UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA POLIANILINA EM
DIFERENTES AMBIENTES QUÍMICOS**

Celly Mieko Shinohara Izumi
Tese de Doutorado

ORIENTADORA: Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

SÃO PAULO

Data do Depósito do Trabalho na SPG: 04/10/2006

(Quatro de outubro de dois mil e seis)

*Dedico este trabalho aos meus pais
pelo amor e apoio em todos os momentos
e ao Gustavo pelo apoio e carinho a mim dedicados*

Agradecimentos

À Profa. Marcia L. A. Temperini pela orientação, paciência, amizade e dedicação à minha formação.

À Profa. Vera R. L. Constantino pela co-orientação, discussões e importante contribuição neste trabalho.

Ao Prof. Oswaldo Sala pelo exemplo de comprometimento com a construção do conhecimento.

Aos professores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM): Dalva L. A. de Faria, Paulo S. Santos, Mauro C. C. Ribeiro e Yoshio Kawano pela agradável convivência e pela disposição em ajudar-me.

À Profa. Ana Maria da Costa Ferreira pela obtenção dos espectros EPR e pelas discussões.

Ao Prof. Luiz Henrique Catalani e a Janaína A. G. Barros pelas medidas de cromatografia de permeação em gel.

Ao Prof. Hermi F. de Brito pela obtenção dos espectros de fluorescência.

À Dra Patrícia por fornecer as suspensões de argila Na⁺-MMT

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela utilização das linhas SAXS, SGM e XAS.

Ao Marcelo (MM's), Paulinho, Nivaldo e D. Elzita pela amizade e auxílio quando foi preciso.

Aos amigos do LEM (em ordem alfabética): Antônio Carlos, Ary, Bruno, Carlão, Cláudio, Daniela, Deborah, Diego, Elizete, Fábio, Gustavo Andrade, Gustavo Morari, Guilherme, Laércio, Leonardo, Luciano, Luiz, Mariana, Marcelo, Michele, Ricardo Millen, Ricardo Sestrem e Rômulo pela amizade e pelos ótimos momentos juntos durante estes últimos anos.

Aos meus pais e minha irmã por todo carinho, paciência, apoio e confiança.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (01/13013-6).

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tabelas.....	vii
Lista de Abreviações.....	viii
Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Apresentação da Tese.....	xi
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Polímeros Condutores	1
1.2 Processo de dopagem e condutividade em polímeros condutores.....	2
1.3 Dopagem da Polianilina.....	4
1.3.1 Dopagem por ácidos protônicos.....	4
1.3.2 Outros tipos de dopagem	5
1.4 Síntese da polianilina e de seus nanocompósitos	7
1.5 Matrizes inorgânicas	12
1.5.1 MCM-41	12
1.5.2 Argila MMT	13
1.5.3 Fosfato de zircônio lamelar [α -Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O]	14
1.6 Estudo espectroscópico da polianilina	16
1.6.1 Espectroscopia eletrônica no UV-VIS-NIR	16
1.6.2 Espectroscopia Raman e no Infravermelho	18
1.6.3 XANES.....	23
1.6.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	24
2 OBJETIVOS	27
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 Reagentes	28
3.2 Preparação dos polímeros em solução	29
3.2.1 Síntese do sal de esmeraldina (ES)	29
3.2.2 Síntese da esmeraldina base (EB)	29
3.2.3 Síntese da pernigranilina base (PB)	29
3.2.4 Síntese de polianilina utilizado Cu(II) como oxidante.....	30

3.2.5	Síntese do complexo [Cu(an) ₂ Cl ₂] (an=anilina).....	30
3.3	Interação da PANI com metais de transição	31
3.3.1	Preparação da solução de EB em NMP	31
3.3.2	Preparação das soluções e filmes contendo metais de transição e EB.....	31
3.3.3	Síntese dos polímeros Cu-PANI, Fe-PANI e Zn-PANI (suspensão).....	32
3.4	Preparação das matrizes hospedeiras.....	32
3.4.1	Síntese da MCM-41	32
3.4.2	Síntese da matriz Cu(II)-MCM-41	33
3.4.3	Preparação da matriz Cu(II)-MMT.....	33
3.4.4	Síntese da matriz lamelar α -ZrP	34
3.5	Polimerização da anilina nas matrizes hospedeiras.....	34
3.5.1	Polimerização da anilina em MCM-41	34
3.5.2	Polimerização da anilina em Cu(II)-MCM-41	35
3.5.3	Polimerização da anilina em Cu(II)-MMT	35
3.5.4	Polimerização da anilina em α -ZrP.....	35
3.5.5	Preparação dos filmes auto-montados de PANI e α -ZrP	36
3.6	Instrumentação.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Polimerização da anilina em meio homogêneo	40
4.1.1	Síntese utilizando persulfato como agente oxidante (padrões)	40
4.1.2	Síntese da polianilina utilizando Cu(II) como agente oxidante.....	43
4.2	Interação da polianilina com metais de transição.....	55
4.2.1	Dopagem da polianilina com metais de transição em suspensão	55
4.2.2	Dopagem da polianilina com metais de transição em solução.....	69
4.3	Polimerização da anilina em matrizes inorgânicas	88
4.3.1	Polimerização da anilina em MCM-41 e Cu(II)-MCM-41	88
4.3.2	Polimerização da anilina em Cu(II)-MMT	98
4.3.3	Polimerização da anilina em α -ZrP.....	103
5	CONCLUSÕES	112
5.1	Perspectivas Futuras.....	114
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

Índice de Figuras

Figura 1: Estruturas de polímeros condutores mais conhecidos não dopados e valores de condutividade de diferentes materiais [4].....	1
Figura 2: Estrutura da PANI	4
Figura 3: Representação esquemática da interconversão das diferentes formas da polianilina e do mecanismo da dopagem protônica.....	5
Figura 4: Pseudo-protonação da esmeraldina base	6
Figura 5: Esquema do mecanismo de polimerização da PANI.....	8
Figura 6: Representação esquemática da estrutura da MCM-41 antes (A) e após a calcinação (B).	12
Figura 7: Estrutura da argila MMT.....	14
Figura 8: Representações esquemáticas da estrutura do α -ZrP. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água não são mostrados. Ref [67].....	15
Figura 9: Espectros eletrônicos UV-VIS-NIR da PANI em diferentes estados de oxidação. Ref. [24].....	17
Figura 10: Espectros eletrônicos UV-VIS da polianilina em diferentes graus de oxidação. O valor marcado em cada espectro corresponde ao valor de y. Ref. [70]	18
Figura 11: Esquema do processo físico: (A) Espectroscopia no infravermelho (B) Espalhamento Raman normal e (C) Espalhamento Raman ressonante.....	19
Figura 12: Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. ...	20
Figura 13: Exemplo de espectro de absorção de raios X indicando as regiões XANES e EXAFS.	23
Figura 14: Níveis de energia de um elétron em um campo magnético nulo e aplicado.	25
Figura 15: (a) Curva de absorção EPR e (b) sua derivada primeira.	25
Figura 16: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da esmeraldina base, sal de esmeraldina e pernigranilina base.....	40
Figura 17: Espectros Raman ressonante dos padrões EB, ES e PB.....	42
Figura 18: Espectros IR PANI nas suas formas ES, EB e PB	43
Figura 19: Espectros IR da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN.....	44
Figura 20: Espectros Raman ressonante da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN.	45

Figura 21: Espectro Raman do complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$. ($\lambda_0=1064 \text{ nm}$)	47
Figura 22: Acoplamento na posição <i>orto</i> através da oxidação do ácido benzóico utilizando sais de Cu(II) [112].....	48
Figura 23: (a) espectro Raman ($\lambda_0=1064 \text{ nm}$) e (b) espectro IR da fenazina.	49
Figura 24: Espectro Raman da PANI-Cu/ACN (—) e PANI-Cu/ACN (—) tratada com D_2O	50
Figura 25: Esquema de polimerização e segmentos propostos para o polímero PANI-Cu/ACN	51
Figura 26: Representação esquemática da hidrólise da ligação nitrogênio-carbono na polianilina e PANI-Cu/ACN e espectros Raman ($\lambda_0=633 \text{ nm}$) da PANI-Cu/ACN tratada com HCl (A) e da fenosafranina (B)	52
Figura 27: Espectro XANES da PANI-Cu/ACN e de padrões.	53
Figura 28: Espectros Raman ressonante da EB dopada com Cu(II) e Fe(III).....	56
Figura 29: Espectros de absorção no UV-VIR-NIR da Fe-PANI, Cu-PANI, EB e ES....	57
Figura 30: Espectros XANES na borda K do nitrogênio da EB, ES, Cu-PANI e Fe-PANI.	58
Figura 31: Espectros XANES na borda K do Cu da amostra Cu-PANI e na borda K do Fe da Fe-PANI	60
Figura 32: Espectro EPR dos polímeros Fe-PANI e Cu-PANI	61
Figura 33: A-Espectro EPR , B- Espectro Raman ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$) e C- Espectro UV-VIS-NIR da Zn-PANI.....	62
Figura 34: Espectros Raman da esmeraldina em função do grau de protonação e monitoramento da dopagem da EB com Zn(II), Fe(III) e Cu(II) em função do tempo de reação ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$).	64
Figura 35: Curvas TG (—) e DTG (.....) em ar sintético e curvas TG (-----) em N_2 das amostras de PANI.....	67
Figura 36: Difrátogramas de raios X da ES, EB, Fe-PANI, Cu-PANI e Zn-PANI e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69
Figura 37: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR de soluções de EB e EB com Zn(II), Eu(III), Cu(II), Fe(III) em NMP.	70

Figura 38: Espectro Raman ressonante das soluções de EB com metais de transição em NMP (bandas do solvente marcadas com *).	72
Figura 39: Espectro UV-VIS-NIR de soluções Zn-PANI e Eu-PANI com diferentes proporções Metal:Nitrogênio.	73
Figura 40: Espectros UV-VIS-NIR de soluções Fe-PANI variando-se as proporções EB/Fe(III) em diferentes concentrações.	74
Figura 41: Espectros UV-VIS-NIR de soluções Cu-PANI variando-se as proporções EB/Cu(II) em diferentes concentrações.	76
Figura 42: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR e Raman ressonante de Fe-PANI e Cu-PANI ($\lambda_0 = 632,8$ nm). As concentrações estão indicadas na figura.	78
Figura 43: Espectros EPR de soluções de Cu(II) e Fe(III) em NMP ($[Metal] = 7,2$ mM) e soluções Metal-PANI em NMP ($[Metal] = 22,2$ mM e $[EB] = 26,5$ mM).	79
Figura 44: Espectros de emissão da EB, ES e filme Eu-PANI. $\lambda_{exc} = 360$ nm.	81
Figura 45: Espectros de emissão do filme de Eu-PANI. $\lambda_{exc} = 394$ nm.	82
Figura 46: Espectros UV-VIS-NIR dos filmes Metal-EB (—) e das soluções de Metal-EB (—) $[EB]=10,3$ mM e $[Metal]=11,1$ mM.	83
Figura 47: Representação esquemática da solução e do filme Zn-PANI.	84
Figura 48: Espectros Raman ressonante dos filmes Metal-PANI $\lambda_0= 632,8$ nm.	85
Figura 49: Espectro EPR dos filmes Metal-PANI.	85
Figura 50: Espectros Raman ressonante de soluções de EB e Cu(II), Eu(III), Fe(III) e Zn(II) recém preparadas e após 5 dias. ($\lambda_0=632,8$ nm).	87
Figura 51: Curva de espalhamento de raios X a baixos ângulos: I-amostras sem calcinar e II- amostras calcinadas. (—) síntese I (····) síntese II.	89
Figura 52: Curvas SAXS (I)-MCM-41 sem calcinar recém preparada, (II)-MCM-41 calcinada recém preparada, (III)-MCM-41 sem calcinar após 6 meses, (IV)-MCM-41 calcinada há 6 meses.	90
Figura 53: Curva SAXS da PANI-MCM-41 sintetizada há 6 meses.	90
Figura 54: Difratomogramas de raios X da MCM-41, Cu(II)-MCM-41 e PANI-Cu-MCM.	91
Figura 55: Espectros IR da MCM-41, PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM.	92
Figura 56: Espectros de absorção no UV-VIS das amostras ES, PANI-Cu/ACN, PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM.	93

Figura 57: Espectros Raman ressonante da PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM. As radiações excitantes estão indicadas na figura.	94
Figura 58: Espectro N K XANES da PANI-Cu-MCM, PANI-Cu/ACN e ES.....	95
Figura 59: Curvas TG (—) e DTG (---) da PANI-MCM-41, PANI-Cu-MCM, MCM-41, Cu(II)-MCM-41, PANI-Cu/ACN e ES (sob atmosfera de ar).	96
Figura 60: Difrátogramas de raios X da argila Cu(II)-MMT e PANI-Cu-MMT.....	98
Figura 61: Espectros Raman ressonante da PANI-Cu-MMT. Radiações excitantes indicadas na figura.....	100
Figura 62: Representação esquemática dos segmentos cíclico e azo formados na argila MMT.....	101
Figura 63: Espectro N K XANES do nanocompósito PANI-Cu-MMT.	102
Figura 64: Espectro de absorção UV-Vis-NIR do compósito PANI-ZrP.....	103
Figura 65: Espectros IR das amostras: α -ZrP (—), anilina-ZrP (—) e PANI-ZrP(persulfato)(—)	104
Figura 66: Espectros Raman ressonante da PANI-ZrP. Radiações excitantes indicadas na figura.	105
Figura 67: Difrátogramas de raios X da α -ZrP, anilina-ZrP e PANI-ZrP	106
Figura 68: Esquema do método de automontagem por atração eletrostática. (1) e (3) adsorção de poliânion e polication, (2) e (4) processo de lavagem. Ref [137].	108
Figura 69: Espectros UV-VIS-NIR (A) e Raman ressonante (B) ($\lambda_0=632,8$ nm) da solução de ES em água/DMA.....	109
Figura 70: Espectros UV-VIS-NIR dos filmes automontados de PANI/ α -ZrP para cada bicamada depositada. No detalhe: dependência da absorbância em 850 nm com o número de bicamadas.	110
Figura 71: Espectros Raman ressonante da ES, solução de PANI em DMA/água e do filme automontado PANI/ α -ZrP com 10 bicamadas. ($\lambda_0=632,8$ nm).....	111

Índice de Tabelas

Tabela 1: Classificação e exemplos de matrizes inorgânicas hospedeiras.....	10
Tabela 2: Atribuição das bandas vibracionais (cm^{-1}) observadas nos espectros IR e Raman (λ_0 indicado) da LB, ES, EB e PB.....	22
Tabela 3: Reagentes utilizados	28
Tabela 4: Dados de análise elementar da PANI dopada com metais de transição.....	32
Tabela 5: Massa molar ponderal média e numérica média e índice de polidispersividade para diferentes amostras de PANI obtidos por GPC.....	48
Tabela 6: Atribuição tentativa dos picos presentes nos espectros N K XANES de compostos padrões.	54
Tabela 7: Distâncias interplanares de diferentes sínteses da MCM-41.....	88

Lista de Abreviações

DMA	<i>N,N</i> -dimetilacetamida
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Derivada primeira da curva TG
EB	Esmeraldina base
EPR	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
ES	Sal de esmeraldina
IR	Espectroscopia de absorção no infravermelho
LB	Leucoesmeraldina base
MMT	Argila Montmorilonita
NMP	<i>N</i> -metil-pirrolidona
PANI	Polianilina
PANI-Cu/ACN	Polianilina preparada em acetonitrila/água usando Cu(II) como oxidante
PANI-Cu/w	Polianilina preparada em meio aquoso ácido usando Cu(II) como oxidante
PB	Pernigranilina base
SAXS	Espalhamento de raios X a baixos ângulos
TG	Análise termogravimétrica
UV-VIS-NIR	Espectroscopia de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho próximo
XANES	Espectroscopia de absorção de raios X próximo à borda de absorção
α-ZrP	α-Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O

Resumo

Este trabalho de tese versa sobre o estudo espectroscópico da polianilina (PANI) formada em solução e nas cavidades de sólidos inorgânicos porosos e, também, sobre o monitoramento da interação entre a PANI e íons metálicos, através das técnicas espectroscópicas Raman ressonante, espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia eletrônica no UV-VIS-NIR, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção de raios X (XANES). Na síntese em solução, empregou-se o Cu(II) como agente oxidante em dois meios: (i) aquoso ácido e (ii) acetonitrila/água. As matrizes inorgânicas utilizadas foram a MCM-41, Cu(II)-MCM-41, Cu(II)-Montmorilonita e α -Zr(HOPO₃)₂·H₂O.

A espectroscopia Raman ressonante, utilizando diferentes radiações excitantes, demonstrou-se uma importante ferramenta no estudo dos diversos segmentos poliméricos nos diferentes ambientes químicos.

Verificou-se a importância do meio reacional na natureza do polímero obtido. Usando Cu(II) em meio aquoso ácido, forma-se o de sal de esmeraldina enquanto em meio de acetonitrila/água, obteve-se um polímero contendo anéis fenazínicos e segmentos quinonadiimina e/ou fenilenodiamina. Os polímeros obtidos na sílica mesoporosa Cu(II)-MCM-41, na argila Cu(II)-MMT e no fosfato lamelar α -Zr(HPO₄)₂·H₂O (α -ZrP) também apresentam novos segmentos provenientes de mecanismos de polimerização que diferem do usual acoplamento cabeça-cauda. Através da técnica "layer-by-layer" foi possível obter filmes de α -ZrP/PANI com a PANI na forma sal de esmeraldina e conformação estendida.

Foi observado que complexação da esmeraldina base (EB) com Cu(II), Fe(III) e Zn(II) leva à formação de radicais cátions. O monitoramento do comportamento espectroscópico de soluções de EB e íons metálicos em solução de N-metil-pirrolidona demonstrou que as espécies presentes dependem da natureza dos íons metálicos, da proporção Metal/EB e das concentrações do polímero e do íon metálico.

Abstract

This work presents the spectroscopic study of polyaniline (PANI) formed in solution and inside inorganic porous materials, and also the monitoring of the interaction of PANI and metallic ions through resonance Raman, infrared spectroscopy (IR), electronic UV-VIR-NIR spectroscopy, electronic paramagnetic resonance (EPR) and X-ray absorption near edge structure (XANES). In the polymerization of aniline in solution, Cu(II) ions were used as oxidizing in two different media: (i) acidic aqueous medium and (ii) acetonitrile/water. The inorganic hosts employed were MCM-41, Cu(II)-MCM-41, Cu(II)-Montmorillonite and α -Zr(HOPO₃)₂·H₂O.

Resonance Raman scattering by using exciting laser lines in a wide spectral range is an important technique for the structural investigation of the polymeric segments in different environments.

It was verified the important role of the synthetic parameters in the structure of the polymeric material obtained. Using Cu(II) ions in acidic aqueous medium, emeraldine salt (ES) is formed while in acetonitrile/water medium it was observed a polymer having phenazine-like rings, quinonediimine and/or phenylenediamine segments. The obtained polymers into mesoporous silica Cu(II)-MCM-41, into Cu(II)-MMT clay and into the lamellar phosphate α -Zr(HPO₄)₂·H₂O (α -ZrP) also present new segments resulted from distinct polymerization mechanisms from the usual head-to-tail coupling. Through the layer-by-layer technique it was possible to obtain α -ZrP/PANI films with PANI in the ES form and with extended conformation.

It was observed that complexation of emeraldine base (EB) with Cu(II), Fe(III), and Zn(II) ions gives rise to radical cations formation. The monitoring of spectroscopic behavior of EB and metallic ions in NMP solution showed that the species present depend on the nature of metallic ion, on the Metal/EB ratio, and on the metallic ion and polymer concentrations.

Apresentação da tese

O Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) iniciou os estudos no campo de polímeros condutores em 1993 com o monitoramento da eletropolimerização da difenilamina em eletrodo de platina [i-iii]. Em um estudo posterior, utilizando principalmente a espectroscopia Raman ressonante, monitorou-se o comportamento dos segmentos carregados (radical cátion e dicátion) da polianilina (PANI) e da polidifenilamina durante o processo de dopagem secundária [iv-vi]. O aumento de condutividade da PANI devido à dopagem secundária é atribuído à formação de cadeias poliméricas mais estendidas devido à interação entre a cadeia de PANI, o contra-íon orgânico e o solvente *m*-cresol. Esses estudos é que deram origem ao objetivo inicial deste trabalho, ou seja, a preparação da PANI confinada em matrizes inorgânicas. Com esta metodologia, esperava-se obter a PANI com uma alta condutividade elétrica devido à organização das cadeias poliméricas imposta pela matriz hospedeira. Desta maneira, foram realizados estudos da PANI confinada em diferentes matrizes hospedeiras [vii-ix]. Apesar do objetivo inicial deste projeto de doutorado ser o estudo da PANI confinada em matrizes hospedeiras, outros temas de interesse surgiram em decorrência dos resultados que foram sendo obtidos, como será notado no decorrer da leitura desta tese [x].

Em linhas gerais, neste trabalho de doutoramento, estudou-se a PANI formada em meio homogêneo (solução) e heterogêneo (cavidades de sólidos inorgânicos) e sua interação com íons metálicos.

A natureza das estruturas poliméricas foi investigada através das técnicas Raman ressonante, espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia eletrônica UV-VIS-NIR, ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção de raios X (XANES). Utilizou-se a técnica de cromatografia de permeação em gel para determinação da massa molar dos polímeros; o comportamento térmico foi estudado através da análise termogravimétrica (TG) e a estrutura das matrizes inorgânicas e dos nanocompósitos foram investigadas utilizando a técnica de difratometria de raios X (DRX).

O trabalho foi iniciado com a síntese e a caracterização das diferentes formas da PANI: sal de esmeraldina (ES), esmeraldina base (EB) e pernigranilina base (PB). Como as estruturas desses polímeros são bem estabelecidas, os seus dados espectroscópicos foram utilizados como padrões na caracterização dos outros sistemas estudados. As matrizes inorgânicas utilizadas foram a Cu(II)-MCM-41 (uma sílica mesoporosa contendo Cu(II) imobilizado em suas paredes), Cu(II)-MMT (uma argila esmectita natural contendo Cu(II) como contra-íon) e o fosfato lamelar α -Zr(HPO₄)₂·2H₂O. Realizou-se também o estudo espectroscópico da interação entre a PANI e os íons Cu(II), Fe(III) e Zn(II).

Para elucidar a estrutura dos diferentes polímeros formados nas matrizes inorgânicas, foi necessário realizar a polimerização da anilina utilizando o Cu(II) como agente oxidante em dois diferentes meios (aquoso ácido e em acetonitrila/água). Posteriormente, realizou-se também a caracterização do complexo de anilina com Cu(II) e do complexo de EB com Cu(II), que são produtos possíveis de serem formados na síntese da PANI utilizando Cu(II). No estudo da complexação da PANI com Cu(II), observou-se que a interação de íons Cu(II) com a EB resulta na formação de radicais cátion (polímero dopado). Esse interessante resultado motivou o estudo da interação da EB com outros íons metálicos (Fe(III) e Zn(II)).

Esta tese de doutoramento foi dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução sobre polímeros condutores, processos de dopagem e síntese da PANI confinada em matrizes inorgânicas, além de uma sucinta descrição das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho de tese e de seu emprego na caracterização da PANI. O segundo capítulo apresenta os objetivos do trabalho, e o terceiro capítulo versa sobre a parte experimental deste trabalho. No quarto capítulo são mostrados os resultados e discussões, sendo dividido em três partes: (i) caracterização dos polímeros sintetizados em solução, (ii) estudo da interação da polianilina com íons metálicos e (iii) caracterização dos polímeros sintetizados nas matrizes hospedeiras. Para tornar mais clara a apresentação dos resultados e facilitar a discussão, os resultados não estão ordenados de forma cronológica; eles foram organizados agrupando-se os sistemas de acordo com o

tipo de polímero (livre ou confinado). No quinto capítulo são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras.

-
- i) de Santana H, Temperini MLA, Rubim JC. In situ Resonance Raman and Reflectance Spectroscopic Study of the Electrochemical Oxidation of Diphenylamine. *J. Electroanal. Chem.* 1993; 359(1-2): 145-155.
 - ii) de Santana H, Temperini MLA. The spectroscopic characterization of polydiphenylamine and one of its oligomeric fractions. *J. Brazil Chem. Soc.* 1996; 7(6): 485-490.
 - iii) de Santana H, Matos JD, Temperini MLA. Characterization of polydiphenylamine electrochemically synthesized by spectroscopic and thermal techniques. *Polymer J.* 1998; 30(4): 315-321.
 - iv) da Silva JEP, de Faria DLA, de Torresi SIC, Temperini MLA. Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. *Macromolecules.* 2000; 33(8): 3077-3083.
 - v) da Silva JEP, de Torresi SIC, Temperini MLA. Polyaniline conformational studies in conductive blends using resonance Raman spectroscopy. *Synth. Met.* 2001; 119(1-3): 331-332.
 - vi) do Nascimento GM, da Silva JEP, de Torresi SIC, Temperini MLA. Comparison of secondary doping and thermal treatment in poly(diphenylamine) and polyaniline monitored by resonance Raman spectroscopy. *Macromolecules.* 2002; 35(1): 121-125.
 - vii) do Nascimento GM, Da Silva JEP, De Torresi SIC, Santos PS, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of the inclusion compound formed by polyaniline and beta-cyclodextrin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002; 374: 53-58.
 - viii) do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules.* 2004; 37(25): 9373-9385.
 - ix) Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109(47): 22131-22140.
 - x) Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMC, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth. Met.* 2006; 56(9-10): 654-663.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros Condutores

Uma das principais propriedades dos polímeros orgânicos “convencionais” é a alta resistividade elétrica. Contudo, em 1977, foi verificado que a condutividade elétrica do poliacetileno aumenta mais de dez ordens de magnitude após a dopagem com Cl_2 , Br_2 , I_2 ou com AsF_5 , chegando a valores de 500 S.cm^{-1} [1,2]. Após esta descoberta, foi constatado que outros polímeros apresentam a mesma propriedade, dentre os mais importantes pode-se citar: polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno), poli(p-fenilenovinileno) e polianilina (PANI) [3]. A estrutura destes polímeros na forma não-dopada e uma escala de comparação de valores de condutividades de polímeros condutores com outros materiais são mostradas na Figura 1.

Figura 1: Estruturas de polímeros condutores mais conhecidos não dopados e valores de condutividade de diferentes materiais [4].

O novo conceito de polímeros orgânicos condutores despertou o interesse em pesquisadores de várias áreas como a química, física, engenharia e ciência dos materiais. Os polímeros condutores são materiais promissores pois oferecem a possibilidade de

obtenção de uma nova geração de polímeros que apresentam as propriedades elétricas e ópticas de metais ou semicondutores juntamente com as propriedades mecânicas e de processamento dos materiais poliméricos. Dentro deste contexto, os polímeros condutores apresentam potencial aplicação tecnológica em baterias, dispositivos eletrocrômicos, coberturas anti-estáticas, catalisadores, sensores, proteção contra corrosão, membranas de troca iônica, etc. [3,5].

1.2 Processo de dopagem e condutividade em polímeros condutores

Os polímeros condutores na forma não-dopada são materiais intrinsecamente isolantes ou semicondutores cujo aumento da condutividade elétrica é alcançado através do processo de dopagem. O aumento de condutividade para a PANI e poliacetileno após a dopagem é ilustrado na Figura 1. A mudança de um estado isolante para condutor do polímero é acompanhada por mudanças nas suas propriedades ópticas e magnéticas. O processo de dopagem dos polímeros condutores consiste de uma reação redox na qual o polímero neutro (isolante) é oxidado ou reduzido e convertido em um complexo iônico. Este complexo consiste em um íon polimérico (um cátion, quando o polímero é oxidado ou um ânion, quando reduzido) e um contra-íon (forma reduzida de um agente oxidante ou a forma oxidada de um agente redutor). Em analogia aos semicondutores inorgânicos, a utilização de um agente oxidante corresponde à dopagem do tipo-p enquanto o uso de um agente redutor resulta na dopagem do tipo-n [6]. No caso da utilização de I_2 como dopante do poliacetileno, ocorre um aumento da condutividade elétrica de aproximadamente $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ para 10^4 S.cm^{-1} [7]. Esses dois tipos de dopagem para o poliacetileno são ilustrados nas equações abaixo:

A leucoesmeraldina base (LB), a forma totalmente reduzida da PANI, pode ser dopada resultando na forma condutora da PANI, o sal de esmeraldina (ES) [8]. Alguns dos agentes oxidantes utilizados na dopagem da PANI são: Cl_2 , $(NO)(PF_6)$, $FeCl_3$, $SnCl_4$ ou H_2O_2 . Uma analogia entre a dopagem oxidativa do poliacetileno e da LB é ilustrada nas equações abaixo:

Inicialmente, o aumento da condutividade elétrica destes polímeros conjugados foi explicado baseando-se no tradicional modelo de bandas, analogamente ao utilizado para os semicondutores inorgânicos. Em um polímero, a interação da célula unitária com a sua vizinhança resulta na formação de bandas eletrônicas. Os níveis eletrônicos desocupados de menor energia compõem a banda de condução (CB) e os níveis ocupados de maior energia, a banda de valência (VB). Em grande parte dos polímeros condutores, o *bandgap* é da ordem de 1,5 eV. No caso de uma dopagem do tipo-p, um elétron é removido da VB e na dopagem do tipo-n um elétron é adicionado à CB formando bandas semi-preenchidas. Contudo, esse modelo não explica o fato das condutividades no poliacetileno, poli(p-fenileno) e polipirrol estarem associadas a portadores de carga de spin zero ao invés de elétrons desemparelhados [6].

Para explicar este fenômeno, foram propostos os portadores de carga: *solitons*, *polarons* e *bipolarons*. Estas espécies são formadas no processo de dopagem e podem mover-se através da cadeia polimérica, induzindo mudanças geométricas. No caso de uma dopagem do tipo-p (oxidação), ao se remover um elétron da cadeia polimérica, há uma distorção da cadeia pois a geometria do polímero carregado é diferente do polímero neutro. Durante este processo, há a formação de uma carga positiva $+e$ e spin $1/2$ que são localizados em algumas unidades repetitivas; esta espécie é denominada polaron positivo. Na terminologia química, um polaron positivo corresponde a um radical cátion em uma cadeia polimérica [6]. Quando se remove um outro elétron de um polaron, obtém-se uma espécie com carga $+2e$ e de spin zero, denominada bipolaron, que corresponde a um dicátion. A formação de um bipolaron implica que a energia ganha pela da distorção da cadeia é maior do que a repulsão coulômbica entre as duas cargas de mesmo sinal [6,9]. Os solitons ocorrem em polímeros com estado fundamental eletrônico degenerado, onde

a curva de energia potencial do estado fundamental apresenta dois mínimos de igual energia, como o trans-poliacetileno.

1.3 Dopagem da Polianilina

1.3.1 Dopagem por ácidos protônicos

A PANI é um dos polímeros condutores mais utilizados nos últimos anos devido à sua estabilidade química em condições ambientes, facilidade de polimerização e dopagem, e baixo custo de produção em relação aos outros polímeros [8,10,11]. A PANI pode se apresentar em diferentes estados de oxidação e graus de protonação. A estrutura da PANI não dopada (forma básica) pode ser representada como mostrado na Figura 2. Os termos leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina são utilizados quando y é igual a 1, 0,5 e 0, respectivamente.

Figura 2: Estrutura da PANI

A PANI pode ser dopada através de reações redox como os demais polímeros condutores, como mostrado anteriormente. Contudo, também pode ser dopada através de reação ácido-base, na qual o número de elétrons associado ao polímero permanece inalterado [12]. A forma esmeraldina base (EB) pode reagir com ácidos protônicos (ácidos de Brønsted) resultando na forma condutora da polianilina, sal de esmeraldina (ES), com um aumento na condutividade de até 10 ordens de grandeza. A protonação é realizada preferencialmente nos nitrogênios imínicos e a formação de segmentos semiquinônicos (radicais cátions) ocorre através de uma reação redox interna [8,10]. A interconversão entre as formas da PANI, o mecanismo de dopagem protônica da EB e os tipos de segmentos estão representados na Figura 3. Com base nesse esquema, nota-se que é

possível modular reversivelmente as propriedades da polianilina através de reações redox e ácido-base.

Figura 3: Representação esquemática da interconversão das diferentes formas da polianilina e do mecanismo da dopagem protônica.

1.3.2 Outros tipos de dopagem

Algumas substâncias como dimetil sulfato $(CH_3)_2SO_4$ e anidridos sulfônicos $(RSO_2)_2O$ podem interagir com os nitrogênios imínicos da EB de maneira análoga aos prótons formando radicais cátions. Este processo é denominado dopagem por pseudo-protonação (Figura 4) e os materiais formados apresentam uma menor condutividade que o polímero dopado com HCl, devido à distorção das cadeias pela presença de grupos metila e ao aumento de separação intercadeias [8].

Figura 4: Pseudo-protonação da esmeraldina base

A EB pode ser considerada como uma base de Lewis e desta forma pode interagir com ácidos de Lewis adequados, aumentando sua condutividade. Ácidos de Lewis como AlCl_3 [13], SnCl_4 [14], FeCl_3 [15], GaCl_3 [16] e BF_3 [17] foram empregados na dopagem da PANI, resultando em filmes com condutividade de até 20 S.cm^{-1} . Os polímeros obtidos são solúveis em solventes orgânicos, como acetonitrila e nitrometano, possibilitando a formação de filmes. Esse tipo de dopagem é realizado em ambiente anidro e em alto vácuo. A principal desvantagem do material obtido é a baixa estabilidade frente à hidrólise.

Sais de metais alcalinos também foram utilizados para obter a polianilina na forma condutora [18-20]. Estes íons metálicos se coordenam ao nitrogênio imínico da cadeia polimérica e a dopagem ocorre via pseudo-protonação do nitrogênio pelo cátion metálico sem alteração do número de elétrons π do polímero.

Uma outra maneira de dopar a polianilina é através do uso de sais de metais de transição. Complexos de polianilina e alguns metais de transição foram sintetizados através da mistura de soluções de EB e dos respectivos sais, utilizando dimetilformamida (DMF) [21] ou *N*-metil-pirrolidona (NMP) [22] como solventes. A solução resultante é utilizada na preparação de filmes através da evaporação do solvente. O mecanismo de dopagem depende da natureza do íon metálico. No caso do Zn(II) foi proposto que a dopagem ocorre através da pseudo-protonação do nitrogênio imínico [20]. Um outro mecanismo, envolvendo tanto a pseudo-protonação como sucessivas reações de oxidação-redução, foi proposto para íons metálicos com caráter oxidante. Na primeira etapa há uma oxidação dos segmentos benzênicos (nitrogênio amínico) a segmentos quinônicos (nitrogênio imínico) pela forma oxidada do íon metálico, seguida da oxidação da forma reduzida do íon metálico resultando em segmentos semiquinônicos [23]. Neste mecanismo, o íon metálico age como um mediador de transferência de carga dos

segmentos benzênicos para os quinônicos, pois não há mudança no seu estado de oxidação ao final do processo de dopagem.

1.4 Síntese da polianilina e de seus nanocompósitos

A PANI pode ser sintetizada pela oxidação do monômero (anilina) utilizando métodos eletroquímico ou químico. A síntese química mais empregada utiliza o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante em meio aquoso ácido (HCl). Contudo, outras rotas sintéticas utilizando diferentes agentes oxidantes ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 e H_2O_2) e diversos ácidos (H_2SO_4 , H_3PO_4 , dodecilbenzenossulfônico e canforsulfônico) são reportadas na literatura [8,11,24,25]. Na síntese química utilizando o persulfato como agente oxidante em meio de HCl aquoso obtém-se o sal de esmeraldina (ES) que é resultado de uma polimerização do tipo cabeça-cauda, provenientes de um acoplamento na posição *para*.

O mecanismo de polimerização da PANI por Genies [10] é mostrado na Figura 5. A primeira etapa da polimerização oxidativa da anilina é a formação de um radical cátion que independe do pH do meio de reacional. Em meio ácido, há preferencialmente um acoplamento na posição *para* formando o dímero *N*-fenil-1,4-benzenodiamina (Figura 5). Os dímeros são oxidados formando diiminas, o crescimento da cadeia ocorre através de uma reação de substituição eletrofílica aromática. Neste tipo de mecanismo, dependendo do meio, no caso ácido, prevalece o acoplamento na posição *para*, resultando no polímero com estrutura cabeça-cauda [10]. Porém, o acoplamento na posição *para* não é exclusivo. O acoplamento na posição *orto* leva à formação do dímero *N*-fenil-1,2-benzenodiamina (Figura 5) [26]. Bacon [27] e Wawzonek [28] observaram que a oxidação da anilina em meio alcalino resulta na formação de azobenzeno enquanto que em meio fortemente ácido observa-se a formação de benzidina.

Figura 5: Esquema do mecanismo de polimerização da PANI

As propriedades dos polímeros condutores, em geral, dependem fortemente de sua estrutura e morfologia sendo que essas são determinadas principalmente pela rota sintética empregada. A desordem nos polímeros condutores limita a mobilidade dos carregadores de carga e diminui a condutividade elétrica. Por isso, um dos grandes desafios para melhorar o desempenho destes materiais consiste na busca por polímeros com maior organização estrutural e baixa concentração de defeitos [4,29].

Uma maneira para a obtenção de polímeros condutores mais organizados e, conseqüentemente, com uma elevada condutividade elétrica é o confinamento das cadeias poliméricas no interior de estruturas hospedeiras organizadas [29,30]. A incorporação de polímeros nas cavidades de sólidos inorgânicos leva à formação de nanocompósitos híbridos. Os nanocompósitos se caracterizam por serem materiais multifásicos onde ao menos um de seus componentes encontra-se em dimensões nanométricas. Esses materiais podem apresentar propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou catalíticas que não

estão presentes nas fases individuais. Os nanocompósitos de polímeros com sólidos inorgânicos apresentam uma grande possibilidade no desenvolvimento de novos materiais, pois proporcionam muitas opções na escolha das propriedades dos materiais: podem-se unir sólidos inorgânicos com diversas características (condutores, isolantes, termicamente estáveis) com diferentes polímeros resultando em materiais com propriedades únicas [31-34].

As matrizes hospedeiras podem ser classificadas segundo o tipo de cavidade ou poros apresentados: unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D), e alguns exemplos são mostrados na Tabela 1. As matrizes unidimensionais se caracterizam por possuírem cavidades na forma de canais. O diâmetro dos canais pode variar desde 0,5 até 10 nm, de acordo com o tipo de sólido. Os materiais lamelares constituem as matrizes do tipo 2D e são caracterizados por apresentar uma maior flexibilidade nas reações de intercalação que os outros hospedeiros, pois suas lamelas podem expandir-se acomodando moléculas ou íons com variadas geometrias (o que não ocorre com as matrizes 1D e 3D). As matrizes hospedeiras tridimensionais apresentam cavidades em forma de canais interpenetrantes.

Os nanocompósitos híbridos de polímeros e sólidos inorgânicos podem ser preparados pela rota sol-gel pela hidrólise controlada de alcoóxidos metálicos na presença do polímero ou através da inserção do polímero ou de precursores poliméricos no interior de cavidades de sólidos porosos [33]. Neste trabalho, empregou-se a rota de polimerização no interior dos poros das matrizes hospedeiras. Na primeira etapa, o monômero ou precursor polimérico é inserido na matriz através da adsorção na fase de vapor ou líquida, ou por troca iônica; a escolha da rota a ser utilizada depende tanto da natureza do hospedeiro como do monômero. A segunda etapa é a polimerização, que pode ser realizada por um agente interno ou externo.

Tabela 1: Classificação e exemplos de matrizes inorgânicas hospedeiras.

Estrutura da matriz hospedeira	<u>Tipo de Material</u> /Exemplo	Tamanho do poro /nm	Estrutura
1D	<u>Zeólitas</u> Mordenita	0,68
	<u>Sílica mesoporosa</u> MCM-41	1,5 - 10
2D	<u>Argilas</u> Montmorillonita	*
	<u>Fosfatos metálicos</u>	*
3D	<u>Zeólitas</u> Zeólita Y	0,8
	<u>Sílica mesoporosa</u> MCM-48	ca. 3,5

*A distância interlamelar depende da natureza da espécie intercalada.

A síntese da PANI nas cavidades da zeólita Y foi realizada através da troca iônica dos íons H^+ por íons anilínio e a polimerização foi realizada em meio aquoso ácido utilizando persulfato como agente oxidante [35]. A mesma rota sintética foi empregada na preparação da PANI intercalada na argila montmorillonita (MMT) [36,37], nas zeólitas Y e Z [38], no arsenato de zircônio [38] e em fosfatos lamelares de zircônio [39]. Outra rota

de polimerização baseia-se na inserção do monômero através de sua adsorção na fase de vapor ou líquida seguida de polimerização em meio aquoso utilizando agentes oxidantes como o persulfato, ou sais de Fe(III) ou Cu(II). Esta abordagem foi utilizada para a preparação da PANI em diversos tipos de sólidos inorgânicos como zeólita mordenita e zeólita Y [40], na peneira molecular mesoporosa MCM-41 [41-43], no sólido lamelar HNbMoO_6 [44], em fosfonato de zircônio [45], em $\text{H}_3\text{OUO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{H}_5\text{O}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ [46], em MoO_3 [47] e em géis de aluminossilicato mesoporosos [48]. Pode-se ainda utilizar o O_2 como agente oxidante. Nesse caso a anilina é intercalada no hospedeiro e, através do aquecimento do sólido ao ar, obtém-se o nanocompósito de PANI. Essa rota foi utilizada empregando-se $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [49], $\alpha\text{-Ti}(\text{HOPO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Zr}(\text{HOPO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [50,51].

Uma alternativa ao uso de agentes oxidantes externos é a utilização de matrizes inorgânicas com caráter oxidante que promovam a polimerização da anilina. Por outro lado, pode-se incorporar um agente oxidante na matriz inorgânica, como o Cu(II) por exemplo, através de troca-iônica ou adsorção nas matrizes hospedeiras que não possuam potencial redox adequado. Esse tipo de síntese foi empregado na polimerização da anilina em $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [52], FeClO [53], V_2O_5 [54], Fe(III)- e Cu(II)-Montmorilonita [55,56], Cu(II)-Haloisita [57], $\text{CuZr}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [58] e Cu(II)-fosfonato de zircônio [59].

As principais técnicas utilizadas na caracterização destes sistemas são as espectroscopias UV-VIS e IR, difratometria de raios X e medidas de condutividade. A estrutura do polímero formado nessas matrizes é inferida pela da cor do material. A espectroscopia vibracional IR fornece informações estruturais, porém para esses sistemas obtém-se pouca informação sobre a estrutura do polímero, pois o espectro vibracional desses nanocompósitos é dominado pelas bandas da matriz inorgânica. São poucos os trabalhos reportados na literatura que utilizam a espectroscopia Raman ressonante como ferramenta na caracterização destes nanocompósitos. Como será mostrado no decorrer deste trabalho, a espectroscopia Raman ressonante é uma importante ferramenta na caracterização da estrutura dos polímeros formados em matrizes inorgânicas pois permite o estudo isolado de diferentes cromóforos através da escolha de linhas de excitação adequadas.

1.5 Matrizes inorgânicas

1.5.1 MCM-41

A MCM-41 (Mobil Composition of Matter) é um membro da família de sílicas mesoporosas M41S desenvolvida no início dos anos 1990 pelos pesquisadores da Mobil Corporation [60,61]. A MCM-41 é constituída de sílica amorfa com poros na forma de canais cilíndricos de diâmetro uniformes (ca. de 2 até 30 nm) arranjados hexagonalmente (Figura 6). Esse material é sintetizado utilizando uma fonte de sílica (por exemplo: tetraetilortossilicato ou silicato de sódio), um surfactante (por exemplo: brometo de cetiltrimetilamônio), um ácido ou uma base como catalisadores e água. O surfactante age como um molde na formação das paredes da sílica e o diâmetro dos poros pode ser controlado através da variação do tamanho da cadeia carbônica do surfactante [60]. O surfactante é retirado da estrutura do material através de uma calcinação ou extração com solvente.

Figura 6: Representação esquemática da estrutura da MCM-41 antes (A) e após a calcinação (B).

A MCM-41 tem atraído grande atenção na área de catálise, de materiais adsorventes, de sensores e como matriz hospedeira para espécies como polímeros condutores e semicondutores inorgânicos. Este fato deve-se ao tamanho e à estreita distribuição de diâmetro dos seus poros, dos altos valores de área superficial ($700 \text{ m}^2/\text{g}$), da capacidade de sorção de hidrocarbonetos (aproximadamente $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$) e a

possibilidade de incorporação de diversos metais em sua estrutura como Al, Ti, V, Mn, Sn, Zr, Cr, Fe e Nb com a finalidade de conferir diferentes propriedades catalíticas [62].

Wu e Bein reportaram a síntese da PANI em MCM-41 com razão molar Si/Al=18, utilizando $S_2O_8^{2-}$ como agente oxidante em meio aquoso ácido [41]. A presença de sal de esmeraldina no interior dos poros da MCM-41 foi verificada através de caracterização espectroscópica, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e medidas de adsorção de N_2 . O nanocompósito apresentou condutividade na ordem de $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$; este baixo valor de condutividade foi atribuído ao isolamento das cadeias poliméricas pelas paredes da matriz inorgânica que impede a condutividade intercadeias. Wu e Bein observaram que a exposição de Fe(III)-MCM-41 e Cu(II)-MCM-41 ao vapor de anilina, na ausência de ar, levou a formação de leucoesmeraldina e radicais de anilina [42]. Estes sólidos foram tratados com persulfato em meio aquoso ácido resultando em um sólido de cor verde. Os resultados de caracterização utilizando IR e UV-VIS indicaram que o polímero formado no interior dos poros da MCM-41 é o sal de esmeraldina.

1.5.2 Argila MMT

A argila montmorilonita (MMT) é um silicato lamelar pertencente à família mineralógica das esmectitas. A lamela da MMT apresenta duas folhas compostas de tetraedros de silício ligados a 4 átomos de oxigênio e uma folha composta de octaedros de alumínio ligados a 6 átomos de oxigênio (Figura 7). Os átomos de Si(IV) podem ser substituídos por Al(III) resultando em lamelas com cargas negativas. Analogamente, os átomos de Al(III) das folhas octaédricas podem ser substituídos por Mg(II) ou Fe(II). Na argila MMT, a principal substituição isomórfica é a substituição do Al(III) octaédrico por Mg(II). As cargas negativas geradas por essas substituições isomórficas são balanceadas pela presença de cátions hidratados no espaço interlamelar [63]. As esmectitas apresentam uma baixa densidade de carga que varia de 0,4 a 1,2e por unidade de Si_8O_{20} . Essa propriedade permite que os cátions hidratados presentes no espaço interlamelar possam ser facilmente trocados utilizando procedimentos simples de troca-iônica. Adicionalmente, moléculas neutras também podem ser intercaladas entre as lamelas das esmectitas [64].

A interação da anilina com a argila MMT contendo os contra-íons Fe(III) e Cu(II) foi investigada através da técnica Raman ressonante por Soma e Soma [56]. Foi observado que diferentes espécies são formadas na argila dependendo das condições de adsorção. A anilina adsorvida na argila Cu(II)-MMT através da exposição da fase de vapor a 120 °C, resulta na formação de dicátions da benzidina ([1,1'-bifenil]-4,4'-diamina ou $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_6\text{H}_4)-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{NH}_2$) que foram convertidos em radicais cátions após contato com água. O espectro Raman do produto obtido quando a anilina líquida foi exposta à argila Fe(III)-MMT e Cu(II)-MMT foi atribuído à formação de polianilina contendo ligações azo ($-\text{N}=\text{N}-$) em sua estrutura.

Na literatura, foi reportado um estudo da adsorção e polimerização da anilina em fase líquida na argila Cu(II)-MMT e através da caracterização por IR e Raman e cálculos ab initio, determinou-se que as bandas observadas no espectro Raman do polímero formado correspondem à forma EB [55].

Figura 7: Estrutura da argila MMT.

1.5.3 Fosfato de zircônio lamelar [$\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$]

O $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha\text{-ZrP}$) é um sólido cristalino com estrutura lamelar e sua síntese foi reportada por Clearfield e Stynes em 1964 [65]. O $\alpha\text{-ZrP}$ é preparado através do refluxo do gel amorfo de fosfato de zircônio em ácido fosfórico concentrado. A

lamela do α -ZrP apresenta os átomos de Zr ligados pelos grupos fosfatos como mostrado na Figura 8. Os três átomos de oxigênio de cada grupo fosfato são ligados a três átomos de Zr diferentes, os quais são coordenados por seis átomos de oxigênio. O quarto oxigênio do grupo fosfato é ligado a um átomo de hidrogênio e aponta para o espaço interlamelar. O α -ZrP tem atraído interesse nas áreas de química de intercalação, catálise e materiais para troca iônica e com condutividade protônica [66].

Figura 8: Representações esquemáticas da estrutura do α -ZrP. Os átomos de hidrogênio e as moléculas de água não são mostrados. Ref [67]

Vários são os trabalhos sobre a polimerização da anilina em fosfatos lamelares: α -Zr(HOPO₃)₂ · H₂O [38,39,50,68], γ -Zr(HOPO₃)₂ · 2H₂O [68], H₂UO₂PO₄ · 4H₂O [51,68], α -Ti(HOPO₃)₂ · H₂O [50] e VOPO₄ · 2H₂O [49]; porém, na identificação desses materiais, não foi utilizada a técnica Raman ressonante.

Duas rotas para a preparação da PANI intercalada em α -ZrP são reportadas na literatura [38,50]. Na primeira, a anilina foi intercalada na matriz α -ZrP e o sólido anilina-ZrP foi tratado com persulfato em meio aquoso ácido. O sólido obtido foi caracterizado como sal de esmeraldina através das técnicas de EPR e medidas de condutividade, onde se obteve $g = 2,0033$ e $2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, respectivamente [38]. Na segunda rota sintética, a anilina-ZrP é aquecida ao ar e a polimerização ocorre através da oxidação da anilina pela ação do O₂. O polímero obtido foi caracterizado como sal de esmeraldina contendo ligações cruzadas através das técnicas de DRX, IR, TG, EPR e GPC.

1.6 Estudo espectroscópico da polianilina

A principal motivação para se determinar a estrutura de uma cadeia polimérica é relacionar a estrutura e as propriedades do polímero. Se a estrutura polimérica for completamente caracterizada e suas propriedades bem estabelecidas, a polimerização pode ser otimizada e controlada para se produzir um material com as propriedades desejadas. A informação requerida para se caracterizar um material não pode ser obtida somente por meio de um tipo de medida. A caracterização de um polímero requer diferentes técnicas para extrair as informações necessárias para o entendimento do sistema. Por esta razão, diversas técnicas espectroscópicas são utilizadas na caracterização da PANI, como será sucintamente mostrado a seguir.

1.6.1 Espectroscopia eletrônica no UV-VIS-NIR

Uma das importantes características da PANI é a sua variação de cor após a mudança do estado de oxidação. Por esse motivo, uma das técnicas mais utilizada para se caracterizar a PANI é a espectroscopia eletrônica no UV-VIS-NIR. Na Figura 9 são mostrados os espectros UV-VIS de diferentes formas da PANI. A forma totalmente reduzida, a leucoesmeraldina base (LB), apresenta apenas uma banda de absorção em 343 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, pois apresenta somente segmentos benzênicos ($y = 1$ na Figura 2). A esmeraldina base, EB ($y = 0,5$), também apresenta uma banda em 330 nm devido à transição $\pi-\pi^*$ e ainda uma banda em 637 nm atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. A forma totalmente oxidada, pernigranilina base (PB), apresenta além da absorção em 330 nm, uma banda em 283 nm e uma outra em 530 nm. O sal de esmeraldina (ES) possui uma banda de absorção em 380 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e a banda em 420 nm devido aos segmentos polarônicos juntamente com o rabo de banda que tem seu máximo no NIR e é característico dos portadores de carga livre. [24,69]. Devido ao fato de cada uma dessas formas apresentarem um espectro de absorção característico, essa técnica é muito empregada na caracterização da PANI.

Figura 9: Espectros eletrônicos UV-VIS-NIR da PANI em diferentes estados de oxidação. Ref. [24].

O estado de oxidação da PANI pode ser estimado através dos espectros UV-VIS. Na Figura 10 são mostrados os espectros UV-VIS da PANI com diferentes graus de oxidação, quando $y < 0,5$ a banda em 630 nm sofre uma diminuição de sua intensidade enquanto que para $y > 0,5$ observa-se um deslocamento da banda em 630 nm para menores comprimentos de onda.

Figura 10: Espectros eletrônicos UV-VIS da polianilina em diferentes graus de oxidação. O valor marcado em cada espectro corresponde ao valor de y . Ref. [70]

1.6.2 Espectroscopia Raman e no Infravermelho

As espectroscopias Raman e no infravermelho (IR) foram as técnicas vibracionais utilizadas neste trabalho de tese. Cada polímero tem um espectro vibracional único que é determinado pela estrutura do polímero. Desta forma, as técnicas complementares Raman e IR podem ser usadas na identificação e na determinação estrutural de polímeros. Além de informações sobre a estrutura, estas técnicas fornecem informações sobre a força de ligações químicas, interações intermoleculares e conformação. Apesar das espectroscopias Raman e no infravermelho fornecerem dados vibracionais, os fenômenos físicos associados a estas duas técnicas são diferentes. Por envolverem diferentes mecanismos, estas técnicas apresentam regras de seleção distintas que as tornam técnicas complementares. O princípio detalhado destas técnicas pode ser encontrado em diversas fontes na literatura [71-73].

Na espectroscopia no IR, a absorção da radiação eletromagnética ocorre quando a energia do fóton é igual à energia de uma transição vibracional (Figura 11A).

Figura 11: Esquema do processo físico: (A) Espectroscopia no infravermelho (B) Espalhamento Raman normal e (C) Espalhamento Raman ressonante.

O efeito Raman pode ser descrito como um espalhamento inelástico da luz pela matéria (Figura 11B). Quando um fóton de luz visível interage com uma molécula ele pode ser espalhado de três maneiras distintas (Figura 12). Ele pode ser espalhado elasticamente, ou seja, a energia do fóton incidente é mesma do fóton espalhado, ou pode ser espalhado inelasticamente. No espalhamento Raman Stokes, o fóton incidente de energia $h\nu_0$ leva a molécula para um estado virtual, e então há o decaimento para um nível vibracional excitado, de energia e_v . O fóton espalhado terá uma energia menor que o incidente ($h\nu_0 - e_v$). No espalhamento anti-Stokes, a transição para o nível virtual parte de

um estado vibracionalmente excitado e o fóton decai do nível virtual para o nível fundamental. Nesse caso, a energia do fóton espalhado é $h\nu_0 + e_v$.

Figura 12: Esquema representativo dos espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.

O efeito Raman ressonante ocorre quando a frequência da radiação excitante apresenta uma energia próxima ou igual à energia de uma transição eletrônica da molécula em estudo (Figura 11C). A intensidade das bandas associadas aos modos vibracionais relacionados ao cromóforo pode ser intensificada por um fator de 10^5 . A espectroscopia Raman ressonante permite o estudo isolado de diferentes cromóforos através da escolha de linhas adequadas para a excitação de cada um deles. Estas características tornam a espectroscopia Raman ressonante uma importante técnica na caracterização de polímeros condutores, pois estes são materiais multi-cromofóricos.

Quando um polímero condutor é dopado, observam-se novas bandas de absorção eletrônicas. Contudo, o tipo de carregadores de carga (polarons, bipolarons e solitons) não pode ser determinado utilizando somente a espectroscopia no IR. Em contrapartida, como as absorções eletrônicas estão associadas aos portadores de carga criados pela dopagem, é possível obter o espectro vibracional de cada segmento através da espectroscopia Raman ressonante variando-se a radiação excitante.

Na literatura são reportados estudos vibracionais da PANI utilizando moléculas modelos e oligômeros [74-78], substituição isotópica [79-81] e cálculos vibracionais [82-85]. Porém, não há na literatura um estudo vibracional da PANI utilizando um mesmo

procedimento de síntese, suas diferentes formas (estados de oxidação e protonação) e usando diferentes radiações excitantes. Este foi um dos objetivos deste trabalho.

Furukawa e colaboradores realizaram a atribuição de bandas Raman e IR características das formas ES, EB e LB sintetizadas eletroquimicamente. Para a atribuição vibracional foram utilizadas polianilinas substituídas com ^{15}N , deuteradas e compostos modelo derivados do N, N'-difetil-1,4-benzenodiamina [74,79]. A deuteração da PANI em diferentes posições da cadeia polimérica permitiu a atribuição das bandas associadas ao $\beta\text{N-H}$ e $\beta\text{C-H}$ nos anéis quinônicos e benzênicos [81]. Um estudo vibracional utilizando uma série de oligômeros da PANI em diferentes estados de oxidação foi realizado por Boyer e colaboradores que permitiu a atribuição dos modos vibracionais característicos da LB, EB e PB [77,82]. Através do uso da espectroscopia Raman ressonante foi possível observar a conversão de segmentos quinônicos em radicais cátions após o processo de dopagem secundária [86]. Um resumo das principais bandas Raman e IR da polianilina em suas diferentes formas e respectivas atribuições é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Atribuição das bandas vibracionais (cm⁻¹) observadas nos espectros IR e Raman (λ_0 indicado) da LB, ES, EB e PB.

Leucoesmeraldina		Sal de Esmeraldina					Esmeraldina Base			Pernigranilina Base		Atribuição
IR	Raman 488 nm	IR	Raman 457,9 nm	Raman 514,5 nm	Raman 676,4 nm	Raman 1064 nm	IR	Raman 457,9 nm	Raman 676,4 nm	IR	Raman 676,4 nm	
811 ¹	820 ¹ 868 ²		830 ¹ /851 ³		810 ⁴ 886 ⁴ /874 ³		824 ⁶		747/780 ² 840 ⁶		788 ⁶ 844 ⁶ 848 ⁶	def anel (Q) def anel (SQ) γ C-H Def. do anel(B)
1107 ² /1167 ²	1181 ^{1,2} 1221 ^{1,2}	1132 ⁴ /1246 ⁴ 1109 ⁴ /1178 ⁴	1193 ¹ 1263 ^{1,3}		1164 ^{3,4} 1188 ³	1177 ⁵	1180/1172 ² 1216 ²	1161 ⁶ 1182 ⁶	1164 ² 1220 ⁶ 1220 ²		1157 ⁶ 1211 1215 ⁶	β C-H(Q) β C-H(SQ) β C-H(B) ν C-N(B)
1283 ¹		1356 ⁴		1320 ¹	1337 ³							β C-H+ ν C-N ν C-N (SQ)
1497 ¹				1490 ¹			1378 ² 1494 ²		1419 ² 1482 ⁶ 1465 ²	1488 ²	1418 ⁶ 1480 ⁶ 1491 ⁶	ν C-C(Q) ν C-C + β C-H (B) ν C=N
		1497 ¹ 1477 ⁴			1518 ³	1504 ⁵						Anel quinônico(Q) β N-H
		1558 ⁴			1586 ³							ν C-N+ Q19a
						1592 ⁵	1590 ²		1582	1570 ⁶	1579 ⁶	ν C-C + β C-H(SQ) ν C-C(Q)
1614 ¹	1621 ^{1,2}	1608 ⁴	1626 ^{1,3}			1621 ⁵		1617 ⁶				ν C-C(B)

(1) Ref [79], (2) Ref [77], (3) Ref [85], (4) Ref [78], (5) Ref [87], (6) Ref [75]

(2) Q = segmento quinônico, B = segmento benzênico, SQ = segmento semiquinônico

1.6.3 XANES

A espectroscopia de absorção de raios X é utilizada na identificação de elementos químicos e na caracterização estrutural de materiais, minerais biomoléculas, etc. Os espectros de absorção de raios X são sensíveis aos ambientes químicos e podem dar informações sobre o estado de oxidação, o tipo de ligação, o número de coordenação e a estrutura atômica local. Os espectros de absorção de raios X são divididos em duas partes, como ilustrado na Figura 13: XANES (x-ray absorption near edge structure), que compreende uma região de cerca de 50 eV após a borda de absorção, e EXAFS (extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy), que compreende uma região que pode se estender até 1000 eV após a borda de absorção. O XANES é sensível ao estado de oxidação e geometria do átomo absorvedor e é usado na especiação de um determinado elemento químico, enquanto que o EXAFS é usado para se determinar distâncias de ligação, número de coordenação e espécies vizinhas do átomo absorvedor [88].

Figura 13: Exemplo de espectro de absorção de raios X indicando as regiões XANES e EXAFS.

Na literatura são reportados estudos XANES na borda *K* do nitrogênio de alguns compostos nitrogenados mostrando a viabilidade do emprego dessa técnica na caracterização principalmente do estado de oxidação e do tipo de ligação envolvendo o átomo absorvedor [89,90].

Henning e colaboradores, utilizando a técnica XANES na borda *K* do nitrogênio, realizaram a caracterização dos diferentes tipos de ligações dos átomos de nitrogênio da LB, EB e ES [91]. Os espectros XANES das diferentes formas da PANI apresentam transições $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ que são influenciadas pelas cargas parciais e tipos de ligações do átomo de nitrogênio. O pico em 402,1 eV foi atribuído ao nitrogênio amínico e foi observado no espectro da LB, EB e ES. Os picos em 397,4 e 400,4 eV observados no espectro da EB foram atribuídos as transições $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ dos segmentos imínicos ($=N^-$) e ($=N=$), respectivamente. Os picos em 397,4 e 400,4 eV não foram observados no espectro da ES, e um novo pico em 398,8 eV ($-HN^{\bullet+-}$) foi atribuído aos radicais cátions. Foi demonstrado que a relação de intensidade entre os picos 397,4 e 398,8 eV pode ser utilizado no monitoramento do grau de protonação da esmeraldina.

1.6.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) é uma técnica de caracterização e quantificação de amostras contendo elétrons desemparelhados como radicais orgânicos e metais de transição. Por esta razão, esta é uma importante técnica na caracterização de polímeros condutores, na identificação e quantificação dos portadores de carga que apresentam elétrons desemparelhados [92].

A técnica de EPR baseia-se na absorção de radiação na faixa de microondas com transições entre os níveis de energia Zeeman que se originam da interação dos elétrons paramagnéticos pela aplicação de um campo magnético externo. Quando os elétrons são submetidos a um campo magnético há a formação de dois estados de spin ($m_s = +1/2$ e $-1/2$) como mostrado na Figura 14. A diferença de energia entre esses estados é dada por:

$$\Delta E = \pm \mu_B g B$$

Onde: μ_B = é o magneton de Bohr

g = fator g (constante)

B = campo magnético aplicado

Figura 14: Níveis de energia de um elétron em um campo magnético nulo e aplicado.

O espectro de EPR é obtido com uma radiação fixa na região de microondas e variando-se o campo magnético (B). Na condição de ressonância observa-se a absorção da radiação. Devido a fatores experimentais, mede-se a derivada primeira da curva de absorção e por isso o espectro EPR assume a forma mostrada na Figura 15.

Figura 15: (a) Curva de absorção EPR e (b) sua derivada primeira.

O processo de dopagem do polipirrol foi investigado utilizando a técnica de EPR [93]. Verificou-se a presença de polarons ($\text{spin } \frac{1}{2}$) nas amostras com um baixo grau de dopagem, o sinal EPR atinge uma saturação em níveis médios de dopagem e então decresce com o aumento da dopagem. Em amostras altamente dopadas não se observa sinal EPR (carregadores de carga sem spin) indicando que há uma recombinação de polarons em bipolarons.

MacDiarmid e colaboradores realizam medidas EPR de amostras de esmeraldina base tratadas com soluções ácidas de diferentes pH [94]. Observou-se um aumento de condutividade e de número de spins com a diminuição do pH (maior grau de dopagem) demonstrando que a condutividade no sal de esmeraldina está associada à presença de polarons. Genies e Lapkowiski realizaram medidas EPR *in situ* durante a voltametria cíclica da polianilina [95]. Foi observado que durante a oxidação dos segmentos amina há a formação de polarons que se recombina formando bipolarons em um processo semelhante ao observado para o polipirrol.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização espectroscópica, principalmente através da espectroscopia Raman ressonante, da polianilina em diferentes ambientes químicos.

Objetivos específicos são os seguintes:

- Caracterizar espectroscopicamente a PANI sintetizada em meio aquoso ácido e em acetonitrila/água, utilizando Cu(II) como agente oxidante.
- Caracterizar espectroscopicamente a PANI sintetizada nas matrizes inorgânicas Cu(II)-MCM-41, Cu(II)-MMT e α -ZrP.
- Entender o processo de polimerização da anilina em diferentes ambientes químicos.
- Estudar espectroscopicamente a interação entre a PANI e íons metálicos.
- Investigar o efeito da proporção Metal/PANI e da concentração nos diferentes segmentos formados em solução de NMP.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses estão listados na Tabela 3. Todos os outros reagentes foram utilizados como recebidos com exceção da anilina e do m-cloroperbenzóico que foram purificados através de destilação a pressão reduzida e recristalização, respectivamente.

Tabela 3: Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula/Estrutura	Massa molar g mol ⁻¹	Teor %	Procedência
Acetato de cobre	(CH ₃ COO) ₂ Cu·H ₂ O	199,65	98	Merck
Acetona	CH ₃ COCH ₃	58,08	99,5	Synth
Acetonitrila	CH ₃ CN	41,05	99,5	Synth
Ácido acético	CH ₃ COOH	60,05	99	Merck
Ácido clorídrico	HCl	36,46	37	Merck
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	98,00	85	Merck
Ácido m-cloroperbenzóico	C ₆ H ₄ ClCO ₃ H	172,57	77	Aldrich
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	98,0	Merck
Anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	99	Aldrich
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	[CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(CH ₃) ₃] ⁺ Br ⁻	364,45	98	Aldrich
Cloreto cúprico	CuCl ₂ ·2H ₂ O	170,48	99,0	Merck
Cloreto de Zinco	ZnCl ₂	136,28	98,0	Merck
Cloreto de zirconila	ZrOCl ₂ ·8H ₂ O	322,25	98	Aldrich
Cloreto férrico	FeCl ₃ ·6H ₂ O	270,33	99,0	Merck
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	46,07	99,5	Synth
Éter dietílico	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	74,12	98,0	Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	35,05	30	Merck
N,N-dimetilacetamida	CH ₃ CON(CH ₃) ₂	87,12	99	Merck
Nitrato cúprico	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	241,60	99,0	Merck
N-metil pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	99,13	99,5	Merck
Persulfato de amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	98	Merck
Propilamina	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	59,11	99	Aldrich
Tetraetil ortossilicato	(C ₂ H ₅ O) ₄ Si	208,33	98	Merck
Trietilamina	(C ₂ H ₅) ₃ N	101,19	99,5	Aldrich

3.2 Preparação dos polímeros em solução

3.2.1 Síntese do sal de esmeraldina (ES)

A síntese do sal de esmeraldina foi realizada utilizando o procedimento reportado na literatura [96]. Foram preparadas soluções aquosas de persulfato de amônio e anilina em HCl 1 mol L⁻¹. Adicionou-se 5,75g de (NH₄)₂S₂O₈ (25,2 mmol) a 100 mL de uma solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹. 10 mL de anilina (109,5 mmol) foram adicionados a 150 mL de HCl 1 mol L⁻¹. As soluções foram previamente resfriadas em banho de gelo. Gotejou-se a solução de persulfato à solução de anilina e deixou-se sob agitação por 1,5 h em banho de gelo. Observou-se a formação de um precipitado verde escuro que foi isolado em funil de Büchner e lavado com pequenas porções de HCl 1 mol L⁻¹ até o filtrado tornar-se incolor. O sólido foi seco em dessecador.

3.2.2 Síntese da esmeraldina base (EB)

A forma esmeraldina base foi preparada através da desprotonação da ES [96]. O sólido obtido no item anterior (ES) foi adicionado a 250 mL de solução aquosa de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e deixado sob agitação por 10 minutos. O pH foi ajustado para aproximadamente 8 gotejando-se de uma solução aquosa de NH₄OH 1 mol L⁻¹. A suspensão foi mantida sob agitação por mais 15 horas e o sólido de coloração azul intenso foi separado em funil de Büchner e lavado com porções de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹. O sólido foi novamente tratado com 250 mL de NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e mantido por agitação por 1 hora. O sólido foi filtrado à vácuo, lavado com NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e seco em dessecador.

3.2.3 Síntese da pernigranilina base (PB)

A síntese da forma totalmente oxidada da PANI foi realizada segundo o procedimento descrito na literatura [97]. Dissolveu-se 0,5 g de EB em uma solução contendo 50 mL de *N*-metil pirrolidona (NMP) e 2,5 mL de ácido acético glacial. Adicionou-se lentamente e sob agitação a esta solução 5 mL de ácido acético glacial contendo 0,36 g de ácido *m*-cloroperbenzóico previamente purificado conforme referência [98]. Após 15 minutos, adicionou-se 5 mL de trietilamina que resultou na

formação de um precipitado de cor violeta intenso. O sólido foi lavado com acetona e éter dietílico, deixado em acetona por 30 minutos e depois filtrado e seco em dessecador.

3.2.4 Síntese de polianilina utilizando Cu(II) como oxidante

A polianilina foi sintetizada utilizando Cu(II) como agente oxidante adaptando-se o procedimento descrito na literatura [99]. 5,0 mL de anilina (54 mmol) foi adicionada a uma solução contendo 0,920 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (5,4 mmol), 10,0 mL de água deionizada e 10,0 mL de acetonitrila. Esta mistura foi deixada sob agitação por 24 horas. O sólido escuro formado foi filtrado e lavado com metanol, HCl 1,0 mol L^{-1} e água deionizada. O sólido foi seco em dessecador e denominado PANI-Cu/ACN. Esta amostra foi caracterizada através de análise elementar: 66,3% C, 4,44% H e 12,6% N (razão C/N = 6,1).

Realizou-se também a síntese da polianilina utilizando Cu(II) em meio aquoso ácido. Adotou-se a mesma razão molar anilina/oxidante e o meio ácido utilizados na síntese da ES com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. 4,67 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27 mmol) foram dissolvidos em 100 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} e esta solução foi adicionada a uma solução contendo 150 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} e 10 mL de anilina (108 mmol). A mistura reacional foi deixada sob agitação por 1 semana a temperatura ambiente. O sólido obtido de cor verde escuro foi filtrado e lavado com 200 mL de HCl 1,0 mol L^{-1} e subsequentemente com etanol até o filtrado tornar-se incolor. O polímero foi seco em dessecador sob vácuo a temperatura ambiente e foi denominado PANI-Cu/w. Esta amostra foi caracterizada através de análise elementar: 57,0% C, 4,56% H e 8,90% N (razão C/N = 6,3). De acordo com os dados de análise termogravimétrica, essa amostra apresenta cerca de 10% em massa de água e o resíduo após o aquecimento ao ar até 900 °C é de 1% em massa.

3.2.5 Síntese do complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$ (an=anilina)

O complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$ foi sintetizado seguindo o procedimento descrito na literatura [100]. 0,1705 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,0 mmol) foi dissolvido em 60 mL de etanol. Adicionou-se a esta mistura uma solução contendo 0,18 mL de anilina (2,0 mmol) em 40 mL de éter etílico. Esta mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por 2

horas. Realizou-se a filtração em funil de Büchner e o sólido foi lavado com etanol. O sólido obtido de cor verde oliva foi seco em dessecador. O complexo foi caracterizado através de análise elementar: 45,2% C, 4,60% H e 8,58% N. (Calculado considerando a fórmula $C_{12}H_{14}N_2Cl_2Cu$: 44,9% C, 4,40% H e 8,73% N).

3.3 Interação da PANI com metais de transição

3.3.1 Preparação da solução de EB em NMP

Adicionou-se lentamente 0,5 g de EB em 100 mL de NMP sob agitação, a mistura foi mantida sob agitação por 24 h em temperatura ambiente. Partículas não dissolvidas foram removidas através da filtração utilizando membrana Millipore com diâmetro de poro de 0,7 μm . A concentração da EB na solução de NMP foi determinada pela medida de absorção da banda em 630 nm. A absortividade molar utilizada (considerando unidades monoméricas) $\epsilon=5500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, foi determinada por Yamamoto e colaboradores [101]. A massa molar da unidade monomérica foi calculada considerando que uma unidade repetitiva da EB é constituída por quatro anéis com dois nitrogênios amínicos e dois imínicos como mostrado na Figura 2. A massa molar dessa unidade repetitiva é 362,4 g $\cdot \text{mol}^{-1}$, porém como ela apresenta 4 unidades provenientes da anilina, sua massa foi dividida por 4 para obter o valor da massa molar da unidade monomérica (90,6 g $\cdot \text{mol}^{-1}$).

3.3.2 Preparação das soluções e filmes contendo metais de transição e EB

Soluções estoques de concentração $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de íons de metais transição em NMP foram preparadas utilizando os sais $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $ZnCl_2$. As soluções de EB/metálico de transição foram preparadas através da mistura das soluções de EB e do sal de modo a se obter a concentração desejada.

Os filmes EB/metálico de transição foram preparados usando soluções EB/metálico em NMP, através da evaporação do solvente sobre lâminas de vidro na temperatura de 60 °C.

3.3.3 Síntese dos polímeros Cu-PANI, Fe-PANI e Zn-PANI (suspensão)

A preparação da PANI contendo os metais de transição foi feita adaptando-se um procedimento no qual a forma EB é dopada com os metais utilizando um solvente aprótico [15]. Na síntese de polianilina dopada com Fe(III) dissolveu-se 0,448 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mmol) em 20 mL de nitrometano e a esta solução foram adicionados 0,150 g de EB (1,65 mmol em relação às unidades monoméricas). A mistura foi deixada sob agitação por aproximadamente 15 horas e o sólido resultante foi filtrado e lavado com nitrometano. O sólido obtido de coloração verde escura foi seco em dessecador contendo CaCl_2 , a temperatura ambiente.

O mesmo procedimento acima foi utilizado para os íons Zn(II) e Cu(II). Foi utilizado 0,2250g de ZnCl_2 (1,65 mmol) e a reação foi feita em nitrometano. Para a preparação do polímero com Cu(II), foi utilizado 0,2826 g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,65 mmol) em acetonitrila. Os sólidos obtidos apresentam coloração verde escura. Os resultados de análise elementar para estas amostras são mostrados na Tabela 4. A discussão dos dados de análise elementar encontra-se na seção 4.2.1 na página 55.

Tabela 4: Dados de análise elementar da PANI dopada com metais de transição.

Amostra	%C	%N	%H	%Fe	%Cu	%Zn	N/Metal
Fe-PANI	42,9	8,24	4,04	11,5	—	—	2,9
Cu-PANI	44,9	8,75	3,91	—	9,63	—	4,1
Zn-PANI	36,9	6,80	3,91	—	—	13,7	2,3

3.4 Preparação das matrizes hospedeiras

3.4.1 Síntese da MCM-41

A matriz mesoporosa MCM-41 foi sintetizada pela da hidrólise básica do tetraetilortossilicato (TEOS) em meio aquoso como descrito na literatura [102]. Utilizou-se o brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB) como surfactante. 150 mL de uma solução aquosa de NH_4OH (30 % em massa) foi adicionada a 205 mL de água destilada juntamente com 1,52 g de CTAB; esta mistura foi deixada sob agitação por 1 h. Em

seguida, adicionou-se 7,4 mL de TEOS e após alguns minutos observou-se a formação de um sólido branco. A mistura foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 4 h. A suspensão foi filtrada em funil de Büchner e lavado com aproximadamente 500 mL de água destilada. O precipitado foi seco em dessecador contendo sílica gel. O difratograma do material obtido apresenta um perfil semelhante ao reportado na literatura [102] confirmando a formação da estrutura característica da MCM-41.

O sólido obtido constitui-se de uma sílica estruturada contendo ainda o surfactante. Para a remoção da fase orgânica, o sólido foi calcinado a 540 °C por 12 horas com uma taxa de aquecimento de 100 °C/h sob fluxo de N₂ até a temperatura de 350 °C e então se trocou a atmosfera por um fluxo de ar (100 mL/min).

3.4.2 Síntese da matriz Cu(II)-MCM-41

A incorporação de íons Cu(II) na MCM-41 foi realizada seguindo o procedimento reportado por Tanamura e colaboradores [103]. 0,25 g de MCM-41 calcinada foi suspendida em 25 mL de solução etanólica de acetato de Cu(II) monoidratado 5,0 mmol L⁻¹. A suspensão resultante foi deixada sob agitação por 2 horas a temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e o sólido de coloração azul pálido foi lavado com etanol até o filtrado apresentar-se incolor. O sólido foi seco em dessecador. O espectro FT-Raman da matriz Cu(II)-MCM-41 apresenta bandas em 2903, 2938 e 2971 cm⁻¹ atribuídas ao νC-H, indicando que os íons Cu(II) estão impregnados na MCM-41 na forma de acetato de cobre.

3.4.3 Preparação da matriz Cu(II)-MMT

A argila Swy-2 montmorilonita (Clay Minerals Repository) foi tratada com cloreto de sódio para obtenção da forma homoiônica com íons Na⁺. Preparou-se uma suspensão contendo 100 mL de água deionizada, 2,6 g de MMT na forma sódica e 0,283 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O (excesso de 3 vezes da capacidade de troca da argila). A suspensão foi mantida sob agitação por 24 horas em temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada em filtro Millipore 0,22 µm e o sólido foi lavado com água deionizada até que não se detectasse o Cu(II) na água de lavagem. O sólido obtido de coloração azul pálido foi estocado na forma de uma suspensão aquosa (2,6 g/100 mL de água deionizada).

3.4.4 Síntese da matriz lamelar α -ZrP

O α -ZrP foi preparado seguindo uma rota sintética na qual primeiramente obtém-se o material na forma amorfa e após refluxo em H_3PO_4 este é convertido em α -ZrP cristalino. Seguiu-se o procedimento de número X descrito por Clearfield e Stynes [104]. 5,50 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 100 mL de uma solução aquosa de HCl 3,0 mol $\cdot$ L⁻¹. Esta solução foi adicionada lentamente a 400 mL de uma solução aquosa contendo H_3PO_4 e HCl , de modo que a mistura final tenha a concentração: 3,0 mol $\cdot$ L⁻¹ de HCl e 2,8 mol $\cdot$ L⁻¹ de H_3PO_4 . A mistura foi deixada sob agitação por 12 horas. A mistura foi filtrada e lavada com solução aquosa de H_3PO_4 2% até a água de lavagem não apresentar íons Cl^- . O sólido foi seco em dessecador utilizando CaCl_2 como secante. O sólido seco foi deixado sob refluxo em solução aquosa de H_3PO_4 8,4 mol $\cdot$ L⁻¹ por 20 horas. Filtrou-se o sólido obtido e lavou-se com água deionizada. O produto sólido obtido foi seco em dessecador. O sólido obtido apresenta picos de difração em 11,4, 19,6, 24,7 e 27,5° que confirmam a formação da fase α -Zr(HPO_4)₂·H₂O [66].

3.5 Polimerização da anilina nas matrizes hospedeiras

3.5.1 Polimerização da anilina em MCM-41

A síntese da MCM-41-PANI foi feita adaptando-se o procedimento descrito na literatura [41] na qual a incorporação do monômero é realizada na fase de vapor e a polimerização ocorre em meio ácido com o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante. A incorporação de anilina na MCM-41 foi realizada pela exposição do sólido mesoporoso ao vapor de anilina em dessecador por 24 horas. A quantidade de anilina no sólido inorgânico foi estimada através de dados de análise termogravimétrica (ca. 35% em massa).

Para a polimerização, adicionou-se 0,1 g de anilina-MCM-41 em 5 mL de HCl 0,2 mol $\cdot$ L⁻¹ e a esta suspensão, adicionou-se 0,086 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (relação molar anilina/oxidante = 1). A reação foi mantida em banho de gelo sob agitação por 4 horas. Observou-se a mudança de cor da suspensão de branca para verde escura. O sólido

obtido foi isolado e lavado com 25 mL de HCl 0,2 mol·L⁻¹ e seco em dessecador (será denominado PANI-MCM-41). Dados de análise elementar mostraram que a amostra possui: 19,2% C, 3,70% H e 3,74% N (razão C/N = 6,0).

3.5.2 Polimerização da anilina em Cu(II)-MCM-41

A oxidação da anilina na matriz Cu(II)-MCM-41 foi realizada expondo o sólido ao vapor de anilina em um dessecador por 2 dias a temperatura ambiente. Logo nas primeiras horas de exposição, observou-se a mudança da coloração azul para marrom. Após a exposição do sólido à anilina, a amostra foi deixada sob vácuo dinâmico por 12 h. A amostra foi denominada PANI-Cu-MCM. Essa amostra foi caracterizada através de análise elementar: 13,1% C, 2,4% H e 2,22% N (razão C/N = 6,9). A quantidade de polímero pode ser estimada em cerca de 15 %, considerando que todo nitrogênio é proveniente do polímero.

3.5.3 Polimerização da anilina em Cu(II)-MMT

Filmes de argila Cu(II)-MMT foram obtidos através da evaporação da suspensão de argila em uma lâmina de vidro em dessecador, a temperatura ambiente. Os filmes foram expostos a vapor de anilina em dessecador por duas semanas.

3.5.4 Polimerização da anilina em α -ZrP

A primeira etapa para a polimerização da anilina em α -ZrP foi a intercalação da anilina nesta matriz. A intercalação da anilina foi realizada utilizando a anilina pura. 0,2 g α -ZrP foram adicionados a 10 mL de anilina recém-destilada. O sistema foi deixado sob agitação em anilina por 7 dias em temperatura ambiente. O sólido foi lavado com acetona e água deionizada e seco em dessecador.

O sólido branco obtido, denominado anilina-ZrP, apresenta 10,7 %C, 1,95 %H e 2,05 %N. (Calculado para α -Zr(HOPO₃)₂·2(C₆H₅NH₂): 30,7 %C, 3,44 %H e 5,97 %N) Através dos resultados de análise elementar, considerando que todo o carbono da amostra provém da anilina, inferiu-se que a anilina intercalada corresponde a 14% em massa do material anilina-ZrP (Calculado para α -Zr(HOPO₃)₂·2(C₆H₅NH₂): 39, %).

0,25 g de anilina-ZrP foram suspensos em 40 mL de água destilada, adicionou-se 0,084 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolvidos em 10 mL de água destilada (a polimerização foi realizada utilizando a razão molar anilina:oxidante igual a 1). Esta mistura foi deixada sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. O sólido verde obtido foi filtrado e lavado com água destilada e seco em dessecador.

3.5.5 Preparação dos filmes auto-montados de PANI e α -ZrP

O substrato utilizado para a montagem dos filmes auto-montados de PANI e α -ZrP foram lâminas de vidro. As lâminas de vidro foram limpas adaptando-se o procedimento descrito na literatura [105]: (1) banho em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc.})/\text{H}_2\text{O}_2$ (7:3 v/v) por 1 h e (2) banho em solução de $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3$ (5:1:1 v/v) por 30 minutos. Os substratos foram abundantemente enxaguados com água deionizada (18,2 M Ω) após cada passo.

A solução aquosa de ES foi preparada seguindo o procedimento descrito na literatura [106]. Adicionou-se 100 mg de EB à 5 mL de dimetilacetamida (DMA); esta mistura foi deixada sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente e filtrada utilizando membrana Millipore de 0,7 μm .

Adicionou-se lentamente 2 mL da solução de EB em DMA em 8 mL de água deionizada que teve seu pH previamente ajustado para 3,0 utilizando HCl. Ajustou-se o pH para 2,5 usando solução aquosa de HCl. A mistura obtida foi filtrada utilizando membrana Millipore de 0,45 μm .

A esfoliação do sólido lamelar α -ZrP foi realizada seguindo o procedimento descrito na literatura [107]. Adicionou-se 1,5 g do sólido cristalino α -Zr a 125mL de água deionizada e 27 mL de solução aquosa de propilamina 0,12 mol L⁻¹. A mistura reacional foi deixada sob agitação a temperatura ambiente por 7 dias e então foi centrifugada. Utilizou-se somente o sobrenadante para a preparação dos filmes.

Os filmes foram fabricados através do tratamento do slide em soluções contendo o polication (ES) e o poliânion (α -ZrP esfoliado). O slide foi mergulhado na solução de ES por 3 minutos, lavado com solução aquosa de HCl (pH = 2,5) e seco. Após esse processo, mergulhou-se o slide na solução de α -ZrP por 3 minutos, lavou-se com solução

aquosa de HCl e o slide foi seco ao ar. Esse procedimento foi repetido o número de vezes necessário para atingir a quantidade desejada de bicamadas.

3.6 Instrumentação

Os espectros Raman das amostras na forma de pó, filme ou solução foram obtidos em um microscópio Raman Renishaw (system 3000) acoplado a um detector CCD. A focalização do laser na amostra e a coleta da radiação espalhada foram feitas através de um microscópio metalúrgico Olympus modelo BH2-UMA. Foram utilizadas as linhas de excitação na região do visível em 632,8 nm com um laser de He-Ne (Spectra Physics, modelo 127) e 457,9, 488 e 514,5 nm com um laser de íons Ar^+ (Omnichrome, modelo 543-AP). A potência do laser foi mantida abaixo de 0,7 mW para evitar a degradação das amostras.

Os espectros FT-Raman foram registrados em um espectrômetro FT-Raman Bruker FRS100/S utilizando a linha em 1064 nm de um laser Nd:YAG (Coherent COMPASS 1064-500N) com divisor de feixe de quartzo e detector de Ge refrigerado a nitrogênio líquido. A potência do laser foi mantida abaixo de 20 mW para evitar a degradação das amostras.

Os espectros IR foram obtidos usando um instrumento BOMEM MB-100 com resolução de 4 cm^{-1} ; as amostras sólidas foram dispersas em pastilha de KBr.

As medidas termogravimétricas foram feitas utilizando o instrumento Shimadzu TGA-50 sob atmosfera de ar sintético ou N_2 (50 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ até 900°C , utilizando cadinho de platina.

Os difratogramas de raios X das amostras na forma de filme foram registrados em um difratômetro Phillips MPD-1880 com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu ($1,5418\text{ \AA}$) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP. Os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó foram registrados em um difratômetro Rigaku, modelo

Miniflex, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu (1,5418 Å) e filtro de Ni. Estas medidas foram realizadas no Laboratório da Profa. Dra. Vera R. L. Constantino (IQ-USP).

Os espectros UV-VIS-NIR foram registrados no espectrofotômetro Shimadzu UV3101PC. Os espectros UV-VIS-NIR de soluções foram medidos utilizando celas de quartzo de 0,1 mm de caminho óptico. Os espectros de reflectância foram registrados acoplando-se uma esfera integradora ISR-3100 e utilizou-se o $BaSO_4$ como referência (100% reflectância).

Os espectros EPR das amostras na forma de pó ou solução foram obtidos utilizando um instrumento Bruker EMX operando na banda-X na temperatura de 77 K, usando DPPH (α,α' -difetil- β -picrilhidrazil) como padrão de calibração ($g=2.0036$). Essas medidas foram realizadas no Laboratório da Profa. Dra. Ohara Augusto (IQ-USP).

Os espectros de luminescência foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro Spex 212 L com uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada a água. Os espectros foram registrados a temperatura ambiente. Estas medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Hermi F. de Brito (IQ-USP)

A massa molar dos polímeros foi medida através de cromatografia de permeação em gel (GPC) no laboratório do Prof. Dr. Luiz Henrique Catalani (IQ-USP). Os polímeros desprotonados foram dissolvidos em NMP e o solvente carregador utilizado foi NMP contendo 0,1 % de LiCl. As colunas de GPC utilizadas foram Supelco Progel TSK G4000, TSK G5000 e TSK G3000, mantidas a 60 °C, o fluxo do solvente foi de 0,5 mL.min⁻¹. Um detector em 330 nm foi utilizado para monitorar a eluição do polímero. Uma curva de calibração foi obtida utilizando padrões de poliestireno de massa molar 50000, 30000, 17500, 9000, 5000 e 2500 D.

As análises elementares (CNH) foram realizadas utilizando um equipamento Perkin-Elmer modelo 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da USP. As amostras de PANI dopadas com metais foram tratadas com ácido nítrico e a quantidade

de metal foi determinada por ICP usando o equipamento Spectro Analytical Instruments da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

As medidas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foram realizadas sob a proposta de pesquisa “Caracterização espectroscópica e morfológica dos nanocompósitos de polímeros condutores em diferentes matrizes” (Propostas XAS 1930, SGM 1026, 1427 e 2169).

Os espectros XANES na borda K do N foram obtidos na linha SGM do LNLS. Esta linha possui dois monocromadores de grade esférica e opera na faixa de energia de 240 a 1500 eV. Os espectros foram obtidos no modo de detecção de elétrons sob ultra-alto vácuo (10^{-8} mbar). Os valores de energia foram calibrados utilizando o primeiro pico do espectro XANES do KNO_3 (405,5 eV) [108].

As medidas XANES na borda K do Fe e na borda K do Cu foram realizadas utilizando a linha XAS do LNLS. Para estas medidas, utilizou-se um monocromador de cristal de Si (111) e a detecção foi realizada utilizando o modo de fluorescência. As amostras sólidas na forma de pó foram dispersas em água ou isopropanol e em seguida foram filtradas utilizando um sistema de filtração Millipore, dessa forma o sólido permanecia aderido à membrana de filtração e esta foi fixada em um suporte para slides. O monocromador foi calibrado na borda K do cobre utilizando uma folha de cobre metálico e na borda K do Fe utilizando uma folha de ferro metálico.

As medidas de SAXS foram feitas utilizando a linha SAS do LNLS, utilizando-se a radiação de 1,488 Å. Utilizou-se um porta amostra de janela de mica com espessura da amostra de 1 mm e distância entre a amostra e o detector de 435,9 mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Polimerização da anilina em meio homogêneo

4.1.1 Síntese utilizando persulfato como agente oxidante (padrões)

A polianilina nas formas ES, EB e PB foram sintetizadas quimicamente utilizando o persulfato como agente oxidante. Os espectros UV-VIS-NIR, Raman ressonante e IR destes polímeros foram utilizados como padrões na caracterização dos sistemas investigados neste trabalho.

Os espectros de absorção no UV-VIS-NIR da EB, ES e PB apresentados na Figura 16 concordam com os reportados na literatura [24,69]. A EB apresenta uma banda de absorção em 330 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e outra em 630 nm atribuída à transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. Para a PB observa-se o deslocamento dessa banda para 535 nm. A ES apresenta uma banda em 380 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, uma banda em 420 nm característica da forma polarônica e na região de 600 nm observa-se o início de uma banda que se estende até o NIR que é atribuída aos segmentos polarônicos [24,69].

Figura 16: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR da esmeraldina base, sal de esmeraldina e pernigranilina base.

Os espectros Raman ressonante da ES, EB e PB são mostrados na Figura 17 e a atribuição das bandas vibracionais destes polímeros é listada na Tabela 2. No espectro Raman ressonante da EB utilizando a radiação excitante em 632,8 nm, a condição de ressonância com os segmentos quinônicos é satisfeita (Figura 16) e, por isso, observa-se somente as bandas características desses segmentos: 1160 (β C-H do anel quinônico), 1219 (ν C-N), 1470 (ν C=N) e 1586 cm^{-1} (ν C=C). Essas bandas também são observadas nos espectros utilizando as radiações excitantes 488 e 514,5 nm. Contudo, o espectro em 1064 nm apresenta novas bandas em 1328, 1376 e 1503 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas à presença residual de segmentos semiquinônicos que não foram desprontados com o tratamento com NH_4OH e só são observadas utilizando a linha de excitação em 1064 nm devido à ressonância dos segmentos polarônicos nesta radiação. A PB apresenta um comportamento de perfil espectral semelhante ao da EB, porém os espectros da PB apresentam um deslocamento para maiores número de onda da banda ν C=N e para menores números de onda da banda associada ao ν C=C.

Quando a EB é tratada com ácidos, os segmentos quinônicos são convertidos em semiquinônicos, resultando na forma condutora ES. As principais mudanças no espectro Raman da EB após a dopagem ($\lambda_0=632,8$ nm) são a diminuição da banda em 1470 cm^{-1} (ν C=N), característico de segmentos quinônicos, e o aparecimento do dubleto 1317/1336 cm^{-1} (ν C-N $^{+}$), atribuído aos radicais cátions, e o deslocamento das bandas em 1586 e 1219 cm^{-1} para 1580 e 1250 cm^{-1} , respectivamente. Quando se utiliza a radiação excitante em 488 nm, as bandas em 1193 e 1620 cm^{-1} são as mais intensas no espectro da ES e são atribuídas ao (β C-H) e (ν C-C), respectivamente, dos segmentos benzênicos.

Figura 17: Espectros Raman ressonante dos padrões EB, ES e PB.

Figura 18: Espectros IR PANI nas suas formas ES, EB e PB

Os espectros no infravermelho da ES, EB e PB, mostrados na Figura 18, estão em concordância com os reportados na literatura [79,80,97]. O espectro da EB apresenta a banda em 1587 cm^{-1} característica do $\nu\text{C}=\text{C}$ quinônico e a banda em 1493 cm^{-1} , relacionada ao $\nu\text{C}=\text{C}$ do anel benzênico. A relação entre estas duas bandas pode ser utilizada na avaliação do grau de oxidação da PANI. A intensidade da banda em cerca de 1130 cm^{-1} no espectro da ES é usada como uma medida do grau de dopagem da PANI.

4.1.2 Síntese da polianilina utilizando Cu(II) como agente oxidante

A Figura 19 mostra o espectro IR da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN onde w representa a preparação em meio aquoso e ACN em acetonitrila. O espectro da PANI-Cu/w é semelhante ao espectro da ES. Por outro lado, a PANI-Cu/ACN possui o espectro IR semelhante ao do polímero preparado por Toshima e colaboradores [99];

segundo os autores, a estrutura do polímero formado é do tipo ES com uma pequena quantidade de ramificações.

Figura 19: Espectros IR da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN.

Os espectros Raman ressonante utilizando diferentes radiações excitantes da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN são mostrados na Figura 20. O espectro Raman da PANI-Cu/w utilizando a radiação excitante em 1064 nm apresenta um perfil espectral semelhante ao da ES, indicando a presença de segmentos semiquinônicos neste polímero. Usando as radiações excitantes 632,8 e 514,5 nm surgem as bandas devido aos segmentos quinônicos (1219 , 1489 e 1580 cm^{-1}) e aos segmentos semiquinônicos (1252 , 1322 e 1618 cm^{-1}). Observa-se que o espectro Raman ressonante ($\lambda_0=632,8\text{ nm}$) da PANI-Cu/w apresenta uma menor relação de intensidade entre a banda em 1322 cm^{-1} ($\nu\text{C-}$

N^{•+}/semiquinona) e da banda em 1580 cm⁻¹ (νC-C/quinona). Este resultado indica que este polímero apresenta um menor grau de protonação que a ES.

Figura 20: Espectros Raman ressonante da PANI-Cu/w e PANI-Cu/ACN.

A polimerização da anilina em meio aquoso ácido com Cu(II) resulta em um polímero com as mesmas características espectrais do obtido quando se utiliza o persulfato como oxidante. O mecanismo de polimerização da anilina que resulta na ES-PANI é representado na Figura 5 [10]. Neste tipo de mecanismo, dependendo do meio, no caso ácido, prevalece o acoplamento na posição *para*, resultando no polímero com uma estrutura cabeça-cauda.

Os espectros Raman ressonante da PANI-Cu/ACN apresentam bandas (1414, 1440, 1453 e 1513 cm⁻¹) em todas as radiações excitantes e que não aparecem no espectro da ES. Este resultado não leva à estrutura polimérica proposta por Toshima e colaboradores [99]. Se o polímero apresentasse cadeias poliméricas do tipo ES com uma

pequena quantidade de ramificações, o espectro da PANI-Cu/ACN deveria ser similar ao da ES em 1064 nm, onde há ressonância com os segmentos radicais cátion, o que não é observado. Este resultado indica que o polímero sintetizado em meio de acetonitrila/água não apresenta segmentos cabeça-cauda, encontrados na cadeia polimérica da ES.

Colomban e colaboradores estudaram a polimerização oxidativa da anilina na presença de Cu(II) nos sólidos inorgânicos $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e aluminossilicato mesoporoso [46,48], onde se propôs a formação de uma mistura oligomérica que apresenta segmentos originados de uma polimerização cabeça-cauda e cabeça-cabeça. Comparando os espectros Raman da literatura dos polímeros confinados nos sólidos inorgânicos, com os da PANI-Cu/ACN, pode-se observar que as bandas em cerca de 1450 e 1510 cm^{-1} aparecem em ambos os espectros. Os autores atribuíram estas bandas a oligômeros da ES, contudo no estudo vibracional de oligômeros da PANI [78] são mostrados os espectros Raman dos oligômeros da ES que são similares ao espectro do polímero ES e diferentes dos polímeros confinados nos sólidos inorgânicos. Colomban e colaboradores atribuíram a banda Raman em 1085 cm^{-1} à formação de segmentos hidrazo (N-N), contudo esta banda juntamente com aquelas em 246, 350, 691, 751, 1003 e 1601 cm^{-1} , observadas no espectro dos polímeros confinados, estão presentes no espectro Raman do complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$ (Figura 21). Esta coincidência espectral sugere que a polimerização oxidativa da anilina pelo Cu(II) no $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e aluminossilicato mesoporoso resulta em uma mistura constituída de um polímero com estrutura da PANI-Cu/ACN e do complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$.

Figura 21: Espectro Raman do complexo $[\text{Cu}(\text{an})_2\text{Cl}_2]$. ($\lambda_0=1064 \text{ nm}$)

Uma das questões que surge sobre a natureza da PANI-Cu/ACN é se esta amostra é um oligômero ou um polímero. Na Tabela 5 estão listados a massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$), massa molar numérica média ($\overline{M}_n$) e o índice de polidispersividade das amostras PANI-Cu/ACN, PANI-Cu/w e ES medidos através da técnica de cromatografia de permeação em gel. O valor da $\overline{M}_w$ da ES é comparável ao valor reportado na literatura para uma ES preparada por uma rota sintética similar [109]. O valor de $\overline{M}_w$ da PANI-Cu/w é cerca de 2,5 vezes menor que da ES e concorda com o valor reportado para um polímero sintetizado usando perclorato de Cu(II) em acetonitrila [110]. O valor de $\overline{M}_w$ para a PANI-Cu/ACN is 16900 Da, e considerando a anilina como

um mero, este valor equivale a uma cadeia polimérica com aproximadamente 180 unidades repetitivas.

Tabela 5: Massa molar ponderal média e numérica média e índice de polidispersividade para diferentes amostras de PANI obtidos por GPC

Amostra	Massa molar ponderal média ($\overline{M}_w$)	Massa molar numérica média ($\overline{M}_n$)	Índice de polidispersividade ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)
PANI-Cu/w	37260	21670	1,7
PANI-Cu/ACN	16900	11230	1,5
ES	91960	64330	1,4

É reportado na literatura que complexos de Cu(II) promovem o acoplamento de compostos aromáticos na posição *orto* [111,112]. Um exemplo deste tipo de reação é mostrado na Figura 22. Existem ainda alguns exemplos mostrando que frequentemente há uma reação de ciclização após um acoplamento (C-N) na posição *orto* [113]. Se estes processos ocorrem durante a síntese da PANI-Cu/ACN, anéis fenazínicos devem estar presentes na cadeia polimérica. Os espectros Raman e IR da fenazina são mostrados na Figura 23. As bandas Raman em 1414 e 746 cm^{-1} no espectro da PANI-Cu/ACN (Figura 20) podem ser relacionadas às bandas em 1402 e 733 cm^{-1} no espectro da fenazina. A banda do polímero em 1513 cm^{-1} não apresenta uma banda correspondente no espectro Raman da fenazina, mas é observada no espectro IR deste composto. Estas correlações sugerem que anéis fenazínicos estão presentes na estrutura da PANI-Cu/ACN.

Figura 22: Acoplamento na posição *orto* através da oxidação do ácido benzóico utilizando sais de Cu(II) [112].

Figura 23: (a) espectro Raman ($\lambda_0=1064$ nm) e (b) espectro IR da fenazina.

Para verificar a presença de segmentos amínicos e quais as bandas relacionadas a estes grupos, o polímero PANI-Cu/ACN foi tratado com D₂O, pois os átomos de nitrogênio de aminas aromáticas possuem um caráter ácido e por isso podem trocar o H por D. Os espectros Raman da PANI-Cu/ACN e do polímero tratado com D₂O são mostrados na Figura 24. A principal diferença entre o espectro Raman da PANI-Cu/ACN e da PANI-Cu/ACN tratada com D₂O é a diminuição da intensidade relativa da banda em 1453 cm⁻¹ e o aparecimento de outra em 1427 cm⁻¹. Desta forma, embora a banda em 1453 cm⁻¹ não seja um modo puro de β NH, tem uma contribuição deste modo. Não foram observadas mudanças nas bandas em 1513 e 1414 cm⁻¹, a última presente como um ombro no espectro do polímero tratado com D₂O devido à sobreposição com a banda em 1427 cm⁻¹, demonstrando que estas bandas não apresentam contribuições de grupamentos amínicos. A presença de bandas relacionadas com modo de vibração NH indicam que além de anéis fenazínicos, a unidade repetitiva da PANI-Cu/ACN apresenta segmentos 1,4-fenilenodiamina.

Os resultados sugerem que os segmentos formados na polimerização da anilina usando Cu(II) em meio de acetonitrila/água são os mostrados na Figura 25. Na reação de ciclização, o Cu(I) produzido deve ser re-oxidado a Cu(II) pelo oxigênio atmosférico.

Figura 24: Espectro Raman da PANI-Cu/ACN (—) e PANI-Cu/ACN (—) tratada com D₂O.

Segmentos propostos:

Figura 25: Esquema de polimerização e segmentos propostos para o polímero PANI-Cu/ACN

Quando o polímero PANI-Cu/ACN é tratado com solução aquosa de HCl (1:1), observa-se sua dissolução, provavelmente devido à hidrólise. A ES também sofre hidrólise em meio ácido, porém, em menor extensão [114]. O espectro Raman do produto formado (Figura 26A) apresenta as bandas em 1283, 1330, 1384, 1496, 1550, 1590 e 1630 cm^{-1} que podem ser correlacionadas com as bandas observadas no espectro do corante fenosafranina (Figura 26B) em 1300 (1283), 1330 (1330), 1380 (1384), 1503 (1496), 1550 (1553), 1593 (1590) e 1634 (1630) cm^{-1} . Esse resultado reforça a presença de

estruturas cíclicas na PANI-Cu/ACN, pois uma possibilidade é que os produtos de hidrólise sejam pequenos segmentos com estrutura semelhante a este corante.

Figura 26: Representação esquemática da hidrólise da ligação nitrogênio-carbono na polianilina e PANI-Cu/ACN e espectros Raman ($\lambda_0=633$ nm) da PANI-Cu/ACN tratada com HCl (A) e da fenosafranina (B)

A estrutura da PANI-Cu/ACN também foi identificada utilizando a técnica de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) na borda *K* do Nitrogênio. Espectros de diferentes compostos contendo o nitrogênio em diferentes estados de oxidação foram registrados para obter-se espectros XANES de padrões. Na Tabela 6 estão listados as

estruturas e a atribuição tentativa das bandas dos compostos modelo: azul do Nilo (amina, anel oxazínico e imina positiva), fenosafranina (amina, anel fenazínico e imina positiva), verde de Janus (amina e anel fenazínico), fenazina, ES, EB e PB. Os espectros XANES da PANI-Cu/ACN e de compostos utilizados como padrões são mostrados na Figura 27. O espectro XANES da PANI-Cu/ACN apresenta uma banda intensa e larga centrada em 398,2 eV. Esta banda pode ser atribuída à soma de picos em 397,7 eV (nitrogênio imínico), 398,2 eV (nitrogênio fenazínico), 398,4 eV (nitrogênio imínico anel), 399,7 eV (nitrogênio imínico positivo) e 401,7 eV (nitrogênio amínico). Estes resultados corroboram os dados obtidos através do Raman ressonante e IR, confirmando a presença de segmentos cíclicos, grupos quinona e amina na estrutura da PANI-Cu/ACN. A observação de nitrogênio imínico no espectro XANES leva a uma proposta alternativa para a atribuição da intensa banda Raman em 1513 cm^{-1} : ao invés de uma banda do anel fenazínico, ela poderia ser atribuída ao $\nu\text{C}=\text{N}$ de segmentos quinonadiimina ou aos dois segmentos.

Figura 27: Espectro XANES da PANI-Cu/ACN e de padrões.

Tabela 6: Atribuição tentativa dos picos presentes nos espectros N K XANES de compostos padrões.

Composto/ Estrutura	-N=	-N= Anel fenazínico ou oxazínico	-N=N- Ligação azo	-N ^{+•} =	-N ⁺⁼ 	=N≡	-NH-
Azul do Nilo		398,2			399,6		401,9
Fesosafranina		398,4			399,4	400,7
Verde de Janus B		398,4	398,7		399,7	400,6
Fenazina		398,2				400,6	
ES				399,1			402,7
EB	397,7					400,6	402,7
PB	397,7					400,6	

4.2 Interação da polianilina com metais de transição

4.2.1 Dopagem da polianilina com metais de transição em suspensão

É sabido que a polianilina pode ser dopada por protonação, onde há primeiramente a protonação dos nitrogênios imínicos e posteriormente dos nitrogênios amínicos [8]. Considerando que a EB possui em sua estrutura o mesmo número de nitrogênios imínicos e amínicos e que a coordenação dos íons metálicos deva ocorrer preferencialmente nos sítios imínicos, como acontece na dopagem por protonação, a relação molar N/M (M = Fe e Cu) deveria ser igual a dois, no caso da complexação em todos os grupos imínicos. Os resultados de análise elementar das amostras de polianilina dopadas com metais são mostrados na Tabela 4. Observa-se que a razão molar N/M para todas as amostra é maior que 2, indicando que esta complexação não ocorre em total extensão para estas amostras. Os valores obtidos correspondem a cerca de 85 % e 50% átomos de nitrogênio imínicos coordenados ao ferro e ao cobre, respectivamente.

A Figura 28 mostra os espectros Raman ressonante da Cu-PANI e Fe-PANI em diferentes radiações excitantes. Para todas as radiações excitantes observa-se uma drástica mudança no espectro da EB após o tratamento com sais de metal de transição. Por outro lado, estes espectros apresentam uma similaridade aos da ES. Os espectros Raman ressonante da Cu-PANI excitados em 1064 e 633 nm (Figura 28) são similares ao espectro da ES (Figura 17), indicando a presença de segmentos semiquinônicos nesta amostra devido à dopagem do polímero após a complexação da EB com Cu(II). Entretanto, o espectro Raman ($\lambda_0=514,5$ nm) apresenta uma banda intensa em 1490 cm^{-1} e outra em 1214 cm^{-1} que podem ser correlacionadas às bandas em 1479 e 1217 cm^{-1} do espectro da EB e que são devido aos segmentos quinônicos. Este resultado indica uma dopagem parcial da EB em concordância com os resultados de análise elementar que mostraram que a razão molar N/M é maior que 2 para as amostras Cu-PANI e Fe-PANI.

Figura 28: Espectros Raman ressonante da EB dopada com Cu(II) e Fe(III).

Os espectros Raman ressonante da Fe-PANI (Figura 28) são similares ao da ES (Figura 17) para todas as radiações excitantes. A relação de intensidade da banda em cerca de 1330 cm^{-1} (semiquinona) e da banda em 1490 cm^{-1} (quinona) no espectro da Fe-PANI é maior que o observado para a Cu-PANI, sugerindo que os segmentos radicais cátions são formados em maior extensão na amostra Fe-PANI. Esse resultado concorda com os dados obtidos através da análise elementar que demonstram que a amostra Fe-PANI apresenta uma menor relação N/M que a amostra Cu-PANI.

A banda atribuída ao $\nu\text{C-N}^{++}$ no espectro Raman da Fe-PANI (1064 nm) situa-se em $1330/1371\text{ cm}^{-1}$ enquanto que no espectro da Cu-PANI em $1328/1373\text{ cm}^{-1}$. Na literatura, é reportado que estas bandas ($1330/1363\text{ cm}^{-1}$ no espectro da ES em 1064 nm) são dependentes do grau de deslocalização dos portadores de carga [78,87]. Um menor valor da frequência indica uma maior deslocalização. Desta maneira, as amostras Fe-PANI e Cu-PANI apresentam uma menor deslocalização dos portadores de carga do que a ES.

Figura 29: Espectros de absorção no UV-VIR-NIR da Fe-PANI, Cu-PANI, EB e ES.

Na Figura 29 são mostrados os espectros UV-VIS-NIR da EB, ES, Fe-PANI e Cu-PANI. O espectro da EB apresenta bandas em 335 e 640 nm, a primeira banda é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ e a banda em 640 nm é associada com a presença de segmentos quinônicos. A ES apresenta a banda em 350 nm atribuída à transição $\pi-\pi^*$, a banda em 440 nm, à transição polarônica e a cauda de banda de absorção no NIR é associado aos portadores de carga livre. O espectro UV-VIS-NIR da Fe-PANI apresenta o mesmo perfil da ES, entretanto, o espectro da Cu-PANI apresenta uma banda em 820 nm

indicando a presença de polarons localizados nesta amostra. Esses resultados estão em concordância com os obtidos por Raman ressonante e análise elementar.

Os espectros XANES na borda *K* do nitrogênio foram registrado para estudar a natureza dos átomos de nitrogênio presentes na Fe-PANI e Cu-PANI. Os espectros de absorção na borda *K* do nitrogênio são dominados por ressonâncias $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ que são influenciadas pelas cargas parciais e tipos de ligações presentes no átomo de nitrogênio. O espectro XANES da ES (Figura 30) apresenta picos em 399,1 ($-NH^{+\bullet}-$) e 402,7 eV enquanto que a EB apresenta picos em ($-NH=$) 397,7 ($=N-$), 400,6 ($=N=$) e 402,7 eV ($-NH=$). A presença do pico em 399,0 eV no espectro da Fe-PANI indica a presença de radicais cátions nesta amostra. No espectro XANES da Cu-PANI, observa-se o pico em 399,1 eV e também um ombro em 397,7 eV que podem ser atribuídos ao radical cátion e segmentos quinônicos, respectivamente. Assim, o polímero Cu-PANI apresenta segmentos não dopados corroborando os resultados obtidos pela espectroscopia Raman.

Figura 30: Espectros XANES na borda *K* do nitrogênio da EB, ES, Cu-PANI e Fe-PANI.

Um dos mecanismos propostos para a dopagem da PANI com sais de metais de transição assume a pseudo-protonação no nitrogênio imínico [20]. Um outro mecanismo sugere que a oxidação da amina pelo íon metálico ocorre durante a dopagem [21,22]. A espectroscopia XANES foi utilizada para se determinar o estado de oxidação dos cátions metálicos nas amostras Cu-PANI e Fe-PANI. Os espectros XANES na borda *K* de íons Cu(I) e Cu(II) possuem perfis característicos [115]. Espectros XANES de íons Cu(I) apresentam um pico definido em 8983-8984 eV devido à transição eletrônica $1s \rightarrow 4p$ permitida por dipolo. Por outro lado, os espectros de íons Cu(II) apresentam um pico de intensidade baixa na região de pré-borda em cerca de 8976-8979 eV devido a transição eletrônica proibida por dipolo $1s \rightarrow 3d$, e um ombro em 8985-8988 eV atribuído à transição $1s \rightarrow 4p$ [116]. O espectro XANES na borda *K* do cobre da amostra Cu-PANI é mostrado na Figura 31 e apresenta uma absorção pré-borda em 8976 e um ombro em 8986 eV que são características de íons Cu(II). Não se observa absorção em 8983 eV. Este resultado sugere que os íons de cobre apresentam-se majoritariamente na forma oxidada Cu(II) na Cu-PANI.

A região pré-borda de absorção ($1s \rightarrow 3d$) nos espectros XANES na borda *K* mostrou-se sensível ao estado de oxidação do átomo de ferro [117,118]. A banda em cerca de 7113 eV é característica de íons Fe(III), enquanto que para o Fe(II) esta aparece em 7111 eV. Uma mistura de valências Fe(II) e Fe(III) resulta em um espectro com dois picos cujas intensidades variam em função de suas proporções [119]. O espectro XANES na borda *K* do Fe da Fe-PANI apresenta somente um pico em 7113 eV, indicando que os íons de ferro estão majoritariamente na forma oxidada Fe(III) na amostra Fe-PANI. A presença dos íons Fe e Cu na forma oxidada no polímero após a dopagem sugerem que o mecanismo de dopagem nesta rota sintética não deve envolver a mudança no estado de oxidação.

Figura 31: Espectros XANES na borda *K* do Cu da amostra Cu-PANI e na borda *K* do Fe da Fe-PANI

A técnica de EPR foi utilizada para caracterizar os segmentos semiquinônicos e os íons Cu(II) e Fe(III). Na literatura é reportado que o espectro EPR da poli(1,4-fenilenodiamina), sintetizada utilizando Cu(II) como oxidante, apresenta um sinal largo característico de Cu(II) e um outro estreito atribuído ao radical orgânico [120]. Também

foi reportado que o espectro EPR do *cis*-poliacetileno dopado com $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ também apresenta dois sinais: um fino com uma largura de 5G atribuída aos radicais orgânicos e outro largo (822 G) devido a presença de íons Ir(IV) [121].

Os espectros EPR das amostras Fe-PANI e Cu-PANI são mostradas Figura 32. O espectro do polímero Fe-PANI apresenta um sinal típico de complexos de Fe(III) de spin alto com $g=4,421$. Um sinal largo é observado em $g=1,903$, que pode ser atribuído aos radicais do polímero que interagem com centros metálicos paramagnéticos. Resultados similares foram observados para a PANI dopada com FeCl_3 tratada com hexafluoroacetilacetona [122]. O espectro EPR da Cu-PANI apresenta um sinal isotrópico em $g_{\text{iso}} = 2,138$ (largura de 140 G), indicando um acoplamento magnético entre os íons Cu(II) e os radicais orgânicos.

Figura 32: Espectro EPR dos polímeros Fe-PANI e Cu-PANI

A PANI dopada com ZnCl_2 foi preparada para verificar se os sinais de EPR da Cu-PANI e Fe-PANI são devido somente aos íons metálicos ou se há um acoplamento entre o sinal do metal e do radical orgânico. O Zn(II) foi escolhido pois não apresenta sinal EPR (configuração $3d^{10}$). O espectro EPR da Zn-PANI mostrado na Figura 33 apresenta um sinal fino (2G) em $g = 2,004$, típico de radicais orgânicos, confirmando a presença de segmentos semiquinônicos resultante do processo de dopagem. O espectro Raman ressonante da Zn-PANI excitado em 632,8 nm apresenta o mesmo perfil da Fe-PANI e Cu-PANI, que é característico da ES, indicando a presença de radicais cátions. O espectro UV-VIS-NIR da Zn-PANI também apresenta o perfil característico da ES. Esses resultados confirmam que apesar do sinal de radical orgânico não ser observado diretamente no espectro EPR da Cu-PANI e Fe-PANI, estas espécies devem estar presentes pois foram detectadas por Raman ressonante e espectroscopia XANES.

Figura 33: A-Espectro EPR , B- Espectro Raman ($\lambda_0=632,8$ nm) e C- Espectro UV-VIS-NIR da Zn-PANI

As seqüências de reações que ocorrem durante o processo de dopagem da EB com metais de transição foram monitoradas por meio dos espectros Raman ressonante dos complexos metal-PANI em função do tempo. Para fins de comparação, na Figura 34 são mostrados os espectros Raman ($\lambda_0=632,8$ nm) da esmeraldina em diferentes graus de protonação. Estes espectros foram obtidos pela adição de pequenas alíquotas de NH_4OH em uma suspensão aquosa contendo a ES. Nesses espectros, nota-se que à medida que o grau de dopagem aumenta, há uma diminuição das bandas em 1470 ($\nu\text{C}=\text{N}$) e 1217 ($\nu\text{C}-\text{N}$) cm^{-1} , características de segmentos quinônicos, concomitantemente com o surgimento do duplete em cerca de 1330 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$) e da banda em 1253 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{N}$), características de segmentos semiquinônicos. Durante a dopagem com Zn(II) , observa-se que as intensidades relativas das bandas em 1470 ($\nu\text{C}=\text{N}$) e 1217 ($\nu\text{C}-\text{N}$) cm^{-1} , características da EB, permanecem constantes até 30 minutos após o início da reação, porém, observa-se o surgimento a banda característica do radical cátion em 1325 ($\nu\text{C}-\text{N}^{+\bullet}$) cm^{-1} . Após 6 horas de reação, a intensidade relativa da banda em 1325 cm^{-1} torna-se maior do que a da banda em 1470 cm^{-1} e a banda em 1252 cm^{-1} pode ser observada, confirmando a formação de segmentos semiquinônicos. Estas mudanças espectrais são semelhantes ao observado para o processo de dopagem da esmeraldina por ácidos protônicos, indicando que a dopagem com Zn(II) segue o mecanismo de pseudo-protonação no qual os íons metálicos interagem com os segmentos imínicos resultando em segmentos semiquinônicos.

Figura 34: Espectros Raman da esmeraldina em função do grau de protonação e monitoramento da dopagem da EB com Zn(II), Fe(III) e Cu(II) em função do tempo de reação ($\lambda_0=632,8$ nm).

No espectro Raman ressonante da amostra Fe-PANI obtida após 5 minutos de reação (Figura 34), observa-se que a intensidade relativa da banda em 1470 cm^{-1} não diminui, mas se desloca para 1485 cm^{-1} . Ao mesmo tempo, nota-se que a banda em 1592 cm^{-1} é deslocada para 1581 cm^{-1} e há o surgimento de uma nova banda em 1618 cm^{-1} . Este comportamento espectral difere do observado para o Zn(II). A intensidade relativa da banda em 1485 cm^{-1} , que é atribuída ao $\nu\text{C=N}$ de segmentos quinônicos, é constante somente até 5 minutos de reação. O espectro Raman ressonante da EB utilizando $\lambda_0=632,8\text{ nm}$ (Figura 17) apresenta a banda atribuída ao $\nu\text{C=N}$ em 1470 cm^{-1} enquanto que para a PB nota-se um deslocamento para maiores números de ondas (1485 cm^{-1}). Observa-se que a banda em 1592 cm^{-1} torna-se mais fina e é deslocada para menores números de onda quando parte-se da EB para a PB. Este fato sugere que PB é formada no início do processo de dopagem com Fe(III). No espectro registrado após 5 minutos, a banda em $1315/1336\text{ cm}^{-1}$ é observada, o que indica que radicais cátions também são formados. Após 15 minutos da adição de Fe(III), há um alargamento e uma diminuição de intensidade relativa das bandas em 1485 e 1217 cm^{-1} , juntamente com o aumento da intensidade relativa das bandas em $1315/1336$ e 1230 cm^{-1} , que são características de radicais cátions. O espectro registrado após 3 horas de reação é muito similar ao da ES confirmando o processo de dopagem.

O mesmo comportamento da Fe-PANI é observado para a Cu-PANI. A observação de segmentos oxidados durante a dopagem com Cu(II) e Fe(III) indica que estes metais de transição oxidam os grupos amínicos resultando em segmentos do tipo PB, Cu(I) e Fe(II). As bandas atribuídas à PB desaparecem dando lugar às bandas da ES, indicando a dopagem com estes íons segue o mecanismo proposto por Dimitriev [21]. Isto é, a primeira etapa envolve a oxidação da EB para PB e, na segunda etapa, grupamentos imínicos são reduzidos pelos os íons Cu(I) e Fe(II) (gerados na primeira etapa) formando segmentos semiquinônicos e Cu(II) e Fe(III). A observação das bandas atribuídas aos segmentos semiquinônicos (nos espectros após 5 min) sugere que a pseudo-protonação ocorre concomitantemente com o mecanismo redox.

O comportamento térmico da PANI dopada com metais de transição foi investigado através de análises termogravimétricas. As curvas TG em ar e em atmosfera de N_2 dos polímeros EB, ES, Cu-PANI, Fe-PANI e Zn-PANI são mostradas na Figura

35. A curva TG da EB apresenta duas principais perdas de massa (picos DTG em 60 e 514 °C) onde o primeiro evento é atribuído à perda de água (6 % perda de massa) e o segundo devido a decomposição do polímero (92 % perda de massa). A principal diferença entre as curvas TG da EB em ar e nitrogênio é que na última a decomposição do polímero ocorre em um intervalo maior de temperatura.

A curva TG da Cu-PANI apresenta um perfil diferente da obtida com a EB. A curva TG em ar apresenta cinco eventos de perda de massa (picos DTG em 57, 190, 285, 357 e 480 °C). A primeira perda de cerca de 9 % pode ser atribuída à perda de água. As duas maiores perdas (cerca de 65 % em massa), que correspondem à decomposição do polímero, ocorrem na faixa de temperatura de 280-380 °C, cerca de 230 °C abaixo da temperatura de decomposição da EB. Este resultado demonstra que a complexação da EB com Cu(II) induz uma drástica diminuição na estabilidade térmica do polímero. O resíduo quando a Cu-PANI é aquecida até 900 °C em ar (cerca de 15 %) é um sólido cinza caracterizado como CuO (bandas Raman em 298, 344 e 630 cm^{-1})[123]. A curva DTG da Cu-PANI em N₂ apresenta o mesmo número de eventos que em ar mas o intervalo de temperatura da decomposição do polímero é maior que ao ar. Uma possível explicação para a menor estabilidade térmica da Cu-PANI em relação à EB é que a degradação do polímero é catalisada pelo Cu(II) e este efeito é intensificado pois a presença de O₂ pode regenerar o Cu(I) formado durante a degradação oxidativa do polímero.

A curva TG da Fe-PANI também difere da EB. O primeiro evento de perda de massa é atribuído à perda de água (pico DTG em 60 °C, 8% em massa); observa-se também uma outra perda de 6% em massa no intervalo de 100-280 °C. A decomposição do polímero em ar começa em 280 °C (pico DTG em 295 °C) e este evento ocorre em um intervalo menor de temperatura do que observado para a EB. O resíduo quando a Fe-PANI é aquecida a 900 °C em ar (18 % em massa) é um sólido vermelho caracterizado como Fe₂O₃ por espectroscopia Raman (bandas em 226, 293, 412 e 612 cm^{-1}) [124]. As duas primeiras perdas de massas que ocorrem entre 25 e 270 °C são as mesmas em ar e em N₂, indicando que estes eventos não dependem da presença de O₂. Por outro lado, a decomposição do polímero ocorre em um intervalo maior de temperatura, sugerindo uma

grande influência do O_2 neste evento. Como no caso da Cu-PANI, a degradação térmica em ar ocorre em uma temperatura menor que em N_2 .

Figura 35: Curvas TG (—) e DTG (·····) em ar sintético e curvas TG (-----) em N_2 das amostras de PANI

A amostra Zn-PANI apresenta uma perda de massa de 11 % em 50 °C devido à liberação de água. A decomposição desta amostra começa em 340 °C, similar ao observado na curva da ES. Como observado nos outros casos, o uso de atmosfera de N₂ influencia na temperatura de degradação do polímero. A drástica diferença entre os comportamento térmicos da Cu-PANI e Fe-PANI comparados ao da Zn-PANI pode ser atribuído ao caráter oxidante apresentado pelos íons Cu(II) e Fe(III). Este resultado é consistente com dados reportados na literatura onde a adição de acetato de Cu(II) ao poli(ácido acrílico) causa uma grande diminuição na estabilidade do polímero [125].

Na Figura 36 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras Fe-PANI, Cu-PANI, Zn-PANI, EB e ES. Observa-se que a ES e a EB apresentam um perfil característico da esmeraldina classe I [126]. O sal de esmeraldina da classe I é formado quando o polímero é preparado pela da polimerização em meio ácido e a esmeraldina base da classe I é obtida da desprotonação da ES. Os difratogramas de raios X das amostras Cu-PANI, Fe-PANI e Zn-PANI não apresentam picos intensos que poderiam ser atribuídos à presença dos sais de partida. No caso da Cu-PANI, por exemplo, observa-se alguns picos de baixa intensidade em 22,7 e 33,5°. Porém esses picos não são observados no difratograma do sal de partida, o CuCl₂·2H₂O, mostrado na Figura 36. Com base nesses resultados, é possível afirmar que os dados obtidos na análise elementar dos metais das amostras correspondem majoritariamente aos íons metálicos complexados com o polímero. O espectro da amostra Fe-PANI apresenta um fundo de fluorescência, pois os átomos de Fe são excitados pela radiação K α do Cu do tubo de raios X.

Figura 36: Difrátogramas de raios X da ES, EB, Fe-PANI, Cu-PANI e Zn-PANI e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2.2 Dopagem da polianilina com metais de transição em solução

Os espectros UV-VIS NIR das soluções de EB (10,3 mM) e de EB com Fe(III), Cu(II), Eu(III) e Zn(II) em NMP (10,3 mM de EB e 11,1 mM do metal de transição) são mostrados na Figura 37. A banda em 325 nm presente no espectro da EB é atribuída à transição $\pi-\pi^*$ enquanto que a banda em 630 nm está associada a transferência de carga dos anéis benzênicos para os quinônicos. O espectro das soluções de EB com Zn(II) (Zn-PANI) e Eu(III) (Eu-PANI) apresentam somente as bandas características da EB em 325 e 630 nm, sugerindo que não há interação dos cátions com a EB. O espectro UV-VIS-NIR da solução Fe-PANI apresenta novas bandas de absorção em 440 e 915 nm. Essas bandas são características de segmentos polarônicos e indicam que a dopagem ocorre pela interação da EB com Fe(III) em solução de NMP. A solução Cu-PANI apresenta bandas em 600 e 820 nm. A banda em 820 nm pode ser atribuída à formação do polímero dopado enquanto que a banda em 600 nm devido à formação de PB, indicando a oxidação da EB. Estes resultados mostram que a os produtos formados através da interação de EB e íons de metais de transição dependem fortemente da natureza do cátion.

Figura 37: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR de soluções de EB e EB com Zn(II), Eu(III), Cu(II), Fe(III) em NMP.

A Figura 38 mostra os espectros Raman ressonante das mesmas soluções apresentadas na Figura 37 utilizando as radiações excitantes em 632,8 e 1064 nm. O espectro Raman ressonante da solução de EB em 632,8 nm apresenta as bandas características dos segmentos quinônicos: 1163 ($\beta\text{C-H}$), 1218 ($\nu\text{C-N}$), 1466 ($\nu\text{C=N}$) e 1591 ($\nu\text{C=C}$) cm^{-1} . O espectro Raman ($\lambda_0=1064$ nm) também apresenta as bandas dos segmentos quinônicos (1166, 1221, 1466 e 1593 cm^{-1}) juntamente com as bandas do solvente NMP (marcadas com *). As bandas do solvente são observadas pois a EB está fora de ressonância nessa radiação excitante. O espectro da solução Zn-PANI apresenta as mesmas bandas observadas no espectro da EB e uma banda de pequena intensidade em 1379 cm^{-1} atribuída ao $\nu\text{C-N}^{\bullet+}$. Esses segmentos são detectados somente na radiação excitante 1064 nm pois os segmentos radical cátion estão em ressonância nessa condição. Este resultado indica que uma pequena quantidade de radicais cátions é formada na

solução Zn-PANI. Como esperado a partir dos dados de UV-VIS-NIR, o espectro Raman da solução Eu-PANI excitado em 632,8 nm apresenta o perfil característico da EB. Por outro lado, o espectro utilizando $\lambda_0=1064$ nm apresenta novas bandas em 1173, 1230, 1327, 1378, 1506, 1591 e 1615 cm^{-1} . Estas bandas são características de radicais cátions (Figura 17), mostrando que radicais cátions também são formados na solução de EB contendo Eu(III). Os espectros Raman ($\lambda_0=1064$ nm) das soluções Fe-PANI e Cu-PANI também apresentam as bandas características de segmentos semiquinônicos, indicando que radicais cátions são formados devido a interação do Fe(III) e Cu(II) com EB. Para a radiação excitante 632,8 nm, observa-se um deslocamento da banda atribuída ao $\text{VC}=\text{N}$ para maiores número de onda, comparado ao espectro da EB. No espectro Raman da PB, esta banda é observada em 1485 cm^{-1} (Figura 17). Dessa maneira o deslocamento da banda é um indicativo de que há oxidação da EB a PB pelos íons Cu(II). Esta hipótese é confirmada pela presença da banda em 600 nm no espectro UV-VIS-NIR da solução Cu-PANI (Figura 37).

Uma observação interessante é que o espectro Raman ($\lambda_0=1064$ nm) da solução contendo Eu(III) é dominado pelas bandas do polímero dopado, apesar de não se observar este tipo de segmento através da técnica de UV-VIS-NIR. Utilizando os dados de absorção no UV-VIS-NIR seria esperado que a solução com Eu(III) apresentasse o mesmo comportamento que o Zn(II). Para uma melhor investigação, foram preparadas soluções de EB-PANI contendo diferentes proporções de polímero e Zn(II) e Eu(III). Os espectros UV-VIS-NIR destas amostras são mostrados na Figura 39. Nota-se que à medida que a proporção de íons Eu(III) aumenta em relação à concentração da PANI ocorre o surgimento de uma banda de absorção na região do infravermelho próximo, que indica a presença dos segmentos semiquinônicos. O mesmo não é observado para as diferentes soluções contendo Zn(II), ou seja, não há uma mudança significativa do espectro de absorção. Esse resultado sugere que em solução de NMP, os íons Eu(III) tem uma maior tendência que o Zn(II) a interagir com a PANI.

Figura 38: Espectro Raman ressonante das soluções de EB com metais de transição em NMP (bandas do solvente marcadas com *).

Os espectros UV-VIS-NIR das soluções de EB e Fe(III) com diferentes razões molares Nitrogênio/Metal são mostradas na Figura 40. Observando-se a Figura 40A, nota-se que à medida que a concentração de Fe(III) é gradativamente aumentada, há uma diminuição da banda em 630 nm juntamente com um aumento da banda em cerca de 900 nm. Esta é uma evidência que os segmentos semiquinônicos são formados com o aumento da razão molar Fe(III)/EB. O mesmo comportamento é observado para o conjunto de espectros na Figura 40B com soluções de diferentes concentrações, porém com a mesma variação na razão molar Fe/EB. Por outro lado, na Figura 40C, com mesmas razões molares Fe/EB que os conjuntos A e B, porém mais diluídas, observa-se que há um deslocamento da banda em 630 para 575 nm, com a diminuição da concentração de Fe(III) e a intensidade da banda em 900 nm não ultrapassar a intensidade das outras bandas. Esse comportamento espectral é um indicativo que além da formação

de segmentos semiquinônicos, a oxidação da EB também ocorre. A Figura 40D apresenta o conjunto de soluções mais diluídas, e novamente a intensidade relativa da banda em 900 nm é muito baixa e o deslocamento da banda em 630 para 600 nm pode ser atribuído à presença de segmentos PB. Desses resultados, pode-se concluir que as espécies presentes em solução são dependentes da razão Fe/EB e da concentração da solução.

Figura 39: Espectro UV-VIS-NIR de soluções Zn-PANI e Eu-PANI com diferentes proporções Metal:Nitrogênio.

Figura 40: Espectros UV-VIS-NIR de soluções Fe-PANI variando-se as proporções EB/Fe(III) em diferentes concentrações.

De acordo com a Figura 41, o comportamento espectral das soluções contendo EB e Cu(II) também são dependentes na proporção molar Cu(II)/EB. Na Figura 41A, à medida que a concentração de Cu(II) aumenta, há um aumento na intensidade das bandas em 820 e 430 nm, indicando a formação de segmentos semiquinônicos. A Figura 41B apresenta os espectros UV-VIS-NIR de soluções com mesmas proporções Cu(II)/EB, porém diluídas, e observa-se que há uma diminuição da intensidade relativa da banda em 900 nm (semiquinona) e um deslocamento da banda em 630 para 550 nm, indicando que há oxidação da EB. O deslocamento da banda em 630 nm para menores comprimentos de onda é observado para os conjuntos de espectros Figura 41C e D e apresenta-se mais pronunciado à medida que as soluções se tornam mais diluídas.

Comparando-se os espectros UV-VIS-NIR das Figura 40D (íons Fe(III)) e Figura 41D (íons Cu(II)), que são soluções com a mesma concentração de EB e metal de transição, observa-se que o deslocamento da banda em 630 nm é maior para soluções contendo Cu(II) (550 nm) que para Fe(III) (600 nm). Esse resultado mostra que o processo de oxidação é favorecido em soluções de Cu(II) em relação ao Fe(III). Adicionalmente, observa-se também o deslocamento para menores comprimentos de onda da banda em 630 nm, na Figura 41B (Cu-PANI) e que não ocorre na Figura 40B (Fe-PANI). Esses resultados concordam com os dados obtidos para a dopagem da EB utilizando a rota de suspensão (Figura 34) onde o deslocamento da banda atribuído ao $\nu\text{C}=\text{N}$, devido ao processo de oxidação, é maior para a amostra Cu-PANI. Nota-se nas figuras Figura 40A e Figura 41A que razão entre as bandas em 900 nm (dopado)/630 nm (não dopado) para o Fe(III) é maior que para o Cu(II). Este resultado sugere que o processo de dopagem pelo Fe(III) é mais efetivo que pelo Cu(II).

Figura 41: Espectros UV-VIS-NIR de soluções Cu-PANI variando-se as proporções EB/Cu(II) em diferentes concentrações

A partir desses resultados nota-se que a variação da concentração de Fe(III) ou Cu(II) (Figura 40 e Figura 41) acarreta não só a relação entre espécies (dopados/ não dopados) mas há também a formação de segmentos oxidados (PB) em soluções diluídas. A espectroscopia Raman ressonante foi utilizada para confirmar esses resultados (Figura 42). Tanto para a solução Cu-PANI tanto como para a Fe-PANI, observam-se mudanças no comportamento espectral em função da diluição. O espectro UV-VIS-NIR da solução contendo 10,3 mM de EB e 2,8 mM de Cu(II) apresenta bandas em 610 e 900 nm que podem ser atribuídas à formação de PB e dopagem, respectivamente. A presença de PB é confirmada pelo deslocamento da banda Raman ($\nu\text{C}=\text{N}$) de 1466 para 1490 cm^{-1} . A presença da banda em 1490 cm^{-1} no espectro Raman, a ausência da absorção em 900 nm e o deslocamento da banda em 630 nm para 550 no espectro UV-VIS-NIR após a diluição sugere que a PANI apresenta-se majoritariamente na forma PB na solução diluída.

As bandas de absorção em 625 nm e 900 nm do espectro UV-VIS-NIR da solução de EB 10,3 mM e Fe(III) 2,8 mM, juntamente com as bandas Raman ($\nu\text{C}=\text{N}$) em 1469 cm^{-1} , indicam a presença de polímero dopado e oxidado. Após diluição, a banda em 900 nm não é mais observada no espectro e a absorção devido aos segmentos quinônicos é deslocada para 600 nm enquanto que a banda Raman atribuída ao $\nu\text{C}=\text{N}$ se desloca para 1485 cm^{-1} , mostrando que soluções diluídas também ocasionam a oxidação da EB. Apesar da oxidação da EB ser observada tanto para as soluções com Cu(II) e Fe(III), soluções de Cu(II) promovem a oxidação em maior proporção do que as de Fe(III). A correlação entre a posição da banda de absorção associada aos segmentos quinônicos no espectro UV-VIS-NIR e da banda Raman atribuída ao $\nu\text{C}=\text{N}$ demonstra indubitavelmente a formação de PB em soluções de Cu(II) e Fe(III) com EB em NMP. É importante mencionar que o processo de oxidação não foi observado para as soluções Zn-PANI e que para as soluções Eu-PANI, a oxidação só foi observada para soluções diluídas (Eu(III) = 0,6 mM) após vários dias.

Figura 42: Espectros de absorção no UV-VIS-NIR e Raman ressonante de Fe-PANI e Cu-PANI ($\lambda_0 = 632,8$ nm). As concentrações estão indicadas na figura.

Figura 43: Espectros EPR de soluções de Cu(II) e Fe(III) em NMP ($[\text{Metal}] = 7,2 \text{ mM}$) e soluções Metal-PANI em NMP ($[\text{Metal}] = 22,2 \text{ mM}$ e $[\text{EB}] = 26,5 \text{ mM}$).

A técnica de EPR foi utilizada para monitorar a presença de segmentos semiquinônicos na PANI, assim como dos íons metálicos. Os espectros EPR das soluções Fe-PANI, Cu-PANI, Eu-PANI e Zn-PANI são mostradas na Figura 43. Os espectros EPR do $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em NMP também foram registrados para fins de comparação, pois os íons Cu(II) e Fe(III) são íons paramagnéticos. O espectro EPR da solução Zn-PANI não apresenta nenhum sinal, indicando a ausência de espécies paramagnéticas nessa solução. No espectro EPR da solução Eu-PANI, observa-se um sinal estreito em $g = 2,006$ com uma largura de linha de 5G que é característica de radicais orgânicos e indica que segmentos semiquinônicos são formados, corroborando os resultados obtidos pela da espectroscopia Raman ressonante (Figura 37). O espectro do sal de Fe(III) em NMP apresenta um sinal em $g = 4,434$ e $2,005$ característicos de Fe(III)

de spin alto. O espectro da solução Fe-PANI s apresenta um sinal largo devido aos íons Fe(III) juntamente com um sinal estreito (largura 15G) em $g = 1,999$, indicando que segmentos semiquinônicos e Fe(III) estão presentes nesta amostra. O espectro EPR do sal de Cu(II) em NMP apresenta uma estrutura hiperfina com $g_{\perp} = 2,090$, $g_{||} = 2.376$ e $A_{||} = 118.2$ G. O espectro EPR da solução Cu-PANI apresenta o sinal dos íons Cu(II) juntamente com um sinal em $g = 2,005$ (largura 10G) confirmando a formação de radicais cátions. Estes resultados estão de acordo com os obtidos através das espectroscopias Raman e UV-VIS-NIR.

Os resultados apresentados até esse momentos demonstram que a variação da relação entre os íons Fe(III) ou Cu(II) e EB (Figura 40 e Figura 41) e as concentrações das soluções acarretam não só variação no grau de dopagem do polímero, mas há também a formação de segmentos oxidados (PB) em soluções diluídas.

Dimitriev observou que filmes de PANI preparados a partir de uma solução contendo EB e íons Eu(III) em NMP contém íons Eu(II) [23]. A afirmação de que os íons Eu(II) estão presentes na matriz polimérica é baseada no espectro de luminescência do complexo Eu-PANI que apresenta uma banda larga centrada em 410 nm que é observada no espectro do filme polimérico preparado há 2 meses, embora não tenham sido mostrados os espectros de um filme de PANI sem íons európio.

A afirmação de que os íons Eu(II) estão presentes na matriz polimérica não concorda com os dados apresentados para a dopagem com Cu(II) e Fe(III) utilizando a rota de suspensão, pois, nestes complexos, o íon metálico apresenta-se na forma mais oxidada. A fim de melhor investigar estes sistemas preparou-se filmes de polianilina contendo Eu(III). Na Figura 44, são mostrados os espectros de emissão dos filmes de EB, ES e do filme Eu-PANI. Os espectros da EB e da ES apresentam um perfil semelhante, com uma estrutura larga com bandas em cerca de 420, 435 e um ombro em 470 nm. Esses resultados concordam com os da literatura [127]. O espectro da PANI dopada com Eu(III) apresenta o mesmo perfil espectral das amostras EB e ES, indicando que não é possível diferenciar estes materiais. Foi reportado na literatura [23] o espectro da PANI dopada com Eu(III) e este apresenta uma banda com máximo em 410 nm que é atribuída à presença de íons Eu(II), porém esse espectro de emissão assemelha-se muito ao apresentado na Figura 44. Com base nesses resultados, podemos afirmar que a banda

em cerca de 400 nm não é devida à presença de Eu(II), mas é intrínseca à estrutura polimérica. Ao contrário, a presença de íons Eu(III) é confirmada pela presença das bandas finas em 592 e 613 nm atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu(III) no espectro de emissão do Eu-PANI, mostrado na Figura 45. O fato de essas bandas apresentarem uma baixa intensidade pode ser explicado pelo fato da PANI absorver nesta região do espectro.

Figura 44: Espectros de emissão da EB, ES e filme Eu-PANI. $\lambda_{\text{exc}} = 360$ nm.

Figura 45: Espectros de emissão do filme de Eu-PANI. $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$.

Foi verificado que, durante o preparo dos filmes de Eu-PANI, a cor da solução era diferente da cor dos filmes, ao contrário do que é observado quando filmes de EB são preparados, onde a cor da solução é igual ao do filme obtido. Este fato nos levou a investigar se, durante o processo de formação dos filmes de Metal-PANI ocorre uma mudança na natureza das espécies. Os filmes poliméricos foram preparados a partir de soluções de Metal-EB através da evaporação do solvente. Os espectros UV-VIS-NIR dos filmes e das soluções de Metal-EB usadas para prepará-los são mostrados na Figura 46.

Figura 46: Espectros UV-VIS-NIR dos filmes Metal-EB (—) e das soluções de Metal-EB (—) [EB]=10,3 mM e [Metal]=11,1 mM.

Observa-se que a relação de intensidades das bandas em 850/600 nm aumenta no espectro UV-VIS-NIR do filme em relação ao da solução de EB com Cu(II) em NMP. A eliminação do solvente acarreta a formação de segmentos semiquinônicos, pois mais íons Cu(II) estão disponíveis para a interação com a EB. Para todos os filmes, a absorção no NIR é maior que em solução, sugerindo que o mesmo efeito ocorre para todas as amostras. É interessante notar que mesmo os filmes Eu-PANI e Zn-PANI apresentam absorção em 440 e 850 nm, características de ES. Este resultado mostra que há uma competição envolvendo as interações íon-solvente, íon-polímero e solvente-polímero e que, no caso das soluções de Eu(III) e Zn(II), uma dopagem efetiva só é alcançada após a eliminação do solvente, como ilustrado na Figura 47.

Figura 47: Representação esquemática da solução e do filme Zn-PANI.

Os espectros Raman ressonante dos filmes Metal-PANI são mostrados na Figura 48. Várias diferenças são observadas entre os espectros Raman das soluções (Figura 38) e dos filmes (Figura 48), ambos utilizando $\lambda_0=632,8$ nm. As principais diferenças são as diminuições das bandas em 1220 (vC–N) e 1466 (vC=N) cm^{-1} , atribuídas a segmentos quinônicos, e o aparecimento das bandas em 1258 e 1330 cm^{-1} , características de segmentos semiquinônicos. As bandas em 1633 e 1395 cm^{-1} podem ser atribuídas à formação de ligações cruzadas [86], que frequentemente são formadas durante o processo de formação de filmes de PANI [128]. Esses resultados mostram a conversão da forma EB para a forma condutora ES após a evaporação do solvente, confirmando os dados de espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR.

Os espectros EPR dos filmes Metal-PANI são mostrados na Figura 49. Os filmes Eu-PANI e Zn-PANI apresentam um sinal EPR estreito com $g=2,004$ (largura 8G) e 2,003 (largura 11G), respectivamente. Este resultado indica a presença de radicais orgânicos devido à formação do polímero dopado, confirmando os resultados obtidos por UV-VIS-NIR e Raman ressonante. Por outro lado, o espectro do filme Fe-PANI apresenta somente um sinal largo em $g=2,044$ (largura 494G) e o espectro EPR do filme Cu-PANI apresenta um sinal isotrópico com $g=2,152$ (largura de 225G). A presença de somente um sinal nos espectros EPR dos filmes e a aparente ausência do sinal do radical orgânico pode ser explicado pela interação magnética entre os spins do metal e do radical orgânico do polímero

Figura 48: Espectros Raman ressonante dos filmes Metal-PANI $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$

Figura 49: Espectro EPR dos filmes Metal-PANI

A estabilidade das espécies formadas em solução de EB em NMP contendo Cu(II), Eu(III), Fe(III) e Zn(II) foi investigada. Na Figura 50 são apresentados os espectros de soluções de EB com Cu(II), Eu(III), Fe(III) e Zn(II) recém preparadas e após 5 dias. O espectro Raman das soluções de Eu(III) e Zn(II) recém preparadas são similares ao da EB, sugerindo que não há interação entre os íons Eu(III) e Zn(II) com a EB e esses espectros permanecem constantes após 5 dias. Os espectros Raman das soluções de EB com Cu(II) e Fe(III) recém preparadas, $[EB]=10,3 \text{ mM}$ / $[Metal]= 2,8 \text{ mM}$, apresentam a banda atribuída ao $\nu C=N$ do grupo quinona ligeiramente deslocada para maiores números de onda (6 e 4 cm^{-1} para o Cu(II) e Fe(III), respectivamente), indicando a oxidação dos segmentos amínicos. Após 5 dias, a banda atribuída ao $\nu C=N$ assume seu valor original e uma nova banda em 1332 cm^{-1} , atribuída ao $\nu C-N^{\bullet+}$, é observada. Este resultado é consistente com a proposição de que a PB é reduzida em função do tempo. Por outro lado, não é possível observar nenhum sinal de polímero dopado após 5 dias no espectro Raman ressonante para soluções diluídas de EB com Cu(II) e Fe(III), $[EB] = 2,1 \text{ mM}$ / $[Metal] = 0,6 \text{ mM}$. A observação de segmentos oxidados (PB), ao invés de dopados (ES), em soluções diluídas de PANI pode ser explicada pelo uso de baixas concentrações, onde os íons metálicos não são capazes de se coordenar ao polímero e a dopagem não é observada.

Este conjunto de resultados mostra que as espécies formadas pela da interação da EB com cátions de metais de transição dependem fortemente da natureza do íon metálico, da proporção entre o metal e a EB e da concentração da solução. A oxidação de grupos amínicos ocorre principalmente em soluções diluídas para soluções contendo Cu(II), Fe(III) e, em menor extensão, para Eu(III). A formação de segmentos semiquinônicos é favorecida em concentrações elevadas e nos filmes devido à evaporação do solvente. Esses resultados são com os obtidos utilizando a rota de suspensão, onde tanto a pseudo-protonação como a dopagem envolvendo processos redox foram observados. A oxidação dos grupamentos amínicos formando segmentos do tipo PB e a conversão destes em segmentos semiquinônicos foi observado em ambas as rotas de preparação (solução e suspensão).

Figura 50: Espectros Raman ressonante de soluções de EB e Cu(II), Eu(III), Fe(III) e Zn(II) recém preparadas e após 5 dias. ($\lambda_0=632,8 \text{ nm}$)

4.3 Polimerização da anilina em matrizes inorgânicas

4.3.1 Polimerização da anilina em MCM-41 e Cu(II)-MCM-41

A preparação da matriz inorgânica MCM-41 está descrita no capítulo 3. Caracterizou-se esse material através da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos. Os espectros de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) da MCM-41 apresentam picos de difração que ocorrem em nesta região (baixos ângulos) devido ao tamanho de seus poros e sua organização. Estes picos se sobrepõem à curva de espalhamento deste material. Na Figura 51-I são apresentadas as curvas de espalhamento para duas sínteses da MCM-41, antes do processo de calcinação. Podemos observar que estas curvas são muito semelhantes indicando a reprodutibilidade dessas duas sínteses. Os valores das distâncias interplanares estão listados na Tabela 7. As curvas de espalhamento das amostras calcinadas relativas a duas sínteses diferentes (Figura 51II) apresentam as distâncias interplanares ((100), (110), (200) e (210)) menores que para a amostra não calcinada. Estes valores são esperados, pois no processo de calcinação, além da remoção do surfactante, ocorre também a condensação de grupos silanóis levando a uma contração da estrutura. As curvas de espalhamento para as amostras calcinadas apresentam picos de difração em posições e intensidade diferentes. Esses resultados evidenciam que a preparação da MCM-41 é reprodutível quanto ao produto contendo o surfactante, e que o processo de calcinação é determinante na estrutura da matriz mesoporosa formada. Uma explicação para o fato de que as matrizes calcinadas apresentem estas variações em suas estruturas é que o controle de temperatura no processo de calcinação é feito manualmente, o que dificulta sua reprodutibilidade.

Tabela 7: Distâncias interplanares de diferentes sínteses da MCM-41

Amostra	d ₁₀₀ / nm	d ₁₁₀ / nm	d ₂₀₀ / nm
MCM-41 sem calcinar (I)	4,13	2,38	2,06
MCM-41 sem calcinar (II)	4,13	2,38	2,06
MCM-41 calcinada (I)	3,49	2,08	1,79
MCM-41 calcinada (II)	3,61	2,02	1,75

Figura 51: Curva de espalhamento de raios X a baixos ângulos: I-amostras sem calcinar e II- amostras calcinadas. (—) síntese I (.....) síntese II.

Na Figura 52, observa-se a curva SAXS da MCM-41 sem calcinar e calcinada, recém-preparadas e após 6 meses. A curva de espalhamento da MCM-41 calcinada há 6 meses apresenta picos de difração pouco definidos em relação a matriz recém calcinada, indicando uma considerável perda da sua estrutura em função do tempo. A degradação da MCM-41 foi reportada na literatura, após a exposição deste material ao vapor de água, soluções ácidas e alcalinas sendo atribuída à hidrólise de grupos Si-O-Si [129-131]. O mesmo fato não foi observado para a matriz não calcinada. Como mostrado na Figura 52, as matrizes não calcinadas não apresentam mudanças estruturais em função do tempo, evidenciando que o surfactante age como um suporte evitando o colapso da estrutura. A PANI-MCM-41 sintetizada há 6 meses apresenta uma curva SAXS (Figura 53) característica de um material organizado apresentando picos de difração definidos semelhantes ao da MCM-41. Este resultado é um indício de que o polímero encontra-se incluso nos canais da matriz mesoporosa. A variação da distância interplanar d_{100} da PANI-MCM-41 em relação à MCM-41 (Figura 51 e Figura 53) também pode ser atribuída a hidrólise de MCM-41 durante o processo de polimerização da anilina.

Figura 52: Curvas SAXS (I)-MCM-41 sem calcinar recém preparada, (II)-MCM-41 calcinada recém preparada, (III)-MCM-41 sem calcinar após 6 meses, (IV)-MCM-41 calcinada há 6 meses.

Figura 53: Curva SAXS da PANI-MCM-41 sintetizada há 6 meses

Os difratogramas de raios X das amostras MCM-41, Cu(II)-MCM-41 e PANI-Cu-MCM são mostrados na Figura 54. Todos os difratogramas apresentam picos que podem ser indexados como reflexões $hk0$ pertencentes a um arranjo hexagonal. A impregnação de acetato de cobre na MCM-41 causou uma diminuição na distância interplanar d_{100} de 3,14 para 3,03 nm. Essa mudança pode ser atribuída à hidrólise de algumas ligações Si-O-Si da MCM-41 [130,131]. A distância interplanar d_{100} foi mantida após a polimerização da anilina em Cu(II)-MCM-41.

Figura 54: Difratogramas de raios X da MCM-41, Cu(II)-MCM-41 e PANI-Cu-MCM

Os espectros IR da MCM-41 e dos polímeros sintetizados na MCM-41 e Cu(II)-MCM-41 são mostrados na Figura 55. Nota-se que as bandas da matriz inorgânica dominam os espectros da PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM. As seguintes bandas são

atribuídas à estrutura da MCM-41: 459 (rocking Si-O-Si), 802 (ν_s Si-O), 956 (ν Si-O-H) e 1080 e 1240 cm^{-1} (ν_{as} Si-O-Si) [131,132]. A banda em 1627 cm^{-1} é atribuída à deformação angular O-H de moléculas de água adsorvidas. As bandas fracas e médias em 884, 1229, 1304, 1490, 1580 e 1605 cm^{-1} do polímero formado na MCM-41 utilizando o persulfato como oxidante podem ser correlacionadas com as bandas da ES (Figura 18), indicando que a polimerização da anilina nesta matriz ocorre via acoplamento cabeça-cauda. O espectro IR da PANI-Cu-MCM apresenta um perfil semelhante ao da PANI-MCM-41 porém apresenta novas bandas em 693, 869 e 1295 cm^{-1} que são observadas no espectro da PANI-Cu/ACN (Figura 19). Este resultado sugere que um polímero com estrutura semelhante ao da PANI-Cu/ACN é formado no sólido Cu(II)-MCM-41.

Figura 55: Espectros IR da MCM-41, PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM

O espectro de absorção no UV-VIS dos sólidos PANI-Cu-MCM, PANI-MCM-41, PANI-Cu/ACN e ES-PANI são mostrados na Figura 56. As bandas de absorção características da ES em 380, 420 e 800 nm são observadas no espectro da PANI-MCM-41, corroborando os dados de IR. Por outro lado, o espectro UV-VIS do produto imobilizado na matriz Cu(II)-MCM-41 apresenta um máximo de absorção em 500 nm e um ombro em 700 nm. A banda em 500 nm também é observada no espectro da PANI-Cu/ACN concordando com o dado obtido por IR que indicou a formação de segmentos polímeros do tipo PANI-Cu/ACN na peneira molecular Cu(II)-MCM-41.

Figura 56: Espectros de absorção no UV-VIS das amostras ES, PANI-Cu/ACN, PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM.

A Figura 57 mostra os espectros Raman das amostras PANI-Cu-MCM e PANI-MCM-41 utilizando as radiações excitantes 1064, 632,8 e 514,5 nm. Para todas as

radiações excitantes, os espectros Raman ressonante da PANI-MCM-41 são semelhantes aos da ES (Figura 17), confirmando que a polimerização cabeça-cauda ocorre na polimerização nos poros da MCM-41, quando o persulfato é utilizado como oxidante. Em contraste, o espectro Raman da PANI-Cu-MCM é similar ao da PANI-Cu/ACN, mas apresenta as bandas em 1177, 1336, 1376 e 1594 cm^{-1} , que são características de segmentos radical cation. Essas bandas são observadas somente no espectro excitado em 1064 nm devido à condição de ressonância desses segmentos. Esse resultado complementa os dados IR e UV-VIS, mostrando que juntamente com o polímero de estrutura PANI-Cu/ACN, segmentos ES também são formados durante a polimerização na Cu(II)-MCM-41.

Figura 57: Espectros Raman ressonante da PANI-MCM-41 e PANI-Cu-MCM. As radiações excitantes estão indicadas na figura.

Os espectros XANES na borda *K* do nitrogênio da PANI-Cu-MCM, PANI-Cu/ACN e ES-PANI são apresentados na Figura 58. O espectro da PANI-Cu-MCM apresenta uma baixa relação sinal/ruído, mas é possível observar que o perfil espectral é

semelhante ao da PANI-Cu/ACN. Contudo, os picos característicos da ES, observados nos espectros Raman ressonante, não são observados no espectro XANES. A razão para essa discordância aparente pode ser explicada pelo elevado ruído no espectro no espectro XANES, devido à baixa concentração de polímero no nanocompósito e à alta sensibilidade da técnica Raman ressonante.

Figura 58: Espectro N K XANES da PANI-Cu-MCM, PANI-Cu/ACN e ES.

A curva TG da PANI-MCM-41 apresenta a perda de massa devido à liberação de água (19,5 %; pico DTG em 61°C) e moléculas de HCl (pico DTG em 215 °C); e a decomposição do polímero ocorre acima de 360°C (picos DTG em 457 e 555 °C). A pirólise do polímero encapsulado ocorre em um intervalo de temperatura maior (360-600

°C) que o observado para a ES (360-520 °C; pico DTG em 504 °C). A diferença entre o comportamento térmico do polímero livre e do encapsulado pode ser explicada devido à restrição de difusão na peneira molecular.

Figura 59: Curvas TG (—) e DTG (---) da PANI-MCM-41, PANI-Cu-MCM, MCM-41, Cu(II)-MCM-41, PANI-Cu/ACN e ES (sob atmosfera de ar).

De acordo com os dados termogravimétricos, o polímero PANI-Cu/ACN é um sólido anidro que apresenta três perdas de massa no intervalo de temperatura de 290-410 °C (picos DTG em 298, 342 e 409 °C). O resíduo obtido a 900 °C (17,7 %) é um sólido cinza caracterizado como CuO através da espectroscopia Raman (bandas em 298, 344, e 630 cm^{-1}), indicando que esse polímero apresenta uma considerável quantidade de íons Cu(II). Esse resultado corrobora a proposta que a estrutura orgânica está fortemente ligada ao cátion metálico (átomos de nitrogênio coordenados ao cobre) em solução de acetonitrila/água, o que não é possível em meio aquoso ácido onde a anilina está

protonada. Como reportado na parte experimental, o polímero PANI-Cu/w apresenta somente 1% de resíduo quando aquecida a 900 °C, reforçando a afirmação de que em solução aquosa de HCl 1 mol.L⁻¹, o polímero está protonado e não ligado ao metal de transição.

A amostra PANI-Cu-MCM perde cerca de 3 % em massa no intervalo entre 100-200 °C (pico DTG em 178 °C) e 13 % entre 300-450 °C (pico DTG em 370 °C). O evento em 178 °C pode ser atribuído à liberação de moléculas de anilina que não reagiram e o evento em 370 °C à pirólise do polímero.

4.3.2 Polimerização da anilina em Cu(II)-MMT

A preparação da matriz Cu(II)-MMT foi descrita no capítulo 3. A exposição de vapor de anilina a matriz Cu(II)-MMT causa uma mudança de coloração de azul pálido para verde, durante as primeiras horas. Após alguns dias o material passa a apresentar uma coloração verde escura. A mudança de coloração do sólido sugere a ocorrência de uma reação química entre a anilina e a argila Cu(II)-MMT. A intercalação da anilina na argila Cu(II)-MMT foi monitorada utilizando a técnica de DRX. Na Figura 60 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras Cu(II)-MMT e PANI-Cu-MMT. A argila Cu(II)-MMT apresenta um pico de difração correspondente à distância interplanar d_{001} de 1,30 nm e quando exposta por duas semanas a vapor de anilina, observa-se um aumento da distância interplanar d_{001} para 1,55 nm. O aumento na distância interlamelar confirma a intercalação da anilina na argila. Esse resultado é compatível com dados reportados na intercalação de anilina em MMT utilizando outros métodos de intercalação [55]. Os picos de difração da Cu(II)-MMT exposta a anilina são mais finos que os da argila Cu(II)-MMT. Este comportamento está associado à desidratação da argila devido à intercalação de anilina.

Figura 60: Difratogramas de raios X da argila Cu(II)-MMT e PANI-Cu-MMT

Na Figura 61 são mostrados os espectros Raman ressonante da Cu(II)-MMT exposta ao vapor de anilina. O espectro Raman excitado em 1064 nm (Figura 28) apresenta bandas em 1173, 1333, 1362, 1500, 1580 e 1620 cm^{-1} . Estas bandas são observadas no espectro da ES (padrão), mostrado na Figura 17, indicando a presença de segmentos semiquinônicos provenientes de uma polimerização cabeça-cauda. Por outro lado, os espectros Raman utilizando as radiações excitantes em 632,8, 514,5 e 488 nm (Figura 28) apresentam um perfil espectral diferente de todas as formas da PANI sintetizadas em solução (Figura 17). Esse resultado sugere a presença de diferentes segmentos, provenientes de uma nova rota de polimerização. As novas bandas Raman ($\lambda_0=632,8$ nm) em 1179, 1202, 1270, 1394, 1525 e 1630 cm^{-1} da PANI-Cu-MMT também são observadas no espectro da polianilina sintetizada na matriz MMT utilizando o persulfato como agente oxidante em meio aquoso ácido (PANI-MMT) [36].

Do Nascimento e colaboradores, após a troca-iônica da argila MMT na forma sódica por íons $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$, realizaram a polimerização em meio aquoso ácido utilizando persulfato de amônio. O espectro Raman ressonante do polímero (PANI-MMT) apresenta predominantemente as bandas da ES quando para a radiação excitante 488 nm e novas bandas são intensificadas na radiação excitante 632,8 nm. Essas novas bandas foram atribuídas a estruturas formadas devido ao acoplamento na posição *orto* seguido de ciclização acompanhadas de grupos azo resultantes do acoplamento do tipo cabeça-cabeça [36]. Este cromóforo tem a estrutura semelhante ao corante verde de Janus (Figura 62). Desta forma, a PANI-MMT é constituída de unidades repetitivas do tipo ES, como verificado utilizando a radiação excitante no azul, e segmentos do tipo verde de Janus, observado com a radiação excitante no vermelho.

As bandas Raman ($\lambda_0=632,8$ nm) em 1179, 1202, 1270, 1394, 1525 e 1630 cm^{-1} da PANI-Cu-MMT que também estão presentes nos espectros registrados utilizando as linha 514,5 e 488 nm são característica dos segmentos poliméricos com anel fenazínico e ligação azo. Um resultado interessante é que a PANI-Cu-MMT apresenta as bandas dos segmentos cíclicos e ligações azo mesmo para a radiação excitante 488 nm, o que não foi observado para a PANI-MMT, indicando que os segmentos do tipo verde de Janus estão presentes em maior quantidade na PANI-Cu-MMT que na PANI-MMT (persulfato como oxidante).

Figura 61: Espectros Raman ressonante da PANI-Cu-MMT. Radiações excitantes indicadas na figura.

Figura 62: Representação esquemática dos segmentos cíclico e azo formados na argila MMT.

Uma hipótese para a formação de um polímero com uma maior quantidade de segmentos cíclicos e com ligações azo na PANI-Cu-MMT que na PANI-MMT, é que estes segmentos são formados devido à interação do monômero com as lamelas da matriz. A polimerização da PANI-MMT é realizada em meio aquoso, enquanto que a PANI-Cu-MMT é realizada pela exposição de um filme de Cu(II)-MMT ao vapor de anilina. Desta maneira, na síntese da PANI-MMT, os espaços interlamelares estão preenchidos com uma maior quantidade de água que no filme de argila Cu(II)-MMT [36], portanto, neste ambiente há uma menor interação do monômero com a matriz que no caso da exposição ao vapor. Portanto, na polimerização utilizando a rota de vapor há maior tendência na formação de segmentos cíclicos e azo que na síntese em suspensão.

A Figura 63 mostra o espectro XANES na borda *K* do nitrogênio da PANI-Cu-MMT. Esse espectro apresenta-se ruidoso talvez devido à baixa concentração de material orgânico na amostra. Apesar disso, observa-se um pico em 398,4 eV com um ombro em 398,8 eV. O primeiro pico é atribuído ao anel fenazínico e o segundo aos grupamentos azo contidos nesta amostra (Tabela 6), corroborando os dados obtidos através da espectroscopia Raman ressonante.

Figura 63: Espectro N *K* XANES do nanocompósito PANI-Cu-MMT.

4.3.3 Polimerização da anilina em α -ZrP

A polimerização da anilina na matriz α -ZrP foi realizada através da intercalação da anilina na matriz α -ZrP e a sua posterior polimerização com o persulfato como agente oxidante em meio aquoso ácido, resultando em um sólido de coloração verde (PANI-ZrP). O espectro de absorção eletrônica da PANI-ZrP é mostrado na Figura 64. O sólido apresenta uma banda intensa em 420 nm e uma larga absorção que se inicia em *ca.* de 630 nm e se estende até o infravermelho próximo. Essas duas bandas de absorção são características dos segmentos polarônicos encontrados na ES, sugerindo que o polímero formado em α -ZrP apresenta segmentos provenientes de uma polimerização cabeça-cauda.

Figura 64: Espectro de absorção UV-Vis-NIR do composto PANI-ZrP

Os espectros IR da matriz α -ZrP, da anilina-ZrP e da PANI-ZrP são mostrados na Figura 65. Nota-se que os espectro da anilina-ZrP e da PANI-ZrP são dominados pelas bandas da matriz de α -ZrP. Por isso são mostrados apenas pequenos intervalos nos quais não há grande interferência das bandas do fosfato. As bandas atribuídas à anilina (476, 683, 745, 1495, 1516, 1560 e 1600 cm^{-1}) [133] presentes no espectro da anilina-ZrP não

são observadas no espectro da PANI-ZrP, indicando a ausência de monômero nessa amostra. Por outro lado, o espectro da PANI-ZrP apresenta novas bandas em 832, 1307, 1400, 1446, 1500, 1570 cm^{-1} . Essas bandas, com exceção daquelas em 1400 e 1446 cm^{-1} , podem ser observadas no espectro da ES e indicam a formação de segmentos provenientes de uma polimerização do tipo cabeça-cauda.

Figura 65: Espectros IR das amostras: α -ZrP (—), anilina-ZrP (—) e PANI-ZrP(persulfato)(—)

Os espectros Raman ressonante da PANI-ZrP são mostrados na Figura 66. O espectro obtido utilizando a radiação excitante em 1064 nm apresenta as bandas em 1178, 1238, 1330, 1363, 1504, 1594 e um ombro em 1616 cm^{-1} ; este perfil espectral é característico da forma ES (Figura 17). Este resultado indica que o polímero formado na

matriz α -ZrP apresenta segmentos do tipo radical cátion provenientes de uma polimerização cabeça-cauda, corroborando os resultados obtidos por IR e UV-VIS-NIR. Utilizando a radiação excitante 632,8 nm, nota-se a presença das bandas em 1167, 1331, 1508, 1591 e 1612 cm^{-1} que também podem ser atribuídas ao radical cátion da ES. Porém são observadas as bandas em 1220, 1415 e 1449 cm^{-1} que não são características da forma condutora da polianilina. Utilizando as radiações excitantes em 514,5 nm e 488 nm, observa-se uma dissimilaridade dos espectros da PANI-ZrP e da forma ES, ficando evidente que o polímero formado nesta matriz também apresenta segmentos que diferem aos encontrados no padrão de PANI. A presença da banda em 1449 cm^{-1} , que é intensificada quando se utiliza a radiação excitante no azul (488 nm), é devido à presença de segmentos azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Esta mesma banda foi observada nos espectros Raman ressonante da polibenzidina, que apresenta esse tipo de segmento, sendo que a condição de ressonância desse cromóforo é no azul [134].

Figura 66: Espectros Raman ressonante da PANI-ZrP. Radiações excitantes indicadas na figura.

Na Figura 67 são mostrados os difratogramas de raios X da matriz α -ZrP, da anilina-ZrP e da PANI-ZrP. A distância interplanar d_{002} da matriz α -ZrP é de 0,76 nm. Após a intercalação da anilina, observa-se o aparecimento de dois novos picos que correspondem a uma distância interplanar de 1,88 e 1,37 nm, devido à formação de duas fases distintas [135]. A PANI-ZrP apresenta um difratograma muito semelhante ao da matriz α -ZrP. A ausência dos picos de difração de raios X correspondentes às distâncias 1,88 e 1,37 nm indica que durante o processo de polimerização ocorre a desintercalação da anilina. Observa-se um pico largo e de baixa intensidade, correspondente a 0,83 nm, que pode ser atribuído à formação de uma nova fase. Porém, não deve estar relacionado à presença do polímero devido ao pequeno valor do espaçamento interlamelar. Dessa maneira, é possível inferir que a polimerização não ocorre no espaço interlamelar da α -ZrP e que o polímero formado encontra-se principalmente adsorvido no exterior do material lamelar. Esse resultado demonstra que esta rota sintética não foi adequada para a obtenção de polianilina intercalada em α -ZrP.

Figura 67: Difratogramas de raios X da α -ZrP, anilina-ZrP e PANI-ZrP

4.3.3.1 Caracterização de filmes auto-montados de PANI e α -ZrP

Os resultados da polimerização da anilina na matriz α -Zr(HPO₄)₂·H₂O, utilizando o persulfato como agente oxidante e com a anilina intercalada no fosfato lamelar, mostraram que ocorre a desintercalação da anilina durante a polimerização e que o polímero deve se formar principalmente no exterior do sólido lamelar. Os dados espectroscópicos indicaram que o polímero formado apresenta segmentos provenientes de uma polimerização cabeça-cauda. Contudo, a presença de novas bandas nos espectros Raman indica a formação de um produto com ligações azo.

A estrutura do polímero obtido pela polimerização da anilina é fortemente dependente do ambiente químico e por essa razão é difícil se estudar os efeitos de confinamento de polímeros obtidos por meio da polimerização da anilina no interior de matrizes inorgânicas. Uma alternativa para se estudar o efeito de interação com a matriz inorgânica, principalmente quanto à estrutura e conformação das cadeias poliméricas é utilizar a PANI pré-formada. Portanto, preparou-se e caracterizou-se filmes automontados (layer-by-layer) de PANI pré-formada (onde a estrutura do polímero já é conhecida) e α -Zr(HOPO₃)₂·H₂O esfoliado.

O método de automontagem tem se destacado na produção de filmes de polieletrólitos. Na Figura 68 é apresentada uma representação do processo de obtenção desses filmes: um poliânion é adsorvido sobre um substrato carregado positivamente através de interação eletrostática; em seguida um policátion é adsorvido sobre a camada de poliânion. Este processo é repetido n vezes, obtendo-se o número desejado de bicamadas [136, 137].

Figura 68: Esquema do método de automontagem por atração eletrostática. (1) e (3) adsorção de polianion e policátion, (2) e (4) processo de lavagem. Ref [137].

Polímeros condutores e polieletrólitos convencionais foram utilizados por Rubner e colaboradores [105,106,138,139] na produção de filmes pela da técnica de automontagem. Obtiveram-se filmes homogêneos com bicamadas que variam entre 1,0 e 12,5 nm. Dentre os polímeros condutores utilizados, pode-se citar a PANI, o poli(p-fenileno-vinileno), o polipirrol, o politiofeno e como polieletrólitos convencionais foram utilizados o poli(estireno sulfonato de sódio), a poli(vinil-pirrolidona), o poli(álcool vinílico), o poli(óxido de etileno) e o hidrocloreto de polialilamina.

Os espectros Raman ressonante e UV-VIS-NIR da solução de PANI em água/DMA utilizada para a preparação dos filmes são mostrados na Figura 69. O espectro UV-VIS-NIR apresenta bandas em 315, 440, 630 e 870 nm. As bandas em 440 e 870 nm são relacionadas aos segmentos polarônicos (polímero dopado), contudo, as bandas em 315 e 630 nm são características da EB. Esse resultado indica que a solução de PANI em DMA/água (pH=2,5) está parcialmente dopada. O espectro Raman dessa solução apresenta as bandas em 1262, 1333, 1378 cm^{-1} , que são características de radicais cátions e as bandas em 1222 e 1470 cm^{-1} podem ser atribuídas a segmentos quinônicos (Figura 17). Esses resultados indicam a presença de segmentos quinônicos (EB) e radicais cátions (ES), corroborando os dados obtidos por UV-VIS-NIR.

Figura 69: Espectros UV-VIS-NIR (A) e Raman ressonante (B) ($\lambda_0=632,8$ nm) da solução de ES em água/DMA.

A deposição das bicamadas PANI/ α -ZrP para o filme automontado foram monitoradas pela a técnica de UV-VIS-NIR. Na Figura 70 estão mostrados os espectros UV-VIR-NIR de cada deposição de bicamadas PANI/ α -ZrP. Nesses espectros, nota-se a presença das bandas em 850 e 440 nm que são características dos polarons, indicando a presença de segmentos semiquinônicos. O aumento linear da absorbância em 850 nm (detalhe na Figura 70) indica que a deposição das multicamadas é reprodutível, ou seja, a mesma quantidade de PANI é depositada em cada bicamada.

Figura 70: Espectros UV-VIS-NIR dos filmes automontados de PANI/ α -ZrP para cada bicamada depositada. No detalhe: dependência da absorbância em 850 nm com o número de bicamadas.

A Figura 71 mostra os espectros Raman ressonante da ES, solução de PANI em DMA/água e do filme automontado PANI/ α -ZrP com 10 bicamadas. Observa-se que o filme PANI/ α -ZrP apresenta a banda em 1333 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^{*+}$) indicando a presença da polianilina dopada (ES). Nota-se que a banda em 1470 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$ quinona), presente no espectro da solução, diminui de intensidade e a banda em 1333 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^{*+}$) é intensificada após a formação do filme. Essa é uma evidência de que segmentos quinônicos são convertidos em segmentos semiquinônicos devido a interação da PANI e α -ZrP. Observa-se também que a intensidade relativa das bandas 1333 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}^{*+}$) e 1480 cm^{-1} ($\nu\text{C=N}$) do filme automontado difere do encontrado no espectro da ES. Esse comportamento Raman ressonante foi observado no espectro da PANI dopada secundariamente [86] reforçando a hipótese que a PANI apresenta uma conformação mais estendida no filme automontado PANI/ α -ZrP. Esses primeiros resultados da

preparação e caracterização de filmes layer-by-layer PANI/ α -ZrP mostraram a viabilidade desse sistema no estudo da interação de polímeros condutores e sólidos inorgânicos. A construção de filmes de PANI pela da técnica de layer-by-layer mostrou-se excelente na produção de nanocompósitos de ES e matrizes inorgânicas, pois os segmentos radicais cátions são aumentados durante a preparação do material híbrido.

Figura 71: Espectros Raman ressonante da ES, solução de PANI em DMA/água e do filme automontado PANI/ α -ZrP com 10 bicamadas. ($\lambda_0=632,8$ nm)

5 CONCLUSÕES

A espectroscopia Raman ressonante mostrou-se uma importante técnica na caracterização estrutural da polianilina em diferentes ambientes químicos. Através do uso de diversas radiações excitantes, e com o auxílio de outras técnicas espectroscópicas (UV-VIS-NIR, IR, EPR e XANES), foi possível mapear os diferentes segmentos presentes nos polímeros obtidos em solução, confinados em sólidos inorgânicos e dos complexos de polianilina e íons metálicos.

O estudo espectroscópico da polimerização oxidativa da anilina por Cu(II) demonstrou a importância do ambiente químico na natureza do polímero obtido. Conclui-se que o mecanismo de polimerização envolve um acoplamento na posição *orto* e uma reação de ciclização em um meio no qual as moléculas de anilina estão coordenadas ao Cu(II) (acetonitrila/água). O polímero formado em meio acetonitrila/água apresenta anéis do tipo fenazínico com segmentos 1,4-fenilenodiamina ou 1,4-quinonadiimina. Nesse caso, o cátion metálico atua como um agente direcionador para o acoplamento na posição *orto*. Por outro lado, em meio aquoso ácido, o mecanismo observado é o acoplamento usual cabeça-cauda, pois a anilina encontra-se protonada, o que inibe a coordenação com íons Cu(II), resultando em um polímero com a estrutura da ES.

Os resultados do estudo da interação da EB com íon metálicos mostraram a formação de segmentos semiquinônicos após a complexação da EB com Cu(II), Fe(III) e Zn(II) utilizando a rota sintética em suspensão. Os dados de análise elementar sugerem que a complexação não ocorre em todos os sítios básicos da EB. Através do estudo do comportamento Raman do processo de dopagem em função do tempo conclui-se que o mecanismo de dopagem é dependente da natureza do íon metálico. A dopagem com íons Zn(II) ocorre pelo mecanismo de pseudo-protonação nos nitrogênios imínicos. Por outro lado, a dopagem com Cu(II) e Fe(III) ocorre tanto por pseudo-protonação como por um processo redox de duas etapas: oxidação da amina e redução da imina pela forma reduzida do íon metálico.

Através do estudo espectroscópico da interação da EB com Cu(II), Fe(III), Eu(III) e Zn(II) em solução de NMP, conclui-se que os produtos formados dependem da natureza do íon metálico, da proporção molar Metal/EB e da concentração. A formação de segmentos semiquinônicos foi observada em soluções de EB com Cu(II), Fe(III) e Eu(III) e a formação de segmentos oxidados é favorecida em soluções diluídas. Os filmes preparados a partir de soluções de EB e Cu(II), Fe(III), Eu(III) e Zn(II) apresentam segmentos semiquinônicos indicando que a eliminação do solvente leva à formação de radicais cátions, mesmo para o Zn(II), para o qual não se observa interação do cátion com a EB em solução de NMP. Em solução há uma competição envolvendo a interação íon-solvente, polímero-solvente e íon-polímero; no caso do Zn(II) somente quando há eliminação do solvente o íon pode interagir com a EB promovendo a dopagem da PANI.

O estudo espectroscópico da polimerização da anilina em matrizes inorgânicas demonstrou que a estrutura do polímero é fortemente dependente do ambiente químico. O polímero formado na Cu(II)-MCM-41 apresenta em sua cadeia anéis do tipo fenazínico, segmentos 1,4-fenilenodiamina ou 1,4-quinonadiimina, além de segmentos ES. A presença dos anéis fenazínicos é explicada pela presença de Cu(II) na MCM-41. O polímero formado na Cu(II)-MMT apresenta uma estrutura com segmentos cíclicos e ligações azo devido a um acoplamento na posição *orto* seguido de uma ciclização e de um acoplamento cabeça-cabeça. Nesse caso, a natureza do polímero é determinada pela estrutura da argila e não pelo Cu(II) (agente oxidante).

A polimerização da anilina na matriz α -Zr(HPO₄)₂·H₂O resulta em um polímero com segmentos provenientes de uma polimerização cabeça-cauda (ES) e com ligações azo (-N=N-) que é formado principalmente no exterior do sólido lamelar. Os filmes automontados (“layer-by-layer”) de PANI/ α -ZrP apresentam reprodutibilidade na deposição de cada bicamada. Os resultados Raman ressonante sugerem que a PANI apresenta uma conformação estendida no filme automontado PANI/ α -ZrP. Esses primeiros resultados sugerem a viabilidade da utilização de filmes automontados no estudo da interação de polímeros condutores e sólidos inorgânicos e na intensificação das propriedades de condutividade da PANI.

5.1 *Perspectivas Futuras*

Neste trabalho demonstrou-se que a natureza do polímero obtido pela polimerização da anilina é fortemente dependente do meio reacional. Com o uso de diversas técnicas espectroscópicas, observou-se a formação de novos segmentos (anéis fenazínicos, ligações azo), diferentes dos usuais provenientes de acoplamento cabeça-cauda. Esses novos polímeros apresentam propriedades diferentes das apresentadas pela ES. Uma próxima etapa no estudo desses sistemas é a investigação da condutividade, da morfologia (medidas de microscopia) e das propriedades mecânicas desses polímeros com a finalidade de se obter uma caracterização completa, relacionando a estrutura e propriedades desses polímeros visando à otimização de suas propriedades, com vistas à aplicação tecnológica.

Os resultados iniciais da caracterização espectroscópica dos filmes automontados (layer-by-layer) de PANI (policação) e α -Zr(HOPO₃)₂.H₂O (poliânion) sugerem a viabilidade deste processo na obtenção de nanocompósitos com altos valores de condutividade. Para isso, será necessário otimizar o processo de deposição layer-by-layer para se determinar os melhores parâmetros de síntese (concentração das soluções, tempo de adsorção, tipo de substrato, etc.) e realizar medidas de espessura, medidas de condutividade e um estudo morfológico desses filmes.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Chiang CK, Jr Fincher CK, Park YW, Heeger AJ, Shirakawa H, Louis EJ, Gau SC, MacDiarmid AG. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* 1977;39(17):1098-1101.
- 2) Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene (CH)_x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977;(16): 578-580.
- 3) Heeger AJ. Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Synth. Met.* 2002;125(1):23-42.
- 4) MacDiarmid, AG. Synthetic Metals: A novel role for organic polymers. *Synth. Met.* 2002;125(1):11-22.
- 5) Zoppi RA, de Paoli MA. Aplicações tecnológicas de polímeros condutores: perspectivas atuais. *Quim. Nova.* 1993;16(6):560-569.
- 6) Brédas JL, Street GB. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.* 1985;18(10):309-315.
- 7) MacDiarmid AG, Epstein AJ. In: *Frontiers of Polymers and Advanced Materials.* PrasadPN. New York: Plenum Press; 1994. p 251.
- 8) MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyanilines - A novel class of conducting polymers. *J. Faraday Disc. Chem. Soc.* 1989;88:317-332.
- 9) Furukawa Y. Electronic Absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers. *J. Phys. Chem.* 1996;100(39):15644-15653.
- 10) Genies EM, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* 1990;36(2):139-182.
- 11) Mattoso LHC. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. *Quim. Nova.* 1996;19(4):388-399.
- 12) Epstein AJ, Ginder JM, Zuo F, Bigelow RW, Woo HS, Tanner DB, Richter AF, Huang WS, MacDiarmid AG. Insulator-to-Metal transition in polyaniline. *Synth. Met.* 1987;18(1-3):303-309.

- 13) Genoud F, Kulszewicz-Bajer I, Dufour B, Rannou P, Pron A. Lewis acid doping of polyaniline: Processing, spectroscopic and structural consequences. *Synth. Met.* 2001;119(1-3):415-416.
- 14) Kulszewicz-Bajer I, Pron A, Abramowicz J, Jeandey C, Oddou JL, Sobczak JW. Lewis acid doped polyaniline: Preparation and spectroscopic characterization. *Chem. Mater.* 1999;11(3):552-556.
- 15) Genoud F, Kulszewicz-Bajer I, Bedel A, Odbou JL, Jeandey C, Pron A. Lewis acid doped polyaniline. Part II: Spectroscopic studies of emeraldine base and emeraldine hydrochloride complexation with FeCl_3 . *Chem. Mater.* 2000;12(3):744-749.
- 16) Bienkowski K, Kulszewicz-Bajer I, Genoud F, Oddou JL, Pron A. Conjugated polymers doped with Lewis acids. *Synth. Met.* 2003;135(1-3):159-160.
- 17) Chaudhuri D, Kumar A, Rudra I, Sarma DD. Synthesis and spectroscopic characterization of highly conducting BF_3 -doped polyaniline. *Adv. Mater.* 2001;13(20):1548-1551.
- 18) Giotto MV, Bonagamba TJ, Panepucci H, Valenciano GR, Mattoso LHC. NMR and morphology analysis of LiClO_4 pseudoprotonated polyaniline. *Synth. Met.* 1999;101(1-3):756-757.
- 19) Saprigin AV, Brenneman KR, Lee WP, Long SM, Kohlman RS, Epstein AJ. Li^+ doping-induced localization in polyaniline. *Synth. Met.* 1999;100(1):55-59.
- 20) Chen SA, Lin LC. Polyaniline doped by the new class of dopant, ionic salt : structure and properties. *Macromolecules.* 1995;28(4):1239-1245.
- 21) Dimitriev OP. Interaction of polyaniline and transition metal salts: formation of macromolecular complexes. *Polym. Bull.* 2003;50(1-2):83-90.
- 22) Dimitriev OP. Doping of polyaniline by transition-metal salts. *Macromolecules.* 2004;37(9):3388-3395.
- 23) Dimitriev OP, Kislyuk VV. Interaction of the europium chloride and polyaniline: formation of a novel conductive complex. *Synth. Met.* 2002;132(1):87-92.
- 24) Kang ET, Neoh KG, Tan KL. A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Prog. Polym. Sci.* 1998;23(2):277-324.
- 25) Syed AA, Dinesan MK. Polyaniline: A novel polymeric material. *Talanta.* 1991;38(8):815-837.

- 26) Yu LT, Borredon MS, Jozefowicz M, Belorgey G, Buvet R. Experimental study of direct current conductivity of macromolecular compounds. *J. Polym. Sci. C.* 1987;10:2931.
- 27) Bacon J, Adams RN. Anodic oxidations of aromatic amines. 3. Substituted anilines in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 1968;90(24):6596.
- 28) Wawzonek S, McIntyre TW. Eletrolytic preparation of azobenzenes. *J. Electrochem. Soc.* 1972;119(10):1350.
- 29) Maia DJ, De Paoli MA, Alves OL, Zarbin AJG, das Neves S. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. *Quim. Nova* 2000;23(2):204-215.
- 30) Bein T. Conjugated and conducting nanostructures in zeolites. *Studies in surface science and catalysis.* 1996;102:295-322.
- 31) Gomez-Romero P. Hybrid Organic-Inorganic Materials – In search of synergic activity. 2001;13(3)163-174.
- 32) Ruiz-Hitzky E, Aranda P. Confinement of conducting polymers into inorganic solids. *Anales de Química Int. Ed.* 1997;93(3):197-212.
- 33) Oriakhi CO. Polymer nanocomposition approach to advanced materials. *J. Chem. Educ.* 2000;77(9):1138-1146.
- 34) Cardin DJ. Encapsulated conducting polymers. *Adv. Mater.* 2002;14(8):553-563.
- 35) Bein T, Enzel P. Encapsulation of polyaniline in zeólita-Y and mordenite. *Synth. Met.* 1989;29(1):163-168.
- 36) do Nascimento GM, Constantino VRL, Landers R, Temperini MLA. Aniline polymerization into montmorillonite clay: A spectroscopic investigation of the intercalated conducting polymer. *Macromolecules* 2004;37(25):9373-9385.
- 37) Mehrotra V, Giannelis EP. Metal-insulator molecular multilayers of electroactive polymers: intercalation of polyaniline on mica-type layered silicates. *Solid State Commun.* 1991;77(2):155-158.
- 38) Chang TC, Ho SY, Chao KJ. Polyaniline intercalated into zeolites, zirconium phosphate and zirconium arsenate. *J. Phys. Org. Chem.* 1994;7(7):371-376.
- 39) Chao KJ, Chang TC, Ho SY. Intercalation and oxidative intercalation of aniline in zirconium phosphates. *J. Mater. Chem.* 1993;3(4):427-428.

- 40) Enzel P, Bein T. Inclusion of polyaniline filaments in zeolite molecular sieves. *J. Phys. Chem.* 1989;93(17):6270-6272.
- 41) Wu CG, Bein T. Conducting polyaniline filaments in a mesoporous channel host. *Science* 1994;264(5166):1757-1759.
- 42) Wu CG, Bein T. Polyaniline wires in oxidant containing mesoporous channel hosts. *Chem. Mat.* 1994;6(8):1109-1112.
- 43) Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109(47):22131-22140.
- 44) Nam HJ, Kim H, Chang SH, Kang SG, Byeon SH. Polymerization of aniline in the galleries of layered HNbMoO_6 . *Solid States Ionics* 1999;120(1-4):189-195.
- 45) Chang TC, Shen WY, Ho SY. Oxidative polymerization of aniline in zirconium phosphate sulfophenylphosphonate. *Microporous Materials.* 1995;4(5):335-343.
- 46) Colomban P, Efremova A, Gruger A, Novak A. Aniline polymerization in HUP-like frameworks. *Solid States Ion.* 1995;78(1-2):19-30.
- 47) Bissessur R, DeGroot DC, Schindler JL, Kannewurf CR, Kanatzidis MG. Inclusion of poly(aniline) into MoO_3 . *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993;8:687-689.
- 48) Colomban P, Efremova A, Regis A, Vendange, V, Gruger A, Badot JC. Polymerized aniline in porous amorphous frameworks: a vibrational and conductivity study. *Microporous Materials* 1995;4(1):65-81.
- 49) de Farias RF, Airoidi C. Synthesis and characterization of and VOPO_4 -polyaniline lamellar hybrid compound. *Solid State Sci.* 2003;5(4):611-613.
- 50) Liu YJ, Kanatzidis MG. Postintercalative polymerization of aniline and its derivatives in layered metal phosphates. *Chem. Mater.* 1995;7(8):1525-1533.
- 51) Liu YJ, Kanatzidis MG. Topotatic polymerization of aniline in layered uranyl phosphate. *Inorg. Chem.* 1993;32(14):2989-2991.
- 52) Matsubayashi GE, Nakajima H. Intercalation polymerization of the anilinium cation in the VOPO_4 interlayer space. *Chem. Lett.* 1993;3:423-426.
- 53) Kanatzidis MG, Wu CG, Marcy HO, DeGroot DC, Kannewurf CR, Kostikas A. Intercalation chemistry of conducting polymers: new crystalline microlaminate phases in the polyaniline FeOCl System. *Adv. Mater.* 1990;2(8):364-366.

- 54) Kanatzidis MG, Wu CG, Marcy HO, Kannewurf. Conductive polymer bronzes: Intercalated polyaniline in V₂O₅ xerogels. *J. Am. Chem. Soc.* 1989;111(11):4139-4141.
- 55) Ilic M, Koglin E, Pohlmeier A, Narres HD, Schwuger MJ. Adsorption and polymerization of aniline on Cu(II)-Montmorillonite: vibrational spectroscopy and ab initio calculation. *Langmuir*. 2000;16(23):8946-8951.
- 56) Soma Y, Soma M. Adsorption of benzidines and anilines on Cu-Montmorillonites and Fe-Montmorillonites studied by resonance Raman spectroscopy. *Clay Miner.* 1988;23(1):1-12.
- 57) Luca V, Thomson S. Intercalation and polymerization of aniline within a tubular aluminosilicate. *J. Mater. Chem.* 2000;10(9):2121-2126.
- 58) Rosenthal GL, Caruso J, Stone SG. Polymerization of aniline on copper zirconium phosphate and a mixed zirconium phosphonate. *Polyhedron* 1994;13(8):1311-1314.
- 59) Hix GB, Maddocks VC, Harris KDM. Polymerization of aniline on copper phosphonate materials. *Polyhedron*. 2000;19(7):765-770.
- 60) Kresge CT, Leonowicz ME, Roth WJ, Vartuli JC, Beck JS. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992;359(6397):710-712.
- 61) Beck JS, Vartuli JC, Roth WJ, Leonowicz ME, Kresge CT, Schmitt KD, Chu CTW, Olson DH, Sheppard EW, McCullen SB, Higgins JB, Schlenker JL. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid-crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992;114(27):10834-10843.
- 62) Ying JY, Mehnert CP, Wong MS. Synthesis and application of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999;38(1-2):56-77.
- 63) Yariv S. The effect of tetrahedral substitution of Si by Al on the surface acidity of the oxygen plane of clay minerals. *Int. Rev. Phys. Chem.* 1992;11(2):345-375.
- 64) Pinnavaia TJ. Intercalated Clay Catalysts. *Science*. 1983;220(4595):365-371.
- 65) Clearfield A, Stynes JA. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964;26(1):117-129.

- 66) Clearfield A, Costantino U. Comprehensive supramolecular chemistry. cap 4 v7. eds Atwood JL, Davies JED, MacNicol DD, Vögtle F. New York: Pergamon, New York, 1996
- 67) Slade RCT, Knowles JA, Jones DJ, Roziere J. The isomorphous acid salts α -Zr(HPO₄).2H₂O, α -Ti(HPO₄).2H₂O and α -Zr(HAsO₄).2H₂O: comparative thermochemistry and vibrational spectroscopy. Solid State Ion. 1997;96(1-2):9-19.
- 68) Jones DJ, Mejjad RE, Rozière J. Intercalation and polymerization of aniline in layered protonic conductors. In: Bein T. Supramolecular Architecture Synthetic Control on Thin Films and Solids. cap 16, ed T. Bein, Washington: American Chemical Society, 1992. p 220-230.
- 69) Huang WS, MacDiarmid AG. Optical properties of polyaniline. Polymer, 1993;34(9):1833-1845.
- 70). Albuquerque JE, Mattoso LHC, Balogh DT, Faria RM, Masters JG, MacDiarmid AG. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines. Synth. Met. 2000;113(1-2):19-22.
- 71) Sala O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. São Paulo: Editora da UNESP; 1996.
- 72) Wilson Jr EB, Decius JC, Cross PC. Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra. New York : Dover Publications;1980.
- 73) Harris DC, Bertolucci MD. Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York : Dover Publications;1989.
- 74) Furukawa Y, Ueda F, Hyodo Y, Harada I, Nakajima T, Kawagoe T. Vibrational spectra and structure of polyaniline. Macromolecules. 1988;21(5);1297-1305.
- 75) Quillard S, Louarn G, Buisson JP, Lefrant S, Masters J, MacDiarmid AG. Vibrational analysis of the reduced form of polyaniline: the leucoemeraldine form. Synth. Met. 1992;50 (1-3):525-530.
- 76) Gruger A, Novak A, Regis A, Colomban P. J. Infrared and Raman study of polyaniline. 2. Influence of ortho substituents on hydrogen bonding and UV/Vis-NIR-IR electron charge transfer. J. Mol. Struct. 1994;328:153-167.

- 77) Boyer MI, Quillard S, Rebourt E, Louarn G, Buisson JP, Monkman A, Lefrant S. Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach. *J. Phys. Chem. B* 1998;102(38):7382-7392.
- 78) Boyer MI, Quillard S, Louarn G, Froyer G, Lefrant S. Vibrational study of the FeCl_3 -doped dimer of polyaniline; A good model compound of emeraldine salt. *J. Phys. Chem. B* 2000; 104(38):8952-8961.
- 79) Furukawa Y, Hara T, Hyodo Y, Harada I. Vibrational spectra of polyaniline and its ^{15}N and ^2H substituted derivatives in as-polymerized, alkali treated and reduced states. *Synth. Met.* 1986;16(2):189-198.
- 80) Colomban P, Gruger A, Novak A, Regis A. Infrared and Raman study of polyaniline 1. Hydrogen bonding and electronic mobility in emeraldine salts. *J. Mol. Struct.* 1994;317(3):261-271.
- 81) Louarn G, Lapkowski M, Quillard S, Pron A, Buisson JP, Lefrant S. Vibrational properties of polyaniline - Isotope effects. *J. Phys. Chem.* 1996;100(17):6998-7006.
- 82) Quillard, Louarn G, Lefrant S, MaCDiarmid AG. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline bases. *Phys. Rev. B.* 1994;50(17):12496-12508
- 83) Libert J, Cornil J, dosSantos DA, Bredas JL. From neutral oligoanilines to polyanilines: A theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties. *Phys. Rev. B.* 1997;56(14):8638-8650.
- 84) Cochet M, Louarn G, Quillard S, Boyer MI, Buisson JP, Lefrant S, Theoretical and experimental vibrational study of polyaniline in base forms: non-planar analysis. Part I. *J. Raman Spectroc.* 2000;31(11):1029-1039.
- 85) Cochet M, Louarn G, Quillard S, Buisson JP, Lefrant S. Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. *J. Raman Spectroc.* 2000;31(12):1041-1049.
- 86) da Silva JEP, de Faria DLA, de Torresi SIC, Temperini MLA. Influence of thermal treatment on doped polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy. *Macromolecules.* 2000;33(8):3077-3083.

- 87) Niaura G, Mazeikiene R, Malinauskas A. Structural changes in conducting form of polyaniline upon ring sulfonation as deduced by near infrared resonance Raman spectroscopy. *Synth. Met.* 2004;145(2-3):105-112.
- 88) Bianconi A. XANES spectroscopy. In: Koningsberger, Prins R. X-ray absorption: Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. Wiley, 1988. p 573-662.
- 89) Vairavamurthy A, Wang S. Organic nitrogen in geomacromolecules: Insights on speciation and transformation with K-edge XANES spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 2002;36(14):3050-3056.
- 90) Hennig C, Hallmeier KH, Bach A, Bender S, Franke R, Hormes J, Szargan R. Influence of substituents on the N K X-ray absorption near-edge structure of pyrrole derivatives. *Spectroc. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* 1996; 52(9):1079-1083.
- 91) Hennig C, Hallmeier KH, Szargan R. XANES investigation of chemical states of nitrogen in polyaniline. *Synth. Met.* 1998;92(2):161-166.
- 92) DeVries K, Roylance D. Electron-spin resonance. In: Kroschwitz J.I. Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley; 1985. Vol 5 p687-724.
- 93) Scott JC, Krounbi M, Pfluger P, Street GB. Electron spin resonance studies of pyrrole polymers: evidence for bipolarons. *Phys. Rev. B*, 1983;28(4):2140-2145.
- 94) MacDiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Epstein AJ. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synth. Met.* 1987;18(1-3):285-290.
- 95) Genies EM, Lapkowski M. Spectroelectrochemical studies of redox mechanisms in polyaniline films. Evidence of two polaron-bipolaron systems. *Synth. Met.* 1987;21(1-3):117-121.
- 96) MacDiarmid AG, Chiang JC, Richter AF, Somasiri NLD, Epstein AJ. Polyaniline: synthesis and characterization of the emeraldine state by elemental analysis. In: Alcácer L. Conducting Polymers. Dordrecht: D. Riedel; 1987. p 105-120.
- 97) Sun Y, MacDiarmid AG, Epstein AJ. Polyaniline: synthesis and characterization of pernigraniline. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990;(7):529-531.
- 98) Schwartz NN, Blumberger JH. Epoxidations with m-chloroperbenzoic acid. *J. Org. Chem.* 1964;29(7):1976.

- 99) Toshima N, Yan H, Ishitani M. Catalytic polymerization of aniline and its derivatives by using copper(II) salts and oxygen – New type of polyaniline with branched structure. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994;67(7):1947-1953.
- 100) Lee-Thorp JA, Rüede JE, Thornton DA. Infrared spectra (3500-150 cm⁻¹) of aniline complexes of cobalt(II), Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) halides. *J. Mol. Struct.* 1978;50(1):65-71.
- 101) Moon DK, Ezuka M, Maruyama T, Osakada K, Yamamoto T. Kinetic study on chemical oxidation of leucoemeraldine base polyaniline to emeraldine base. *Macromolecules*, 1993;26(2):364-369.
- 102) Cai Q, Lin WY, Xiao FS, Pang WQ, Chen XH, Zou BS. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999;32(1-2):1-15.
- 103) Tanamura Y, Uchida T, Teramae N, Kikuchi M, Kusaba K, Onodera Y. Ship-in-a-bottle synthesis of copper phthalocyanine molecules within mesoporous channels of MCM-41 by a chemical vapor deposition method. *Nano Lett.* 2001;1(7):387-390.
- 104) Clearfield A, Stynes JA. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964;26(1):117-129.
- 105) Ferreira M, Rubner MF. Molecular level processing of conjugated polymers, 1. Layer-by-layer manipulation of conjugated polyions. *Macromolecules* 1995;28(21):7107-7114.
- 106) Cheung JH, Stockton WB, Rubner MF. Molecular level processing of conjugated polymers. 3. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via electrostatic interactions *Macromolecules*. 1997;30(9):2712-2716.
- 107) Xu JS, Tang YI, Zhang H, Gao Z. Studies on the colloidization and stability of layered M(IV) phosphates in aqueous amine solutions. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 1997;27(4):303-317.
- 108) Vinogradov AS, Akimov VN. X-ray absorption study of the spectrum of free electronic states in a KNO₃ crystal. *Opt. Spectrosc.* 1998;85(1):53-59.
- 109) Adams PN, Laughlin PJ, Monkman AP, Kenwright AM. Low temperature synthesis of high molecular weight polyaniline. *Polymer* 1996;37(15):3411-3417.

- 110) Inoue M, Brown F, Muñoz IC, Muñoz FO. Polymerization of anilines by the use of copper (II) perchlorate as an oxidative coupling agent. *Polym. Bull.* 1991;26(4):403-408.
- 111) Fontecave M, Pierre JL. Oxidations by copper metalloenzymes and some biomimetic approaches. *Coord. Chem. Rev.* 1998;170:125-140.
- 112) Parshall, G. W. Homogeneous catalysis: the applications and the chemistry of catalysis by soluble metal complexes. 2 ed. New York : Wiley;1980.
- 113) D'Eramo F, Arévalo AH, Silber JJ, Sereno L. Preparation and electrochemical behavior of conducting films obtained by electropolymerization of benzidine in aqueous media. *J. Electroanal. Chem.* 1995;382(1-2):85-95.
- 114) Gospodinova N, Terlemezyan L. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* 1998;23(8):1443-1484.
- 115) Kau LS, Spira-Solomon DJ, Penner-Hahn JE, Hodgson KO, Solomon EI. X-ray Absorption-edge determination of the oxidation state and coordination number of copper: application to the type-3 site in *Rhus-vernicifera* Laccase and its reactions with oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* 1987;109(21):6433-6442.
- 116) Lamberti C, Bordiga S, Bonino F, Prestipino C, Berlier G, Capello L, D'Acapito F, Xamena FXLI, Zecchina A. Determination of the oxidation and coordination state of copper on different Cu-based catalysts by XANES spectroscopy in situ or in operando conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003;5(20):4502-4509.
- 117) Westre TE, Kennepohl P, DeWitt JG, Hedman B, Hodgson KO, Solomon EI. A multiplet analysis of Fe K-edge 1s->3d pre-edge features of iron complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1997;119(27):6297-6314.
- 118) Roe AL, Schneider DJ, Mayer RJ, Pyrz JW, Widom J, Que L. X-ray absorption spectroscopy of iron tyrosinate proteins. *J. Am. Chem. Soc.* 1984;106(6):1676-1681.
- 119) Bonnin-Mosbah M, Simionovici AS, Metrich N, Duraud JP, Massare D, Dillmann P. Iron oxidation states in silicate glass fragments and glass inclusions with a XANES micro-probe. *J. Non-Cryst. Solids.* 2001;288(1-3):103-113.
- 120) Puzari A, Baruah JB. Oxidative oligomerisation of 1,4-diaminobenzene by copper and cobalt catalysts. *React. Funct. Polym.* 2001; 47 (2): 147-152.

- 121) Rubner MF, Druy MA, Tripathy SK, Sichel EK, Georger J, Cholewa P, Knowles M, Cukor P. Properties of polyacetylene doped with hexachloroiridate. *J. Polym. Sci.* 1983;(70):45-69.
- 122) Bienkowski K, Kulszewicz-Bajer I, Genoud F, Oddou JL, Pron A. Mixed doping of polyaniline with iron(III) chloride in the presence of hexafluoroacetylacetone: chemical and structural consequences. *Mater. Chem. Phys.* 2005;92(1):27-32.
- 123) Chrzanowski J, Irwin JC. Raman scattering from cupric oxide. *Solid State Commun.* 1989;70(1):11-14.
- 124) Shebanova ON, Lazor P. Raman study of magnetite (Fe_3O_4): laser-induced thermal effects and oxidation. *J. Raman Spectrosc.* 2003;34(11):845-852.
- 125) Dubinsky S, Grader GS, Shter GE, Silverstein MS. Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing copper nitrate. *Polym. Degrad. Stabil.* 2004;86(1):171-178.
- 126) Pouget JP, Jozefowicz ME, Epstein A J, Tang X, MacDiarmid AG. X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules* 1991;24(3):779-789.
- 127) Wan MX, Yang JP. Mechanism of proton doping in polyaniline. *J. Appl. Polym. Sci.* 1995;55(3):399-405.
- 128) Jeong SK, Suh JS, Oh EJ, Park YW, Kim CY, MacDiarmid AG. Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property. *Synth. Met.* 1995;69(1-3):171-172.
- 129) Broyer M, Valange S, Bellat JP, Bertrand O, Weber G, Gabelica Z. Influence of aging, thermal, hydrothermal, and mechanical treatments on the porosity of MCM-41 mesoporous silica. *Langmuir.* 2002;18(13):5083-5091.
- 130) Wan KS, Liu Q, Zhang CM. Thermal stability of Si-MCM-41 in gaseous atmosphere. *Mater. Lett.* 2003; 57(24-25):3839-3842.
- 131) Landau MV, Varkey SP, Herskowitz M, Regev O, Pevzner S, Sen T, Luz Z. Wetting stability of Si-MCM-41 mesoporous material in neutral, acidic and basic aqueous solutions. *Microporous Mesoporous Mat.* 1999;33(1-3):149-163.
- 132) Geidel E, Lechert H, Dobler J, Jobic H, Calzaferri G, Bauer F. Characterization of mesoporous materials by vibrational spectroscopic techniques. *Microporous Mesoporous Mat.* 2003;65(1):31-42.

- 133) Evans JC. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline NHD and aniline ND₂. *Spectrochim. Acta*. 1960;16(4):428-442.
- 134) do Nascimento GM, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of doped poly(benzidine) and its nanocomposite with cationic clay. *J. Phys. Chem. B*. 2004;108(18):5564-5571.
- 135) Herzog-Cance MH, Jones DJ, ElMejjad R, Roziere J, Tomkinson J. Study of ion-exchange and intercalation of organic bases in layered substrates by vibrational spectroscopy: inelastic neutron-scattering, infrared and Raman spectroscopies of aniline-inserted alpha-zirconium and gamma-zirconium hydrogen phosphates. *Chem. Soc. Faraday Trans*. 1992;88(15):275-2281.
- 136) Paterno LG, Mattoso HLC, de Oliveira ON. Ultrathin polymer films produced by the self-assembly technique: Preparation, properties and applications. *Quim. Nova*. 2001;24(2):228-235.
- 137) Decher G, Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* 1997;277(5330):1232-1237.
- 138) Fou AC, Rubner MF. Molecular-level processing of conjugated polymers 2. Layer-by-layer manipulation of in-situ polymerized p-type doped conducting polymers. *Macromolecules*. 1995;28(21):7115-7120.
- 139) Stockton WB, Rubner MF. Molecular-level processing of conjugated polymers 4. Layer-by-layer manipulation of polyaniline via hydrogen-bonding interactions. *Macromolecules*. 1997;30(9):2717-2725.

Curriculum Vitae

1- DADOS PESSOAIS

Nome: Celly Mieko Shinohara Izumi
Filiação: Yukio Izumi e Fujiko Shinohara Izumi
Data de Nascimento: 27 de outubro de 1978
Nacionalidade: Brasileira
Local de Nascimento: São Paulo (SP)
Estado Civil: Solteira

2- ESCOLARIDADE

Licenciatura em Química
Universidade de São Paulo
Ingresso: fev/1996 concluído em dez/2001

Bacharel em Química
Universidade de São Paulo
Ingresso: fev/1996 concluído em jul/2001

Técnico em Química
CENATEC SENAI Mario Amato
Ingresso: jan/1993 – concluído em jul/1997

Ensino Fundamental
E.E Profª Cynira Pires dos Santos
(1985 – 1992)

3- ESTÁGIOS

Universidade de São Paulo
Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Monitoria na Disciplina QFL-605 Química Geral para a Física
2º Semestre/2005

Universidade de São Paulo
Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Monitoria na Disciplina QFL-2453 Físico Química Experimental
1º Semestre/2005

Universidade de São Paulo
Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Monitoria na Disciplina QFL2426-Físico Química XIV
2º Semestre/2004

Universidade de São Paulo
Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
Monitoria na Disciplina QFL-2142-Fundamentos da Química - Transformações
1º Semestre/2004

Universidade de São Paulo
Laboratório de Espectroscopia Molecular - Instituto de Química
Aluna de iniciação científica
Orientadora: Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
Período de fev/2001 – dez/2001

Universidade de São Paulo
Laboratório dos Elementos do Bloco f - Instituto de Química
Aluna de iniciação científica
Orientador: Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito
Período de mar/1998 – dez/2000
Bolsista no Programa PIBIC/CNPq/USP no período de mar/1999 - jul/2000

Solvay do Brasil S/A
Laboratório Central
Estágio na área de análises cromatográficas
Período de janeiro/97 a julho/97

4 – PUBLICAÇÕES

Izumi CMS, Constantino VRL, Ferreira AMC, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline doped with transition metal salts. *Synth. Met.* 2006; 156 (9-10): 654-663.

Izumi CMS, Constantino VRL, Temperini MLA. Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B.* 2005; 109 (47): 22131-22140.

Teotonio EES, Espinola JGP, Brito HF, Malta OL, Oliveira SF, de Faria DLA, Izumi CMS. Influence of the N-[methylpyridyl]acetamide ligands on the photoluminescent properties of Eu(III)-perchlorate complexes. *Polyhedron.* 2002; 21 (18): 1837-1844.

Araujo AAS, Brito HF, Malta OL, Matos JR, Teotonio EES, Storpirtis S, Izumi CMS. Synthesis and photophysical study of highly luminescent coordination compounds of rare earth ions with thenoyltrifluoroacetate and AZT. *J. Inorg. Biochem.* 2002; 88 (1): 87-93.