-Syn1}$ e PANI-Syn1 , indicando uma forte interação das espécies

orgânicas carregadas com os sítios ácidos de Brönsted, bem como a presença da banda em 1439 cm^{-1} , atribuída ao modo $\nu\text{C-N}$.

Figura 4b.4- Curvas Tg das amostras: Na^+ -MMT Swy2 (A), PANI-MMT Swy2 (B), Na^+ -Syn1 (C) e PANI-Syn1 (D).

Com o objetivo de confirmar esta interação, o espectro de absorção na região do NIR das amostras de Na^+ -Syn1, An^+ -Syn1 e PANI-Syn1 foram obtidos (figura 4b.6). A banda em 7090 cm^{-1} no espectro da Na^+ -Syn1 é atribuída como banda harmônica ($2\nu\text{OH}$), do modo de estiramento OH estrutural, e a banda em 5233 cm^{-1} é característica das águas das galerias da argila.^[4] Nos espectros da An^+ -Syn1 e PANI-Syn1, a banda harmônica ($2\nu\text{OH}$) é deslocada para maiores frequências confirmando o resultado observado para a banda fundamental νOH no espectro FTIR. As bandas relacionadas com as águas das cavidades da argila têm baixa intensidade relativa no espectro da An^+ -Syn1 e PANI-Syn1 indicando a diminuição de água entre as camadas de argila após a intercalação e polimerização da anilina intercalada, corroborando os dados de TG. Infelizmente não foi possível obter espectro NIR para as amostras de MMT porque esta argila é muito mais hidratada e higroscópica que a Syn1 e a água absorve fortemente nesta região espectral.

A Figura 4b.7 mostra os espectros UV-VIS-NIR das amostras sólidas de Na^+ -Syn1, PANI-Syn1 e PANI-MMT. O espectro da PANI-MMT apresenta bandas em 670 nm e um

rabo de banda próximo de 1000 nm. As mesmas bandas estão no espectro da PANI-Syn1 e estas bandas estão ausentes no espectro da Na^+ -Syn1. A banda em 670 nm é atribuída a absorção de segmentos cromofóricos com estrutura tipo JGB e o rabo de banda é atribuído aos carregadores livres de carga, tais como os que estão na PANI dopada secundariamente.^[5] No espectro da PANI-Syn1 a banda em 670 nm tem alta intensidade relativa e o rabo de banda em 1000 nm é muito menor que o observado para a PANI-MMT. Deste modo, podemos sugerir que a PANI-Syn1 tem mais segmentos tipo JGB e poucas unidades tipo PANI-ES comparado com o nanocompósito de PANI-MMT.

Figura 4b.5- Espectros FTIR das amostras sólidas de: Na^+ -Syn1 (A), An^+ -Syn1 (B), PANI-Syn1 (C) e PANI-MMT (D).

Figura 4b.6- Espectros FTIR das amostras sólidas de: Na⁺-Syn1 (A), An⁺-Syn1 (B), PANI-Syn1 (C) e PANI-MMT (D).

O espectro Raman ressonante excitado em 632,8 e 1064,0 nm da PANI-Syn1, PANI-MMT e PANI-ES são apresentados na Figura 4b.8. O espectro da PANI-Syn1 excitado com radiação em 1064,0 nm é similar ao da PANI-MMT, nesta radiação existe a ressonância com os portadores livres de carga levando a um espectro dominado por bandas características dos segmentos radical, dicátion e reduzidos nas unidades repetitivas de 1,4-fenilenodiamina que estão no espectro da PANI-ES. As bandas em 1170, 1350 e 1622 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, aos modos βC-H, νC-N e νC-C dos radicais cátions. Estas bandas são deslocadas para maiores valores de frequência no espectro dos polímeros intercalados, consequência da restrição de geometria e da interação das cadeias poliméricas com a argila. Por outro lado, em 632,8 nm as estruturas tipo JGB estão em ressonância. Portanto, os espectros da PANI-Syn1 e PANI-MMT são bem diferentes do espectro da PANI-ES e as bandas estão relacionadas principalmente com os segmentos JGB. No

espectro da PANI-Syn1 existem mais bandas relacionadas com as bandas RR do JGB do que no espectro da PANI-MMT, corroborando os resultados de UV-VIS-NIR.

Figura 4b.7- Espectros UV-VIS-NIR das amostras sólidas de: Na⁺-MMT (A), PANI-Syn1 (B), e PANI-MMT (C).

Com o objetivo de monitorar os estados de oxidação dos nitrogênios, as técnicas EPR e XANES foram utilizadas. Foram observados baixos sinais de EPR para a PANI-MMT, bem como para a PANI-Syn1, mostrando que a quantidade destas espécies de nitrogênios é pequena na PANI intercalada, figura 4b.9.

Os espectros XANES na borda K do N da PANI-MMT e PANI-Syn1 são apresentados na figura 4b.10 e ambos são similares. As bandas em ca. 398,5 e 398,9 eV observadas no espectro da PANI-Syn1 podem ser atribuídas as absorções $Ns1 \rightarrow 2p\pi^*$ dos nitrogênio iminas $-N=$ de anéis tipo fenazina e $-N=N-$ de ligações azo, respectivamente, resultados similares foram obtidos para o nanocompósito de PANI-MMT. (Capítulo 3a.3) Este resultado confirma a presença de anéis tipo fenazina e ligações azo nos nanocompósitos, corroborando os dados de Raman ressonante. A banda em 399,2 eV no espectro da PANI-MMT, não resolvido no espectro da PANI-Syn1 pode ser atribuído a

absorção $Ns1 \rightarrow 2p\pi^*$ dos nitrogênio radicais cátion. As bandas em 399,9 eV podem ser atribuídas as absorções $Ns1 \rightarrow 2p\pi^*$ dos nitrogênio positivamente carregados, enquanto as bandas em 400,4 e 402,1 eV no espectro da PANI-Syn1 podem ser atribuídas as absorções $Ns1 \rightarrow 2p\pi^*$ dos nitrogênios iminas deslocalizados e aminas, respectivamente.

Figura 4b.8- Espectros Raman Ressonantes das amostras sólidas de PANI-Syn1 (A), PANI-MMT (B) e PANI-ES (C) obtidos com radiação excitante com 632.8 e 1064.0 nm.

Figura 4b.9- Espectros EPR das amostras na forma de pó de: PANI-Syn1 (A) e PANI-MMT (B).

Outra evidência de que os dois polímeros intercalados são diferentes é dado pelas medidas de condutividade. A condutividade da Na⁺-Syn1 é $2,4 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ enquanto o da PANI-Syn1 é de $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, estes valores confirmam que existem carregadores de carga na amostra, mas elas estão em menor quantidade que na amostra dos nanocompósitos de PANI-MMT ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$), corroborando os resultados de EPR e UV-VIS-NIR.

Figura 4b.10- Espectros XANES na borda K do N das amostras sólidas de: PANI-MMT Syn1 (A) e PANI-MMT (B).

A partir dos resultados de caracterização foi possível confirmar que as cadeias de polímeros intercalados são diferentes da PANI-ES. A natureza mais ácida da argila Syn1 em relação à argila MMT deve estar relacionada com a formação de mais segmentos tipo JGB na PANI-Syn1 do que o apresentado para a PANI-MMT, uma vez que a acidez está diretamente relacionada com as propriedades catalíticas destas argilas.^[6]

4b.4- CONCLUSÕES

O dados de DRX confirmam que a PANI é formada entre as camadas da argila Syn1. A distância basal de 1,12 nm observada nos difratogramas de PANI-Syn1 sugere que as cadeias do polímero intercalado estão paralelas em relação às camadas de argila. As

imagens MEV mostram que pouco polímero é formado na superfície externa da argila. Os dados na borda K do Si mostram que nos nanocompósitos de PANI-Syn1 e PANI-MMT, a estrutura das argilas não é afetada pela formação dos polímeros entre as lamelas. Apesar da estrutura da argila não ser alterada após a formação dos nanocompósitos, é possível observar através dos dados FTIR e NIR, que a argila interage com o polímero através do OH estrutural.

A presença de uma intensa banda em 670 nm e uma fraca em 1000 nm no espectro UV-VIS-NIR da PANI-Syn1 indica a presença de mais segmentos tipo JGB do que segmentos tipo PANI-ES. O espectro RR da PANI-Syn1 excitado em 632,8 nm apresenta bandas características dos segmentos tipo JGB e o espectro RR excitado em 1064,0 nm mostra bandas características dos segmentos PANI-ES, confirmando os dados de UV-VIS-NIR. Os polímeros formados na argila sintética apresentam azo, hidrazo e iminas protonadas, confirmado pelos dados XANES, e baixa quantidade de nitrogênios radicais cátion, observados por EPR. Este resultado confirma que a PANI intercalada tem nitrogênio e unidades cromofóricas diferentes do que nas cadeias de PANI padrão.

A baixa condutividade eletrônica dos nanocompósitos de PANI-Syn1 em relação aos nanocompósitos de PANI-MMT pode ser atribuído a pequena quantidade de material orgânico na PANI-Syn1 observado pelas medidas TG e as diferenças estruturais entre os dois polímeros intercalados. Assim a presença de poucos segmentos tipo PANI e muito mais segmentos cíclicos tipo fenazina na PANI formada nas camadas de argila leva a um material menos condutor.

4b.5- REFERÊNCIAS

- (48) Moll Jr., W. F. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 374.
- (49) Dias, P. M. *Tese de Doutorado*, IQ-USP **2004**.
- (50) Guggenheim, S., Koster, K. A. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 433.
- (51) Madejová, J., Komadel, P. *Clay Clay Miner.* **2001**, 49, 410.
- (52) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1994**, 65, 103. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1995**, 69, 85.
- (53) Wright, A. C., Granquist, W. T., Kennedy, J. V. *Journal of Catalysis* **1972**, 25, 65.

5.1-CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho foram apresentados os resultados de síntese e caracterização dos nanocompósitos de polímeros condutores derivados de aminas aromáticas com argilas. Verifica-se que a determinação da estrutura eletrônica e vibracional dos polímeros intercalados só foi possível através do emprego de um conjunto de técnicas experimentais e de estratégias de síntese.

Deve-se destacar que a espectroscopia Raman ressonante se mostrou à técnica por excelência para o estudo de polímeros condutores intercalados, pois apesar da quantidade de polímero ser pequena nos nanocompósitos (menos de 5% para as rotas de síntese *in situ*) é possível obter o espectro vibracional do polímero intercalado, bem como verificar a presença de novos segmentos na estrutura do mesmo, como o verificado para a PANI intercalada na argila MMT (capítulo 3a). A espectroscopia RR também foi eficaz no monitoramento da polimerização da anilina intercalada.

A determinação da presença e da estrutura de novos segmentos (grupos fenazínicos e azo) na PANI intercalada é um fato importante no campo dos nanocompósitos, pois até este momento a maior parte dos trabalhos na literatura não foram capazes de verificar a presença de novos segmentos na PANI intercalada (via rota *in situ*). Este fato é justificado, pois estes trabalhos utilizam apenas a espectroscopia FTIR para a determinação da estrutura do polímero intercalado, cujo espectro é dominado pelas bandas da argila, dificultando uma análise mais acurada das bandas do polímero.

Outro aspecto relevante nesta tese foi o emprego da espectroscopia de absorção de raios-X, especificamente na borda K do Nitrogênio, que se mostrou uma técnica muito importante na determinação dos diferentes estados de oxidação dos nitrogênios presentes na estrutura dos polímeros intercalados. São dos resultados obtidos por esta técnica, somados aos resultados RR que dão suporte as estruturas poliméricas nesta tese. Apesar da dificuldade da realização de experimentos XANES, uma vez que ainda são poucos os laboratórios de luz síncrotron em relação à demanda, esta técnica se mostra como muito promissora na investigação da estrutura de polímeros condutores (intercalados ou não).

Outro ponto relevante nesta tese foram os resultados obtidos através das técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica e XPS. Foi possível afirmar que a maior parte das cadeias poliméricas esta intercalada na argila, conclusão importante quando se tenta

racionalizar as propriedades observadas para os materiais. Esta abordagem pode ser empregada em outros tipos de nanocompósitos onde a confirmação da inclusão e intercalação são importantes.

Contudo, o aspecto mais relevante deste trabalho é a ratificação que as argilas não podem ser pensadas como materiais inertes, que servem apenas para confinar o polímero condutor em um espaço nanométrico. A reatividade destes materiais é o seu aspecto mais importante, uma vez que é possível ocorrerem reações químicas que não são observadas em solução, como por exemplo, a formação de ligações azo na PANI livre não é observada em meio aquoso ácido, mas a formação dessas ligações ocorre na polimerização da benzidina e anilina intercalada, apesar da natureza ácida da argila. Deve-se, portanto ter sempre em mente que as argilas são reatores moleculares, que podem alterar o curso da polimerização e levar a formação de um polímero diferente do obtido em solução sem argila. Podendo em princípio apresentar propriedades superiores ao polímero livre. Apesar da formação de uma PANI intercalada com segmentos diferentes da PANI livre ser o aspecto mais importante neste trabalho, isto gera uma dificuldade para comparar as propriedades da PANI livre com a intercalada, uma vez que não é possível saber a extensão da influência que a presença dos segmentos JGB acarreta nas propriedades da PANI.

Assim, utilizando os conhecimentos experimentais e teóricos adquiridos no trabalho de doutoramento, deve-se buscar a síntese de polímeros condutores nanoestruturados, sem a presença de novos segmentos estruturais, em relação ao polímero convencionalmente obtido. Atingindo esta meta será possível correlacionar as estruturas eletrônicas e vibracionais com as propriedades macroscópicas do material, por exemplo, condutividade. Na literatura estão surgindo abordagens recentes de síntese de polímeros condutores que parecem promissoras, como por exemplo, a polimerização de diferentes aminas aromáticas em meios sem a presença de matrizes rígidas. Com o emprego destas sínteses será possível obter polímeros condutores com morfologia de tubos, fibras e esferas de diferentes diâmetros e desta forma será possível avaliar de maneira sistemática o efeito ou a influência que a morfologia controlada do polímero condutor tem sobre sua estrutura eletrônica e vibracional.

INSTRUMENTAÇÃO

LABORATÓRIO DE ESPECTROSCOPIA MOLECULAR-LEM

- Espectroscopia Raman.

Os espectros Raman ressonantes dos nanocompósitos polímero-argila e dos polímeros foram obtidos com as radiações excitantes em 632,8 nm (Laser de He-Ne, Spectra Physics, mod. 127), em 457,9, 488,0, 514,5 nm (laser de Ar⁺, Omnichrome Model 543-AP) e também em 782,0 nm (laser do estado sólido) no Renishaw Raman Imaging Microscope (system 3000), acoplado a um microscópio metalúrgico Olympus e um detector CCD. Cada linha laser foi focada com uma lente de x80 nas amostras tendo um spot de aproximadamente 1,0 µm. A potência do laser foi sempre mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação da amostra. Os dados de *micro* Raman, obtidos durante a polimerização da An⁺-MMT foram feitos de alíquotas coletadas do meio de reação e secas ao ar (ca. 15 min) sobre slide de vidro em diferentes tempos de reação.

Os espectros FT-Raman das amostras na forma de pó foram obtidos em um espectrômetro FT-Raman Bruker RFS 100, usando radiação excitante de 1064,0 nm de um laser de Nd:YAG.

Os espectros Raman do corante Verde de Janus B foram obtidos no espectrômetro Jobin-Yvon U1000, com uma fotomultiplicadora (RCA C31034-A02) acoplada a um contador de fótons (EG&G PARC). As linhas laser 514,5 e 488,0 nm (Laser de Ar⁺, Coherent INNOVA 90-6) foram usadas, e a potência do laser foi mantida em 100 mW. Uma cela rotatória sulcada de teflon foi utilizada para evitar a degradação da amostra.

- Espectroscopia FTIR

Os espectros FTIR foram obtidos em um equipamento BOMEM MB-100 com resolução de 4 cm⁻¹, e as amostras dispersadas em KBr.

- Espectroscopia UV-VIS-NIR

Os espectros UV-VIS-NIR das amostras em suspensão (modo de transmissão) e os espectros dos sólidos (modo de reflectância difusa) dispersos em BaSO₄ foram obtidos em uma esfera integradora acoplada a um espectrofotômetro Shimadzu UVPC-3101.

- Espectroscopia XPS

Os espectros XPS das amostras foram feitos usando a radiação característica $K\alpha$ emitida de um anodo de Al, com 100 mm de raio médio de um analisador hemisférico operando com uma faixa de energia de 44 eV, resultando em 1,6 eV FWHM para a linha de Au 4f. Uma pequena quantidade de amostra foi prensada entre duas placas de aço inox formando um fino aglomerado que foi fixado no porta amostra com uma fita condutora dupla face. As análises foram feitas sob pressão de 5×10^{-9} mBar, efeitos de carregamento da amostra foram corrigidos pelo deslocamento do espectro, assumindo para a linha C 1s como sendo de 284,6 eV (Laboratório do Prof^o Richard Landers IFGW-UNICAMP).

- SAXS

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha SAS do LNLS, usando um feixe monocromático ($\lambda=1,488$ Å), focado horizontalmente, utilizando um detector de raios-X sensível à posição para o registro da intensidade espalhada. O monitoramento *in situ* SAXS da polimerização da An^+ -MMT (0,52 g de An^+ -MMT foram ressuspensos em 100 mL de água deionizada) foi feito usando uma cela com janela de Mica.^[1] A intensidade do espalhamento parasita (produzido principalmente pelas janelas da cela de amostra) foi subtraída da intensidade experimental total. As curvas SAXS foram normalizadas em relação a: (i) diminuição da intensidade do feixe incidente, e (ii) a intensidade do espalhamento SAXS produzido pelo solvente (água), que foi medido e subtraído da intensidade total.

- Espectros XANES

Os espectros XANES na borda K do N e do Si foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os espectros XANES na borda K do N foram obtidos na linha SGM do LNLS que utiliza um monocromador esférico para separar e focalizar a luz síncrotron, tendo uma resolução espectral de 0,1 eV ($E/\Delta E$ da grade esférica é melhor que 3.000). O feixe é focalizado na amostra com um spot de ca. $0,5 \text{ mm}^2$. Os espectros foram obtidos no modo de detecção total dos elétrons e a câmara de amostra foi evacuada até a pressão de c.a. 10^{-8} mbar. Os espectros foram calibrados usando o primeiro pico de absorção do espectro XANES na borda do N do KNO_3 .^[2] Os espectros na borda K do Si foram feitos na linha SXS do LNLS usando como monocromador um cristal duplo de Si com um espelho toroidal focalizador (spot do feixe de $2.0 \times 3.0 \text{ mm}^2$, a resolução espectral

E/ ΔE da linha SXS é melhor que 5,000). Os espectros foram obtidos no modo de detecção total de elétrons e com a câmara de amostra evacuada até a pressão de c.a. 10^{-8} mBar. Os espectros foram calibrados em relação à primeira banda de absorção do espectro do cristal de Si.^[3]

- Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos de filmes do polímero-argila (feitos pela secagem em dessecador da suspensão aquosa de polímero-argila sobre slide de vidro) em um equipamento Phillips MPD-1880, usando a linha Cu K α , 1,54 Å (Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI-USP).

- Espectros EPR

Os espectros EPR foram obtidos a temperatura ambiente das amostras na forma de pó em um espectrômetro Bruker ER 200 operando na banda-X (~9.5 GHz) (Laboratório da Prof^a Ohara Augusto).

- Medidas de condutividade

As medidas de resistividade das amostras foram realizadas pelo método de duas pontas usando um Impedance Analyzer Autolab PGSTAT30 (Ecochemie) com modulo FRA. Um potencial d.c. de 0.0V com uma modulação de 5mV (rms) foi imposto em uma faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz (Laboratório da Prof^a Susana I. C. de Torresi).

- Medidas termogravimétricas (TG)

As medidas TG foram realizadas em um Hi-Res TGA 2950 (T.A. Inst.), usando suporte de Pt com ca. de 2mg de amostra, em atmosfera de N₂ usando uma taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ (Laboratório do Prof^o Yoshio Kawano).

- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens MEV das amostras sólidas, recobertas com 16 nm de um filme de Au depositado por sputtering, foram registradas em um low vacuum scanning electron microscope (SEM, JSM-5900LV) operando com alta tensão de 10 kV. (Laboratório de Microscopia Eletrônica do LNLS).

- Análise elementar

As análises elementares foram realizadas na central analítica do IQ-USP.

REFERÊNCIAS

- (54) Cavalcanti, L. P.; Kellermann, G.; Plivelic, T.; Neuenschwander, R.; Torriani, I. L. In Activity Report/ National Synchrotron Light Laboratory (1997/98) Campinas, SP: Brazilian Association for Synchrotron Light Technology, **1997**, p 5.
- (55) Vinogradov, A. S.; Akimov, V. N. *Opt. Spectrosc.* **1998**, 85, 53.
- (56) Li, D.; Bancroft G. M.; Fleet M. E.; Feng, X. H. *Phys. Chem. Minerals* **1995**, 22, 115.

Curriculum Vitae

1- DADOS PESSOAIS

Nome: Gustavo Morari do Nascimento

Data de Nascimento: 10 de Setembro de 1978

Nacionalidade: Brasileira

Local de Nascimento: São Paulo

2- FORMAÇÃO ACADÊMICA

-Ensino Fundamental - Colégio Linus Pauling –Educ. Infantil 1º e 2º, 1993.

-Ensino Médio - EESG – Dr. Carlos Augusto de Freitas Villalva Junior, 1996.

-Ensino Superior - Bacharelado em Química - Instituto de Química USP, 2000.

3- PUBLICAÇÕES:

1- **Do NASCIMENTO, G. M., PAOLA, C., NOVICKIS, R., TEMPERINI, M. L. A., DRESSELHAUS M. S.** "Synthesis and Characterization of Single-Wall-Carbon-Nanotubes-Doped Emeraldine Salt and Base Polyaniline Nanocomposites". *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. no prelo*, **2005**.

2- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., LANDERS, R., TEMPERINI, M. L. A.** "Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer". *Macromolecules no prelo*, **2004**.

3- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Spectroscopic Characterization of Poly(benzidine) and its Nanocomposite with Cationic Clay". *J. Phys. Chem. B.* 108, 5564 - 5571, **2004**.

4- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Spectroscopic Characterization of a New Type of Conducting Polymer-Clay Nanocomposite". *Macromolecules.* 35, 7535 - 7537, **2002**.

5- **Do NASCIMENTO, G. M., PEREIRA DA SILVA, J. E., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., TEMPERINI, M. L. A.** "Comparison of Secondary Doping and Thermal Treatment in Poly(diphenylamine) and Polyaniline Monitored by Resonance Raman". *Macromolecules.* 35, 21 - 125, **2002**.

6- **Do NASCIMENTO, G. M., PEREIRA DA SILVA, J. E., SANTOS, P. S., CÓRDOBA DE TORRESI, S. I., TEMPERINI, M. L. A.** "Spectroscopic Characterization of the Inclusion Compound Formed by Polyaniline and Beta-Cyclodextrin". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 374, 53 - 58, **2002**.

4- ANAIS

1- **Do NASCIMENTO, G. M., SANT'ANA A. C., TEMPERINI M. L. A.** "Characterization of Au Thin Films for Use as Support to the Adsorption of Thiolated Single Wall Carbon Nanotubes" *Activity Report of Brazilian Synchrotron Light Laboratory* 2003. 115-116, **2004**.

2- **Do NASCIMENTO, G. M., IZUMI C. M. S., CONSTANTINO V. R. L., TEMPERINI M. L.A.** "Investigation of Nitrogen Oxidation States of Polyaniline and its Nanocomposites by N K-edge X-ray absorption Spectroscopy" *Activity Report of Brazilian Synchrotron Light Laboratory* 2002. 141-142, **2003**.

5- APRESENTAÇÕES EM CONGRESSOS:

A- NACIONAIS

1- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Caracterização espectroscópica da polibenzidina dopada e dos seus nanocompósitos com argila catiônica" In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química e 27º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Salvador, 2004.

2- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Caracterização por XANES na borda K do nitrogênio e do silício e pelas espectroscopias SEM e HR-TEM de polianilinas intercaladas em argilas catiônicas" In: 14º Encontro Anual de Usuários do LNLS, Campinas, 2004 p. 128.

3- **SANT'ANNA, A. C., Do NASCIMENTO, G. M., TEMPERINI, M. L. A.** "Caracterização de filmes finos de Au utilizados como superfícies SERS-ativas de alta performance" In: 14º Encontro Anual de Usuários do LNLS, Campinas, 2004 p. 174.

4- **Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Caracterização Espectroscópica dos Nanocompósitos de Polianilina em Argila Montmorilonita sintetizados pela rota ex situ para Diferentes Quantidades de Argila" In: 7- Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte. Anais do sétimo congresso brasileiro de polímeros. 166 – 167, 2003. (apresentação oral)

5- **IZUMI, C. M. S., Do NASCIMENTO, G. M., TEMPERINI, M. L. A.** "Espectroscopia Raman Ressonante de Polianilinas: Aplicação na Caracterização de Polímeros Condutores Confinados em Matrizes Hospedeiras" In: 7- Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte. Anais do sétimo congresso brasileiro de polímeros. 168 – 169, 2003. (apresentação oral)

6- **HONDA, R. E., Do NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A.** "Caracterização espectroscópica da polimerização da anilina confinada em argila pilarizada" In: 11º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP- SIICUSP, São Carlos, CD-ROM, 2003.

- 7- BARBOSA, P. S. M., HONDA, R. E., **Do NASCIMENTO, G. M.**, IZUMI, C. M. S., TEMPERINI, M. L. A., “Caracterização espectroscópica dos nanocompósitos de polianilina na argila Montmorilonita Syn1” In: 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , 2003.
- 8- NOVICKIS, R. W., **Do NASCIMENTO, G. M.**, CORIO, P., TEMPERINI, M. L. A. ”Caracterização espectroscópica dos nanocompósitos de polianilina e nanotubos de carbono de parede simples” In: 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.
- 9- BENEDETTI, T. M., IZUMI, C. M. S., **Do NASCIMENTO, G. M.**, TEMPERINI, M. L. A. “Estudo espectroscópico da influência da temperatura na obtenção de polianilina em meio micelar” In: 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003.
- 10- **Do NASCIMENTO, G. M.**, CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A. “Comparação espectroscópica entre os nanocompósitos de polianilina-MMT e polibenzidina-MMT” In: 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 26^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química., 2003. (apresentação oral)
- 11- **Do NASCIMENTO, G. M.**, CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A. “Caracterização por XANES na borda do nitrogênio de nanocompósitos de polianilina” In: 13^o Encontro Anual de Usuários do LNLS, Campinas, 2003 p. 135.
- 12- HONDA, R. E., **Do NASCIMENTO, G. M.**, IZUMI, C. M. S., TEMPERINI, M. L. A. “Caracterização Espectroscópica dos Produtos Formados na Oxidação de Anilina em Argilas contendo íons Cu(II)” In: XXII Encontro Nacional dos Estudantes de Química, 2003, Viçosa. Livro de Resumos do XXII Encontro Nacional dos Estudantes de Química. 2003. p.24.
- 13- IZUMI, C. M. S., **Do NASCIMENTO, G. M.**, CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A. “Caracterização espectroscópica dos produtos formados na oxidação de anilina em argila contendo íons Ag(I), Cu(II) e Fe (III)” In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal. CDROM do XV CBECIMAT., 2002.
- 14- **Do NASCIMENTO, G. M.**, CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A. “Caracterização raman ressonante da polibenzidina e dos seus nanocompósitos” In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2002, Natal. CDROM do XV CBECIMAT., 2002.
- 15- **Do NASCIMENTO, G. M.**, CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A. ”Caracterização Espectroscópica da Formação de Nanocompósitos de polianilina em

Matrizes Inorgânicas” In: 6o Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium, 2001, Gramado. Anais do Sexto Congresso brasileiro de Polímeros. , 2001.

16- DA SILVA, J. E. P., **DO NASCIMENTO, G. M.**, TEMPERINI, M. L. A., CORDOBA DE TORRESI, S. I. C. ”A importância da espectroscopia Raman ressonante na caracterização dos processos de dopagem secundária da polianilina e da polidifenilamina” In: Quinto Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia. Anais do quinto congresso Brasileiro de polímeros. 1999.

B- INTERNACIONAIS

17- **Do NASCIMENTO, G. M.**, TEMPERINI, M. L. A., CONSTANTINO, V. R. L., SESTREM, R. H.”Spectroscopic Investigation of Formation of poly-1,4-phenylenediamine into Galleries of Clays Suspension” In: 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu-Brazil. Book of Abstracts of 11th International Conference on Surface and Colloid Science. 2003.p.152. (apresentação oral)

18- **Do NASCIMENTO, G. M.**, IZUMI, C. M. S., TEMPERINI, M. L. A. ”Spectroscopical Behaviour of aqueous colloidal polyaniline dispersions” In: 11th International Conference on Surface and Colloid Science, 2003, Foz do Iguaçu-Brazil. Book of Abstracts of 11th International Conference on Surface and Colloid Science. , 2003. 52. (apresentação oral)

19- **Do NASCIMENTO, G. M.**, TEMPERINI, M. L. A., CONSTANTINO, V. R. L. “Resonance Raman Studies of aniline oxidation in montmorillonite with formation of a new type of conducting polymer-clay nanocomposite material” In: Eighteenth International Conference on Raman Spectroscopy, 2002, Budapest. Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy. John Wiley and Sons, 2002. 693 – 694.

20- **Do NASCIMENTO, G. M.**, SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L. A., SANTOS, P. S., CORDOBA DE TORRESI, S. I. “Spectroscopic characterization of the inclusion compound formed between polyaniline and β -cyclodextrin” In: 6 International Conference on frontiers of Polymers and Advanced Materials, 2001, Recife-Brazil. Technical Digest of a Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. , 2001. 200. (apresentação oral)

21- **Do NASCIMENTO, G. M.**, SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L. A., CORDOBA DE TORRESI, S. I. “The secondary doping in Poly(diphenylamine)” In: XVII International Conference on Raman Spectroscopy, 2000, Beijing. Proceedings of the XVIIth International Conference on Raman Spectroscopy. Baffins Lane, Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. 888 – 889. (apresentação oral)

GUSTAVO MORARI DO NASCIMENTO