UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

CLAUDIO HANASHIRO BARBOSA SILVA

Caracterização Espectroscópica de Materiais
Híbridos de Polianilina e Hexaniobato
Preparados por Diferentes Rotas

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data de depósito na SPG:
27/06/2013

CLAUDIO HANASHIRO BARBOSA SILVA

**Caracterização Espectroscópica de Materiais
Híbridos de Polianilina e Hexaniobato
Preparados por Diferentes Rotas**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências (Química)*

Orientadora: Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
Co-orientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

São Paulo
2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Silva, Claudio Hanashiro Barbosa
S586ca Caracterização espectroscópica de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato preparados por diferentes rotas / Claudio Hanashiro Barbosa Silva. -- São Paulo, 2013.
298p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Temperini, Marcia Laudelina Arruda

1. Espectroscopia Raman ressonante 2. Polímeros : Condutor
I. T. II. Temperini, Marcia Laudelina Arruda, orientador.

543.08584 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Caracterização espectroscópica de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato preparados por diferentes rotas”

CLAUDIO HANASHIRO BARBOSA SILVA

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

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. Marcia Laudelina Arruda Temperini
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Koiti Araki
IQ - USP

Profa. Dra. Susana Inés Córdoba de Torresi
IQ - USP

Prof. Dr. Italo Odone Mazali
IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Everaldo Carlos Venancio
UFABC

SÃO PAULO
26 de julho de 2013

Aos meus pais, Nilton e Célia, e à Thaís,
pelo apoio incondicional, incentivo e
compreensão.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Marcia Temperini, pela orientação, compreensão e paciência, desde 2004 quando comecei minha iniciação científica. Obrigado pelo apoio, incentivo e preocupação com minha formação.

À Profa. Dra. Vera Constantino, pela orientação, discussões e sugestões muito importantes para este trabalho e para a minha formação.

Ao Prof. Dr. Oswaldo Sala, pelas aulas e, principalmente, pelo exemplo de amor à ciência.

Aos demais professores do LEM: Profa. Dra. Dalva de Faria, Prof. Dr. Mauro Ribeiro, Profa. Dra. Paola Corio, Prof. Dr. Paulo Santos e Prof. Dr. Yoshio Kawano pelo aprendizado. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Ando que, desde minha iniciação científica, foi muito importante para minha formação e sempre esteve disposto a discutir resultados e solucionar dúvidas.

À Profa. Dra. Ana Ferreira pelas medidas de EPR e pelas discussões de resultados, muito importantes para este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fritz Huguenin (FFCLRP-USP) e ao seu aluno de doutorado Nelson Galiote pela colaboração na caracterização eletrocromica dos filmes híbridos e pelo aprendizado.

Ao Prof. Dr. Érico Teixeira-Neto pela colaboração na caracterização morfológica dos filmes híbridos e pelo aprendizado na operação do equipamento de SEM.

Ao Dr. Gustavo do Nascimento pelo apoio e aprendizado durante minha iniciação científica.

Ao Paulinho, Nivaldo, Marcelo dos Santos, D. Elzita, Cida e Ricardo pelo apoio técnico, sem os quais o trabalho seria muito mais difícil.

Aos funcionários do IQ-USP (seções administrativas, central analítica, secretarias, manutenção e biblioteca), aqui representados pelos funcionários da SPG Cíbele, Milton, Emiliano, Marcelo e Paulo.

Aos amigos que fiz no LEM durante todos estes anos, aqui representados por Carlos, Celly, Claudio Mendes, Daniela, Felipe, Gustavo Andrade, Leonardo, Marcelo Medre, Marcelo Morlotti, Nathália D'Elboux, Rômulo, Tatiana e Yuri, pela companhia, ajuda e aprendizado.

A todos os colegas do LEM que, desde 2004, tornam a convivência tanto prazerosa quanto desafiadora.

Aos colegas do Laboratório de Sólidos Lamelares pelo apoio. Em especial, agradeço à Dra. Ana Shiguihara pelo aprendizado na preparação dos hexaniobatos, e ao Dr. Gustavo Perotti e ao Sr. Alfredo Duarte pelo apoio durante a operação dos equipamentos de TGA e XRD.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de doutorado direto concedida (processo 2008/50446-7) e pelo apoio financeiro.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) pelo óxido de nióbio.

*Freedom of thought is best promoted by the
gradual illumination of men's minds, which
follows from the advance of science.*

Charles R. Darwin (1809-1882)

RESUMO

Silva, C.H.B. **Caracterização Espectroscópica de Materiais Híbridos de Polianilina e Hexaniobato Preparados por Diferentes Rotas**. 2013. 298p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Esta tese versa sobre a caracterização espectroscópica de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de polianilina (PANI), um polímero condutor, e hexaniobato, um óxido semicondutor. Os materiais híbridos foram preparados por diferentes rotas, empregando-se nanopartículas de hexaniobato esfoliado (nanofolhas ou *nanoscrolls*), e PANI previamente preparada (rotas *ex-situ*), ou através da polimerização da anilina na presença do hexaniobato (rotas *in-situ*). As principais técnicas de caracterização utilizadas foram as espectroscopias Raman ressonante (RR) e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas (TGA-MS). No entanto, outras técnicas como espectroscopias eletrônica no UV-VIS-NIR e vibracional no infravermelho, e difratometria de raios X foram muito importantes para complementar a caracterização e suportar os resultados.

Observou-se que a PANI pode ser adsorvida sobre os *nanoscrolls* de hexaniobato através de diferentes rotas de preparação, como por montagem de filmes *layer-by-layer*, mistura das dispersões dos componentes, ou polimerização *in-situ* da anilina na presença das nanopartículas de hexaniobato. De acordo com os dados espectroscópicos, estas morfologias favorecem maiores graus de dopagem (protonação) do polímero em relação à polianilina pura (ou prístina), associados a fortes interações entre a polianilina e o hexaniobato, que apresenta alta acidez superficial. Os dados espectroscópicos revelaram que a deslocalização eletrônica dos pólarons e as populações relativas dos pólarons e bipólarons da polianilina são afetadas na presença do hexaniobato, indicando que a interação entre os componentes também pode induzir mudanças conformacionais das cadeias poliméricas.

Através da espectroscopia RR empregando diferentes radiações excitantes, foi possível identificar os segmentos cromofóricos formados durante a oligo/polimerização da anilina em meios de diferentes pHs, distintos do empregado na síntese convencional da polianilina (ácido clorídrico 1 mol L⁻¹). O produto majoritário é constituído de unidades 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a unidades aminofenil, compondo estruturas complexas denominadas “adutos de anilina”. Além destas estruturas, a espectroscopia RR possibilitou a identificação de segmentos tipo-fenazina e segmentos polarônicos da PANI como produtos minoritários.

Quando a reação é realizada na presença de hexaniobato, ainda há formação majoritária de adutos de anilina, mas há formação de maiores quantidades de segmentos polarônicos da polianilina. Estes resultados foram associados à alta acidez superficial do hexaniobato, mostrando novamente a importância do componente inorgânico para a estrutura dos materiais híbridos.

Os estudos das propriedades eletrocrômicas dos filmes híbridos *layer-by-layer* apresentaram acentuada variação de coloração em diferentes regiões do espectro visível e eficiência eletrocrômica superior às dos filmes constituídos por hexaniobato ou PANI, indicando características promissoras para utilização desses filmes híbridos em dispositivos eletrocrômicos.

A melhoria das propriedades térmicas dos materiais híbridos foi comprovada pelos dados de TGA-MS e espectroscopia Raman, que mostraram claramente que a PANI na presença do hexaniobato permanece dopada após tratamento térmico (150 °C por 90 min), enquanto que o polímero prístino sofre desdopagem. Estas características são consideradas importantes para o desenvolvimento de dispositivos que envolvam processamento térmico dos materiais.

Palavras-chave: polímeros condutores, polianilina, hexaniobato, óxido de nióbio, materiais híbridos, espectroscopia Raman

ABSTRACT

Silva, C.H.B. **Spectroscopic characterization of hybrid materials of polyaniline and hexaniobate prepared by different routes**. 2013. 298p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This thesis presents spectroscopic characterization of organic-inorganic hybrid materials of polyaniline (PANI), a conducting polymer, and hexaniobate, a semiconducting metal oxide. The hybrid materials were prepared by different routes, which used nanoparticles of exfoliated hexaniobate (nanosheets or nanoscrolls), and PANI previously prepared (*ex-situ* routes), or by aniline polymerization in the presence of hexaniobate (*in-situ* routes). The main characterization techniques were resonance Raman (RR) and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopies, scanning electron microscopy (SEM) and mass spectrometry coupled-thermogravimetric analysis (TGA-MS). However, other techniques such as electronic UV-VIS-NIR and vibrational infrared spectroscopies, and X-ray diffractometry were also employed to support the characterization and results.

Scanning electron microscopy showed that PANI is adsorbed on the hexaniobate nanoscrolls in the hybrid materials prepared by different routes, such as layer-by-layer assembly, mixture of dispersions of the components, or *in-situ* polymerization of aniline in the presence of the hexaniobate nanoparticles. According to spectroscopic data, such morphologies promote higher doping degrees (protonation) of the polymer comparing with pure PANI (pristine PANI), associated to strong interactions between PANI and hexaniobate, which presents high acidic surfaces. The spectroscopic data also revealed that the electronic delocalization of the polaronic segments, and the relative populations of polarons and bipolarons are affected in the presence of hexaniobate, indicating that the interactions between the components may also induce conformational changes on the polymeric chains.

By RR spectroscopy using different exciting radiations, it was possible to identify the chromophoric segments produced during aniline oligo/polymerization in media of different pHs than that used in conventional procedures for preparation of PANI (hydrochloric acid, 1 mol L⁻¹). It was shown that the major product is 1,4-benzoquinone-monoimine moieties coupled to aminophenyl moieties, resulting in complex structures named “aniline adducts”. Moreover, RR spectroscopy was very useful for the identification of phenazine-type segments and polaron segments as minor reaction products. When

aniline-APS reactions are performed in the presence of hexaniobate, aniline adducts are also the major products, but RR spectra showed that there is higher formation of polaron segments of PANI. Such results were associated to the high acidic surface of hexaniobate, showing once again the important role of the inorganic component to determine the structure of the hybrid materials.

The investigation on the electrochromic properties of the layer-by-layer hybrid films showed intense color variation at different regions of the visible spectrum, and higher electrochromic efficiencies comparing with the films composed but only hexaniobate or PANI, indicating the promising features for development of electrochromic devices.

The improvement of thermal properties of the hybrid materials was verified by TGA-MS data and Raman spectra, which clearly showed that PANI in the presence of hexaniobate remains in the doped form after thermal treatment (150 °C for 90 min), while the pristine polymer undergoes a dedoping process. These features are considered important for the development of devices which depend on the thermal processing of the materials.

Keywords: conducting polymers, polyaniline, niobium oxide, hexaniobate, hybrid materials, Raman spectroscopy

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
Lista de Figuras	xvi
Lista de Tabelas	xxiv
Lista de Abreviaturas e Símbolos	xxv
Contextualização e Apresentação do Trabalho de Tese	xxviii
Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	34
1.1. Polímeros condutores: condução elétrica extrínseca e intrínseca	34
1.2. Polianilina: uma grande classe de polímeros condutores	43
1.2.1. <i>As diferentes formas e o mecanismo de dopagem da polianilina</i>	43
1.2.2. <i>Dopagem secundária: organização das cadeias de polianilina</i>	49
1.2.3. <i>Síntese convencional: oxidação de anilina em meios fortemente ácidos</i>	50
1.2.4. <i>Sínteses não convencionais: em busca de materiais nanoestruturados</i>	53
1.3. Materiais híbridos de polímeros condutores	58
1.4. Hexaniobato: um versátil óxido de nióbio	61
1.4.1. <i>Estrutura lamelar e acidez da forma protônica</i>	61
1.4.2. <i>Reatividade, propriedades e processos de esfoliação</i>	66
1.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho e o efeito Raman	70
1.5.1. <i>Alguns fundamentos das técnicas</i>	70
1.5.2. <i>Efeito Raman ressonante e sua aplicação às polianilinas</i>	77
1.6. Alguns aspectos da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e sua aplicação a polímeros condutores	87
1.7. Alguns aspectos de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial e suas aplicações à polianilina	92

SUMÁRIO

Capítulo 2 – OBJETIVOS	97
Objetivo Geral.....	97
Objetivos Específicos	97
Capítulo 3 – PARTE EXPERIMENTAL (descrição geral).....	99
3.1. Materiais e Reagentes	99
3.2. Síntese de polianilina pela rota convencional.....	100
3.3. Preparação das dispersões de polianilina em água/N,N-dimetilacetamida.....	101
3.4. Síntese dos hexaniobatos lamelares ($K_4Nb_6O_{17}$ e $H_2K_2Nb_6O_{17}$)	102
3.5. Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com hidróxido de tetrabutilamônio.....	102
3.6. Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com n-butilamina	103
3.7. Instrumentação	103
Capítulo 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS HEXANIOBATOS ESFOLIADOS	107
4.1. Motivação	107
4.2. Parte Experimental.....	107
4.2.1. Obtenção dos sólidos a partir das dispersões de hexaniobato esfoliado	107
4.2.2. Espectros vibracionais no infravermelho por reflectância total atenuada	108
4.3. Resultados e Discussão	108
4.4. Conclusões	125
Capítulo 5 – FILMES HÍBRIDOS PREPARADOS PELA TÉCNICA DE MONTAGEM LAYER-BY-LAYER.....	128
5.1. Motivação	128
5.2. Parte Experimental.....	128
5.2.1. Preparação da dispersão de polianilina.....	128
5.2.2. Preparação dos substratos.....	129
5.2.3. Montagem dos filmes híbridos por LbL	129
5.2.5. Caracterização morfológica dos filmes LbL.....	130

SUMÁRIO

5.2.6. Estudo espectro-eletroquímico dos filmes LbL.....	130
5.3. Resultados e Discussão	131
5.4. Conclusões	148
Capítulo 6 – MISTURA DAS DISPERSÕES DE POLIANILINA E NANOSCROLLS DE HEXANIObATO	150
6.1. Motivação	150
6.2. Parte Experimental.....	150
6.2.1. Dispersões de polianilina e de nanoscrolls de hexaniobato.....	150
6.2.2. Preparação dos materiais híbridos.....	151
6.2.3. Obtenção das amostras sólidas de nanoscrolls de hexaniobato.....	152
6.2.3. Caracterização morfológica por SEM e espectroscopia de energia dispersiva	153
6.3. Resultados e Discussão	153
6.4. Conclusões	178
Capítulo 7 – PRODUTOS DE OLIGO/POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA EM MEIOS DE DIFERENTES pHs	181
7.1. Motivação	181
7.2. Parte Experimental.....	182
7.2.1. Oligo/polimerização de anilina em diferentes pHs.....	182
7.2.2. Reação de anilina e 1,4-benzoquinona	182
7.2.3. Detalhes computacionais	183
7.3. Resultados e Discussão	184
7.3.1. Produtos de oligo/polimerização de anilina em diferentes pHs	184
7.3.2. Estudo espectroscópico do produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq).....	208
7.4. Conclusões	215

SUMÁRIO

Capítulo 8 – POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA NA PRESENÇA DE HEXANIOBATO ESFOLIADO	218
8.1. Motivação	218
8.2. Parte Experimental.....	218
8.2.1. Polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato em pH 3 ou 5.....	218
8.2.2. Polimerização de anilina na presença de nanoscrolls de hexaniobato.....	219
8.2.3. Obtenção das amostras sólidas de nanofolhas e nanoscrolls de hexaniobato ...	219
8.3. Resultados e Discussão	220
8.3.1. Efeito do pH inicial do meio de síntese na estrutura e propriedades dos materiais híbridos	220
8.3.2. Efeito da morfologia do hexaniobato na estrutura e propriedades dos materiais híbridos	241
8.4. Conclusões	255
Capítulo 9 – POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA EM MEIO BIFÁSICO (rotas <i>ex-situ</i> e <i>in-situ</i>)	258
9.1. Motivação	258
9.2. Parte Experimental.....	258
9.2.1. Síntese de nanofibras de polianilina (meio-bifásico).....	258
9.2.2. Rota <i>ex-situ</i>	259
9.2.3. Rota <i>in-situ</i>	260
9.3. Resultados e Discussão	261
9.4. Conclusões	276
Capítulo 10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE ESTUDOS	279
Considerações Finais	279
Perspectivas de Estudos	283

SUMÁRIO

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	284
ANEXOS	299
Anexo 1 – Modos normais de vibração do benzeno segundo Varsanyi (notação de Wilson).....	299
Anexo 2 – Filmes híbridos preparados pela técnica de montagem Layer-by-Layer (resultados complementares)	300
Anexo 3 – Mistura das dispersões de polianilina e nanoscrolls de hexaniobato (resultados complementares)	303
Anexo 4 – Produtos de oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs (resultados complementares)	315
Anexo 5 – Polimerização de anilina na presença de hexaniobato esfoliado (resultados complementares).....	324
Anexo 6 – Polimerização de anilina em meio bifásico (rotas ex-situ e in-situ) (resultados complementares)	326
Anexo 7 – Súmula Curricular	327

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estruturas (formas não dopadas) de alguns dos polímeros condutores mais estudados.	35
Figura 1.2. Diagrama comparando as condutividades elétricas típicas de materiais isolantes, semicondutores e metálicos com as apresentadas pelo trans-poliacetileno e polianilina antes e após dopagem. Baseado na ref. 7).	37
Figura 1.3. Representação esquemática dos processos de dopagem do poliacetileno e da polianilina (baseado na ref. 7).	38
Figura 1.4. (a) Representação esquemática das energias envolvidas no processo de ionização de uma molécula. (b) Esquema das configurações eletrônicas da molécula no estado fundamental assumindo a geometria de equilíbrio ou a geometria distorrida.	40
Figura 1.5. Representações esquemáticas das estruturas de bandas para uma cadeia polimérica devido à formação de (a) um pólaron, (b) dois pólarons e (c) um bipólaron.	42
Figura 1.6. Representações esquemáticas (a) das unidades constitucionais das formas base da polianilina (estados redox não dopados), e (b) da polianilina nas formas totalmente reduzida (base de leucoesmeraldina, PANI-LE), semi-oxidada (base de esmeraldina, PANI-EB) e totalmente oxidada (base de pernigranilina, PANI-PB).	44
Figura 1.7. (a) Esquema do processo de dopagem ácida da polianilina e formação dos bipólarons e pólarons (baseado nas refs. 4 e 38). (b) Espectros eletrônicos (UV-VIS-NIR) das formas não dopada e dopada da polianilina (PANI-EB e PANI-ES, respectivamente).	46
Figura 1.8. Representações esquemáticas das transições eletrônicas associadas (a) aos pólarons formados durante a dopagem da polianilina e (b) aos bipólarons formados após dopagem da polianilina utilizando soluções ácidas concentradas, como H ₂ SO ₄ 80 %m/m. (c) Esquema proposto na literatura para a formação dos bipólarons em ambientes altamente ácidos, a partir da protonação dos nitrogênios imínicos e posterior conversão dos pólarons a bipólarons.	48
Figura 1.9. Representação esquemática do mecanismo proposto da polimerização oxidativa da anilina para formação do polímero tipo “cabeça-cauda” (na forma sal de esmeraldina), ou formação de outras espécies possíveis como azobenzene (espécie “j”), o-aminodifenilamina (espécie “k”) ou benzidina (espécie “l”).	52
Figura 1.10. Algumas das estruturas propostas na literatura para os materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio em meios alcalinos ou de baixa acidez.	55
Figura 1.11. (A) Mecanismo proposto por Surwade <i>et al.</i> (ref. 145) para a reação de anilina e persulfato de amônio resultando nas complexas estruturas denominadas “adutos de Michael”. (B) Mecanismo de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, cujo sistema foi considerado como um modelo para a formação dos adutos de Michael.	57
Figura 1.12. (a) Representação esquemática da estrutura lamelar do K ₄ Nb ₆ O ₁₇ ·3H ₂ O com os parâmetros da cela unitária, distâncias interlamelares das regiões I e II e espessura da lamela (baseados na ref. 244). (b) Esquema da ampliação das regiões I e II contendo os íons potássio e água, e as interações presentes no sistema hidratado e as rompidas após hidratação, que estão presentes apenas no material anidro.	63

Lista de Figuras

Figura 1.13. Representação esquemática da estrutura lamelar do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$ com distâncias interlamelares das regiões I e II e espessura das lamelas.....	65
Figura 1.14. Esquema dos processos de esfoliação do hexaniobato (potássico ou protônico) com diferentes espécies, como <i>n</i> -alquilaminas, <i>n</i> -alquilamônios e hidróxidos de tetraalquilamônios, e processo de enrolamento das lamelas esfoliadas resultando nas nanopartículas enroladas denominadas <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato.	69
Figura 1.15. Representação esquemática dos fenômenos de absorção de radiação eletromagnética devido a transições vibracional ou vibrônica na espectroscopia no infravermelho e na espectroscopia eletrônica, respectivamente. As curvas apresentadas correspondem às curvas de energia potencial ao longo de uma coordenada normal de vibração (Q_k), para o estados eletrônicos fundamental e primeiro excitado.....	72
Figura 1.16. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes), com radiação incidente de energia $h\nu_0$	76
Figura 1.17. Representações esquemáticas dos efeitos Raman normal (fora de condição de ressonância) e Raman ressonante.	80
Figura 1.18. Digrama dos níveis de energia do estados de spin em função do campo magnético aplicado e condição de ressonância com radiação eletromagnética quando sua energia ($h\nu$) corresponde à diferença de energia entre os estados de spin ($\mu_B g B_0$).	88
Figura 1.19. Representações da (a) banda de absorção correspondente ao (b) sinal de EPR obtido devido à transição entre estados de spin. A largura do sinal (ΔH_{pp}) corresponde à distância entre os picos do sinal de EPR em (b). Através da integração dupla do sinal de EPR, é obtida a (c) área da banda de absorção, que permite comparar a intensidade da absorção.	89
Figura 1.20. Representações esquemáticas das curvas TGA e DTG de um evento térmico que resulta em perda total de massa.	93
Figura 4.1. Espectros UV-VIS-NIR das (---) dispersões coloidais de hexaniobato esfoliado obtidas por tratamento com <i>n</i> -butilamina e hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(Butil) e NbO(TBA), respectivamente) e (—) após diluição 1/10 em água deionizada, e (- - -) das soluções aquosas de <i>n</i> -butilamina e hidróxido de tetrabutilamônio de concentrações $3,3 \times 10^{-3}$ e $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.	109
Figura 4.2. Imagens das dispersões de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio de pHs ca. 11 (original de preparação) e pH ajustado a 3, após agitação, e dos respectivos espalhamentos de um feixe de laser, e imagens das dispersões após repouso por 5 min.....	111
Figura 4.3. Imagens de MEV do hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) utilizado para preparação dos materiais esfoliados. As setas amarelas indicam as bordas bem definidas das partículas.	112
Figura 4.4. Imagens de MEV das amostras de hexaniobato esfoliado com <i>n</i> -butilamina (NbO(Butil)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3.	114
Figura 4.5. Imagens de MEV das amostras de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3.	116
Figura 4.6. Histograma de diâmetros dos <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, obtidos da esfoliação de hexaniobato com TBAOH.	117

Lista de Figuras

Figura 4.7. Difrátogramas de raios X do hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), e das amostras de hexaniobato esfoliado com n-butilamina ($\text{NbO}(\text{Butil})$) ou hidróxido de tetrabutilamônio ($\text{NbO}(\text{TBA})$) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3.	119
Figura 4.8. Espectros FTIR (obtidos por ATR) do (a) hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), (b) hexaniobato esfoliado com n-butilamina obtido da dispersão de pH 7 ($\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH7}$), (c) hexaniobato esfoliado com n-butilamina obtido da dispersão de pH 3 ($\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH3}$), (d) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 7 ($\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH7}$) e (e) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 3 ($\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH3}$).	120
Figura 4.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) do (a) hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), (b) hexaniobato esfoliado com n-butilamina obtido da dispersão de pH 7 ($\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH7}$), (c) hexaniobato esfoliado com n-butilamina obtido da dispersão de pH 3 ($\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH3}$), (d) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 7 ($\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH7}$) e (e) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 3 ($\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH3}$).	122
Figura 5.1. Representação esquemática da preparação de uma bicamada de PANI/hexaniobato.	130
Figura 5.2. Espectros UV-VIS-NIR dos filmes $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas.	132
Figura 5.3. Valores de absorbância dos filmes $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas.	133
Figura 5.4. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) dos filmes híbridos $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).	134
Figura 5.5. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos filmes híbridos $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).	136
Figura 5.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) no intervalo $1550\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$ para os filmes híbridos $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).	138
Figura 5.7. Imagens de MEV dos filmes híbridos $\text{PNb-LbL}(\text{pH}2,5)$ e $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ em diferentes magnificações.	140
Figura 5.8. Imagens convencionais de MEV, obtidas por elétrons secundários (SEI), dos (A) <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato e do (B) filme $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$, e imagem de MEV obtida por elétrons retroespalhados (BEI) do (C) filme $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$	142
Figura 5.9. (A) Espectros UV-VIS-NIR do filme híbrido $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ e do filme de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato preparado por casting (NbONsc-cast). Variações de absorbância (B) do filme $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ e (C) do filme NbONsc-cast em diferentes potenciais aplicados (vs. Ag/Ag^+). Solução eletrolítica de de $\text{LiClO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em PC.	143
Figura 5.10. (A) CV do filme híbrido $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$ (—) e do filme de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato preparado por casting, NbONsc-cast (---). (B) Perfis de variação de absorbância em 420 (—●—) e 800 nm (—○—) em função do potencial aplicado para o filme híbrido $\text{PNb-LbL}(\text{HCl}1\text{M})$	145

Lista de Figuras

Figura 6.1. Representação esquemáticas do procedimento de preparação dos materiais híbridos pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato.....	151
Figura 6.2. Imagens de MEV e espectros de EDS (A) dos <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (B) PNb-mist(A) e (C) PNb-mist(C).	154
Figura 6.3. Difrátogramas de raios X da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), dos <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).....	156
Figura 6.4. Espectros FTIR da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)).	159
Figura 6.5. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)).....	160
Figura 6.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) no intervalo $1550-1425\text{ cm}^{-1}$ para polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).	162
Figura 6.7. Espectros de EPR das amostras polianilina preparada pela rota convencional (PANI-ES), de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).....	164
Figura 6.8. Representação esquemáticas dos efeitos da alta acidez da superfície dos <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato e da acidez do meio de preparação sobre as populações relativas dos segmentos polarônicos e bipolarônicos da polianilina.	166
Figura 6.9. Curvas TGA da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).	168
Figura 6.10. Curvas TGA-MS de íons de m/z 44, 36, 41 e 50 para a polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).....	170
Figura 6.11. Isotermas e curvas de MS (m/z iguais a 18 e 36) registradas durante o tratamento térmico a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 min da PANI-ES e dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac.....	173
Figura 6.12. Curvas de DSC registradas durante os tratamentos térmicos a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 min da PANI-ES e dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac.	174
Figura 6.13. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da PANI-ES não aquecida e aquecida a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 min, e da forma não dopada da PANI (PANI-EB).	176

Lista de Figuras

Figura 6.14. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de polianilina e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac) não aquecidos e aquecidos a 150 °C por 90 min.....	177
Figura 7.1. Perfis de pH do meio de reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (materiais P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente). O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados pelos respectivos valores de pH inicial.	185
Figura 7.2. Espectros UV-VIS-NIR em solução de NMP dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3 e 13,2 (P4,9, P5,3 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) e não dopada (PANI-EB) preparadas por rota convencional de polimerização (meio de HCl 1 mol L ⁻¹).	186
Figura 7.3. Espectros FTIR dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) e não dopada (PANI-EB) preparada por rota convencional (meio de HCl 1 mol L ⁻¹).	187
Figura 7.4. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de HCl 1 mol L ⁻¹).	192
Figura 7.5. (A) Espectros UV-VIS-NIR e (B) Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2) e do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq).	195
Figura 7.6. Esquerda: espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2), do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq) e dos materiais reportados por Ferreira <i>et al.</i> (refs. 136, 137), preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio em meio tamponado de pH 3 após 5,5, 22 e 102 h de reação (T5,5, T22 e T102, respectivamente). Direita: ilustração do processo de hidrólise/oxidação dos adutos de anilina responsáveis pelas alterações espectrais, principalmente desaparecimento das bandas em 1629, 1584 e 1549 cm ⁻¹	197
Figura 7.7. Espectros FTIR dos materiais do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2), do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq).	198
Figura 7.8. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de HCl 1 mol L ⁻¹).	201

Lista de Figuras

Figura 7.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2) e dos corantes O-safranina e Fenosafranina (estruturas apresentadas à direita).....	203
Figura 7.10. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) dos materiais dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de HCl 1 mol L ⁻¹).....	204
Figura 7.11. Representação esquemáticas dos possíveis processos ocorridos durante a reação de anilina e persulfato de amônio nos meios de diferentes pHs, resultando na formação de diferentes segmentos cromofóricos que apresentam diferentes condições de ressonância para obtenção dos espectros Raman, como os adutos de anilina, segmentos tipo-fenazina e segmentos polarônicos da polianilina.	207
Figura 7.12. Estrutura proposta para o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, baseado na ref. 137.....	208
Figura 7.13. (A) Espectros UV-VIS em solução de NMP e em dispersão sólida em BaSO ₄ do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq) e (B) resultados dos ajustes de bandas para os espectros em (A) considerando 3 componentes principais.	209
Figura 7.14. Espectros experimentais (A) FTIR e (B) Raman ($\lambda_0 = 457,9$ nm) da AnBzq. Espectros (C) IR e (D) Raman calculados por DFT para o modelo An3Bzq1 (estrutura otimizada apresentada).	211
Figura 7.15. Espectros Raman da AnBzq obtidos com radiações excitantes de 457,9, 514,5 e 568,2 nm utilizando mistura amostra/K ₂ SO ₄ de proporção em massa 1/70.	214
Figura 8.1. Perfis de variação do pH do meio de síntese dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) e dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados.....	221
Figura 8.2. Imagens de MEV dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a (A) 3 ou (B) 5.	223
Figura 8.3. Imagens de MEV dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a (A e B) 3 ou (C e D) 5.....	224
Figura 8.4. Difrátogramas de raios X de pó das amostras de nanofolhas de hexaniobato, dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) e dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.	225
Figura 8.5. Espectros FTIR dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.....	229
Figura 8.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a	

Lista de Figuras

3 ou 5, e da polianilina (forma dopada) preparada pela polimerização de anilina em meio convencional de HCl 1 mol L ⁻¹ (PANI-ES), e dos materiais preparados pela polimerização de anilina em meio de pH inicial igual a 5 (Padrão-pH5) e pela reação de anilina com 1,4-benzoquinona em HCl 1 mol L ⁻¹ (AnBzq).....	231
Figura 8.7. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.	233
Figura 8.8. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.	236
Figura 8.9. Espectros de EPR dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.	237
Figura 8.10. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(<i>sheets</i>)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.	239
Figura 8.11. Perfis de pH do meio de síntese dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) e nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) de hexaniobato, e na ausência de hexaniobato. O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados pelos respectivos valores de pH inicial.	242
Figura 8.12. Imagens de MEV do material híbrido preparado pela polimerização de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-disp(<i>scrolls</i>)).	244
Figura 8.13. Difratogramas de raios X dos sólidos isolados das dispersões de <i>nanoscrolls</i> ou nanofolhas de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) ou nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) de hexaniobato.	246
Figura 8.14. Espectros Raman com radiação excitante de 1064 nm (esquerda) e 632,8 nm (direita) dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) ou nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) de hexaniobato.	248
Figura 8.15. Espectros de EPR dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) ou nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) de hexaniobato.	251
Figura 8.16. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) ou <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) de hexaniobato.	252
Figura 8.17. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos não aquecidos e aquecidos a 150 °C por 90 min, preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas (PNb-disp(<i>sheets</i>)) ou <i>nanoscrolls</i> (PNb-disp(<i>scrolls</i>)) de hexaniobato.	254
Figura 9.1. Imagens de MEV das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico H ₂ O/CHCl ₃	261

Lista de Figuras

Figura 9.2. Histograma de diâmetros das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico $H_2O/CHCl_3$. Considerando as 684 medidas, o diâmetro médio é de 48 nm (desvio padrão 11 nm).	262
Figura 9.3. Imagens de MEV dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	264
Figura 9.4. Difractogramas de raios X dos <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	266
Figura 9.5. Espectro Raman com radiação excitante de 1064 nm (esquerda) e 632,8 nm (direita) das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	268
Figura 9.6. Espectros de EPR das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	270
Figura 9.7. Curvas TGA, DTG e DSC das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$	272
Figura 9.8. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	273
Figura 9.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das nanofibras de PANI não aquecidas e aquecidas a 150 °C por 90 min, preparadas pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$, e da forma não dopada da PANI (PANI-EB).	274
Figura 9.10. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos não aquecidos e aquecidos a 150 °C por 90 min, preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(<i>ex-situ</i>)) ou presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato (PNb-bif(<i>in-situ</i>)).	275

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Atribuição das bandas (em cm^{-1}) dos espectros IR e Raman (radiações excitantes indicadas), da PANI-EB e PANI-ES. Os números de onda apresentados se referem aos reportados na literatura.	86
Tabela 3.1. Materiais e reagentes utilizados.	99
Tabela 6.1. Volumes das dispersões de PANI e <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato empregadas para preparação dos materiais híbridos, e valores estimados das proporções em massa dos componentes.	152
Tabela 7.1. Atribuição das bandas FTIR e Raman ($\lambda_0 = 457,9$ nm) da AnBzq com base nos cálculos DFT para o modelo An3Bzq1, e atribuição das bandas FTIR e Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material P13,2 em comparação com os resultados para a AnBzq.	213

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abreviaturas

AnBzq	produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona
APS	persulfato de amônio
ca.	cerca ou aproximadamente (<i>circa</i>)
Butil	<i>n</i> -butilamina
CV	voltametria cíclica
EPR	espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
<i>et al.</i>	e outros (<i>et alii</i>)
DMA	dimetilacetamida
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	derivada primeira da curva de análise termogravimétrica
XRD	difratometria de raios X, ou difratograma de raios X
DFT	teoria do funcional da densidade
EDX	espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FTO	óxido de estanho dopado com flúor
IR	espectroscopia no infravermelho
LbL	<i>layer-by-layer</i>
SEM	microscopia eletrônica de varredura
MS	espectrometria de massas
NMP	1-metil-2-pirrolidona
PANI	polianilina
PANI-EB	polianilina na forma base de esmeraldina
PANI-ES	polianilina na forma sal de esmeraldina
PANI-LE	polianilina na forma leucoesmeraldina
PANI-PB	polianilina na forma base de pernigranilina
P4,9	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 4,9
P5,3	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 5,3
P5,9	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 5,9
P7,1	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 7,1
P8,8	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 8,8
P10,2	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 10,2
P11,5	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 11,5
P13,2	produto de reação de anilina e persulfato de amônio em meio de pH inicial 13,2
PNb-LbL(pH2,5)	material híbrido preparado pela montagem <i>layer-by-layer</i> utilizando solução de lavagem de ácido clorídrico de pH 2,5

Lista de Abreviaturas e Símbolos

PNb-LbL(HCl1M)	material híbrido preparado pela montagem <i>layer-by-layer</i> utilizando solução de lavagem de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹
PNb-disp(<i>sheets</i>)	material híbrido preparado pela polimerização <i>in-situ</i> de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato
PNb-disp(<i>scrolls</i>)	material híbrido preparado pela polimerização <i>in-situ</i> de anilina na presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato
PNb-bif(<i>in-situ</i>)	material híbrido preparado pela polimerização <i>in-situ</i> de anilina em meio é bifásico na presença de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato
PNb-bif(<i>ex-situ</i>)	material híbrido preparado pela mistura da dispersão de nanofibras de polianilina (obtida pela polimerização de anilina em meio bifásico) e de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato
PNb-mist(A)	material híbrido preparado pela mistura da dispersão de polianilina (obtida por rota convencional) e de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, em pH 2,5, com proporção em massa de polianilina hexaniobato de 35% / 55%
PNb-mist(A)-ac	material híbrido preparado pela mistura da dispersão de polianilina (obtida por rota convencional) e de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, em pH 0,1, com proporção em massa de polianilina hexaniobato de 32% / 57%
PNb-mist(B)	material híbrido preparado pela mistura da dispersão de polianilina (obtida por rota convencional) e de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, em pH 2,5, com proporção em massa de polianilina hexaniobato de 25% / 68%
PNb-mist(C)	material híbrido preparado pela mistura da dispersão de polianilina (obtida por rota convencional) e de <i>nanoscrolls</i> de hexaniobato, em pH 2,5, com proporção em massa de polianilina hexaniobato de 13% / 82%
PC	carbonato de propileno
RR	espectroscopia Raman ressonante
TBAOH	hidróxido de tetrabutilamônio
TBA ⁺	cátion tetrabutilamônio
TEM	microscopia eletrônica de transmissão
TGA	análise termogravimétrica
TGA-MS	análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas
UV-VIS-NIR	espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível-infravermelho próximo

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Símbolos

β	vibração de deformação angular
δ	vibração de deformação angular
ΔA	variação de absorbância
ϕ	designa a notação de Wilson para os modos normais do benzeno segundo Varsanyi
$^{\circ}$	grau
λ_0	comprimento de onda da radiação excitante
ν	vibração de estiramento
ω	número de onda

Contextualização e Apresentação do Trabalho de Tese

Esta tese apresenta os resultados da caracterização espectroscópica de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato preparados por diferentes rotas. Os materiais híbridos foram preparados empregando hexaniobato esfoliado de diferentes morfologias (nanofolhas ou *nanoscrolls*), e polianilina previamente preparada (rotas *ex-situ*) ou polimerizada na presença do hexaniobato (rotas *in-situ*).

Este estudo se insere na linha de pesquisa em polímeros condutores do Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM). Os primeiros estudos em polímeros condutores no LEM foram feitos no início da década de 1990 e consistiram no monitoramento *in-situ* por espectroscopia Raman ressonante (RR) da polimerização eletroquímica de difenilamina.¹⁻³ Posteriormente, nosso grupo utilizou a espectroscopia RR para a caracterização da polianilina (PANI) dopada secundariamente,⁴⁻⁷ blendas de PANI,⁸⁻¹⁰ e derivados de poliacetileno.¹¹⁻¹⁴ A espectroscopia RR se mostrou muito importante nestes estudos, pois permitiu mostrar que a organização das cadeias da PANI pela dopagem secundária resulta em maior formação dos segmentos polarônicos, associados à melhoria das propriedades elétricas do polímero.^{4, 6} Motivado por estes resultados, nosso grupo passou a estudar nos anos 2000 materiais híbridos de polímeros condutores intercalados em matrizes inorgânicas.¹⁵⁻²⁵ O objetivo principal destes estudos era verificar se o confinamento do polímero resultaria em maior organização das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, na melhoria de suas propriedades. Através da espectroscopia Raman e de outras técnicas espectroscópicas foi possível mostrar que, embora oxidação da anilina no interior de montmorilonita (um silicato lamelar) resultasse um material de cor verde esmeralda, os produtos formados eram constituídos por segmentos tipo-fenazina, grupos azo e segmentos benzidínicos, levando a assinaturas espectroscópicas semelhantes às do corante verde de Janus.¹⁸⁻¹⁹ A influência da matriz na natureza dos segmentos poliméricos foi novamente

Contextualização e apresentação do trabalho de tese

mostrada na caracterização espectroscópica dos materiais híbridos de PANI com as matrizes MCM-41 e MCM-41-Cu. Na primeira matriz foi obtido o sal de esmeraldina (PANI-ES) e na segunda um polímero com estrutura contendo anéis tipo-fenazina.²⁵ Nosso grupo então iniciou estudos de interação entre a polianilina e íons metálicos, como Cu(II), Fe(III), Zn(II) e Eu(III).²⁶⁻²⁹ Novamente, estes estudos mostraram que a espectroscopia RR é uma poderosa técnica de caracterização em relação às espectroscopias UV-VIS-NIR e infravermelho (FT-IR), bastante empregadas na literatura para caracterizar materiais híbridos de PANI.

Paralelamente a estes últimos estudos, nosso grupo utilizou a espectroscopia RR na caracterização de nanofibras de PANI obtidas pela polimerização em meio interfacial ou micelar,³⁰⁻³³ dos quais o autor da presente tese teve a oportunidade de trabalhar durante a iniciação científica. Foi mostrado que as morfologias obtidas dependem das proporções entre o monômero e o surfactante que, no caso, também atuava como dopante (ácido β -naftalenosulfônico).³¹ Além disso, foi mostrado que o tratamento térmico das nanofibras resulta em melhorias da estabilidade morfológica do polímero quando este é submetido a tratamentos ácidos (dopagem), enquanto que as nanofibras não aquecidas são destruídas quando tratadas com ácido.³² Foi mostrado também que as nanofibras de PANI obtidas em meio micelar apresentam segmentos tipo-fenazina, constituindo ligações cruzadas que foram consideradas *fingerprints* das nanofibras obtidas por este método de síntese.³³

Ainda durante o período de iniciação científica tive a oportunidade de iniciar o estudo de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato, um óxido de nióbio que apresenta alta acidez superficial. Baseado em trabalhos que reportavam a formação de nanoestruturas interessantes de hexaniobato (*nanoscrolls*),³⁴⁻³⁶ nesta etapa da iniciação científica foi realizada a polimerização de anilina em meios de baixa acidez (pH inicial 5) na presença do hexaniobato, com o objetivo de obtenção de nanomateriais híbridos constituídos de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato. No entanto, os dados espectroscópicos (RR, UV-VIS-NIR e FTIR) destes materiais indicaram que o produto de reação de anilina e persulfato

Contextualização e apresentação do trabalho de tese

de amônio apresenta estrutura distinta da polianilina. Estes resultados motivaram a realização de estudos mais detalhados a respeito da influência, tanto do pH do meio, como da presença do hexaniobato, sobre os produtos formados pela reação de anilina e persulfato. Como será apresentado durante o presente trabalho, estes estudos compõem uma parte importante desta tese.

Esta tese foi dividida em dez capítulos: introdução, objetivos, parte experimental (descrição geral), seis capítulos de resultados e discussão, considerações finais e perspectivas de estudos. Na introdução (capítulo 1), são abordados os aspectos considerados relevantes para a área de polímeros condutores e hexaniobato. Neste capítulo são apresentados também aspectos fundamentais das técnicas de espectroscopia Raman, infravermelho e Raman ressonante, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, e análise térmica (análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial). No terceiro capítulo são descritos apenas os procedimentos experimentais comuns aos estudos apresentados nos capítulos de 4 a 9. Com o objetivo de facilitar a leitura, os detalhes experimentais específicos, como a preparação de cada material híbrido, são apresentados nos respectivos capítulos.

Nos capítulos de 4 a 9 são apresentados os resultados e discussão, além das motivações e as conclusões de cada estudo. Quanto necessária, é apresentada a descrição dos procedimentos experimentais específicos. Decidiu-se por esta apresentação para facilitar a leitura e organizar as discussões em função das rotas de preparação empregada. Os capítulos 4 e 7 apresentam estudos considerados de referência para os demais capítulos, pois apresentam a caracterização dos hexaniobatos esfoliados com *n*-butilamina ou hidróxido de tetrabutilamônio, e a caracterização estrutural dos produtos de oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs. Os resultados destes capítulos são considerados imprescindíveis para a caracterização dos materiais, pois todos os materiais híbridos abordados nesta tese foram preparados empregando-se hexaniobato

esfoliado, e alguns dos materiais híbridos foram preparados pela polimerização da anilina em meios de pHs diferentes da síntese convencional da PANI (ácido clorídrico 1 mol L⁻¹).

Foram apresentados primeiramente os estudos que abordam os materiais preparados utilizando polianilina preparada previamente por rota convencional (rotas *ex-situ*), pois estes estudos não exigem a etapa prévia de identificação dos produtos de polimerização da anilina. O capítulo 5 apresenta o estudo de filmes híbridos montados pelo método *layer-by-layer*, enquanto que o capítulo 6 aborda os materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e hexaniobato. Para estes dois estudos, foram empregados *nanoscrolls* de hexaniobato.

O oitavo capítulo apresenta o estudo dos efeitos do pH do meio e da morfologia do hexaniobato (nanofolhas ou *nanoscrolls*) sobre a estrutura e propriedades dos materiais híbridos preparados pela polimerização da anilina na presença do hexaniobato (rotas *in-situ*). O capítulo 9 aborda os materiais híbridos preparados pela polimerização da anilina em meio bifásico, por rotas *ex-situ* e *in-situ*. A primeira rota consistiu na preparação prévia de nanofibras de PANI em meio bifásico (método interfacial) e posterior mistura das dispersões de nanofibras de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato, enquanto que a segunda rota consistiu na polimerização de anilina em meio bifásico contendo *nanoscrolls* de hexaniobato.

Por fim, no capítulo 10 são apresentadas as considerações finais da tese e as perspectivas de estudos posteriores.

-
1. de Santana, H.; Temperini, M. L. A.; Rubim, J. C., *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 356 (1-2), 145-155.
 2. de Santana, H.; Temperini, M. L. A., *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7 (6), 485-490.
 3. de Santana, H.; Matos, J. D.; Temperini, M. L. A., *Polym. J.* **1998**, 30 (4), 315-321.
 4. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C., *Electrochim. Acta* **1999**, 44 (12), 1887-1891.
 5. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **1999**, 101 (1-3), 834-835.
 6. da Silva, J. E. P.; de Faria, D. L. A.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2000**, 33 (8), 3077-3083.
 7. do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2002**, 35 (1), 121-125.

Contextualização e apresentação do trabalho de tese

8. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2001**, *119* (1-3), 331-332.
9. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C., *Synth. Met.* **2003**, *135* (1-3), 133-134.
10. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I., *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (3A), 322-327.
11. Millen, R. P.; Temperini, M. L. A.; de Faria, D. L. A.; Batchelder, D. N., *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30* (11), 1027-1033.
12. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2002**, *126* (2-3), 277-281.
13. Millen, R. P.; de Faria, D. L.; Temperini, M. L. A., *Quim. Nova* **2005**, *28* (2), 289-295.
14. Millen, R. P.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2006**, *156* (5-6), 459-465.
15. do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2002**, *374*, 53-58.
16. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2002**, *35* (20), 7535-7537.
17. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (18), 5564-5571.
18. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2004**, *37* (25), 9373-9385.
19. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A., *Polymer* **2006**, *47* (17), 6131-6139.
20. do Nascimento, G. M.; Barbosa, P. S. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289* (1-3), 39-46.
21. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A., *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (11), 3501-3511.
22. do Nascimento, G. M.; Padilha, A. C. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *318* (1-3), 245-253.
23. do Nascimento, G. M.; Sestrem, R. H.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2010**, *160* (23-24), 2397-2403.
24. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A., *J. Mol. Struct.* **2011**, *1002* (1-3), 63-69.
25. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
26. Izumi, C. M. S.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3204-3212.
27. Izumi, C. M. S.; Ferreira, D. C.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2009**, *159* (12), 1165-1173.
28. Izumi, C. M. S.; Brito, H. F.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2009**, *159* (5-6), 377-384.
29. Izumi, C. M. S.; Rodrigues, D. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2010**, *160* (23-24), 2552-2558.
30. do Nascimento, G. M.; Kobata, P. Y. G.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (37), 11551-11557.
31. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (4), 255-259.
32. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (1), 291-297.
33. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A., *Spectrochim. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**, *71* (3), 869-875.
34. Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39* (12), 1811-1820.
35. Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *83* (1-3), 212-218.
36. Bizeto, M. A.; Alves, W. A.; Barbosa, C. A. S.; Ferreira, A. M. C. D.; Constantino, V. R. L., *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (16), 6214-6221.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.1. Polímeros condutores: condução elétrica extrínseca e intrínseca

Um polímero é definido como uma molécula de alta massa molecular relativa, cuja estrutura é composta por múltiplas repetições de unidades derivadas, exatamente ou conceitualmente, de moléculas de baixa massa molecular relativa.¹ Historicamente a utilização de polímeros na indústria para aplicações elétricas se focava basicamente em suas propriedades isolantes. Estes materiais se tornariam muito populares na indústria elétrica por serem leves, de baixo custo e por apresentarem altíssima resistividade elétrica, substituindo outros materiais isolantes, como os constituídos por papel, ou enchimentos, como graxas e óleos.²⁻³

O primeiro tipo de polímeros condutores surgiu a partir da incorporação de espécies condutoras (cargas), como fibras metálicas, negro de fumo e fibras de carbono, em matrizes poliméricas. Foi observado que estes procedimentos resultavam em drásticos aumentos de condutividade do material, podendo atingir valores de 10 S cm^{-1} . Além disso, o baixo custo deste tipo de material tornou sua aplicação interessante na indústria elétrica na produção de circuitos eletrônicos. Estes polímeros foram denominados “polímeros extrinsecamente condutores”, pois suas propriedades elétricas eram devido à incorporação de cargas na matriz polimérica.³

O segundo tipo de polímeros condutores consiste de polímeros que podem apresentar propriedades elétricas, sem a necessidade de inserção de cargas, por possuem cadeias π -conjugadas, cuja deslocalização eletrônica permite a mobilidade de cargas pelo polímero.²⁻⁷ Este revolucionário tipo de polímeros surgiu a partir de estudos de síntese controlada de polímeros conjugados utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta.^{2, 8-9} O objetivo destes estudos era a obtenção destes polímeros, como poliacetileno, com alta pureza da configuração *cis* ou *trans*.^{2, 8-9} Hatano *et al.* reportaram as propriedades elétricas e paramagnéticas do

poliacetileno, no início da década de 1960,⁸ enquanto que Ito *et al.* reportaram filmes estáveis de poliacetileno nanoestruturado em meados da década de 1970.¹⁰ No entanto, a descoberta e o marco inicial do desenvolvimento da área dos polímeros condutores é atribuído ao trabalho de Shirakawa *et al.*, publicado em 1977.¹¹ Neste trabalho, foi mostrado que filmes estáveis de poliacetileno sofrem mudanças drásticas de propriedades ópticas e elétricas quando expostos a vapor de halogênios, apresentando aspecto prateado e condutividades da ordem de 10^2 S cm^{-1} (variação de condutividade superior a 10 ordens de grandeza).^{7, 11-12}

A partir destes trabalhos inovadores sobre o poliacetileno, muitos outros polímeros conjugados foram explorados em busca de suas propriedades elétricas. Dentre eles, se destacam o poli(*p*-fenileno), polipirrol, politiofeno e a polianilina (PANI), cujas estruturas são apresentadas na figura 1.1. Embora o poliacetileno tenha apresentado as maiores condutividades elétricas entre os polímeros condutores, os outros polímeros apresentam vantagens em relação a ele, como maior facilidade de síntese, pela polimerização química ou eletroquímica dos monômeros, e maior estabilidade térmica e ambiental.^{2-3, 7, 12-13} Pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores, os pesquisadores Alan Heeger

Figura 1.1. Estruturas (formas não dopadas) de alguns dos polímeros condutores mais estudados.

(Universidade da Califórnia, Estado Unidos), Alan MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia, Estados Unidos) e Hideki Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) foram laureados com o Prêmio Nobel de Química em 2000.

O processo que resulta nas mudanças drásticas das propriedades elétricas do polímero condutor é denominado “dopagem”, cujo importante conceito é análogo ao utilizado na área de semicondutores inorgânicos, mas se distingue em aspectos muito importantes. A dopagem de um polímero condutor resulta em alterações estruturais, causadas por reações químicas entre o dopante e as cadeias poliméricas, enquanto que a dopagem de um semicondutor inorgânico ocorre pela inserção dos dopantes na rede cristalina do material. Além disso, o processo de dopagem dos polímeros condutores envolve quantidades muito superiores de dopante (até 10%) em relação aos semicondutores inorgânicos (ordem de ppm).^{7, 11-13} A figura 1.2 apresenta um diagrama comparando as condutividades elétricas do poliacetileno e da polianilina, antes e após dopagem, às de diversos materiais (metais, semicondutores e isolantes). É observado que as condutividades dos polímeros são alteradas drasticamente com a dopagem, podendo ser comparadas a materiais metálicos. Além disso, o aumento da condutividade elétrica dos polímeros condutores é geralmente acompanhado por mudanças das propriedades ópticas e magnéticas, devido às alterações nas estruturas eletrônicas destes materiais.^{7-8, 10-13} Por estes motivos, os polímeros condutores se tornaram materiais muito interessantes para aplicações industriais e tecnológicas, pois combinam as propriedades elétricas de materiais metálicos, com as propriedades mecânicas de polímeros.^{7-8, 10-13}

Figura 1.2. Diagrama comparando as condutividades elétricas típicas de materiais isolantes, semicondutores e metálicos com as apresentadas pelo trans-poliacetileno e polianilina antes e após dopagem. Baseado na ref. 7).

Dependendo do polímero e do tipo de dopante empregado, a dopagem pode ocorrer por processo redox (químico ou eletroquímico) ou ácido/base.^{4, 7, 10-17} Estes processos se distinguem pelo fato de que o segundo não resulta em mudança do número de elétrons (estado de oxidação) da cadeia polimérica. No estado dopado, as formas condutoras dos polímeros são estabilizadas pela presença de contra-íons, e o nível de dopagem do polímero pode ser ajustado pela quantidade de dopante empregado. Conforme apresentado esquematicamente na figura 1.3, a dopagem do poliacetileno pode ocorrer por oxidação (dopagem-p), ou redução do polímero (dopagem-n).^{7, 10-14} Na figura 1.3 é mostrado também que a forma dopada da PANI (sal de esmeraldina) pode ser obtida tanto por dopagem-p (processo redox, a partir de seu estado reduzido, a leucoesmeraldina), como por protonação (processo ácido-base, a partir de seu estado semi-oxidado, a base de esmeraldina).^{4, 7, 15-17} Esta variedade de processos de dopagem acessíveis à PANI se deve à sua ampla reatividade química,

trans-poliacetileno (*trans*-[CH]_n)**dopagem-p (química):** **dopagem-p (eletroquímica):** **dopagem-n (química):** **dopagem-n (eletroquímica):** **polianilina****dopagem-p química da forma reduzida (leucoesmeraldina):** **dopagem ácida da forma semi-oxidada (base de esmeraldina):**

Figura 1.3. Representação esquemática dos processos de dopagem do poliacetileno e da polianilina (baseado na ref. 7). $\text{Na}^+ (\text{Nftl})^-$ e Nftl correspondem ao reagente naftalenida de sódio, $\text{Na}^+ (\text{C}_{10}\text{H}_8)^-$, e ao naftaleno (C_{10}H_8), respectivamente.

que permite a existência de diferentes estados de oxidação do polímero, como será apresentado posteriormente.

A PANI pode ainda sofrer dopagem através de um processo análogo ao ácido-base que, por este motivo, é denominado “pseudo-protonação”. A forma base de esmeraldina da PANI (estado semi-oxidado) pode atuar como uma base de Lewis, interagindo com ácidos de Lewis como AlCl_3 , SnCl_4 e BF_3 de forma análoga à dopagem por protonação,¹⁸⁻²¹ podendo resultar em materiais de alta condutividade elétrica (22 S cm^{-1}).¹⁸ A dopagem da PANI também é alcançada quando soluções da base de esmeraldina são misturadas a soluções de sais de metais de transição ou de terras raras, resultando na formação de complexos.²²⁻²³ Nosso grupo mostrou por espectroscopia Raman que a interação entre a PANI e os íons metálicos dependem bastante, além do tipo de íon, das condições experimentais empregadas

(concentração das soluções, tipo de solvente, presença oxigênio), podendo resultar na dopagem ou na oxidação do polímero.²⁴⁻²⁷

Embora a conjugação dos elétrons π ao longo das cadeias do polímero seja necessária, este fator por si só não é suficiente para que os materiais apresentem condutividades elétricas consideráveis. A condução de corrente elétrica através de um material polimérico pode ser entendido como uma junção dos processos de transferência de carga entre as partículas do polímero, entre as cadeias, e ao longo das cadeias.²⁸⁻³⁰ A condutividade elétrica do material seria então determinada pelo processo limitante (mais desfavorecido energeticamente), que depende de vários fatores como o tipo de polímero, nível de dopagem, conformação das cadeias, morfologia, etc.

O modelo mais utilizado para descrever o processo de transporte de carga ao longo das cadeias dos polímeros condutores é baseado na teoria clássica de bandas, utilizada para descrever a estrutura eletrônica dos semicondutores inorgânicos. Nos polímeros, a interação entre as celas unitárias do material causa a formação de bandas eletrônicas de valência (BV) e de condução (BC). Analogamente à teoria clássica, a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução é a “energia de *gap*” (E_{gap}), ou “*band gap*”, e define a classificação do material como isolante, semicondutor, ou condutor. A grande maioria dos polímeros condutores apresenta valores de E_{gap} entre 1 e 2 eV (ca. 8000-16000 cm^{-1}). Estes valores estão dentro do intervalo típico de materiais semicondutores, como o germânio (0,7 eV), silício (1,1 eV) e TiO_2 (3,0 eV), e são bastante inferiores aos apresentados para materiais isolantes, como o diamante (5,5 eV) e o quartzo (9 eV). De acordo com este modelo clássico, a condução elétrica por um polímero sujeito a dopagem-p ou -n (remoção de elétrons da BV, ou adição de elétrons à BC, respectivamente, pelo dopante) seria devido à presença de elétrons desemparelhados. No entanto, foi verificado experimentalmente que a condução em diversos polímeros, como poliacetileno, polipirrol e poli(*p*-fenileno) está relacionada a espécies sem spin (sem elétrons desemparelhados).³¹⁻³⁵ Portanto, este modelo teve de ser refinado, através

da introdução das espécies denominadas carregadores ou transportadores de carga,^{4-5, 35-38} como sucintamente descrito a seguir.

Conforme esquematizado na figura 1.4(a), a ionização de uma molécula está associada a um processo vertical tipo-Frank-Condon (energia de ionização E_{IPV}) e, no estado ionizado, há relaxação (energia de relaxação E_{rel}) devido a mudanças da geometria da molécula. Alternativamente, este processo pode ser descrito como uma distorção da molécula no estado fundamental (energia de distorção E_{dis}) seguida de um processo vertical ao estado ionizado em sua geometria de equilíbrio (energia de ionização E_{IPd}). Considerando o diagrama de níveis de energia da molécula no estado eletrônico fundamental, como ilustrado na figura 1.4(b), a distorção da molécula está associada a uma mudança nas energias do orbital molecular

Figura 1.4. (a) Representação esquemática das energias envolvidas no processo de ionização de uma molécula. E_{IPV} e E_{IPd} correspondem às energias de ionização vertical da molécula na geometria de equilíbrio (r_0) e na geometria distorcida (r_d), respectivamente. E_{rel} e E_{dis} correspondem à energia de relaxação de geometria da molécula ionizada e à energia de distorção da molécula no estado fundamental de modo a possuir a geometria de equilíbrio da molécula no estado ionizado. (b) Esquema das configurações eletrônicas da molécula no estado fundamental assumindo a geometria de equilíbrio ou a geometria distorcida. $\Delta\epsilon$ corresponde à mudança nas energias do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e do orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO). Esquemas baseados na ref. 36.

ocupado de maior energia (HOMO) e do orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO) por uma quantidade $\Delta\varepsilon$, equivalente a $E_{IPV} - E_{IPd}$.

Ao contrário do observado para os semicondutores inorgânicos, a localização das cargas geradas por processos ionização ou dopagem de uma cadeia polimérica pode ser energeticamente favorável e, próximo à carga, haver a distorção da rede cristalina. Se a diminuição da energia de ionização ($\Delta\varepsilon = E_{IPV} - E_{IPd}$) devido à distorção for maior do que a energia necessária para causar esta distorção ao redor da carga (E_{dis}), a localização da carga será energeticamente favorável.^{36, 39-40} Como resultado, haverá o surgimento dos “estados eletrônicos localizados” entre as bandas de condução e de valência, devido à perturbação das energias do HOMO e LUMO (equivalente a $\Delta\varepsilon$), conforme ilustrado na figura 1.5(a). Estas cargas localizadas associadas às suas distorções de rede são espécies paramagnéticas (spin $\frac{1}{2}$) denominadas “pólarons” ou, na terminologia química, íons radicais. Para um processo de dopagem-p, os pólarons formados apresentam carga $+e$ e também são denominados radicais-cátions.

Considerando a geração de uma segunda carga, dois processos podem ocorrer: a formação de um pólaron adicional, ou a associação das cargas resultando em uma espécie diamagnética (spin zero) denominada “bipólaron”. Para um processo de dopagem-p, esta espécie possuem carga $+2e$ e, na terminologia química, são denominadas dicátions. Considerando que a distorção da rede provocada pela interação entre estas duas cargas seja maior do que a provocada por uma carga única, a energia de distorção da rede deve ser maior para o bipólaron em relação ao pólaron. Além disso, a existência de bipólarons implica que ocorre uma grande estabilização do sistema por forte interação carga-rede para compensar a repulsão eletrônica entre duas cargas localizadas. Portanto, conforme ilustrado nas figuras 1.5(b) e (c), as perturbações das energias do HOMO e LUMO para o sistema de dois pólarons e de um bipólaron são diferentes (diferentes valores de $\Delta\varepsilon$), sendo o que os

Figura 1.5. Representações esquemáticas das estruturas de bandas para uma cadeia polimérica devido à formação de (a) um pólaron, (b) dois pólarons e (c) um bipólaron. BV e BC são as bandas de valência e de condução, respectivamente. $\Delta\epsilon$ corresponde às perturbações das energias do HOMO e LUMO para cada sistema. Esquemas baseados na ref. 36.

estados eletrônicos localizados para o bipólaron são energeticamente mais distantes das bandas de condução e de valência. Trabalhos teóricos mostraram que em polímeros como poli(*p*-fenileno) e polipirrol as energias de ligação (*binding energy*) para os bipólarons são maiores que para os pólarons,⁴⁰⁻⁴¹ concordando com os trabalhos experimentais que relacionaram as condutividades elétricas destes materiais a espécies diamagnéticas.³²⁻³⁵ Como será apresentado posteriormente, a dopagem da polianilina pode resultar na formação tanto de pólarons como de bipólarons. No entanto, tem sido mostrado na literatura que a condutividade elétrica está associada majoritariamente à presença dos pólarons.^{17, 42-43}

Devido a sua estrutura altamente simétrica, o *trans*-poliacetileno é o único polímero condutor que possui estado eletrônico fundamental degenerado, apresentando uma curva de energia com mínimos de energias iguais, referentes às suas duas configurações possíveis. As cargas geradas na cadeia polimérica podem ser facilmente separadas, pois não há energia de distorção (a geometria da cadeia é igual para os segmentos entre às duas cargas e para os segmentos subsequentes a elas), e podem ser entendidas como a barreira de potencial entre

uma configuração e outra de mesma energia. Por estas características de fronteira, ou limite (*boundary*), estas cargas são denominadas “sólitons”.³⁶⁻³⁷

1.2. Polianilina: uma grande classe de polímeros condutores

1.2.1. As diferentes formas e o mecanismo de dopagem da polianilina

A descoberta da polianilina (PANI) pode ser atribuída a Henry Letheby em 1962.⁴⁴ Com o objetivo de desenvolver um método para detecção de anilina, Henry Letheby reportou a formação de um filme espesso de um pigmento sobre eletrodo de platina durante a oxidação eletroquímica da anilina. De acordo com Letheby, este material apresentava interessantes mudanças de coloração de azul, verde e violeta dependendo da acidez da solução à qual era tratado.⁴⁴ Embora tenha sido descoberto há mais de 150 anos, este polímero foi intensivamente estudado apenas a partir da década de 1980 com o desenvolvimento dos polímeros condutores.

A PANI é um dos polímeros condutores mais estudados atualmente devido a algumas vantagens em relação aos outros polímeros condutores, como maior estabilidade ambiental, baixo custo do monômero, processos simples de síntese e dopagem, e reatividade ampla, devido aos seus diferentes estados de oxidação e dopagem, ampla reatividade química.^{7, 15, 45-}

⁴⁹ Devido a estas características, diversos trabalhos têm sido publicados explorando as propriedades elétricas, ópticas, eletroquímicas e magnéticas da PANI para o desenvolvimento de materiais nas áreas de sensores químicos,⁵⁰⁻⁵⁸ biossensores,⁵⁹⁻⁶¹ baterias,⁶²⁻⁶⁶ supercapacitores,⁶⁷⁻⁷² dispositivos eletrocromáticos,⁷³⁻⁷⁵ proteção anticorrosiva,⁷⁶⁻⁸⁰ dispositivos de memória eletrônica volátil,⁸¹⁻⁸² liberação controlada de drogas,⁸³ atuadores,⁸⁴⁻⁸⁶ catálise,⁸⁷⁻⁸⁸ entre outros.^{3, 57, 89-93}

Como mostrado anteriormente, a forma dopada da PANI é um sal e, por isso, suas formas não dopadas são denominadas bases, cujas estruturas podem ser representadas por unidades constitucionais de segmentos reduzidos e oxidados, conforme apresentado na figura 1.6(a).^{7, 15, 45-49} Pode-se observar que os segmentos reduzidos apresentam apenas anéis aromáticos (ou benzenóides), enquanto que os segmentos oxidados apresentam um anel benzenóide e um quinóide. A princípio, o estado de oxidação da PANI pode variar continuamente pela mudança na proporção entre os segmentos reduzidos e oxidados, representados pelos valores de y e $1-y$ na figura 1.6(a), respectivamente. Conforme apresentado na figura 1.6(b), os estados em que y assume valores de 1, 0,5 e zero correspondem aos estados totalmente reduzido (base de leucoesmeraldina, PANI-LE), semi-oxidado (esmeraldina base, PANI-EB) e totalmente oxidado (base de pernigranilina, PANI-PB), respectivamente, e podem ser convertidos entre si por processos de redox. Por exemplo, a PANI-PB, pode se preparada pela oxidação da PANI-EB utilizando ácido

Figura 1.6. Representações esquemáticas (a) das unidades constitucionais das formas base da polianilina (estados redox não dopados), e (b) da polianilina nas formas totalmente reduzida (base de leucoesmeraldina, PANI-LE), semi-oxidada (base de esmeraldina, PANI-EB) e totalmente oxidada (base de pernigranilina, PANI-PB).

m-cloroperbenzóico,⁹⁴ enquanto que a PANI-LE pode ser preparada tratando a PANI-EB com solução de hidrazina.⁹⁵

A PANI nas formas LE, EB e PB apresentam colorações características, que indicam diferenças significativas em suas estruturas eletrônicas. A base de leucoesmeraldina apresenta coloração clara amarelada e seu espectro eletrônico apresenta uma banda intensa na em 340 nm, atribuída às transições π - π^* associadas aos anéis benzenóides.^{47, 96-100} Geralmente os espectros da LE apresentam bandas de intensidade muito baixa em 630 nm, associada a quantidades residuais de síntese de segmentos oxidados, indicando que o processo de redução não é total.^{47, 97-100} A base de esmeraldina apresenta colocação azul e seu espectros apresenta duas bandas bastante intensas em 330 e 630 nm. A primeira é atribuída às transições π - π^* associadas aos anéis benzenóides, enquanto que a segunda é atribuída a uma transição de transferência de carga (CT) dos anéis benzenóides para os anéis quinóides.^{47, 96-101} No estado totalmente oxidado (pernigranilina), a PANI apresenta coloração púrpura e seu espectro eletrônico apresenta bandas em 280, 330 e 530 nm. As duas primeiras bandas são atribuídas às transições π - π^* associadas aos anéis benzenóides e quinóides, e a última é atribuída à transição de transferência de carga (CT) dos anéis benzenóides para os anéis quinóides.^{47, 96-}

101

Conforme apresentado anteriormente, a dopagem da PANI pode ser realizada pela protonação da PANI-EB, resultando no o sal de esmeraldina (PANI-ES). De acordo com o proposto na literatura e apresentado esquematicamente na figura 1.7(a) a dopagem é iniciada pela protonação dos nitrogênios imínicos do polímero e formação dos segmentos bipolarônicos (bipólarons).^{4, 15, 17, 38, 97, 102-103} Conforme discutido anteriormente, um bipólaron está associado a uma alta distorção geométrica da cadeia, que pode sofrer processo de relaxação dando origem a dois pólarons, através de um processo redox interno. Posteriormente, as cargas e os spins podem ser redistribuídos pela migração dos pólarons na

Figura 1.7. (a) Esquema do processo de dopagem ácida da polianilina e formação dos bipólarons e pólarons (baseado nas refs. 4 e 38). (b) Espectros eletrônicos (UV-VIS-NIR) das formas não dopada e dopada da polianilina (PANI-EB e PANI-ES, respectivamente). Em (a), os ânions foram omitidos para facilitar a visualização.

cadeia polimérica.^{4, 15, 17, 38, 97, 102-103} É importante salientar a conformação das cadeias e a deslocalização de seu sistema π são fatores muito importante para a formação e estabilização dos pólarons, pois afetam os processos de relaxação geométrica das cadeias e separação das cargas/spins formados.^{4, 29, 101, 104} A PANI-ES apresenta coloração verde-esmeralda, que dá origem ao seu nome. O processo de dopagem da PANI resulta em mudanças de estrutura eletrônica ainda mais interessantes do que as observadas para os processos redox. É reportado que durante a protonação da base de esmeraldina utilizando soluções aquosas de diferentes pHs (entre 6 e 3) a banda de absorção em 630 nm desaparece e há o surgimento de uma banda intensa e larga com máximo entre 750 e 1000 nm.^{29, 97, 104-105} Além desta, o espectro da PANI-ES apresenta bandas em *ca.* 440 e 330 nm, conforme apresentado na figura 1.7(b)

Trabalhos teóricos mostraram que a banda de maior energia (330 nm, equivalente a 3,76 eV) é atribuída a transições π - π^* dos anéis benzenóides, em analogia ao observado para

as outras formas da PANI, enquanto que as bandas de menor energia (900 e 440 nm, equivalentes a 1,38 e 2,82 eV, respectivamente) são devido a transições que envolvem os estados polarônicos (ou banda polarônica),^{29, 38, 97, 101, 105} conforme esquematizado no diagrama de níveis de energias na figura 1.8(a). É observado também que quando a PANI é tratada com soluções de alta acidez, por exemplo, H₂SO₄ a partir de 80 %m/m, há diminuição da intensidade relativa da banda de maior comprimento de onda, acompanhada pelo surgimento e intensificação de uma banda em torno de 500 nm.⁹⁷ Estes resultados foram atribuídos transições eletrônicas envolvendo os estados bipolarônicos, conforme esquematizado na figura 1.8(b). Foi proposto que nestes meios de alta acidez a protonação também dos nitrogênios imínicos provoca uma diminuição da conjugação do sistema π das cadeias, desfavorecendo a separação dos pólarons e, conseqüentemente, favorecendo a conversão dos pólarons em bipólarons (figura 1.8(c)).

Figura 1.8. Representações esquemáticas das transições eletrônicas associadas (a) aos pólarons formados durante a dopagem da polianilina e (b) aos bipólarons formados após dopagem da polianilina utilizando soluções ácidas concentradas, como H_2SO_4 80 %m/m. (c) Esquema proposto na literatura para a formação dos bipólarons em ambientes altamente ácidos, a partir da protonação dos nitrogênios imínicos e posterior conversão dos pólarons a bipólarons. Esquemas baseados nas refs. 29, 36, 97 e 101. Em (c), os ânions foram omitidos para facilitar a visualização.

1.2.2. Dopagem secundária: organização das cadeias de polianilina

Na década de 1990, um importante conceito foi introduzido à área de polímeros condutores, mais especificamente à polianilina, pelo MacDiarmid e Epstein.^{104, 106} Foi mostrado que a combinação de um ácido orgânico funcionalizado, como o ácido canforsulfônico (CSA) e um solvente orgânico específico, como o *m*-cresol, resulta em uma série de mudanças no material, como aumento da cristalinidade dos polímeros, um grande aumento da população polarônica e um aumento ainda mais surpreendente na condutividade do material (de 0,2 para 178 S cm⁻¹).^{29, 104, 106} Considerando também as mudanças de viscosidade das soluções de PANI em misturas de *m*-cresol e clorofórmio,^{104, 106} foi proposto que a associação do ácido (dopante primário) e do solvente orgânico (dopante secundário) induz mudanças conformacionais, resultando em uma maior organização das cadeias poliméricas. Este processo foi denominado “dopagem secundária”.^{104, 106} Ikkala *et al.* propuseram que tais mudanças conformacionais são devido à formação de complexos supramoleculares através de interações específicas entre o ânion canforsulfonato, a molécula de *m*-cresol e os anéis da PANI.¹⁰⁷

Outro aspecto importante da dopagem secundária da PANI é a mudança da estrutura eletrônica do polímero. Foi observado que o espectro eletrônico da PANI durante a exposição a vapor de *m*-cresol apresenta o surgimento e intensificação de uma cauda de absorção que se estende para a região do infravermelho próximo (NIR), denominada cauda estendida, e o desaparecimento da banda com máximo entre 750 e 1000 nm.^{29, 104-106} Considerando o aumento da organização das cadeias poliméricas sugerida pelos aumentos de cristalinidade e viscosidade, foi proposto que a dopagem secundária provoca a diminuição dos defeitos de conjugação do sistema π , favorecendo a interação entre os estados polarônicos das cadeias. Como consequência, a banda polarônica entre as bandas de condução e de valência se torna mais dispersa em energia (maior largura), possibilitando a existência de múltiplas transições *intrabanda*. Portanto, enquanto que a banda de absorção com máximo entre 750 e 1000 nm é

associada a estados polarônicos localizados (transições *interbanda*), a cauda estendida de absorção foi atribuída à presença de pólarons com alta deslocalização eletrônica (mobilidade), denominados “carregadores de carga livres”.^{29, 104-106} Estas propostas estão em concordância com o grande aumento da condutividade elétrica da PANI após a dopagem secundária, cujo valor depende tanto do número como da mobilidade dos carregadores de carga (no caso, os pólarons),^{29, 104} conforme descrito pela aproximação a seguir:

$$\sigma(\text{intracadeia}) \cong e \times N \times \mu \quad ,$$

onde e é a carga do elétron, N é o número de carregadores de carga e μ a mobilidade dos carregadores de carga.

1.2.3. Síntese convencional: oxidação de anilina em meios fortemente ácidos

A polianilina é sintetizada pela oxidação da anilina através de rotas químicas ou eletroquímicas. As sínteses por rotas eletroquímicas podem ser feitas através de aplicação de potencial ou corrente constantes, ou através de ciclos de oxidação e redução.^{46, 89, 108} As principais vantagens das rotas eletroquímicas são a obtenção de filmes finos, que podem ser facilmente estudados por métodos de caracterização *in-situ*, e o fato de não necessitarem de um agente oxidante para iniciar a reação.^{46, 89, 108} No entanto, as rotas químicas permitem a obtenção de grandes quantidades de polianilina na forma de pó, com alta massa molecular e grau de pureza.^{89, 109-111} Estas duas últimas características tornam as rotas químicas mais vantajosas em relação às eletroquímicas para preparação de materiais para fins industriais e tecnológicos.⁸⁹

Dentre as rotas químicas, o protocolo mais empregado para preparação de PANI foi proposto por MacDiarmid *et al.* e consiste na oxidação da anilina em meio fortemente ácido, tipicamente ácido clorídrico 1 mol L⁻¹, em temperatura de banho de gelo e água (0-5 °C), utilizando persulfato de amônio (APS) na proporção molar de anilina/persulfato de *ca.* 4/1.¹¹² Nestas condições, a polianilina é obtida diretamente em sua forma dopada (PANI-ES), que pode ser tratada com soluções de amônia para obtenção da forma desdopada (PANI-EB).¹¹²

No presente trabalho, este protocolo será denominado “rota convencional” (ou “síntese convencional”).

É reportado na literatura que a estrutura e as propriedades da PANI são afetadas por alterações nas condições de síntese. Reações de anilina e APS na presença de sais, como LiCl, NaCl e CaCl₂, e em temperaturas abaixo de zero resultam em polianilinas de massas moleculares bastante superiores (de até 150 kDa) em relação às obtidas pela rota convencional (entre 50 e 80 kDa).^{89, 111} Quando não há controle da temperatura do meio de polimerização, é reportado que os anéis benzenóides da PANI podem sofrer halogenação (por exemplo cloração originada do ácido clorídrico) dos anéis benzênicos do polímero, e os grupos imínicos podem sofrer processos de hidrólise, resultando em grupos carbonila.¹¹³ Além disso, é reportado que a condutividade e o estado de oxidação da PANI são afetados pela natureza do oxidante e pela razão molar anilina/oxidante empregada na síntese.¹¹⁴⁻¹¹⁵

O mecanismo mais aceito para a polimerização da anilina consiste em um processo autocatalítico iniciado pela oxidação da anilina, conforme apresentado esquematicamente na figura 1.9.^{46, 116-117} A oxidação da anilina resulta na formação do radical-cátion (C₆H₅NH^{•+}), também denominado como cátion nitrênio da anilina,^{46, 116-117} cuja estabilização ocorre pela existência de diferentes estruturas de ressonância (estruturas “a-d” na figura 1.9). A dimerização da anilina pode ocorrer pelo acoplamento dos cátions nitrênio através de diferentes mecanismos, denominados “cabeça-cauda” (1), “cauda-cauda” (2), “cabeça-cabeça” (3) e “acoplamento *orto*” (4).¹¹⁷ Foi mostrado que em meio ácido, a espécie intermediária majoritária é o dímero a *p*-aminodifenilamina (espécie “e”), indicando que o acoplamento cabeça-cauda é mecanismo favorecido.^{46, 116-117} Mohilner *et al.* mostraram que este intermediário é oxidado mais facilmente em relação à anilina,¹¹⁶ resultando no radical-cátion correspondente e subsequente dicátion diimina (espécies “f” e “g”, respectivamente).^{46,}

¹¹⁷ A partir destes resultados, foi proposto que a oxidação da anilina (formação do cátion

Figura 1.9. Representação esquemática do mecanismo proposto da polimerização oxidativa da anilina para formação do polímero tipo "cabeça-cauda" (na forma sal de esmeraldina), ou formação de outras espécies possíveis como azobenzene (espécie "j"), o-aminodifenilamina (espécie "k") ou benzidina (espécie "l"). Os ânions foram omitidos para facilitar a visualização.

nitrênio) é a etapa determinante para a velocidade do processo de polimerização.^{46, 116-117}

A reação prossegue pelo acoplamento de um monômero de anilina ao dímero oxidado (dicátion diimina, "g") através de reação de substituição eletrofílica aromática,¹¹⁷ resultando na formação do trímero (espécie "h"),¹¹⁷ que posteriormente é oxidado resultando no dicátion diimina correspondente (espécie "i"). O crescimento das cadeias então ocorre por sucessivas

etapas de oxidação dos oligômeros e acoplamento dos monômeros,^{46, 116-117} resultando na formação do polímero de estrutura denominada “tipo cabeça-cauda”.¹¹⁷

Conforme mostrado na figura 1.9, o mecanismo de acoplamento cabeça-cauda, não é o único e, dependendo das condições de reação, são observadas as formações de outras espécies como azobenzeno, *o*-aminodifenilamina e benzidina (espécies “j-l”, respectivamente).⁴⁶ De acordo com Bacon *et al.* e Wawzonek *et al.* a oxidação eletroquímica da anilina em meio alcalino resulta na formação de azobenzeno.¹¹⁸⁻¹¹⁹ No entanto, como será apresentado posteriormente, diversos trabalhos mais recentes têm proposto que a reação de anilina e persulfato de amônio em meio alcalino ou de baixa acidez resulta na formação de diferentes tipos de estruturas, contendo anéis tipo-fenazina ou anéis 1,4-benzoquinona-monoimina.

Embora filmes de PANI possam ser obtidos através das rotas químicas ou eletroquímicas de oxidação da anilina, é observado que o polímero não apresenta morfologia regular, cujas partículas de formato granular apresentam dimensões na escala micrométrica.¹²⁰ Considerando os trabalhos de dopagem secundária da PANI, e que os defeitos de conjugação do polímero afetam as propriedades elétricas do material,^{29, 104-106} foram propostas diversas modificações nas condições de preparação dos materiais com o objetivo de obter cadeias poliméricas mais organizadas. As estratégias mais empregadas consistem na síntese de nanoestruturas de PANI ou na obtenção de materiais híbridos.

1.2.4. Sínteses não convencionais: em busca de materiais nanoestruturados

Com o objetivo de obter nanoestruturas de PANI, diversos protocolos de síntese foram propostos.^{91-92, 121-122} Através da polimerização em meio micelar utilizando ácidos orgânicos volumosos, foram reportadas nanoesferas,¹²³⁻¹²⁴ nano/microtubos,¹²⁵⁻¹²⁸ e nano/microfibras¹²⁹⁻¹³⁰ de diferentes diâmetros dependendo da natureza e concentração do ácido empregado, concentrações dos reagentes e temperatura. Outra rota de síntese de nanoestruturas de PANI que se destaca é a que emprega meios bifásicos aquoso/orgânico, denominada de

polimerização interfacial. Foi mostrado que ocorre formação de nanofibras na interface entre a fase aquosa contendo o oxidante (tipicamente APS) e a fase orgânica contendo anilina.^{52-53, 130-134} É proposto que a formação destas nanoestruturas se deve ao fato de que as nanoestruturas de PANI formadas na interface migram para a fase aquosa, evitando o crescimento irregular das partículas (crescimento secundário) e posterior aglomeração.¹³²⁻¹³³

Recentemente, diversos trabalhos mostraram que a diminuição da acidez do meio de reação de anilina e persulfato de amônio possibilita a obtenção de partículas de diferentes morfologias,¹³⁵⁻¹⁵³ sendo as microesferas e microtubos as formas mais reportadas. O grande aumento no número de publicações a respeito dos materiais obtidos por estas sínteses “não-convencionais” pode ser atribuído ao trabalho publicado por Venancio *et al.*¹³⁵ Neste trabalho os autores mostraram as reações de anilina e APS em soluções tampão de pH 3 ou 4 resultavam em amostras de coloração amarelada (marrom), constituídas por microesferas ocas, cujos espectros eletrônicos apresentavam bandas intensas em 270 e 380 nm, e a ausência das bandas características da PANI-EB (em 630 nm) ou da PANI-ES (em *ca.* 800 nm).¹³⁵ Além disso, foi mostrado que os resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) e de análise elementar eram bastante distintos dos apresentados pelas formas esmeraldina da PANI, sugerindo estruturas químicas bastante diferentes do polímero convencional.¹³⁵ Foi proposto então que as estruturas formadas consistiam de espécies oligoméricas da classe dos “azanos”, cadeias do tipo –N–N– onde os átomos de nitrogênio formação três ligações covalentes simples, contendo grupos 1,4-benzoquinona como segmentos da cadeia ou ligados aos átomos de nitrogênio (figura 1.10, estrutura “a”).¹³⁵ A partir desta proposta de estrutura bastante incomum, diversos grupos reportaram estudos espectroscópicos, principalmente por UV-VIS, FTIR, RMN e Raman, e propuseram diferentes tipos de estruturas, conforme apresentado na figura 1.10.^{136-140, 142-147, 149-158}

As propostas de estruturas que têm recebido mais destaque são as de Stejskal *et al.* (estruturas “b” e “c” na figura 1.10, referências ^{139-141, 154, 159}) e Surwade *et al.* (estrutura “d” referência ¹⁴⁵). Stejskal *et al.* propuseram a formação de segmentos tipo-fenazina durante o início das reação através de acoplamentos dos monômeros na posições *orto* a outros monômeros ou pequenos oligômeros já formados. Foi mostrado que estas estruturas seriam coerentes com a presença das bandas em *ca.* 1415 cm^{-1} nos espectros FTIR e em *ca.* 1630 e 1400 cm^{-1} nos espectros Raman,^{138-140, 142, 154} com resultados de cálculos semi-empíricos,¹⁵⁹ e com os espectros Raman dos materiais obtidos pela polimerização de fenosafranina ou O-safranina (denominados “polisafrafinas”).¹⁵⁸ No entanto, estas propostas não foram suficientes para explicar os espectros UV-VIS e as bandas mais intensas dos espectros FTIR. Por isso, estas discrepâncias indicaram que embora as estruturas tipo-fenazina sejam

Figura 1.10. Algumas das estruturas propostas na literatura para os materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio em meios alcalinos ou de baixa acidez. As estruturas a-d são as propostas que têm recebido maior destaque na literatura. Em “b” o ânion foi omitido para facilitar a visualização.

formadas, elas não seriam os produtos majoritários da reação de anilina e APS nos meios alcalinos ou de baixa acidez.

Surwade *et al.* propuseram que a reação de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez resultam majoritariamente em estruturas complexas de baixas massas moleculares constituídas de unidades de 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a monômeros de anilina (estrutura d na figura 1.10).¹⁴⁵ Foi claramente mostrado que os espectros UV-VIS, FTIR e os dados de análise elementar destes materiais apresentam surpreendentes semelhanças com os produtos de reação de anilina com 1,4-benzoquinona em meio ácido ou básico.¹⁴⁵ Com base nestes resultados, foi proposto que os produtos majoritários da reação de anilina com APS seriam formados através de um complexo mecanismo envolvendo etapas de adição conjugada do tipo-1,4 de Michael e, por isso, foram denominados “adutos de Michael”.¹⁴⁵

Conforme apresentado esquematicamente na figura 1.11A, Surwade *et al.* propuseram que o processo é iniciado pela reação da anilina e persulfato através de mecanismo de substituição nucleofílica.¹⁴⁵ É importante salientar que esta proposta já se diferencia das propostas anteriores, pois o processo proposto não é iniciado por uma reação de oxidação do monômero para resultar os radicais-cátions. O ataque nucleofílico do monômero ao íon persulfato resultaria na formação de espécies intermediárias de anilina-*N*-sulfato (espécie “a” na figura 1.11A) que, após processos de rearranjo, resultariam em intermediários como 4-aminofenilsulfato (espécie “b”). Estas espécies sofriam então processos de hidrólise seguida de oxidação pelo persulfato, resultando nos intermediários de 1,4-benzoquinona-monoimina (espécie “c”). Conforme mostrado na figura 1.11A, as estruturas dos adutos de Michael seriam então formadas por sequências de reações de adição conjugada seguidas de reoxidação. Este mecanismo proposto foi baseado na reação de anilina e 1,4-benzoquinona (figura 1.11B), pois os produtos de reação, que serão denominados “AnBzq” no presente

Figura 1.11. (A) Mecanismo proposto por Surwade et al. (ref. 145) para a reação de anilina e persulfato de amônio resultando nas complexas estruturas denominadas “adutos de Michael”. (B) Mecanismo de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, cujo sistema foi considerado como um modelo para a formação dos adutos de Michael. Os produtos desta reação serão denominados “AnBzq” neste trabalho.

trabalho, apresentaram grandes semelhanças espectrais (FTIR e UV-VIS).¹⁴⁵ Portanto, o sistema de anilina e 1,4-benzoquinona foi considerado como um sistema modelo para as estruturas dos adutos de Michael obtidos pela reação de anilina e persulfato de amônio em meios alcalinos ou de baixa acidez.

Recentemente nosso grupo reportou um estudo espectroscópico detalhado dos dois sistemas reacionais com o objetivo de relacionar a morfologia (microesferas) dos materiais à estrutura química das espécies formadas.¹³⁶⁻¹³⁷ Ferreira *et al.* mostraram que, embora os produtos formados obtidos em soluções tampão de pH 3 eram compostas de misturas de segmentos tipo-fenazina e de adutos de Michael, as regiões constituídas de microesferas apresentavam espectros Raman com bandas de maiores intensidades relativas devido aos segmentos tipo-fenazina, enquanto que as regiões sem morfologia definida apresentavam bandas devido aos adutos de Michael.¹³⁶⁻¹³⁷ Além disso, este foi o primeiro trabalho reportando o estudo por espectroscopia Raman ressonante utilizando radiação excitante apropriada para a caracterização do cromóforo majoritário (banda em *ca.* 370 nm), e mostrou que as diferenças espectrais entre os adutos de Michael e a AnBzq eram devido à presença dos grupos imina no primeiro, e que estas diferenças desapareciam conforme os produtos sofriam hidrólise/oxidação com o tempo de reação.¹³⁶⁻¹³⁷

Atualmente as estruturas do tipo propostas por Surwade *et al.*, e confirmadas espectroscopicamente pelo nosso grupo, têm sido aceitas como as estruturas formadas nas reações de anilina e APS nos meios de baixa acidez. Foi proposto recentemente que estas espécies se organizam por interações intermoleculares (ligações de hidrogênio e π - π *stacking*) de forma a atuarem como *building blocks* para arquiteturas hierárquicas e complexas morfologias subsequentes.¹⁵²⁻¹⁵³

1.3. Materiais híbridos de polímeros condutores

Um material híbrido pode ser definido como um material composto de uma mistura íntima entre componentes inorgânicos, orgânicos, ou de ambos os tipos, sendo que a interpenetração entre os componentes geralmente ocorre em escalas menores que 1 μm ,¹⁶⁰ Quando pelo menos um dos componentes apresenta pelo menos uma dimensão nanométrica (<100 nm), o material pode ser denominado nanomaterial híbrido. O termo compósito pode

ser definido como um material multicomponente composto por múltiplas e diferentes fases, das quais pelo menos uma é uma fase contínua.¹⁶⁰ Embora na literatura estes dois termos (material híbrido e compósito) sejam utilizados com frequência, neste trabalho será adotado o primeiro termo, considerando que este seja mais amplo que o segundo, pois não limita a característica da fase (contínua ou não).

A preparação de materiais híbridos é uma das estratégias mais adotadas para obtenção de materiais à base de polímeros condutores, pois, além de permitir a combinação das propriedades dos componentes, podem resultar na melhoria de algumas delas.^{90, 161-170} Uma das características mais importantes dos materiais híbridos é a possibilidade de surgimento de propriedades não observadas nos componentes individuais, denominado efeito sinérgico (ou sinergismo) e podem ser favorecidas por efeito de confinamento e por fortes interações entre os componentes do nanomaterial.

Um dos principais tipos de materiais híbridos consiste no polímero intercalado em materiais inorgânicos porosos (matrizes inorgânicas) e, por isso, são também denominados compósitos de intercalação. Estes materiais podem ser preparados através de diferentes rotas, como inserção do polímero previamente preparado na matriz, polimerização do monômero intercalado, ou formação da matriz na presença do monômero (por processo sol-gel) e posterior polimerização.¹⁶⁹⁻¹⁷¹ Considerando os efeitos de dopagem secundária da PANI, um dos objetivos principais destes materiais híbridos é verificar se o confinamento do polímero na matriz inorgânica resulta em melhorias das propriedades do material devido à maior organização das cadeias poliméricas confinadas. Dentre as matrizes inorgânicas mais utilizadas estão as zeólitas,^{90, 161-162, 165, 172}, argilas,^{170, 173-177} peneiras moleculares,¹⁷² hidróxidos duplos lamelares¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ e óxidos lamelares de metais de transição.^{62, 170, 181-189}

Malta *et al.* e Ponzio *et al.* prepararam materiais híbridos de PANI e óxidos de vanádio (V_2O_5), um semicondutor, que possuem morfologias tubulares/fibrilares definidas através das rotas de preparação e propriedades eletroquímicas interessantes para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como baterias de íons lítio.^{62, 182} Zarbin *et al.* e Sotomayor *et al.* obtiveram nanomateriais constituídos de PANI e o vidro poroso Vycor (PVG) através da polimerização da anilina adsorvida no interior dos poros da matriz. Foi mostrado que este material possui propriedades ópticas interessantes para desenvolvimento de sensores ópticos de pH.¹⁹⁰⁻¹⁹¹ Anaissi *et al.* reportaram que os materiais híbridos de PANI intercalada em óxido de vanádio-bentonita apresentam maiores condutividades elétricas e capacidade de carga em relação à matriz inorgânica isolada.¹⁸³ Outros diversos trabalhos tem mostrado que diferentes propriedades do polímero intercalado podem ser alteradas em relação ao polímero livre, como estabilidade térmica,¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ flexibilidade¹⁸⁴ e transporte de carga.¹⁸⁵

O tipo de material híbrido que tem sido mais reportado recentemente não emprega a intercalação do polímero, mas utiliza componentes nanoestruturados que possibilitem a melhoria das propriedades devido a fortes interações entre os componentes. Este tipo de material híbrido de PANI pode ser dividido nos grupos que empregam componentes inorgânicos (híbridos orgânico-inorgânico), como nanopartículas metálicas (prata ou ouro)¹⁹²⁻¹⁹⁴ e óxidos semicondutores,^{62, 185, 195-198} ou que empregam componentes orgânicos (híbrido orgânico-orgânico), como outros polímeros (blendas),^{80, 89, 199-204} nanotubos de carbono²⁰⁵⁻²⁰⁸ e grafenos.^{71, 209-214} Dentre estes, se destacam os estudos reportados por Salvatierra *et al.* e Domingues *et al.*, que apresentaram a possibilidade de polimerização da anilina em meio bifásico na presença de nanotubos de carbono (CNTs) ou grafenos, e a obtenção de filmes finos e com alta transparência e condutividade elétrica, propriedades promissora para desenvolvimento de *displays* eletrocromicos.²¹⁵⁻²¹⁷ Interessantemente, Salvatierra *et al.* mostraram que a polimerização da anilina no meio bifásico contendo os nanotubos de carbono ocorre preferencialmente na superfície das nanoestruturas de carbono,²¹⁵ e não ocorre a

formação de nanofibras como reportado por Huang *et al.* para sistemas bifásicos (na ausência dos CNTs).¹³¹

Conforme apresentado anteriormente, nosso grupo tem estudado, principalmente por espectroscopia Raman, materiais híbridos de polímeros condutores, entre eles polianilina, polibenzidina e poli(*p*-fenilenodiamina), com diferentes tipos de componentes, como blends com poli(metil metacrilato),²¹⁸⁻²²⁰ β -ciclodextrina,²²¹ montmorilonita²²²⁻²³⁰, zeólita-Y,²²⁷ MCM-41,²³¹ fosfato de zircônio,²³¹ nanopartículas de prata ou ouro²³² e nanotubos de carbono de parede única.²³³

1.4. Hexaniobato: um versátil óxido de nióbio

1.4.1. Estrutura lamelar e acidez da forma protônica

O nióbio possui configuração eletrônica $[\text{Kr}]4d^45s^1$ e pertence aos elementos químicos do grupo 5 (VB) da Tabela Periódica, juntamente com os elementos vanádio, tântalo e dúbnio. O nióbio possui grande importância no cenário mineral nacional, pois o Brasil possui mais de *ca.* 98% das reservas mundiais de minérios de nióbio, nas formas de columbita-tantalita, $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta}_2)\text{O}_6$, e o pirocloro, $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$.²³⁴⁻²³⁵ Além disso, o país é responsável por mais de 95% da produção mundial de nióbio, nas formas de Nb_2O_5 e ligas metálicas ferronióbio.²³⁴⁻²³⁵ Os óxidos de nióbio são materiais de baixo custo devido à sua alta abundância na crosta terrestre (20 ppm), comparável às apresentadas pelo nitrogênio, gálio e lítio.²³⁶⁻²³⁷ O estado de oxidação mais estável do nióbio é o Nb(V), cujo tamanho reduzido (68 pm) e elevada carga conferem alta afinidade por átomos de oxigênio, possibilitando a formação de estruturas estendidas em seus óxidos.²³⁶⁻²³⁷ Os átomos de nióbio geralmente ocupam sítios octaédricos distorcidos, pois os raios iônicos dos Nb(V) são reduzidos para a formação de octaedros regulares.²³⁶⁻²³⁷

O hexaniobato é um óxido de nióbio lamelar cuja estrutura consiste de lamelas negativamente carregadas compostas por unidades octaédricas de $[\text{NbO}_6]$ ligadas pelas arestas e/ou vértices.²³⁸⁻²⁴¹ A eletroneutralidade das lamelas é mantida por cátions localizados nas regiões interlamelares, como os íons potássio da forma $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$.²³⁸⁻²⁴¹ A célula unitária do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ é ortorrômbica e contém quatro lamelas empilhadas ao longo do eixo b ,²³⁹⁻²⁴¹ cuja forma anidra apresenta os parâmetros de cela $a = 7,83 \text{ \AA}$, $b = 33,21 \text{ \AA}$ e $c = 6,46 \text{ \AA}$.^{239, 242} Segundo estudos de monocristais de hexaniobato, em condições típicas de umidade relativa (25-85%), o hexaniobato potássico possui cela unitária com os parâmetros $a = 7,78 \text{ \AA}$, $b = 37,60 \text{ \AA}$ e $c = 6,46 \text{ \AA}$ e apresenta três moléculas de água intercaladas por fórmula $(\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O})$.^{239, 242} A figura 1.1 apresenta esquematicamente a estrutura do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, contendo os parâmetros de cela unitária e a ampliação das regiões interlamelares mostrando a disposição das lamelas e seus contra-íons. Devido à orientação de suas lamelas, o hexaniobato apresenta duas regiões interlamelares diferentes, denominadas regiões I e II. Estas regiões são estruturalmente distintas e apresentam diferentes reatividades quanto à troca iônica e intercalação.^{239, 241, 243} De acordo com Gasperin *et al.*,²³⁹ apenas a região I apresenta-se hidratada, enquanto que a região II permanece anidra, conforme apresentado esquematicamente na figura 1.12. Cálculos de densidade eletrônica para o $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ao longo do eixo b a partir de resultados experimentais de difratometria de raios X (XRD) indicaram que as alturas das galerias na região I e II são de 5,8 e 4,9 $\text{\AA}$, respectivamente, enquanto que a espessura da lamelar é de 4,1 $\text{\AA}$,²⁴⁴ resultando em distâncias interplanares de 9,9 e 9,0 $\text{\AA}$ para as regiões I e II, respectivamente.

Figura 1.12. (a) Representação esquemática da estrutura lamelar do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ com os parâmetros da célula unitária, distâncias interlamelares das regiões I e II e espessura da lamela (baseados na ref. 244). (b) Esquema da ampliação das regiões I e II contendo os íons potássio e água, e as interações presentes no sistema hidratado e as rompidas após hidratação, que estão presentes apenas no material anidro (baseado nas refs. 239, 246 e 247).

De acordo com a literatura,^{239, 245-247} na figura 1.12 são apresentadas também as ligações cátion-lamela (interação iônica) mantidas e rompidas, e as interações cátion-água (hidratação) e água-lamela (ligação de hidrogênio) estabelecidas após hidratação do material (apenas na região I). Pode-se observar que na região I algumas interações cátion-lamela são rompidas (linhas tracejadas vermelhas), sendo substituídas por interações de hidratação e ligações de hidrogênio, enquanto que na região II as interações cátion-lamela são afetadas significativamente. Utilizando microscopia de força atômica, Shindo *et al.* reportaram imagens do $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ padrões retangulares de dimensões $7,9 \text{ \AA} \times 6,5 \text{ \AA}$, em ótima concordância com os parâmetros de célula unitária obtidos por XRD ($a = 7,83 \text{ \AA}$ e $c = 6,46 \text{ \AA}$), e mostraram que a clivagem do material ao longo do eixo b ocorre preferencialmente nas

regiões I.²⁴⁸ Este resultado é esperado considerando que as interações lamela-H₂O-K⁺-lamela nas regiões I são mais fracas em relação às interações iônicas lamela-K⁺-lamela nas regiões II.

Os hexaniobatos lamelares apresentam padrões de difração de raios X diferentes da maioria dos materiais inorgânicos lamelares. Nos difratogramas de raios X (XRD) de materiais lamelares comuns, os picos relacionados às difrações de primeira ordem são mais intensos em relação aos de ordens subsequentes. No entanto, no XRD do K₄Nb₆O₁₇·3H₂O o pico de difração mais intenso é o de segunda ordem (planos (040)), e para K₄Nb₆O₁₇ anidro o pico de primeira ordem (planos (020)) desaparece. Entre as interpretações propostas na literatura, acredita-se que o padrão de difração diferenciado dos hexaniobatos se deve à presença das regiões interlamelares estruturalmente diferentes. Devido às suas dimensões, os feixes de raios X difratados devido a cada região interlamelar podem sofrer interferências parcialmente construtivas ou destrutivas, resultando na diminuição da intensidade ou desaparecimento do pico (020).^{245-246, 249} Além disso, a difração de segunda ordem (040), pelo fato de corresponder a um quarto da cela unitária, deveria dar origem a dois picos de difração, referentes a cada uma das regiões interlamelares.²⁴⁵ No entanto, os XRD de materiais que possuem dois tipos diferentes de regiões interlamelares, denominados materiais interestratificados, apresentam apenas um pico alargado. Para o caso dos hexaniobatos, que possuem regiões interlamelares distintas de proporções iguais, o pico de difração corresponde aproximadamente ao valor médio das distâncias interplanares.²⁴⁵

A forma protônica do hexaniobato pode ser obtida pelo tratamento do hexaniobato potássico com soluções ácidas em condições brandas (refluxo a 60 °C), promovendo a substituição dos íons K⁺ por H₃O⁺ na região I (troca iônica de 50%), e resultando em um material interestratificado contendo regiões interlamelares contendo cátions diferentes (H₃O⁺ na região I e K⁺ na região II).^{241, 245-246, 249} De acordo com Bizeto *et al.*, as regiões I também são hidratadas e, com base em resultados de análise termogravimétrica, possui uma molécula de água intercalada por fórmula (H₂K₂Nb₆O₁₇·H₂O).^{241, 249} A figura 1.13 apresenta

esquemáticamente a estrutura do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$, contendo os parâmetros de cela unitária. Analogamente ao observado para o hexaniobato potássico, o XRD da forma ácida também apresenta pico referente à segunda ordem de difração (planos (040)) e intensidade extremamente baixa para o pico (020). Através de análise detalhada dos XRD tanto do $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ como do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Bizeto *et al.* mostraram que em torno do pico (040) de cada XRD há dois picos fracos (picos “satélites”), que foram atribuídos às difrações devido somente às regiões I, ou somente às regiões II.^{241, 249} De acordo com esta proposta, as distâncias interplanares observadas para as regiões II em ambos os materiais concordavam com os valores propostos por Kinomura *et al.*²⁴⁴ Além disso, a interpretação apresentada por Bizeto *et al.* é reforçada pelo fato de que os valores de distância interplanar dos picos (040) principais correspondem aproximadamente às médias dos valores de distância interplanar dos picos satélites.^{241, 249} Portanto, foi proposto que o arranjo da cela unitária do hexaniobato ácido apresenta as distâncias interlamelares de 7,0 e 9,3 Å, para as regiões I e II, respectivamente,^{241, 249} conforme apresentado esquematicamente na figura 1.13.

Figura 1.13. Representação esquemática da estrutura lamelar do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ com distâncias interlamelares das regiões I e II e espessura das lamelas (baseados nas refs. 241, 244, 249).

1.4.2. Reatividade, propriedades e processos de esfoliação

Além da intercalação de H_3O^+ , diversos trabalhos têm reportado a possibilidade de intercalação de diferentes espécies no hexaniobato, como íons amônio, cátions metálicos (Na^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} e Al^{3+}),^{245, 250} *n*-alquilamônios ($\text{C}_4\text{-C}_{18}$),²⁵¹⁻²⁵² porfirinas,²⁵² metilviologênio,^{240, 253-254} e complexos de metais de transição.²⁵⁵⁻²⁵⁸

A intercalação de diferentes espécies por troca iônica foi bastante empregada para o preparo de materiais fotocatalisadores para produção de hidrogênio e oxigênio moleculares a partir decomposição da água.^{255-256, 259-264} Os hexaniobatos são materiais semicondutores (*band gap* de 3,3 eV) e sua alta eficiência nos processos fotocatalíticos é associada ao fato de que as formações os gases H_2 e O_2 ocorrem em diferentes regiões do hexaniobato, evitando, portanto, a recombinação destas espécies.²⁵⁹ Entre os diferentes fotocatalisadores preparados, se destacam os hexaniobato intercalados com platina e níquel.^{255-256, 259, 261-264} As propriedades fotoquímicas do hexaniobato foram estudadas por Nakato *et al.*, a partir do material intercalado com metilviologênio (MV^{2+}).^{240, 253-254} Foi mostrado que a irradiação com luz UV causa uma transferência de elétrons fotoinduzidos do hexaniobato para o MV^{2+} , resultando na formação dos radicais cátions MV^{+*} , que são estabilizados nas regiões interlamelares da matriz inorgânica.^{240, 253-254}

Um aspecto importante da forma protônica do hexaniobato para a formação de materiais híbridos com polianilina é sua alta acidez superficial. É reportado na literatura que diferentes tipos de niobatos (hexaniobatos, triniobatos e titanoniobatos) apresentam sítios ácidos de Brønsted, que conferem desempenhos interessantes como catalisadores sólidos ácidos a estes materiais.²⁶⁵⁻²⁶⁷ Além disso, de acordo com estudos teóricos por teoria do funcional da densidade do material de PANI e triniobatos (HNb_3O_8),²⁶⁸ os prótons da matriz inorgânica podem interagir com cadeias de polianilina e atuar como um canal para transferência de elétrons entre o polímero e as lamelas de niobato. Portanto, é possível propor que a interação entre a PANI e o hexaniobato nos materiais híbridos pode favorecer um maior

nível de dopagem do polímero, podendo resultar na melhoria de propriedades em relação aos componentes individuais.

A presença dos íons H_3O^+ na região interlamelar do hexaniobato (apenas região I), torna este material mais reativo em relação ao seu precursor (forma potássica). Esta característica se torna muito importante com relação à utilização do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a intercalação de espécies de caráter básico, e mesmo de espécies volumosas, através de reações ácido-base. Shiguihara *et al.* reportaram a possibilidade de intercalação de íons tetraalquilamônio através do tratamento do hexaniobato protônico com soluções de hidróxidos de tetrametilamônio, tetraetilamônio ou tetrapropilamônio.^{246, 269}

Um grande número de possibilidades de aplicação dos sólidos lamelares surge devido ao processo de esfoliação, resultando em partículas de dimensões nanométricas de diferentes morfologias. Novos materiais de intercalação com espécies volumosas podem ser produzidos pelo reempilhamento das lamelas na presença das espécies de interesse, que não poderiam ser obtidos pela intercalação direta a partir do material lamelar.²³⁷ Portanto, os materiais esfoliados são uma nova classe de nanopartículas bidimensionais que podem ser utilizados como *building blocks* para o desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados inovadores.²³⁷

A esfoliação do hexaniobato é alcançada pela diminuição das interações eletrostáticas entre os cátions interlamelares e as lamelas negativas, e posterior estabilização das nanopartículas dispersadas. Entre as estratégias mais empregadas na para esfoliação do hexaniobato de forma eficiente estão o tratamento da forma potássica com tetraalquilamônios,^{243, 270-271} ou do da forma protônica com *n*-alquilaminas ou tetraalquilamônios.^{237, 246, 249, 272-274} Shiguihara *et al.* e Bizeto *et al.* reportaram que os tratamento do hexaniobato protônico com *n*-butilamina (Butil) e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) apresenta ótimo rendimento de esfoliação (acima de 50%).^{272, 274} Além disso, Shiguihara *et al.* mostraram que, devido ao grande volume dos cátions tetrabutilamônio (TBA^+), o processo de esfoliação ocorre com baixa taxa de troca iônica, resultando em materiais esfoliados que apresentam apenas *ca.* 10 % de

TBA⁺ como contra-íons das lamelas, enquanto que 90 % dos sítios catiônicos ainda permanecem ocupados por H₃O⁺.^{237, 274} Esta é uma importante característica destes materiais esfoliados a respeito de sua utilização para preparação dos materiais híbridos com PANI, conforme mencionado anteriormente. Embora o mecanismo de esfoliação com TBAOH ainda não seja completamente elucidado na literatura, é proposto que o processo ocorre de forma diferente ao ocorrido durante a esfoliação com *n*-alquilamônio.²³⁷ Para o caso do TBAOH, considerando a não ocorrência de intercalação no hexaniobato, é proposto que os prótons do hexaniobato localizados nas bordas das lamelas sejam neutralizados pelos íons hidroxila, resultando em um aumento da repulsão eletrostática entre as lamelas negativamente carregadas. Estas repulsões então causam o início da separação das lamelas, permitindo que a neutralização dos prótons ocorra cada vez mais profundamente nas regiões interlamelares. O papel dos íons TBA⁺ estaria então relacionado à estabilização das lamelas separadas umas das outras, evitando o processo de reempilhamento e mantendo a dispersão coloidal.²³⁷

Tem sido reportado na literatura a possibilidade de formação de nanopartículas inorgânicas unidimensionais (1D), como nanotubos, nanobastões e nanofios, de diversos materiais.²⁷⁵⁻²⁷⁸ Entre eles se destacam os óxidos metálicos, como os de vanádio, titânio, manganês e nióbio.²⁷⁶⁻²⁷⁸ Muitos autores têm reportado que a esfoliação do hexaniobato potássico com TBAOH promove o enrolamento das lamelas esfoliadas, resultando em nanopartículas 1D denominados *nanoscrolls* de hexaniobato.^{243, 270, 278-280} A figura 1.14 apresenta esquematicamente os processos empregados para esfoliação do hexaniobato (potássico ou protônico) e de formação dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Os mecanismos de esfoliação com TBAOH e enrolamento das lamelas ainda não são totalmente elucidados na literatura. É proposto que, devido à assimetria estrutural das lamelas do hexaniobato, há uma tensão intrínseca que induz a curvatura das partículas.^{278, 281} O enrolamento então ocorre preferencialmente quando as lamelas são totalmente esfoliadas (monocamadas), sendo que as partículas esfoliadas contendo duas lamelas não apresentam tais tensões devido à assimetria estrutural, enquanto que partículas contendo maior número de lamelas apresentam alta rigidez para que o

Figura 1.14. Esquema dos processos de esfoliação do hexaniobato (potássico ou protônico) com diferentes espécies, como *n*-alquilaminas, *n*-alquilamônios e hidróxidos de tetraalquilamônios, e processo de enrolamento das lamelas esfoliadas resultando nas nanopartículas enroladas denominadas nanoscrolls de hexaniobato.

enrolamento ocorra.²⁷⁸ No entanto, a existência de *nanoscrolls* de outros materiais que possuem lamelas simétricas, como vanadatos e titanatos, sugere que o mecanismo de enrolamentos das lamelas depende de outros fatores mais importantes.²⁷⁶

Bizeto *et al.* reportaram a possibilidade de obtenção de *nanoscrolls* de hexaniobato através da esfoliação de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot \text{H}_2\text{O}$ com *n*-butilamina,²⁷² e a intercalação de diferentes espécies nestas nanopartículas, como porfirinas e complexos de cobre.²⁸²⁻²⁸³ Os *nanoscrolls* de hexaniobato têm sido bastante utilizados para preparação de materiais híbridos para fotocatalise,^{270-271, 279-280, 284} e para encapsulamento de nanopartículas magnéticas.²⁸⁵ O aumento do desempenho das nanopartículas de hexaniobato na fotoprodução de H_2 e O_2 é relacionado diretamente ao grande aumento das áreas superficiais dos catalisadores em comparação com os materiais lamelares utilizados anteriormente.²⁷⁰⁻

271

É importante enfatizar que estas nanopartículas de hexaniobato são produzidas por rotas químicas brandas e apresentam flexibilidade, transparência e altas razões de aspecto, tornando-as bastante atrativas para a preparação de materiais híbridos, como os de polianilina. Conforme mencionado anteriormente, este trabalho apresenta os resultados da caracterização dos materiais híbridos de polianilina preparados por diferentes rotas empregando o hexaniobato esfoliado.

1.4.3. Materiais híbridos de polímeros condutores com óxidos de nióbio

Na literatura são encontrados poucos trabalhos sobre materiais híbridos de óxidos de nióbio e polímeros condutores,^{186, 188-189, 286-288} dos quais apenas dois empregaram o hexaniobato.^{186, 286} Inui *et al.* caracterizaram a PANI intercalada em hexaniobato potássico e mostraram que estes materiais apresentam interessantes propriedades fotocrômicas com a irradiação de luz visível ou UV, devido à variação do estado de oxidação do polímero.¹⁸⁶ Ma *et al.* prepararam materiais híbridos de polipirrol e hexaniobato pela intercalação do monômero na matriz previamente modificada por intercalação com octadecil-trimetilamônio, e posterior polimerização do monômeros intercalado.²⁸⁶ Foi mostrado que o material híbrido apresenta interessantes propriedades eletroquímicas, possibilitando sua utilização para desenvolvimento de eletrodos modificados.²⁸⁶ Yang *et al.* reportaram a possibilidade de polimerização de anilina intercalada em $\text{H}\text{Nb}_3\text{O}_8$ através de oxidação química ou irradiação com microondas.¹⁸⁸⁻¹⁸⁹ De acordo com estes autores, os desempenhos eletroquímicos dos materiais obtidos dependem drasticamente das orientações das cadeias poliméricas em relação às lamelas do triniobato, pois os processos de inserção/desinserção dos eletrólitos dependem das dimensões das regiões interlamelares contendo a polianilina.¹⁸⁸⁻¹⁸⁹

1.5. Espectroscopia de absorção no infravermelho e o efeito Raman

1.5.1. Alguns fundamentos das técnicas

As espectroscopias de absorção no infravermelho (IR) e Raman são técnicas que fornecem informações a respeito das vibrações moleculares, permitindo a caracterização estrutural de diferentes sistemas. Através destas técnicas, é possível identificar e analisar as estruturas químicas de diferentes materiais, uma vez que cada molécula apresenta um espectro vibracional único, que depende de suas forças das ligações químicas e geometria. Além disso, estas técnicas permitem o estudo de interações moleculares, e até de estrutura eletrônica de sistemas complexos, como será apresentado posteriormente. As espectroscopias IR e Raman

são conhecidas por serem técnicas complementares, pois dependem de fenômenos físicos diferentes. Por isso, embora as duas técnicas forneçam dados vibracionais, os espectros obtidos são distintos e podem fornecer informações estruturais bastante diferentes. Na literatura há diversas fontes com o detalhamento dos princípios das técnicas,²⁸⁹⁻²⁹¹ sendo que nesta seção serão abordados os aspectos mais importantes e relevantes para o presente trabalho.

A espectroscopia IR depende essencialmente da ressonância entre a radiação eletromagnética na região do infravermelho e os auto-estados vibracionais da molécula. Quando a energia da radiação é igual à diferença de energia entre dois auto-estados vibracionais particulares, a transição pode ocorrer, resultando na absorção de energia. Para a análise de vibrações moleculares a aproximação mais utilizada é a do modelo de osciladores harmônicos. O tratamento quântico utilizando este modelo resulta na regra de seleção comum à espectroscopia IR e Raman, de que as transições vibracionais permitidas, sob esta aproximação (oscilador harmônico), envolvem auto-estados vibracionais de número quântico v em que $\Delta v = \pm 1$. Portanto, as transições ocorrem, em primeira aproximação, entre auto-estados vibracionais subsequentes.

Embora uma molécula poliatômica (não-linear) de N átomos possua $3N-6$ modos normais de vibração, é possível que nem todos os modos sejam responsáveis por transições vibracionais no IR. Esta característica se deve a uma regra de seleção específica da técnica, que impõe que a transição vibracional devido a um modo de vibração k só ocorrerá no IR se houver acoplamento entre o campo elétrico da radiação eletromagnética e o dipolo elétrico da molécula, ou seja, o modo de vibração k só será ativo no IR se houver variação do momento de dipolo elétrico da molécula com a vibração (coordenada normal de vibração Q_k), em torno da posição de equilíbrio de Q_k (denotado pelo sub-índice 0 na expressão a seguir):

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$$

O fenômeno físico de absorção de energia devido a uma transição vibracional na espectroscopia IR pode ser analisada de forma análoga à absorção de radiação envolvida na espectroscopia eletrônica (UV-VIS-NIR). No entanto, conforme mostrado na figura 1.15, a espectroscopia no IR envolve transições entre níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, cujas energias correspondem tipicamente entre 100 e 4000 cm^{-1} . Por outro lado, a espectroscopia eletrônica está associada a transições entre estados eletrônicos diferentes (fundamental e excitado), concomitantemente com transições vibracionais destes estados eletrônicos distintos ($v \rightarrow v' \neq v$), denominadas transições vibrônicas, que correspondem a energias muito maiores, na região do ultravioleta, visível ou infravermelho próximo (tipicamente acima de 5000 cm^{-1}). Por estes motivos, pode-se considerar que a espectroscopia no IR é associada a transições puramente vibracionais, enquanto que na espectroscopia eletrônica as transições são de natureza vibrônica.

Figura 1.15. Representação esquemática dos fenômenos de absorção de radiação eletromagnética devido a transições vibracional ou vibrônica na espectroscopia no infravermelho e na espectroscopia eletrônica, respectivamente. As curvas apresentadas correspondem às curvas de energia potencial ao longo de uma coordenada normal de vibração (Q_k), para o estados eletrônicos fundamental e primeiro excitado.

A espectroscopia Raman envolve o espalhamento inelástico da radiação eletromagnética devido à interação com a matéria. Considerando que as radiações utilizadas geralmente correspondem à região do UV-VIS-NIR, o efeito Raman envolve a interação do campo elétrico da radiação incidente com a distribuição eletrônica da molécula e, portanto, o espalhamento da luz se dá em resposta à perturbação da nuvem eletrônica pela radiação. Esta perturbação pode ser descrita como função de uma propriedade molecular denominada polarizabilidade eletrônica (α), dando origem à regra de seleção para a espectroscopia Raman, que impõe que o modo de vibração k só será ativo no Raman se houver variação da polarizabilidade da molécula com a vibração (coordenada normal de vibração Q_k), em torno da posição de equilíbrio de Q_k , ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0$$

A intensidade da luz espalhada depende do momento de dipolo induzido na molécula (P) pelo campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética incidente (E), cuja proporcionalidade é dada pela polarizabilidade eletrônica (α):

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{eq. 1})$$

Considerando o caráter vetorial do momento de dipolo induzido e do campo elétrico, esta equação pode ser apresentada mais apropriadamente na forma matricial, onde a polarizabilidade eletrônica é uma matriz 3x3, também denominada tensor de polarizabilidade:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{eq. 2})$$

onde p_ρ são as componentes do momento de dipolo induzido, $\alpha_{\rho\sigma}$ são as componentes do tensor de polarizabilidade (com ρ e σ iguais a x,y ou x) e E_σ são as componentes do campo elétrico da radiação eletromagnética incidente.

A variação de cada componente do tensor de polarizabilidade com a vibração molecular pode ser expressa como uma expansão em série de Taylor com relação às coordenadas normais de vibração, em torno das posições de equilíbrio:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2!} \sum_k \sum_j \left(\frac{\partial^2 \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k \partial Q_j} \right)_0 Q_k Q_j + \dots \quad (\text{eq. 3})$$

onde Q_k e Q_j são a k -ésima e a j -ésima coordenadas normais de vibração.

Nesta equação, o termo $(\alpha_{\rho\sigma})_0$ é o termo de ordem zero com relação às coordenadas normais Q_k , e corresponde ao valor da componente do tensor de polarizabilidade da molécula na geometria de equilíbrio. O termo seguinte é o termo de primeira ordem com relação a Q_k , e é denominado termo harmônico, pois varia linearmente com as coordenadas normais. Os termos seguintes da expansão em série correspondem a dependências não-lineares da polarizabilidade elétrica com as coordenadas normais e, por isso, são denominados termos anarmônicos.

Em primeira aproximação, pode ser considerado que os termos de segunda ordem ou superior são desprezíveis em relação ao termo de primeira ordem e, portanto, a polarizabilidade elétrica varia linearmente com Q_k . Por este motivo, esta aproximação é denominada harmonicidade elétrica e, sob estas condições, permite expressar a expansão em série para a polarizabilidade elétrica truncada no segundo termo, ou seja:

$$\alpha_{\rho\sigma} = (\alpha_{\rho\sigma})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k. \quad (\text{eq. 4})$$

Considerando então as dependências com o tempo do campo elétrico da radiação incidente (de frequência ν_0) e do modo normal de vibração k (de frequência ν_k), os componentes do momento de dipolo induzido podem ser expressados por:

$$p_\rho = (\alpha_{\rho\sigma})_0 E_{0\sigma} \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{k0} E_{0\sigma} \{ \cos[2\pi t(\nu_0 + \nu_k)] + \cos[2\pi t(\nu_0 - \nu_k)] \} \quad (\text{eq. 5})$$

onde $E_{0\sigma}$ é a amplitude do campo elétrico da radiação incidente, Q_{k0} é a amplitude da coordenada normal de vibração.

Esta equação possui três termos que descrevem os espalhamentos de luz devido à interação da radiação com a molécula. O primeiro termo envolve a frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento elástico da luz, denominado espalhamento Rayleigh. No segundo termo são envolvidas as frequências $\nu_0 + \nu_k$ e $\nu_0 - \nu_k$, que correspondem ao espalhamento inelástico da luz, denominado espalhamento Raman. Estes termos mostram que a radiação espalhada pode apresentar energia maior ou menor com relação à radiação incidente, sendo também denominados espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Pode-se observar também que o termo correspondente ao espalhamento Raman só contribui para o momento de dipolo induzido se a variação da polarizabilidade com a coordenada de vibração, $(\partial \alpha_{\rho\sigma} / \partial Q_k)_0$, for diferente de zero, correspondendo à regra de seleção da técnica, como mencionado anteriormente.

Considerando os auto-estados vibracionais da molécula obtidos por mecânica quântica, os espalhamentos Rayleigh e os espalhamentos anti-Stokes e Stokes podem ser representados esquematicamente como mostra a figura 1.16. Estes processos envolvem dois fótons, sendo que a diferença de energia entre eles (fóton incidente e fóton espalhado), para os casos de espalhamento inelástico, corresponde à diferença de energia entre dois auto-estados da molécula. Para o caso em questão discutido aqui, as transições envolvidas são entre auto-estados vibracionais e, portanto, correspondem a transições vibracionais. É importante salientar que o processo de espalhamento não pode ser considerado como um processo sequencial de absorção e emissão, como a fluorescência. A energia do fóton incidente ou do fóton espalhado, *individualmente*, não corresponde a diferenças de energia entre auto-estados

Figura 1.16. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes), com radiação incidente de energia $h\nu_0$. Para os espalhamentos Raman, as diferenças de energia entre a radiação incidente e a espalhada correspondem à diferença de energia entre os auto-estados vibracionais, e equivalem a $h\nu_k$, onde ν_k é a frequência de vibração do modo normal k .

da molécula. Considerando que a escala de tempo envolvida no espalhamento Raman é da ordem de 10^{-15} s (femtosegundos), e pela relação de incerteza $\Delta E \cdot \Delta t \geq h$, a energia do estado denominado virtual (ou intermediário) apresentado na figura 1.16 não precisa satisfazer a conservação de energia (alto valor associado de ΔE). Por isso, este estado recebe o nome de virtual, pois não corresponde a nenhum auto-estado da molécula, mas a apenas um auto-estado do sistema perturbado “molécula+radiação”.

O efeito Raman descrito até aqui é conhecido como Raman normal (ou ordinário), denominação esta utilizada para diferenciá-lo do efeito Raman ressonante (RR), ou pré-ressonante, em que a energia da radiação incidente corresponde, ou é próxima, à energia envolvida em uma transição eletrônica permitida da molécula. Sob este aspecto, e considerando o caso em que a radiação incidente possui energia infinitamente distante de uma transição eletrônica da molécula, a espectroscopia Raman (normal) pode ser considerada uma técnica vibracional, assim como a espectroscopia no infravermelho. No entanto, como será brevemente apresentado na seção seguinte, efeito Raman ressonante permite obter informações vibracionais e eletrônicas do sistema e, portanto, pode ser considerada uma espectroscopia vibrônica.

1.5.2. Efeito Raman ressonante e sua aplicação às polianilinas

O termo Raman ressonante é devido ao fato de que a excitação do espectro Raman ocorre com radiação incidente (ou excitante) em ressonância com uma transição eletrônica da molécula. Como mencionado anteriormente, esta condição ocorre quando a energia da radiação excitante é comparável à energia envolvida em uma transição eletrônica. Além de fornecer informações sobre o estado eletrônico excitado da molécula, duas características fazem da espectroscopia Raman ressonante uma poderosa técnica espectroscópica. A primeira característica é que, na condição de ressonância, os espectros Raman podem ser intensificados por fatores de até 10^5 vezes, tornando sua utilização interessante do ponto de vista analítico e bioquímico, pois é possível trabalhar em concentrações muito baixas das espécies estudadas. E a segunda característica é que as bandas intensificadas são devido aos grupos atômicos da molécula responsáveis pela transição eletrônica (cromóforo). Sob este contexto de intensificação seletiva, a espectroscopia RR se torna muito útil na caracterização de materiais multi-cromofóricos, como polímeros condutores (em especial a PANI), através da escolha adequada da radiação excitante empregada para obtenção dos espectros Raman.

O formalismo matemático que descreve o efeito RR pode ser encontrado em diversas fontes, sendo a teoria vibrônica desenvolvida por A. C. Albrecht a mais utilizada.²⁹²⁻²⁹⁴ Nesta teoria a polarizabilidade de transição, responsável pela intensidade Raman, é composta pelas contribuições dos estados eletrônicos excitados, representadas pela soma de vários termos, conhecidos como os termos de Albrecht. Entre estes, o mais importante é o termo A, responsável pelas intensidades das bandas devido aos modos totalmente simétricos, (que se destacam por geralmente originarem as maiores intensidades no espectro Raman):

$$A = \sum_{e \neq g} \sum_v \left[\frac{\langle g^0 | \mu_\sigma | e^0 \rangle \langle e^0 | \mu_\rho | g^0 \rangle}{E_{ev} - E_{gm} - E_0 + i\Gamma_{ev}} + \frac{\langle g^0 | \mu_\rho | e^0 \rangle \langle e^0 | \mu_\sigma | g^0 \rangle}{E_{ev} - E_{gn} + E_0 + i\Gamma_{ev}} \right] \langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle$$

$\rho, \sigma = x, y, z$

(eq. 6),

onde as integrais do tipo $\langle e^0 | \mu | g^0 \rangle$ e $\langle g^0 | \mu | e^0 \rangle$ são os momentos de transição eletrônicos (transições verticais) associados às transições entre o estado eletrônico fundamental e os excitados, E_{ev} é a energia do estado vibrônico “v” do estado eletrônico excitado “e”, E_{gm} e E_{gn} são as energias dos estados vibracionais fundamental e excitado do estado eletrônico fundamental (g), respectivamente, E_0 é a energia da radiação incidente, $i\Gamma_{ev}$ é um fator de amortecimento e está relacionado ao tempo de vida do estado $|ev\rangle$, e n_g , m_g e v_e correspondem às funções de onda dos estados vibracionais fundamental e excitado do estado eletrônico fundamental, e do estado vibracional “v” do estado eletrônico “e”, respectivamente.

Nesta expressão, alguns fatores podem ser destacados. Os numeradores na soma entre colchetes consistem nos momentos de transição eletrônicos entre o estado eletrônico fundamental e todos os outros estados eletrônicos (note que há somatório entre todos os estados eletrônicos, exceto o fundamental); os termos nos denominadores (denominadores de energia) envolvem as diferenças entre as energias das transições vibrônicas possíveis ($E_{ev}-E_{gm}$ ou $E_{ev}-E_{gn}$) e a energia da radiação excitante (E_0); e os termos $\langle n_g | v_e \rangle$ e $\langle v_e | m_g \rangle$ correspondem às integrais de recobrimento entre as funções de onda vibracionais inicial (m_g), final (n_g) e intermediária (v_e). Devido a estes fatores de recobrimento, o termo A de Albrecht também é denominado termo de Franck-Condon.

Na condição de ressonância, algumas simplificações consideráveis do termo A e, portanto, da polarizabilidade de transição, são possíveis. Quando a energia da radiação excitante se aproxima da energia de uma particular transição vibrônica, o estado eletrônico excitado em questão domina a somatória sobre todos os estados, e a somatória se reduz a um único termo, pois seu denominador de energia se aproxima de zero ($E_{ev}-E_{gm}-E_0$ assume valores muito pequenos). Com isso, o termo A pode ser reescrito como:

$$A = \langle g^0 | \mu_\sigma | e^0 \rangle \langle e^0 | \mu_\rho | g^0 \rangle \sum_v \left[\frac{\langle n_g | v_e \rangle \langle v_e | m_g \rangle}{E_{ev} - E_{gm} - E_0 + i\Gamma_{ev}} \right] \quad (\text{eq. 7})$$

A partir desta expressão pode-se observar de forma mais clara que as intensidades Raman ressonante podem ser bastante altas se comparadas ao Raman normal devido ao baixo valor (próximo de zero) do denominador de energia. No entanto, como também mostra a expressão acima, a contribuição do termo A para a polarizabilidade de transição só será importante se:

- (1) os valores dos momentos de transição eletrônicos forem diferentes de zero e apresentarem valores apreciáveis;
- (2) e se os produtos das integrais de recobrimento forem diferentes de zero, para pelo menos um estado vibrônico v.

A primeira destas condições implica que as transições eletrônica envolvidas no efeito Raman ressonante devem ser permitidas, como transições de transferência de carga ou $\pi-\pi^*$, que dão origem a intensas bandas de absorção no espectro eletrônico.

A segunda condição é a que torna a intensificação Raman ressonante seletiva e, por isso, merece uma discussão mais detalhada como a seguir. As integrais de sobreposição do tipo $\langle n_g | v_e \rangle$ só serão diferentes de zero se as funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos fundamental e excitado não forem ortogonais. Para um determinado modo de vibração k , esta ortogonalidade não existirá caso haja uma diferença entre as frequências de vibração no estado eletrônico fundamental e excitado ($v_k^g \neq v_k^e$), implicando que haja uma diferença nas formas das curvas de energia potencial ao longo da coordenada Q_k , ou exista um deslocamento dos mínimos das curvas de energia potencial (ΔQ_k), implicando em diferentes valores de coordenada de equilíbrio (Q_{k0}) entre os estados eletrônicos. Em uma molécula poliatômica, apenas os modos de vibração que satisfizerem pelo menos uma destas condições

Figura 1.17. Representações esquemáticas dos efeitos Raman normal (fora de condição de ressonância) e Raman ressonante. De acordo com o termo A de Albrecht, as bandas mais intensificadas em condição de ressonância são devido aos modos de vibração que apresentam curvas de energia potencial diferentes entre os estados eletrônicos fundamental e excitado, e/ou diferentes coordenadas normais de equilíbrio entre estes estados eletrônicos.

contribuirão para o termo A e, conseqüentemente, originarão bandas intensas nos espectros Raman ressonante. A figura 1.17 apresenta esquematicamente a comparação entre os efeitos Raman e Raman ressonante com relação a um modo normal de vibração k . Conforme apresentado anteriormente, enquanto que no efeito Raman normal a radiação incidente não corresponde à energia de uma transição eletrônica da molécula, no efeito Raman ressonante a transição vibracional ocorre em ressonância com uma transição eletrônica permitida, sendo que intensificação do espectro Raman ocorre de forma seletiva para os modos normais mais associados à transição eletrônica em questão. Esta característica, portanto, permite a identificação dos segmentos cromofóricos de uma molécula.

Conforme mencionado anteriormente, a espectroscopia Raman ressonante é uma técnica bastante útil para caracterização estrutura de polímeros condutores, pois estes sistemas são multi-cromofóricos. Portanto, seus vários segmentos podem ser estudados de forma seletiva através de escolha adequada da radiação excitante empregada para obtenção dos

espectros Raman. Em seções anteriores, foi mostrado que a estrutura eletrônica (espectro de absorção) da polianilina pode variar drasticamente em função de seu estado de oxidação e de dopagem. No entanto, é observado que os espectros Raman de polianilina sempre são obtidos em condição de ressonância (ou pré-ressonância) para algum segmento cromofórico. Por isso, embora durante o presente trabalho os resultados sejam designados por apenas “espectros Raman”, é importante observar que para a maioria dos casos nos referimos aos espectros Raman ressonante.

Na literatura diversos trabalhos apresentam a caracterização das diferentes formas da PANI por espectroscopias Raman e IR.^{215-216, 231-232, 295-313} Os trabalhos principais reportam os estudos de amostras preparadas química ou eletroquimicamente, com substituição isotópica de ^{15}N ou ^2H ,^{295-296, 299, 306, 308, 312} por comparação com oligômeros (sistemas modelo),^{300-305, 311, 313} ou abordagens teóricas.^{299-300, 303-306} Os trabalhos do grupo do Prof. Furukawa se destacam pelo pioneirismo, reportando estudos comparativos das diferentes formas de dopagem e oxidação da PANI através de rotas químicas e eletroquímica, com experimentos de substituição isotópica com ^{15}N ou ^2H , e comparação com sistemas modelo derivados de N-N'-difetil-1,4-benzenodiamina.²⁹⁵⁻²⁹⁷ Embora as atribuições das bandas Raman e IR tenham sido mais detalhadas em trabalhos de outros grupos, os estudos publicados por Furukawa *et al.* foram importantes por identificar as bandas características dos segmentos quinóides, benzenóides e polarônicos da PANI.²⁹⁵⁻²⁹⁷ De acordo com estes autores, o espectro Raman da PANI-LE obtido com radiação excitante (λ_0) de 457,9 nm apresenta bandas características das vibrações dos segmentos benzenóides em *ca.* 1620 e 1190 cm^{-1} , atribuídas aos modos de $\nu\text{C}-\text{C}$ e $\beta\text{C}-\text{H}$, respectivamente.²⁹⁵⁻²⁹⁷ O espectro Raman da PANI-EB ($\lambda_0 = 632,8$ nm) apresenta as bandas características de seus segmentos quinóides em *ca.* 1590, 1470, e 1220 cm^{-1} devido a $\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$ e $\nu\text{C}-\text{N}$, respectivamente, sendo que a banda devido a $\nu\text{C}=\text{N}$ apresenta deslocamento para maiores números de onda quando o espectro é obtido com radiação excitante de menor comprimento de onda (por exemplo, para 1485 cm^{-1} com $\lambda_0 = 457,9$

nm).²⁹⁵⁻²⁹⁷ No espectro Raman da PANI-ES ($\lambda_0 = 632,8$ nm), a banda mais característica aparece como um dubleto em *ca.* $1340\text{-}1315\text{ cm}^{-1}$, e está associada aos segmentos polarônicos ($\nu\text{C-N}^{*+}$).²⁹⁵⁻²⁹⁷ A formação desta banda como um dubleto ainda não foi esclarecida na literatura, porém Furukawa *et al.* associaram esta característica espectral à presença de duas conformações diferentes das cadeias da PANI.²⁹⁵ Além desta banda, o espectro da PANI-ES apresenta bandas intensas em *ca.* $1620\text{-}1570$ e 1165 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}$ e $\beta\text{C-H}$, respectivamente.

Através de uma série de estudos sobre oligômeros como sistemas modelo e análises de coordenadas normais, o grupo do Prof. Lefrant propôs atribuições detalhadas das bandas Raman e IR de todas as formas de oxidação e dopagem da PANI.²⁹⁸⁻³⁰⁶ Concordando com os trabalhos precursores de Furukawa *et al.*, os trabalhos de Lefrant *et al.* mostraram que a utilização de radiações excitantes na região do azul (como $457,9$ nm) permitem a análise das bandas Raman devido aos segmentos benzenóides da PANI, devido à condição de ressonância com as transições $\pi\text{-}\pi^*$, com intensificação seletiva das bandas devido a $\nu\text{C-C}$ e $\beta\text{-CH}$.²⁹⁸⁻³⁰³ Com radiações excitantes de menor energia, como em $676,4$ nm, é possível estudar os estados semi-oxidado (PANI-EB) e oxidado (PANI-PB) devido à ressonância com as transições de transferência de carga dos anéis benzenóides para os quinóides, com intensificações seletivas das bandas devido a $\nu\text{C=N}$, $\nu\text{C-N}$ e $\nu\text{C=C}$ dos segmentos quinóides.²⁹⁸⁻³⁰² De acordo com estes trabalhos e com estudos de nosso grupo, as diferenças principais entre os espectros Raman da PANI-PB em relação à EB são os deslocamentos das bandas devido a $\nu\text{C=N}$ e $\nu\text{C=C}$.^{231, 301} Enquanto que a banda de $\nu\text{C=N}$ é deslocada para maior número de onda (de *ca.* 1470 cm^{-1} na EB para *ca.* 1485 cm^{-1} na PB), a banda devido a $\nu\text{C=C}$ é deslocada para menor número de onda (de *ca.* 1580 cm^{-1} na EB para *ca.* 1585 cm^{-1} na PB).²³¹ Asturias *et al.* mostraram também que o estado de oxidação da PANI pode ser investigado por espectroscopia IR, através das intensidades relativas das bandas devido aos segmentos quinóides e benzenóides, em *ca.* 1590 e 1500 cm^{-1} , respectivamente.³⁰⁷

Lefrant *et al.* também reportaram estudos detalhados dos espectros Raman da PANI-ES, sob o aspecto das estruturas polarônica e bipolarônica do polímero.^{299, 304-306} Foi proposto os espectros Raman obtidos com radiação excitante no azul (por exemplo em 457,9 nm) apresenta condição de ressonância com as transições π - π^* dos segmentos benzenóides e polarônicos localizados e, por isso as bandas mais intensificadas são devido a ν C-C(ϕ_{8a}) e β C-H, em *ca.* 1620 e 1190 cm^{-1} , respectivamente, onde f representa a notação de Wilson para o modo normal de vibração do benzeno segundo Varsanyi.^{299, 304-306} Por outro lado, os espectros Raman excitados no vermelho (por exemplo em 676,4 nm), tem contribuição dos mútua dos segmentos polarônicos e bipolarônicos.^{299, 304-306} Através de experimentos de substituição isotópica seletiva de dos átomos de hidrogênio por deutério (nos anéis ou nos nitrogênios), Lefrant *et al.* propuseram que as bandas do espectro da PANI-ES ($\lambda_0 = 676,4$ nm) em *ca.* 1515 e 1485 cm^{-1} são devido aos modos de β N-H e ν C-C dos segmentos bipolarônicos da PANI dopada.^{299, 306} No entanto, é reportado que o espectro Raman obtido em condição restrita com os segmentos polarônicos deslocalizados da PANI, com radiação excitante na região do NIR (1064 nm, por exemplo), apresenta a banda em *ca.* 1510 cm^{-1} , mas não a banda em 1485 cm^{-1} .^{232, 304, 308-312} Considerando estes resultados, pode-se associar as bandas em *ca.* 1515 e 1485 cm^{-1} no espectro da PANI-ES majoritariamente aos segmentos polarônicos (β N-H) e bipolarônicos (ν C-C), respectivamente.

De acordo com os trabalhos descritos acima, considera-se que as radiações excitantes na região do vermelho (por exemplo, em 632,8 nm) são mais adequadas para o estudo comparativo por espectroscopia Raman dos graus de dopagem da polianilina nos diferentes materiais. Isto se justifica porque os espectros obtidos com estas radiações excitantes permitem a identificação das bandas características das formas dopada e não dopada da PANI e, adicionalmente, permitem a análise mais detalhada do estado de dopagem da PANI, através das intensidades relativas das bandas de seus carregadores de carga (pólarons e bipólarons). Na tabela 1.1 são apresentadas as atribuições das bandas da PANI-ES e PANI-EB nos

espectros IR e Raman para diferentes radiações excitantes relevantes para o presente trabalho, utilizando dados da literatura.

Conforme reportado por Salvatierra *et al.*,²¹⁵⁻²¹⁶ o estudo detalhado do estado de dopagem da PANI pode ser feito através da análise da banda Raman devido a $\beta\text{C-H}$ ($1160\text{-}1195\text{ cm}^{-1}$). Os modos $\beta\text{C-H}$ dos segmentos benzenóides e polarônicos apresentam números de onda maiores em relação aos segmentos quinóides e bipolarônicos, e também apresentam condições de ressonância diferentes. As bandas associadas aos segmentos benzenóides e polarônicos são mais intensificadas na região do azul, enquanto que na região do vermelho são intensificadas as bandas associadas aos segmentos quinóides e bipolarônicos. Portanto, através da análise do número de onda e da forma das bandas entre 1160 e 1195 cm^{-1} nos espectros obtidos com diferentes radiações excitantes é possível analisar as populações relativas dos carregadores de carga da PANI.²¹⁵⁻²¹⁶

Nosso grupo tem utilizado a espectroscopia Raman para a caracterização de diferentes sistemas envolvendo polímeros condutores, como estudo *in-situ* durante a polimerização eletroquímica, caracterização Raman ressonante de derivados de poliacetileno, dopagem secundária da PANI, identificação de segmentos cromofóricos formados pela oxidação da anilina em ambiente confinado, caracterização estrutural de nanofibras de PANI, e correlação morfologia-estrutura em materiais obtidos pela reação de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez. Em todos esses estudos, a espectroscopia Raman se mostrou uma técnica muito poderosa na caracterização estrutural dos materiais preparados. A utilização de diferentes radiações excitantes permitiu a identificação dos diferentes segmentos cromofóricos tarefa que seria extremamente difícil por outras técnicas devido à baixa quantidade de alguns destes segmentos nos produtos.

O conhecimento detalhado das vibrações característica de cada segmento quando se utilizam várias radiações excitantes pode ser obtido. Para amostras de PANI em seu estado dopado, nos espectros Raman obtidos com radiação excitante na região do azul-violeta (como

457,9 e 413,1 nm), em ressonância com as transições π - π^* dos segmentos polarônicos localizados, as bandas mais intensificadas são devido a ν C-C e β C-H (*ca.* 1620 e 1190 cm^{-1} , respectivamente), de forma análoga ao observado para os segmentos benzenóides da PANI, pois estes segmentos cromóforos (pólarons e benzenóides) são muito semelhantes, sob o aspecto das transições π - π^* .^{299, 301, 303, 306} No entanto, também são observadas nos espectros obtidos com estas radiações bandas fracas em *ca.* 1330 e 1250 cm^{-1} (devido a ν C-N⁺⁺ e ν C-N, respectivamente), indicando ligeira associação destes modos às transições π - π^* .^{299, 306} Quando os espectros Raman são obtidos com radiação na região do vermelho, como 676,4 ou 632,8 nm, há contribuição mútua das bandas dos pólarons e dos bipólarons, devido à ressonância com a rede bipolarônica e pré-ressonância com a rede polarônica. Por isso algumas bandas podem ser associadas a ambos os segmentos, enquanto que outras, como as bandas em *ca.* 1510 e 1485 cm^{-1} , podem ser associadas majoritariamente aos segmentos polarônicos (β N-H) e bipolarônicos (ν C-C), respectivamente.^{299, 304-306} Com radiações na região do NIR, como 1064 nm, a condição de ressonância dos espectros Raman obtidos é restrita para os segmentos polarônicos deslocalizados (transições intrabanda), e as bandas observadas podem ser consideradas exclusivas destes segmentos, como a banda em *ca.* 1510 cm^{-1} , também observada nos espectros obtidos com radiação na região do vermelho.^{232, 304, 308-309}

Tabela 1.1. Atribuição das bandas (em cm^{-1}) dos espectros IR e Raman (radiações excitantes indicadas), da PANI-EB e PANI-ES. Os números de onda apresentados se referem aos reportados na literatura.

Base de esmeraldina (PANI-EB)			Sal de esmeraldina (PANI-ES)				
IR ^a	Raman 676,4 nm ^a	Atribuição ^e	IR ^b	Raman 1064 nm ^c	Raman 676,4 nm ^d	Raman 457,9 nm ^d	Atribuição ^e
	1595	$\nu\text{C-C (B, } \phi_{8a})$	1608	1618-1586	1626-1581	1625	$\nu\text{C-C (B, } \phi_{8a})$
1590		$\nu\text{C=C (Q)}$	1558				$\nu\text{C-C (B, } \phi_{19b})$
1494		$\nu\text{C-C B (} \phi_{19a})$		1503	1512		$\beta\text{N-H (pólarons)}$
	1465	$\nu\text{C=N}$			1484		$\nu\text{C-C (bipólarons)}$
	1420	$\nu\text{C-C (Q)}$	1477				$\beta\text{N-H}$
1307		$\nu\text{C-C+ } \beta\text{C-H (B, } \phi_{14})$		1364-1327	1332-1311		$\nu\text{C-N}^{*+}$
	1220	$\nu\text{C-N}$	1297				$\nu\text{C-N}$
1237		$\nu\text{C-N}$		1265	1253	1253	$\nu\text{C-C+ } \beta\text{C-H (B, } \phi_{14})$
	1160	$\beta\text{C-H (Q)}$	1246				$\nu\text{C-C+ } \beta\text{C-H (B, } \phi_{14})$
1155		$\beta\text{C-H (B, } \phi_{15})$		1172		1189	$\beta\text{C-H (B, } \phi_{9a})$
1105	1160	$\beta\text{C-H (Q)}$			1166		$\beta\text{C-H (bipólarons)}$
			1132				$\beta\text{C-H (B, } \phi_{18b})$
			1109				$\beta\text{C-H B (} \phi_{18b})$

^a Boyer *et al.* (ref. 301), ^b Boyer *et al.* (ref. 304), ^c Niaura *et al.* (ref. 308), ^d Cochet *et al.* (ref. 306), ^e B = segmentos benzenóides, Q = segmentos quinóides, e ϕ representam as notações de Wilson para os modos normais de vibração do benzeno segundo Varsanyi (Anexo I).

1.6. Alguns aspectos da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e sua aplicação a polímeros condutores

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), também denominada espectroscopia de ressonância de spin eletrônico (ESR), possibilita a caracterização de materiais paramagnéticos que, portanto, possuam elétrons desemparelhados (spins) em suas estruturas.³¹⁴⁻³¹⁵ Esta técnica é bastante utilizada no estudo de materiais contendo metais de transição e radicais orgânicos.³¹⁶⁻³¹⁷ Por isso, a espectroscopia de EPR é uma técnica muito utilizada na caracterização dos carregadores de carga de diferentes tipos de polímeros condutores, como polianilina e polipirrol.^{15, 33-34, 102, 318-321}

A espectroscopia de EPR é baseada na absorção de radiação eletromagnética devido à interação de elétrons desemparelhados e um campo magnético aplicado. Na presença deste campo magnético externo, os momentos magnéticos dos elétrons se alinham paralela ou antiparalelamente ao campo ($m_s = -1/2$ e $+1/2$, respectivamente), resultando em dois estados de energias diferentes, conforme representado na figura 1.18. Em analogia ao efeito Zeeman, a diferença de energia entre os estados de spin (ΔE) depende da magnitude do campo aplicado (B_0) e da característica do elétron desemparelhado (g):

$$\Delta E = \mu_B g B_0 \quad (\text{eq. 8}),$$

onde μ_B é o magneton de Bohr ($9,274 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$), g é o fator-g (constante e depende do spin), e B_0 é o campo magnético aplicado.

Quando a radiação eletromagnética incidente possui energia ($h\nu$) correspondente à diferença de energia descrita acima, ocorre a ressonância entre os estados de spin e há absorção da radiação:

$$\Delta E = h\nu = \mu_B g B_0 \quad (\text{eq. 9}),$$

onde h é a constante de Planck ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$) e ν é a frequência da radiação.

Figura 1.18. Digrama dos níveis de energia dos estados de spin em função do campo magnético aplicado e condição de ressonância com radiação eletromagnética quando sua energia ($h\nu$) corresponde à diferença de energia entre os estados de spin ($\mu_B g B_0$).

Os conceitos básicos da espectroscopia de EPR são análogos aos da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), cuja absorção de energia pela excitação de spins nucleares ao invés de spins eletrônicos. No entanto, devido às diferenças físicas entre os efeitos, as obtenções dos espectros de EPR e de NMR são realizadas empregando-se faixas de frequência e intensidades de campo diferentes. Enquanto que para o NMR são utilizados, por exemplo, campos magnéticos de 11,7 T ($\sim 1,2 \times 10^5$ G) e frequências de ressonância de 500 MHz (ondas de rádio), equipamentos de EPR geralmente operam com 0,35 T (3500 G) e 9-10 GHz (microondas, banda-X).

A partir da eq. 9, espera-se que a obtenção dos espectros de EPR possa ser feita tanto pela aplicação de um campo magnético de intensidade constante e variação da frequência da radiação incidente, como pela variação do campo magnético e incidência de radiação de radiação de frequência constante. Devido a uma série de fatores experimentais, os espectros de EPR são geralmente obtidos mantendo-se a frequência constante. Com isso, com a variação do campo magnético, a diferença de energia entre os estados de spin são modificados

até que a diferença entre estes níveis se iguala à energia da radiação incidente e ocorre a absorção. Os espectros de EPR são geralmente obtidos experimentalmente e publicados na forma da derivada primeira da banda de absorção e, a partir destes resultados, é possível obter informações relacionadas à estrutura (deslocalização) eletrônica e à quantidade destas espécies paramagnéticas nos materiais. Na figura 1.19 são apresentadas representações da banda de absorção (a) correspondente ao sinal de EPR obtido experimentalmente (b). A largura do sinal de EPR (ΔH_{pp}) é equivalente à distância entre os picos do espectro obtido experimentalmente (b) e pode ser relacionada à deslocalização dos spins no material. Seu valor depende de uma série de fatores, como processos de relaxação dos spins (interações spin-rede e spin-spin).³¹⁴⁻³¹⁶ Em polímeros condutores, a diminuição do valor de ΔH_{pp} é

Figura 1.19. Representações da (a) banda de absorção correspondente ao (b) sinal de EPR obtido devido à transição entre estados de spin. A largura do sinal (ΔH_{pp}) corresponde à distância entre os picos do sinal de EPR em (b). Através da integração dupla do sinal de EPR, é obtida a (c) área da banda de absorção, que permite comparar a intensidade da absorção.

relacionada à deslocalização dos carregadores de carga (pólarons) ao longo das cadeias do polímero, e possui tipicamente valores inferiores a 10 G.^{33, 321} A figura 1.19 também apresenta o resultado da integração dupla do sinal de EPR (c), que corresponde à área da banda de absorção e permite a comparação das intensidades dos sinais de EPR para diferentes materiais. Conforme será mencionado em capítulos posteriores, para a comparação adequada das intensidades dos sinais de EPR, é necessário que os resultados de integração dupla sejam normalizados pela massa do polímero contida em cada amostra analisada. Esta grandeza será denominada “DI” durante as discussões dos resultados.

Na área de polímeros condutores, a espectroscopia de EPR já tem demonstrado ser uma técnica muito importante para o estudo do efeito da dopagem e para a correlação entre as propriedades destes materiais, como condutividade elétrica, e as espécies paramagnéticas. MacDiarmid *et al.* reportaram que amostras de polianilina apresentam aumento do sinal de EPR em cerca de 100 vezes quando dopadas com soluções de HCl de pHs entre 7 e 2, acompanhado por aumento das condutividades em 8 ordens de grandeza.¹⁵ Lux mostrou que, para variações de acidez do meio de dopagem entre pH 2,5 e zero, há ainda aumento de 10 vezes no sinal de EPR.³²⁰ É proposto que, durante a dopagem da PANI, são formados pólarons localizados nas cadeias em regiões amorfas do material, e pólarons que se deslocam ao longo e entre as cadeias poliméricas (regiões cristalinas, ou metálicas). Com o aumento do nível de dopagem, ocorre o aumento das regiões metálicas contendo pólarons deslocalizados, resultando no aumento abrupto da condutividade elétrica do material.^{17, 42-43} Portanto, através de diferentes estudos associando espectroscopia de EPR com outras técnicas foi possível mostrar que, dentre os carregadores de carga, os segmentos polarônicos são principais responsáveis pela condutividade elétrica na polianilina. No entanto, estudos análogos realizados para outros polímeros condutores, como o *trans*-poliacetileno e o polipirrol, demonstraram que os mecanismos de condução elétrica estão associados majoritariamente à

presença de bipólarons,^{33-35, 40} revelando que os mecanismos de condução elétrica em polímeros condutores são bastante complexos.

De acordo com resultados de espectroscopia no UV-VIS-NIR reportados por Huang *et al.*,⁹⁷ a dopagem da polianilina utilizando soluções de acidez muito maior, por exemplo H₂SO₄ 75%, provoca na diminuição da população de pólarons na polianilina, indicando que o aumento da condutividade pelo aumento do nível de dopagem apresenta um limite. Segundo os autores, o tratamento da PANI com soluções de alta acidez promove a protonação dos nitrogênios amínicos da PANI e consequente conversão dos pólarons em bipólarons. A conversão entre estas espécies foi reportada por Geniès *et al.* e Lapkowski *et al.*, através de medidas espectro-eletróquímicas.^{102, 318-319} Foi mostrado que durante a oxidação da polianilina, há formação de pólarons pela conversão da forma leucoesmeraldina ao sal de esmeraldina, e posterior diminuição da população de pólarons atribuída à presença de bipólarons no estado mais oxidado (pernigranilina).

Recentemente foi reportado o efeito de segmentos tipo-fenazina na população polarônica da polianilina.³²² Através de medidas espectro-eletróquímicas de EPR e FTIR, foi mostrado que há maior formação de pólarons no co-polímero de anilina e fenosafranina em comparação com a PANI, indicando que os segmentos tipo-fenazina na estrutura do polímero estabiliza os carregadores de carga.

Nosso grupo tem utilizado a espectroscopia de EPR para monitorar a presença de pólarons em diferentes materiais de polianilina. Do Nascimento *et al.* investigaram a população polarônica em nanofibras de PANI preparadas por diferentes métodos,^{130, 323} e Izumi *et al.* reportaram a dopagem da PANI utilizando soluções de metais de transição ou lantanídeos.^{24, 26} Além disso, através da caracterização por espectroscopia Raman e de EPR de poli(difenilamina) dopada secundariamente, foi possível mostrar que as propriedades elétricas deste polímero estão associadas a espécies diamagnéticas.³²⁴

1.7. Alguns aspectos de análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial e suas aplicações à polianilina

A análise termogravimétrica (TGA), também denominada termogravimetria, consiste no monitoramento das mudanças de massa de um material em função da temperatura, durante um experimento de varredura, ou em função do tempo, durante um experimento isotérmico.³²⁵⁻³³⁰ Através desta técnica, uma série de eventos térmicos podem ser estudados, como dessorção/adsorção de gases, sublimação, oxidação/redução e decomposição. A TGA possibilita o estudo da estabilidade térmica de diferentes materiais em diversas condições, porém especial atenção deve ser dada às condições experimentais, pois os perfis das curvas de perda de massa são bastante afetadas por parâmetros de medida, como massa, volume e forma da amostra. As medidas também são afetadas pela natureza e forma do porta-amostra, natureza do gás, pressão da câmara de análise e taxa de aquecimento. Por isso, comparações adequadas de curvas de TGA devem ser feitas para medidas realizadas sob as condições mais semelhantes possíveis.³²⁵⁻³³⁰

As curvas de TGA são geralmente apresentadas como porcentagem de massa (variam de 100% a zero) ou porcentagem de perda de massa (variam de zero a 100%). A figura 1.20 mostra uma representação esquemática da curva TGA (em % massa) de um evento térmico que ocorre pela decomposição total da amostra. Nesta figura é apresentada também a curva derivada primeira da curva TGA (DTG), que apresenta um pico que corresponde à máxima perda de massa. As temperaturas T_i e T_f representam as temperaturas nas quais são registrados o início e o término da etapa de perda de massa, e são identificadas pela inspeção da curva DTG. No entanto, estes valores não possuem significado físico para, pois dependem das condições experimentais da medida – o perfil da curva TGA pode variar e, portanto, a largura do pico DTG e os valores de T_i e T_f também são alterados. A temperatura identificada como T_p é a temperatura na qual ocorre a máxima perda de massa

Figura 1.20. Representações esquemáticas das curvas TGA e DTG de um evento térmico que resulta em perda total de massa. As temperaturas T_i e T_f correspondem às temperaturas de início e término do evento térmico, respectivamente, identificadas pela inspeção da curva DTG. A temperatura T_p corresponde à temperatura de máxima perda de massa (pico da curva DTG). A temperatura T_{os} corresponde à temperatura on-set do evento térmico e é determinada pela intersecção das retas em vermelho e azul, definidas pelo patamar da curva TGA antes do evento térmico, e pela tangente à curva TGA na temperatura T_p .

(pico da curva DTG).³²⁵⁻³³⁰ Embora o valor de T_p dependa das propriedades térmicas do sistema estudado, esta temperatura não pode ser considerada para reportar sua estabilidade térmica. Isto é justificado pelo fato de que dois sistemas podem apresentar início de decomposição em temperaturas diferentes, indicando diferentes estabilidades térmicas, mas valores iguais de T_p . Para a discussão das estabilidades térmicas de diferentes sistemas, a grandeza mais adequada é a temperatura *on-set* (T_{os}),^{326, 328-329} que corresponde ao valor a partir do qual o aquecimento do sistema resultará no evento térmico em toda a sua extensão. A princípio, este termo pode ser utilizado para caracterizar a temperatura característica de qualquer evento térmico, e para este trabalho os valores de T_{os} serão utilizados para a comparação das estabilidades térmicas polianilina nos materiais preparados durante a decomposição irreversível das cadeias poliméricas. Conforme apresentado na figura 1.20, o

valor de T_{os} é determinado pela temperatura na qual ocorre a intersecção de duas retas específicas (em vermelho e azul). A reta em vermelho corresponde ao patamar da curva TGA em temperaturas anteriores ao evento térmico, enquanto que a reta em azul é a reta tangente à curva TGA na temperatura de máxima perda de massa (T_p).

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica que permite a obtenção de informações sobre as mudanças térmicas durante um aquecimento ou resfriamento.^{326, 331-334} Esta técnica é bastante utilizada na área de polímeros, pois permite o estudo processos importantes, como transição vítrea, fusão/cristalização e formação de ligações cruzadas, além da decomposição dos materiais. Durante a ocorrência de um evento térmico, há variação de temperatura entre a amostra e o material de referência (ΔT), cujos valores são medidos em função da temperatura ou tempo de varredura. As análises de DSC consistem na medida da quantidade de calor necessário para manter a mesma temperatura na amostra e na referência (ΔT igual a zero). O modo como este calor é trocado define o princípio de operação do equipamento e, portanto, o tipo de medida de DSC. Para este trabalho, o equipamento utilizado é baseado no princípio de fluxo de calor, em que o valor de ΔT é compensado pela troca de calor entre a amostra (ou referência) com o forno. Para este tipo de equipamento, a amostra e a referência são mantidas em um único forno, sendo que para os equipamentos baseados no princípio de compensação de potência utiliza um forno para a amostra e outro para a referência. A conversão dos valores medidos de ΔT para valores de fluxo de calor (energia por unidade de tempo) é realizada por um algoritmo do programa do equipamento, que considera uma série de parâmetros, como as características do forno e da calibração. Os eventos térmicos são analisados como desvios da linha base das curvas DSC, que caracterizam os processos endotérmicos ou exotérmicos, dependendo se a energia fornecida à amostra é maior ou menor em relação à referência.^{326, 331-334}

A forma dopada de PANI apresenta três eventos principais de degradação térmica. Os dois primeiros eventos térmicos se sobrepõem e são atribuídos principalmente às perdas de água (30-150 °C) e de dopante (120-350 °C), respectivamente, resultando em perdas de massa entre 15 e 25 %.³³⁵⁻³³⁹ Devido ao fato destes processos envolverem quebras de ligações (hidratação, dopagem, etc.), estes eventos térmicos ocorrem por absorção de calor e, portanto, podem ser observados como picos endotérmicos em curvas de DSC.³³⁹ Além disso, diversos autores sugerem a ocorrência de processos irreversíveis entre 150 e 300 °C, que não resultam em perdas de massa significativas, como a sulfonação e/ou cloração dos anéis aromáticos e a formação de ligações cruzadas.³³⁷⁻³⁴⁰ Estes processos podem ser acompanhados por picos exotérmicos nas curvas DSC, por envolverem liberação de calor devido a formação de ligações.³³⁹ O terceiro evento térmico representa a maior perda de massa e é bastante dependente da atmosfera na qual o aquecimento é realizado. Em atmosfera de nitrogênio ou em vácuo, essa etapa inicia aproximadamente em 350 °C e é atribuído à decomposição irreversível das cadeias poliméricas, como processos de cisão das cadeias, condensação e fragmentação dos anéis aromáticos, e formação de espécies heterocíclicas.^{335-338, 340-341} Em atmosfera de ar, a terceira etapa ocorre a partir de 400 °C e a PANI é totalmente decomposta até *ca.* 700 °C. Essa grande diferença comparada à decomposição em atmosfera de nitrogênio é atribuída à presença do oxigênio no ar, que favorece processos de combustão resultando majoritariamente em H₂O e CO₂.^{95, 336} Nesta etapa ocorre intensa liberação de calor devido à formação de espécies estáveis como água e gás carbônico, resultando em picos exotérmicos que geralmente dominam o fluxo de calor observado pelas curvas de DSC.³⁴²

Capítulo 2

OBJETIVOS

Capítulo 2 – OBJETIVOS

Objetivo Geral

Caracterização espectroscópica de materiais híbridos de polianilina e hexaniobato obtidos por rotas empregando o polímero preparado previamente (rotas *ex-situ*) ou pela polimerização da anilina na presença do hexaniobato (rotas *in-situ*).

Objetivos Específicos

- Caracterização morfológica e espectroscópica dos hexaniobatos esfoliados com *n*-butilamina e hidróxido de tetrabutylamônio.
- Caracterização morfológica dos materiais híbridos por microscopia eletrônica de varredura, e avaliação das morfologias obtidas em relação às rotas de preparação empregadas.
- Caracterização estrutural dos materiais híbridos por espectroscopias Raman, de absorção no infravermelho e de ressonância paramagnética eletrônica.
- Correlação morfologia-estrutura dos materiais híbridos: níveis de dopagem (protonação) e populações relativas dos carregadores de carga da polianilina.
- Correlação dos aspectos estruturais e morfológicos dos materiais híbridos com o grau de interação entre seus componentes.
- Correlação entre morfologia e estrutura dos materiais híbridos e suas propriedades eletrocrômicas e térmicas.

Capítulo 3
PARTE EXPERIMENTAL
(descrição geral)

Capítulo 3 – PARTE EXPERIMENTAL (descrição geral)

Durante este capítulo será descrita apenas a parte experimental comum aos demais capítulos deste trabalho, como a síntese da polianilina pela rota convencional, hexaniobatos, instrumentação, etc. Com o objetivo de facilitar a leitura, os detalhes experimentais específicos, como a preparação de cada material híbrido, serão apresentados nos respectivos capítulos.

3.1. Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nos procedimentos são listados na tabela 1.

Tabela 3.1. Materiais e reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula	Massa	Procedência	Teor/ %
		Molar/ g mol ⁻¹		
1,4-benzoquinona	C ₆ H ₄ O ₂	108,09	Sigma-Aldrich	-
1-metil-2-pirrolidona	C ₅ H ₉ NO	99,13	Sigma-Aldrich	99
acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	Merck	99,8
ácido clorídrico	HCl	36,46	Synth	36-38 (m/m)
ácido nítrico	HNO ₃	63,01	Synth	65 (m/m)
ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	98,08	Synth	95 (m/m)
anilina	C ₆ H ₅ NH ₂	93,13	Merck	-
brometo de potássio	KBr	119,00	Sigma-Aldrich	99
carbonato de potássio	K ₂ CO ₃	138,21	Merck	99
carbonato de propileno	C ₄ H ₆ O ₃	102,09	Sigma-Aldrich	99,7 (anidro)
clorofórmio	CHCl ₃	119,38	Synth	99,5
fenosafranina	C ₁₈ H ₁₅ N ₄ Cl	322,79	Sigma-Aldrich	80
solução de amônia	NH ₃ .H ₂ O	35,04	Merck	40 (m/m)
hidróxido de sódio	NaOH	40,00	Sigma-Aldrich	98

hidróxido de tetrabutilamônio	(C ₄ H ₉) ₄ NOH	259,47	Sigma-Aldrich	55-60 (m/m)
<i>m</i> -cresol	C ₇ H ₈ O	108,14	Merck	-
<i>N,N</i> -dimetilacetamida	C ₄ H ₉ NO	87,12	Sigma-Aldrich	99
<i>n</i> -butilamina	C ₄ H ₁₁ N	73,14	Merck	99
O-safranina	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ Cl	350,84	Sigma-Aldrich	85
óxido de nióbio	Nb ₂ O ₅	265,81	CBMM	grau óptico
perclorato de lítio	LiClO ₄	106,39	Sigma-Aldrich	99
peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	34,01	Synth	29 (m/m)
persulfato de amônio	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,20	Merck	98
sulfato de bário	BaSO ₄	233,39	Riedel-de Haën	98
sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	174,26	Cinética Química	99

^a reagente purificado por sublimação a *ca.* 60 °C.

^b reagentes purificados por destilação sob pressão reduzida.

3.2. Síntese de polianilina pela rota convencional

A síntese de polianilina pela rota convencional consiste na oxidação química de anilina em meio fortemente ácido, cujo procedimento é bem descrito na literatura e resulta diretamente na PANI-ES.^{45, 103, 120} A solução de anilina foi preparada dissolvendo-se 20 mL (2,2 x 10⁻¹ mol) de anilina em 300 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹. A solução de persulfato de amônio (APS) foi preparada dissolvendo-se 11,5 g (5,0 x 10⁻² mol) de APS em 200 mL de solução aquosa de HCl 1,0 mol L⁻¹. As duas soluções foram resfriadas em banho de gelo e água (*ca.* 5 °C) e a polimerização foi iniciada pela adição lenta da solução de APS à solução de anilina (tempo de adição *ca.* 4 min). A reação foi mantida sob agitação por 90 min em banho de gelo e água. O sólido de coloração verde escura foi isolado em funil de Büchner, lavado com 500 mL de solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e seco em dessecador por 3 dias.

A PANI-EB foi preparada pela desdopagem de 300 mg de PANI-ES em 300 mL de solução de NH₃ 0,1 mol L⁻¹. O pH da dispersão foi ajustado a *ca.* 8 pela adição de gotas de

solução de NH_3 1 mol L^{-1} e a agitação foi mantida por 15 h. O sólido de coloração azul escura foi filtrado em funil de Büchner e tratado novamente com 300 mL de solução de NH_3 0,1 mol L^{-1} por 1 h. O sólido foi então filtrado, lavado com 300 mL de NH_3 0,1 mol L^{-1} e seco em dessecador.

3.3. Preparação das dispersões de polianilina em água/*N,N*-dimetilacetamida

A dispersão de PANI-ES em água/DMA foi preparada seguindo procedimento descrito na literatura.³⁴³⁻³⁴⁴ Cerca de 200 mg de PANI-EB foram lentamente adicionados a 10 mL de *N,N*-dimetilacetamida (DMA) sob agitação. A solução foi mantida sob agitação por 12 h e a fração insolúvel foi removida por filtração em funil de Büchner. A concentração de PANI-EB em DMA foi determinada por espectrometria no UV-VIS, considerando a absorvidade molar em 630 nm da unidade constitucional tetramérica da PANI-EB ($\epsilon_{630} = 2,2 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).³⁴⁵ As concentrações das soluções obtidas por este procedimento variaram entre $3,8 \times 10^{-2}$ e $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (considerando o número de mols de unidades tetraméricas) e foram diluídas pela adição de DMA para obter concentrações as desejadas dependendo da sua aplicação. As soluções de PANI-EB/DMA foram utilizadas para preparar as dispersões de PANI-ES em água/DMA. Para isso, 1 mL da solução de PANI-EB/DMA foi adicionado a 9 mL de água deionizada. O pH da dispersão resultante foi ajustado para 2,5 pela adição de gotas de solução de HCl diluído. Foi observado que a dispersão inicialmente azul se torna verde com a redução do pH a *ca.* 4, indicando a protonação de PANI. A etapa de acidificação da dispersão de PANI em água/DMA deve ser feita cuidadosamente para evitar a precipitação do polímero em meio de pH abaixo de 2.

Durante as descrições das preparações dos materiais híbridos que utilizam as dispersões de PANI, serão mencionadas as concentrações empregadas e procedimentos adicionais adotados.

3.4. Síntese dos hexaniobatos lamelares ($K_4Nb_6O_{17}$ e $H_2K_2Nb_6O_{17}$)

A forma precursora do hexaniobato (forma potássica, $K_4Nb_6O_{17}$) foi preparada por método cerâmico descrito na literatura.^{240-241, 252, 283} Uma mistura de Nb_2O_5 (16,18 g) e K_2CO_3 (5,61 g) foi macerada e aquecida em cadinho de platina a 1100 °C em um forno RHF-Carbolite (modelo L500). O processo de aquecimento foi realizado em duas etapas de 5 h cada, realizando-se a maceração da mistura entre as duas etapas de aquecimento. A obtenção da fase $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$ (estrutura ortorrômbica) foi confirmada por difratometria de raios X; pico mais intenso corresponde à distância interplanar de 9,3 Å (planos 040).²⁴¹

A forma ácida do hexaniobato, $H_2K_2Nb_6O_{17}$, foi preparada pela reação de troca iônica do $K_4Nb_6O_{17}$.^{241, 252, 274, 283} Cerca de 5,0 g de $K_4Nb_6O_{17}$ foram suspensos em 200 mL de solução de HNO_3 6 mol L⁻¹ e mantidos sob agitação em refluxo a 60 °C por 3 dias. Posteriormente, a suspensão foi mantida em repouso por 1 dia e o sobrenadante foi removido. Foram adicionados novamente 200 mL de solução de HNO_3 6 mol L⁻¹ e o sistema foi mantido sob agitação em refluxo a 60 °C por 3 dias. Finalmente, a suspensão foi mantida em repouso por 1 dia, o sobrenadante foi retirado e o sólido foi lavado e centrifugado (12000 rpm) diversas vezes com água deionizada. As lavagens foram repetidas até que o sobrenadante apresentasse pH entre 5 e 6. O sólido foi seco em estufa a 80 °C e a composição $H_2K_2Nb_6O_{17} \cdot H_2O$ foi confirmada por XRD; o pico mais intenso corresponde a 8,0 Å (planos 040).²⁴¹

3.5. Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com hidróxido de tetrabutilamônio

A esfoliação do hexaniobato ácido com solução de hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH) foi realizada seguindo procedimento descrito por Shiguihara *et al.*^{269, 274} Cerca de 500 mg de $H_2K_2Nb_6O_{17}$ (ca. $1,1 \times 10^{-3}$ mol de prótons do hexaniobato, H^+ -niobato) foram suspensos em 250 mL de solução de TBAOH de concentração $3,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Nestas condições, a razão molar entre íons TBA^+/H^+ -niobato é de 0,75 ($8,3 \times 10^{-4}$ mol de TBA^+ / $1,1 \times 10^{-3}$ mol de H^+ -niobato). A suspensão foi mantida sob agitação por 7 dias e, posteriormente,

mantida em repouso por 1 dia. Finalmente, a dispersão coloidal contendo hexaniobato esfoliado foi cuidadosamente separada do sólido depositado utilizando-se uma pipeta.

Shiguihara *et. al.* reportaram que o sólido depositado é composto do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ precursor e o processo de intercalação do TBA^+ não ocorre em extensão significativa.²⁷⁴ Portanto, a partir da massa do sólido depositado (após processo de lavagem e secagem), foi possível estimar a concentração de hexaniobato esfoliado na dispersão coloidal. Os valores obtidos foram de *ca.* $1,2 \text{ g L}^{-1}$ (ou $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Os pHs das dispersões obtidas variaram entre 11 e 12.

3.6. Esfoliação do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ com *n*-butilamina

Para a esfoliação de hexaniobato ácido com solução de *n*-butilamina, foi adotado procedimento análogo ao descrito para esfoliação com TBAOH, adaptado de trabalhos da literatura.^{272, 282} Porém, foram utilizados 250 mL de solução de *n*-butilamina $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, de forma que a razão molar *n*-butilamina/ H^+ -niobato seja igual a 0,50. Bizeto *et al.* reportaram que, a partir do sólido depositado do processo de esfoliação e descontando-se as porções em massa de água e *n*-butilamina no material depositado, o rendimento da esfoliação sob as condições adotadas é de 50%.²⁷² Portanto, a concentração estimada de hexaniobato esfoliado na dispersão coloidal é de *ca.* $1,0 \text{ g L}^{-1}$ (ou $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Os pHs das dispersões obtidas variaram entre 9 e 10.

3.7. Instrumentação

Os espectros eletrônicos na região do UV-VIS-NIR foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UVPC-3101. Os espectros em solução foram registrados no modo de transmissão (espectros apresentados em absorbância), utilizando-se cubetas de 1 ou 5 mm de caminho óptico. Os espectros UV-VIS-NIR em estado sólido foram obtidos para as amostras dispersadas em $BaSO_4$ utilizando módulo de refletância difusa e transformada de Kubelka-Munk (espectros apresentados em absorbância).

Os espectros vibracionais no infravermelho (FTIR) foram obtidos em um espectrômetro Bomem MB100 com resolução de 4 cm^{-1} e aquisição de 64 scans. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas contendo *ca.* 300 mg de KBr.

Os espectros Raman com radiação excitante de 632,8 nm (laser de He-Ne, Renishaw RL633) foram obtidos no equipamento Renishaw inVia, acoplado a um microscópio Leica e detector CCD. O laser foi focado por uma lente de 50x e a potência foi mantida abaixo de $40\text{ }\mu\text{W}$ durante as medidas para evitar a degradação da amostra por aquecimento local.

Os espectros Raman com radiação excitante de 413,1 nm (laser de íons Kr^+ , Coherent INNOVA 90), 457,9, 488,0, 514,5, 568,2 e 647,1 nm (laser misto de íons Ar^+ e Kr^+ , Coherent INNOVA 70C spectrum) foram obtidos em um espectrômetro Jobin-Yvon T64000 que possui um sistema triplo monocromador e detector CCD resfriado com nitrogênio líquido. As potências do laser foram de 10 a 40 mW dependendo da amostra e radiação excitante. Para evitar degradação, as amostras foram dispersas em K_2SO_4 em proporções de massa (amostra/ K_2SO_4) entre 1/70 e 1/5, dependendo da amostra (as proporções serão indicadas quando os resultados forem apresentados). As fendas mecânicas do equipamento foram ajustadas para obter resolução espectral de 5 cm^{-1} .

Os espectros Raman com radiação excitante de 1064 nm foram obtidos em um Espectrômetro FT-Raman Bruker RFS 100 com laser de Nd:YAG (Coherent Compass 1064-500N) e sistema de detecção de germânio resfriado com nitrogênio líquido. As potências de laser utilizadas foram entre 10 e 80 mW, dependendo da amostra. Foi feita a aquisição de 512 ou 1024 scans para cada espectro apresentado.

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram obtidos das amostras sólidas a 77 K (N_2 líquido), utilizando-se um equipamento Bruker EMX operando na banda-X, utilizando o α,α' -difenil- β -picrilhidrazil (DPPH) como padrão de calibração ($g = 2,0036$). Para ser possível a análise de forma quantitativa, as medidas foram feitas com massas conhecidas de amostra e as discussões dos resultados foram feitas para as áreas dos

sinais de EPR (dupla integração) em função da massa de polímero (determinada por TGA) em cada amostra. Este procedimento é necessário, pois as amostras possuem diferentes teores de polímero. As medidas foram realizadas pela Prof^a. Dr^a. Ana Maria C. Ferreira, do Instituto de Química da USP.

Os difratogramas de raios X foram obtidos para as amostras na forma de pó utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex, com fonte de Cu K α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$, 30 kV, 15 mA) e filtro de Ni. As medidas foram realizadas com velocidade de 1° s^{-1} e passo de $0,03^\circ$.

As análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas utilizando um equipamento TGA-DSC Netzsch modelo STA 409 PC-Luxx utilizando cadinho de alumina, fluxo de ar sintético (50 mL min^{-1}) e intervalo de análise de 25 a 1000°C , com uma taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$. Foram utilizados cerca de 5 mg por amostra. As temperaturas *on-set* (T_{os}) dos processos principais de decomposição dos polímeros ou adutos de anilina nos materiais híbridos foram determinadas utilizando o software Netzsch Proteus Thermal Analysis. Os tratamentos térmicos das amostras a 150°C durante 90 min foram realizados no mesmo equipamento utilizado para o registro das curvas TGA e DSC, operando com fluxo de ar sintético (50 mL min^{-1}) e taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C min}^{-1}$, utilizando cerca de 5 mg por amostra.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram registradas em um microscópio Field Emission Scanning Microscope JEOL JSM-7401, da Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA-IQUSP). As imagens foram obtidas das amostras sem recobrimento e as voltagens utilizadas variaram entre 2 e 5 kV dependendo da amostra. As imagens foram obtidas pelo pós-graduando, com autorização da CA-IQUSP, após realização de treinamento para operação do equipamento.

As análises elementares (C, H, N e S) foram realizadas em um espectrômetro Perkin-Elmer (modelo CHN 2400) da Central Analítica do Instituto de Química da USP.

Capítulo 4
CARACTERIZAÇÃO DOS
HEXANIOBATOS
ESFOLIADOS

Capítulo 4 – CARACTERIZAÇÃO DOS HEXANIOBATOS ESFOLIADOS

4.1. Motivação

Conforme apresentado no capítulo 1, o hexaniobato pode sofrer processo de esfoliação pelo tratamento com agentes como *n*-butilamina (Butil) e hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Considerando que os diferentes materiais híbridos estudados neste trabalho foram preparados empregando as dispersões de hexaniobato tratados com TBAOH ou Butil, um estudo preliminar de síntese e caracterização destes materiais esfoliados se faz necessário.

Neste capítulo serão apresentados resultados da caracterização morfológica e estrutural dos hexaniobatos esfoliados com TBAOH e Butil. Além do efeito do agente esfoliante, foi analisado o efeito do pH das dispersões sobre a morfologia e estrutura dos hexaniobatos esfoliados.

4.2. Parte Experimental

4.2.1. Obtenção dos sólidos a partir das dispersões de hexaniobato esfoliado

Conforme apresentado no capítulo 3, as dispersões dos hexaniobatos esfoliados foram obtidas pelo tratamento do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com *n*-butilamina ou hidróxido de tetrabutilamônio. Os materiais esfoliados com estes agentes serão denominados neste capítulo por NbO(Butil) e NbO(TBA). Para caracterização dos materiais esfoliados por XRD, FTIR e Raman, amostras de NbO(Butil) e NbO(TBA) foram obtidas na forma de pó através do seguinte procedimento. Cerca de 10 mL da cada dispersão coloidal de hexaniobato tiveram seus pHs ajustados a 7 pela adição solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Em seguida, cerca de 5 mL de cada dispersão de pH 7 foram separados e as dispersões restantes tiveram seus pHs ajustados a 3. As dispersões de NbO(Butil) e NbO(TBA) de pHs 7 ou 3 foram centrifugadas a 14000 rpm por 15 min e os sobrenadantes foram descartados. Em seguida, os sólidos obtidos foram submetidos a dois

ciclos de lavagem e centrifugação. Para a lavagem dos sólidos obtidos das dispersões de pH 7, foi utilizada água deionizada (pH *ca.* 6), enquanto que para os sólidos obtidos em pH 3 foi utilizada solução de HCl de pH 3. Os sólidos foram secos em dessecador.

4.2.2. Espectros vibracionais no infravermelho por reflectância total atenuada

Os procedimentos para obtenção dos sólidos de NbO(Butil) e NbO(TBA) descritos na seção anterior apresentam rendimentos em massa muito baixos. Para possibilitar o estudo destes materiais por espectroscopia vibracional no infravermelho (FTIR), os espectros foram obtidos por reflectância total atenuada (ATR), que permite a análise das amostras puras e é uma técnica não destrutiva. As quantidades utilizadas para cada amostra são tipicamente inferiores a 1 mg, que podem ser reutilizadas em realização de outras análises como Raman e XRD. Os espectros foram obtidos utilizando módulo de ATR e um espectrômetro Bruker Alpha, operando com resolução de 4 cm^{-1} e aquisição de 64 scans.

4.3. Resultados e Discussão

A figura 4.1 apresenta os espectros UV-VIS-NIR das dispersões coloidais aquosas de NbO(Butil) e NbO(TBA). Para comparação, são apresentados também os espectros de soluções aquosas de *n*-butilamina e TBAOH em concentrações próximas às estimadas para estes esfoliantes nas dispersões ($3,3 \times 10^{-3}$ e $2,2 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, respectivamente). Pode-se observar na figura 4.1 que os espectros das dispersões apresentam absorção altíssima em comprimentos de onda abaixo de 350 nm, enquanto que as soluções dos esfoliantes Butil e TBAOH apresentam fraca absorção abaixo de 300 nm. Os espectros das dispersões de NbO(Butil) e NbO(TBA) podem ser melhor observados após diluição 1/10 com água deionizada, e apresentam bandas finas com máximos em 224 nm e ombros em 258 nm. Considerando que os esfoliantes não apresentam absorção nesta região, as bandas intensas nos

Figura 4.1. Espectros UV-VIS-NIR das (•••) dispersões coloidais de hexaniobato esfoliado obtidas por tratamento com *n*-butilamina e hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(Butil) e NbO(TBA), respectivamente) e (—) após diluição 1/10 em água deionizada, e (- - -) das soluções aquosas de *n*-butilamina e hidróxido de tetrabutilamônio de concentrações $3,3 \times 10^{-3}$ e $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

espectros das dispersões de NbO(Butil) e NbO(TBA) podem ser associadas às partículas de hexaniobato esfoliado. Estas bandas são atribuídas na literatura às transições eletrônicas de transferência de carga (CT) dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio para os orbitais 4d do nióbio ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb(V)}$).^{246, 249-250, 272, 274, 346-347}

Comparando as intensidades dos espectros das dispersões após diluição na figura 4.1, observa-se que o espectro da dispersão de NbO(TBA) apresenta banda de maior intensidade em relação à dispersão de NbO(Butil). Bizeto e Shiguihara reportaram espectros UV-VIS de dispersões obtidas empregando diferentes proporções esfoliante/hexaniobato,^{246, 249, 272, 274} e mostraram que as dispersões de espectros mais intensos correspondem às dispersões com maiores concentrações de hexaniobato esfoliado. Considerando estes resultados e que os processos de esfoliação utilizando Butil ou TBAOH não resultem em diferenças significativas das estruturas eletrônicas do hexaniobato, os espectros UV-VIS-NIR da figura 4.1 indicam

que a quantidade de material esfoliado na dispersão de NbO(TBA) é maior. De fato, conforme descrito no capítulo 3, a concentração de hexaniobato nesta dispersão é de *ca.* 1,2 g L⁻¹, enquanto que a dispersão de NbO(Butil) possui concentração de *ca.* 1,0 g L⁻¹.

Conforme apresentado no capítulo 1, as dispersões coloidais contendo os hexaniobatos esfoliados com *n*-butilamina ou hidróxido de tetrabutilamônio apresentam grande estabilidade quanto à separação de fases. No entanto, esta estabilidade pode ser afetada pela variação do pH do meio, devido à substituição dos esfoliantes que estabilizam as partículas em dispersão (*n*-butilamônio ou tetrabutilamônio) por prótons. A figura 4.2 apresenta fotografias das dispersões de NbO(TBA) de pHs *ca.* 11 (original de preparação) e pH ajustado a 3, após agitação, e dos respectivos espalhamentos de um feixe de laser, e imagens das dispersões após repouso por 5 min. Comparando as imagens das dispersões após agitação, já é possível observar que há agregação das partículas de hexaniobato na dispersão de pH 3, enquanto que a dispersão de pH original (*ca.* 11) se mantém estável. As imagens das amostras durante o espalhamento de um feixe de laser mostram que, enquanto a dispersão de pH original apresenta grande espalhamento de luz (efeito Tyndall), em pH 3 há diminuição intensidade de luz espalhada, resultante da agregação das partículas. As imagens das dispersões após repouso por apenas 5 min mostram claramente que a dispersão de pH original se mantém estável enquanto que ocorre deposição de material na dispersão de pH ajustado a 3. Estes resultados podem ser interpretados considerando a existência de fortes interações entre as partículas de hexaniobato esfoliado após a troca iônica do agente esfoliante (íons TBA⁺) pelos prótons na dispersão de pH 3 e, portanto, mostram que a acidez do meio é muito importante para a estabilidade dos sistemas coloidais dos hexaniobatos esfoliados. Maeda *et al.* reportaram que a dispersão de hexaniobato esfoliado com TBAOH apresenta diminuição do potencial zeta com a diminuição do pH, indicando a desestabilização do sistema coloidal.²⁷⁹

Figura 4.2. Imagens das dispersões de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutylamônio de pHs ca. 11 (original de preparação) e pH ajustado a 3, após agitação, e dos respectivos espalhamentos de um feixe de laser, e imagens das dispersões após repouso por 5 min.

A caracterização morfológica dos hexaniobatos esfoliados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Para discutir de forma mais adequada as mudanças morfológicas provocadas pelas esfoliações com Butil ou TBAOH, primeiramente serão apresentadas as imagens de SEM do hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), forma precursora para a preparação dos materiais esfoliados. A figura 4.3 apresenta as imagens de SEM de várias regiões do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. A imagem 4.3A mostra que o hexaniobato lamelar é composto majoritariamente por partículas de tamanhos micrométricos, cujas formas variam bastante em comparação com cristais produzidos por crescimento por fluxo reportados por Teshima *et al.*³⁴⁸ Na imagem 4.3B é mostrada uma partícula com tamanho superior a 1 μm que apresenta bordas bem definidas, indicadas pelas setas amarelas, e algumas fraturas (ou rachaduras), indicadas pelas setas azuis, com direção paralela às bordas da partícula.

Figura 4.3. Imagens de SEM do hexaniobato lamelar ($H_2K_2Nb_6O_{17}$) utilizado para preparação dos materiais esfoliados. As setas amarelas indicam as bordas bem definidas das partículas. As setas azuis indicam fraturas (ou rachaduras) das partículas de hexaniobato, paralelas às bordas das partículas. As setas vermelhas indicam regiões da partícula onde se observa o empilhamento das lamelas do hexaniobato.

As imagens 4.3C e D mostram em mais detalhes uma partícula com bordas bem definidas, sugerindo que a fragmentação de partículas ocorre por ruptura das lamelas em planos bem definidos. Comparando estes resultados com as imagens reportadas por Teshima *et al.*,³⁴⁸ pode ser proposto que a ruptura das partículas do hexaniobato lamelar ocorre em planos diferentes dos planos de empilhamento (0k0). As imagens 4.3E e F também mostram partículas de bordas bem definidas (setas amarelas), e as setas vermelhas indicam a face de uma da partícula da qual é possível observar as lamelas empilhadas.

A figura 4.4 apresenta as imagens de SEM das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina obtidas das dispersões de pH 7 e 3 (NbO(Butil)-pH7 e NbO(Butil)-pH3, respectivamente). As imagens com menores magnificações (imagens 4.4A e B) mostram que o tratamento do hexaniobato com *n*-butilamina gera partículas de tamanhos inferiores a 1 μm . A comparação destas imagens mostra que o pH da dispersão não altera significativamente o tamanhos das partículas obtidas, embora haja agregação das partículas na dispersão de pH 3. As imagens 4.4C e D mostram que as partículas possuem bordas bem definidas (setas amarelas) e podem ser agregar quando isoladas na amostra sólida. Nas imagens 4.4E e F as áreas circuladas em vermelho destacam regiões das amostras contendo grande quantidade de partículas agregadas de formato de folha. Embora seja notada uma larga distribuição de tamanhos, as imagens mostram que estas partículas de morfologia de folha apresentam dimensões laterais (larguras) entre 50 e 200 nm. No entanto, de acordo com imagens de microscopia eletrônica de transmissão reportadas por Bizeto *et al.*,²⁷² estas partículas esfoliadas de hexaniobato apresentam espessuras inferiores a 100 nm. Estes resultados podem ser devido ao método de preparação das amostras para as imagens de TEM, que pode resultar na seleção das partículas de menores tamanhos, enquanto que para as imagens de SEM são devido a partículas mais representativas da amostra. Considerando os resultados da figura 4.4 e os reportados na literatura, estas nanopartículas de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina serão denominadas “nanofolhas de hexaniobato” neste trabalho.

Figura 4.4. Imagens de SEM das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina (NbO(Butil)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3.

A figura 4.5 apresenta as imagens de SEM das amostras de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtidas das dispersões de pH 7 e 3 (NbO(TBA)-pH7 e NbO(TBA)-pH3, respectivamente). As imagens de menor magnificação (imagens 4.5A e B) mostra que as amostras preparadas em pH 7 e 3 são compostas majoritariamente por partículas de alta razão de aspecto com diâmetros inferiores a 100 nm – refere-se ao termo “razão de aspecto” a proporção entre o comprimento e o diâmetro das nanopartículas, analisadas por inspeção visual das imagens de SEM. Estas imagens indicam que o pH da dispersão não afeta significativamente a morfologia do hexaniobato esfoliado com TBAOH. As imagens 4.5C e D mostram em mais detalhes que estas nanopartículas apresentam morfologia tubular. No entanto, conforme reportado em diversos trabalhos na literatura por imagens eletrônica de transmissão (TEM),^{237, 243, 249, 270, 272, 278-280, 282-283, 285} estas partículas consistem de lamelas enroladas, formando os *nanoscrolls* de hexaniobato. Embora a preparação destas nanoestruturas pela esfoliação do hexaniobato com TBAOH seja bem estabelecida na literatura, sua caracterização tem sido feita apenas por TEM e microscopia de força atômica.^{243, 270, 278-280, 285} Conforme apresentado no capítulo 1, as nanoestruturas de hexaniobato são formadas pelo enrolamento das lamelas após esfoliação do hexaniobato lamelar. É proposto que a natureza do esfoliante, o pH e a força iônica da dispersão afetam o equilíbrio entre as morfologias das partículas esfoliadas.^{237, 243, 272, 274, 278, 282-283} As imagens 4.5E e F mostram imagens de maiores magnificações das partículas enroladas de hexaniobato. Estas imagens indicam que há larga distribuição de diâmetros externos para estas nanopartículas, e variam entre 20 e 40 nm para a maioria das nanoestruturas. Considerando os resultados da figura 4.5 e os diversos trabalhos da literatura, estas nanopartículas de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio serão denominadas “*nanoscrolls* de hexaniobato” neste trabalho.

Figura 4.5. Imagens de SEM das amostras de hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3.

Para análise da distribuição de diâmetros externos dos *nanoscrolls* de hexaniobato, foram obtidas diversas imagens com ampliações semelhantes às empregadas para imagens 4.5C-F. Considerando mais de mil partículas de *nanoscrolls* de hexaniobato, os valores de diâmetro externo médio e desvio padrão obtidos foram de 26 e 5 nm, respectivamente. Estes valores são consistentes com os reportados na literatura.^{237, 243, 249, 270, 272, 278-280, 282-283, 285} Como mostrado na figura 4.6, a distribuição de diâmetros dos *nanoscrolls* é bastante larga, com valores entre 15 e 40 nm, e notável assimetria para diâmetros maiores. Pode-se observar que o intervalo de diâmetros entre 21 e 31 nm (26 ± 5 nm) corresponde a apenas 71% dos dados obtidos, mostrando claramente a larga distribuição dos diâmetros externos dos *nanoscrolls* de hexaniobato.

Figura 4.6. Histograma de diâmetros dos *nanoscrolls* de hexaniobato, obtidos da esfoliação de hexaniobato com TBAOH. Considerando as 1083 medidas, o diâmetro médio é de 26 nm (desvio padrão 5 nm).

A figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina (NbO(Butil)) ou hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3. Para comparação, é apresentado também o XRD do hexaniobato lamelar ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$). O XRD da forma lamelar apresenta um pico bastante intenso correspondente a distâncias interplanares de 8,0 Å, indexado aos planos (040),^{241, 274, 349} cujo valor indica a formação da fase lamelar monohidratada.^{241, 251} Os XRD dos materiais esfoliados com Butil ou TBAOH apresentam picos de difração de baixa intensidade, indicando sólidos de baixa cristalinidade. Os picos correspondentes a distâncias entre 12 e 9 Å podem ser indexados aos planos (040), cujos valores são superiores ao observado para o $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (8,0 Å). Estes resultados indicam que os processos de esfoliação do hexaniobato resultam em materiais cujas regiões interlamelares, nas nanofolhas ou nos *nanoscrolls*, apresentam maiores graus de hidratação e desordem. Além disso, as baixas intensidades destes picos em relação ao $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ podem indicar que as nanopartículas presentes nos materiais isolados na forma de pó não sofrem processo significativo de empilhamento das lamelas. Os XRD das amostras de hexaniobato esfoliado ainda apresentam picos correspondentes a 3,8, 3,5 e 3,2 Å, indexados aos planos (200), (180) e (002), respectivamente.^{274, 282-283, 349} Pode-se observar que estes picos apresentam baixas intensidades relativas nos XRD dos materiais esfoliados, exceto para a amostra NbO(TBA)-pH3. Estes resultados indicam que os *nanoscrolls* de hexaniobato na dispersão de pH 3, embora sofram agregação (figura 4.2), apresentam processo de empilhamento ainda menor.

Figura 4.7. Difrátogramas de raios X do hexaniobato lamelar ($H_2K_2Nb_6O_{17}$), e das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina (NbO(Butil)) ou hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3. Os valores apresentados correspondem às distâncias entre os planos de difração, de acordo com a lei de Bragg..

A caracterização estrutural dos materiais esfoliados foi realizada por espectroscopias FTIR e Raman. A figura 4.8 apresenta os espectros FTIR do hexaniobato lamelar e das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina (NbO(Butil)) ou hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3. O espectro do $H_2K_2Nb_6O_{17}$ (figura 4.8(a)) apresenta um conjunto de bandas com máximos em 908 e 811 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações ν_{Nb-O} das unidades octaédricas $[NbO_6]$ altamente distorcidas, e um conjunto mais largo de bandas entre 700 e 400 cm^{-1} (com máximo em 489 cm^{-1}) atribuídas às vibrações ν_{Nb-O} dos octaedros fracamente distorcidos.^{247, 350-351}

Figura 4.8. Espectros FTIR (obtidos por ATR) do (a) hexaniobato lamelar ($H_2K_2Nb_6O_{17}$), (b) hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina obtido da dispersão de pH 7 ($NbO(Butil)-pH7$), (c) hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina obtido da dispersão de pH 3 ($NbO(Butil)-pH3$), (d) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 7 ($NbO(TBA)-pH7$) e (e) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 3 ($NbO(TBA)-pH3$).

Os espectros dos materiais esfoliados (figura 4.8(b)-(e)) apresentam perfis semelhantes ao do espectro do hexaniobato lamelar para a região abaixo de 1000 cm^{-1} , embora sejam observadas alterações das intensidades relativas, principalmente para as bandas entre 1000 e 800 cm^{-1} . De acordo com a literatura, estas bandas são sensíveis à composição interlamelar devido a diferentes interações entre os átomos de oxigênio das lamelas e seus contra-íons.^{247, 350-351} Portanto, estes resultados indicam que os processos de esfoliação não resultam em variações estruturais significativas das lamelas de hexaniobato, mas sugerem variações entre os tipos de interação entre as lamelas das nanopartículas e seus contra-íons. Além disso, no intervalo entre 1700 e 1300 cm^{-1} são observadas variações espectrais que dependem do esfoliante

empregado e do pH da dispersão utilizada para obtenção das amostras sólidas. Para todas as amostras de hexaniobato esfoliado, são observadas bandas largas com máximo entre 1623 e 1636 cm^{-1} . Esta banda também é observada em 1625 cm^{-1} no espectro do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ com intensidade baixa e pode ser atribuída à vibração de deformação angular da água (δHOH) presente nas regiões interlamelares e adsorvida sobre as partículas. Nos espectros das amostras obtidas em pH 7 são observadas bandas de menores intensidades em 1507, 1458 e 1393 cm^{-1} para NbO(Butil), e em 1471 e 1379 cm^{-1} para o NbO(TBA). Estas bandas podem ser associadas a pequenas quantidades de íons *n*-butilamônio e tetrabutilamônio, respectivamente,³⁵² que permanecem como contra-íons das lamelas de hexaniobato, mesmo após os ciclos de lavagem. No entanto, quando as dispersões de NbO(Butil) e NbO(TBA) têm seus pHs ajustados para 3, estas bandas desaparecem, indicando a troca iônica dos esfoliantes por prótons em ambos os materiais esfoliados. No entanto, a não observação destas bandas por FTIR não pode ser interpretada como a completa substituição do esfoliante nos materiais, como será discutido posteriormente para os espectros Raman.

A figura 4.9 apresenta os espectros Raman do hexaniobato lamelar e das amostras de hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina (NbO(Butil)) ou hidróxido de tetrabutilamônio (NbO(TBA)) obtidas das dispersões de pH 7 ou 3. Em analogia aos espectros FTIR, o espectro do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ (figura 4.9(a)) também apresenta bandas devido às vibrações $\nu\text{Nb-O}$ dos octaedros altamente distorcidos (entre 1000 e 800 cm^{-1}) e fracamente distorcidos (entre 700 e 500 cm^{-1}).^{247, 350-351} De acordo com a literatura,³⁵¹ as bandas entre 500 e 180 cm^{-1} podem ser atribuídas a deformações angulares das unidades $[\text{NbO}_6]$, enquanto que as bandas abaixo de 180 cm^{-1} são devido a modos de rede (translações dos átomos de Nb e dos cátions interlamelares). Bizeto *et al.* mostraram que o conjunto de bandas entre 1000 e 800 cm^{-1} é bastante sensível à composição interlamelar devido à interação entre os átomos de oxigênio das lamelas e os contra-íons blindados por moléculas de água das regiões interlamelares.²⁴⁷

Figura 4.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) do (a) hexaniobato lamelar ($H_2K_2Nb_6O_{17}$), (b) hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina obtido da dispersão de pH 7 ($NbO(\text{Butil})\text{-pH7}$), (c) hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina obtido da dispersão de pH 3 ($NbO(\text{Butil})\text{-pH3}$), (d) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 7 ($NbO(\text{TBA})\text{-pH7}$) e (e) hexaniobato esfoliado com hidróxido de tetrabutilamônio obtido da dispersão de pH 3 ($NbO(\text{TBA})\text{-pH3}$). Para melhor visualização das bandas Raman no intervalo $3100\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$, em azul são apresentadas as intensidades multiplicadas por diferentes fatores.

Comparando os espectros do hexaniobato nas formas $K_4Nb_6O_{17}$ e $H_2K_2Nb_6O_{17}$, foi proposto que o surgimento da banda em 938 cm^{-1} e a diminuição da intensidade relativa da banda em 877 cm^{-1} no espectro da forma protônica se devem à maior ordem de ligação Nb-O resultante da blindagem dos prótons pelas moléculas de água.

Os espectros dos materiais esfoliados (figura 4.9(b)-(e)) apresentam algumas diferenças em comparação ao hexaniobato lamelar, sendo observadas menores definições das bandas Raman, por exemplo, nos intervalos $1000\text{-}800$ e $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Estes resultados podem ser associados à menor organização estrutural das nanopartículas de hexaniobato esfoliado em comparação com a forma lamelar, como indicado pelos resultados de SEM e XRD. Pode ser proposto que o processo de esfoliação e formação de nanofolhas ou *nanoscrolls* provoque

diferentes graus de distorção dos octaedros de $[\text{NbO}_6]$ e, portanto, provoque alargamento e diminuição das definições das bandas Raman destes materiais em relação ao hexaniobato lamelar. Comparando as bandas entre 1000 e 800 cm^{-1} , pode-se observar grande semelhança entre os espectros do $\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH7}$ e $\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH7}$ (figuras 4.9 (b) e (d)), que apresentam banda com máximo em $875(883)\text{ cm}^{-1}$ e ombro em $919(923)\text{ cm}^{-1}$. Em analogia à interpretação proposta por Bizeto *et al.*,²⁴⁷ estes resultados podem indicar que há maior interação entre os cátions e os átomos de oxigênio das lamelas nas nanopartículas esfoliadas, resultando no deslocamento e diminuição de intensidade da banda em 938 cm^{-1} do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ para $919(923)\text{ cm}^{-1}$. Com a diminuição do pH da dispersão, é observado que o perfil das bandas em $1000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ para o material $\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH3}$ (figura 4.9(c)) se torna muito semelhante ao do hexaniobato lamelar. Estes resultados indicam que a troca dos cátions *n*-butilamônio por prótons nas nanofolhas de hexaniobato resulta em interações cátion-lamela muito semelhantes às presentes no $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. No entanto, é observado que os *nanoscrolls* de hexaniobato presentes na dispersão de $\text{NbO}(\text{TBA})$ apresentam comportamento diferente após a diminuição do pH. É observado na figura 4.9(e) que as bandas Raman em todo o espectro abaixo de 1000 cm^{-1} são mal definidas, mas não são observados deslocamentos de número de onda como observado para o $\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH3}$. Estes resultados indicam que a troca iônica de TBA^+ por prótons nos *nanoscrolls* de hexaniobato não resultam em alterações significativas das interações cátion-lamela, em comparação com as nanofolhas de hexaniobato. No entanto, é importante salientar que, devido ao seu grande volume, a proporção dos íons TBA^+ na dispersão $\text{NbO}(\text{TBA})$ é bem menor em relação aos íons *n*-butilamônio na dispersão $\text{NBO}(\text{Butil})$.²⁷⁴ Por isso, pode-se esperar que a diminuição do pH resulte em troca iônica mais significativa na dispersão $\text{NBO}(\text{Butil})$, resultando em alterações mais significativas da composição interlamelar e, portanto, nos números de onda observados nos espectros Raman. Comparando os espectros dos materiais obtidos das dispersões de pH 3 (figuras 4.9(c) e (e)), são observadas diferenças espectrais entre 1000 e 800 cm^{-1} indicando

que as interações entre os prótons e os átomos de oxigênio das lamelas são diferentes. Estes resultados sugerem que as interações cátion-lamela são diferentes devido às diferenças morfológicas entre as nanopartículas de hexaniobato esfoliado (nanofolhas ou *nanoscrolls*). Além disso, considerando as regiões espectrais devido aos modos de $\nu\text{Nb-O}$ dos octaedros fracamente distorcidos ($700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) e de deformação angular das unidades $[\text{NbO}_6]$ ($500\text{-}180\text{ cm}^{-1}$), pode-se observar que o espectro Raman dos *nanoscrolls* em pH 3 apresenta o aumento da intensidade relativa da banda entre $700\text{ e }500\text{ cm}^{-1}$ diminuição da definição da banda em $500\text{-}180\text{ cm}^{-1}$. Estes resultados sugerem que o enrolamento das lamelas do hexaniobato provoca alterações estruturais das lamelas, além da interação cátion-lamela, como observado para as bandas entre $1000\text{ e }800\text{ cm}^{-1}$.

Na figura 4.9 também são apresentadas as regiões de alto número de onda dos espectros Raman, entre $3100\text{ e }2700\text{ cm}^{-1}$, característica de $\nu\text{C-H}$ de compostos orgânicos.³⁵³⁻

³⁵⁴ Para melhor visualização das bandas, são apresentadas em azul as intensidades multiplicadas por diferentes fatores. Pode-se observar nestes espectros a ausência de bandas para o material lamelar, enquanto que as amostras $\text{NbO}(\text{Butil})\text{-pH7}$ e $\text{NbO}(\text{TBA})\text{-pH7}$ apresentam as maiores intensidades relativas. Estes resultados confirmam a composição do material lamelar e a presença dos esfoliantes nos materiais obtidos das dispersões de pH 7. Além disso, os espectros destes materiais apresentam bandas fracas em *ca.* 1450 e *ca.* 1320 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a modos de deformação angular das ligações C-H ($\delta\text{C-H}$).³⁵³⁻

³⁵⁴ Comparando os materiais esfoliados nos pH 7 e 3, pode-se observar que para as dispersões tanto de $\text{NbO}(\text{Butil})$, como de $\text{NbO}(\text{TBA})$, há diminuição significativa das intensidades relativas das bandas dos esfoliantes, mas não o desaparecimento. Estes resultados indicam que ocorre significativa substituição dos cátions *n*-butilamônio ou tetrabutylamônio por prótons quando o pH das dispersões é reduzido para 3, mas não ocorre eliminação total do esfoliante dos materiais.

É importante ressaltar também que, considerando que os hexaniobatos apresentam bandas apenas abaixo de 1000 cm^{-1} , e devido aos efeitos de ressonância para a polianilina, os espectros Raman dos materiais híbridos de hexaniobato e polianilina, são exclusivamente devido ao polímero.

Portanto, os resultados de caracterização espectroscópica indicaram que os processos de esfoliação provocam interessantes mudanças estruturais do hexaniobato. As variações espectrais dependendo do esfoliante empregado e do pH das dispersões mostraram que as interações entre os cátions e as lamelas do hexaniobato dependem da forma como as lamelas se organizam (como nanofolhas ou *nanoscrolls*). De acordo com os espectros Raman, as nanofolhas e *nanoscrolls* de hexaniobato obtidos a partir das dispersões de pH 3 apresentam diferenças significativas para as bandas devido aos octaedros NbO_6 altamente distorcidos. Foi proposto que estes resultados são devido a diferenças entre as interações próton-lamela em resposta às diferentes morfologias dos materiais esfoliados.

4.4. Conclusões

A esfoliação de hexaniobato em sua forma protônica ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$) foi realizada pelo tratamento com soluções de *n*-butilamina e de hidróxido de tetrabutilamônio. As partículas esfoliadas, obtidas das dispersões coloidais, foram caracterizadas morfolologicamente e espectroscopicamente. Foi mostrado por microscopia eletrônica de varredura que a esfoliação com *n*-butilamina resulta majoritariamente em nanopartículas de formato de folhas, denominadas “nanofolhas”, enquanto que a esfoliação com hidróxido de tetrabutilamônio resulta em nanopartículas de formato tubular, denominadas “*nanoscrolls*”, resultantes do enrolamento das lamelas de hexaniobato. Foi mostrado por XRD que os sólidos obtidos das dispersões apresentam cristalinidade muito inferior ao material lamelar precursor, indicando a esfoliação do hexaniobato, em concordância com as imagens de SEM. Os dados espectroscópicos indicaram claramente que a diminuição do pH das dispersões de

hexaniobato esfoliado de 7 para 3 resulta na substituição incompleta dos cátions *n*-butilamônio e tetrabutilamônio por prótons. Considerando trabalhos da literatura, foi proposto que as diferenças espectrais entre as nanofolhas e os *nanoscrolls* de hexaniobato obtidos das dispersões de pH 3 são devido às diferentes interações entre os prótons e os átomos de oxigênio das lamelas em resposta às diferenças morfológicas dos materiais. Além disso, os resultados de espectroscopia Raman indicaram alterações estruturas das lamelas dos *nanoscrolls* de hexaniobato devido a mudanças espectrais nas regiões devido aos modos de $\nu_{\text{Nb-O}}$ dos octaedros fracamente distorcidos ($700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) e de deformação angular das unidades $[\text{NbO}_6]$ ($500\text{-}180\text{ cm}^{-1}$).

Capítulo 5
FILMES HÍBRIDOS
PREPARADOS PELA
TÉCNICA DE MONTAGEM
LAYER-BY-LAYER

Capítulo 5 – FILMES HÍBRIDOS PREPARADOS PELA TÉCNICA DE MONTAGEM *LAYER-BY-LAYER*

5.1. Motivação

Um método simples e de baixo custo para preparação de materiais híbridos é a montagem de filmes pela técnica *Layer-by-Layer* eletrostático (LbL). Esta técnica consiste na deposição alternada de polieletrólitos de cargas opostas sobre um substrato sólido e, através do número de bicamadas depositadas, é possível obter controle da espessura dos filmes preparados.^{343-344, 355-357} Uma das grandes vantagens desta técnica é que permite a interpenetração entre as camadas de policação e poliânion, possibilitando fortes interações entre os componentes do material híbrido, podendo resultar em mudanças estruturais e melhorias das propriedades. Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização de filmes preparados pela técnica de montagem LbL. Além disso, foram estudadas as propriedades eletrocromicas destes materiais, considerando que o hexaniobato apresenta interessante coloração quando reduzido eletroquimicamente,³⁴⁶ e de armazenamento de carga durante a eletro-inserção de íons lítio.

5.2. Parte Experimental

5.2.1. Preparação da dispersão de polianilina

A dispersão de PANI foi preparada de acordo com o descrito no capítulo 3. A concentração da dispersão para a montagem dos filmes LbL foi de *ca.* $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e esta foi filtrada em funil de Büchner e filtro de papel após ajuste do pH a 2,5, para eliminar partículas de polímero precipitado.

5.2.2. Preparação dos substratos

Os substratos de vidro (2,5 cm x 1 cm) foram preparados seguindo procedimento descrito por Izumi *et al.*³⁴⁴ Os substratos foram imersos em solução de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (7/3 v/v) durante 1 hora e lavados extensivamente com água deionizada. Em seguida, foram imersos em solução $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (5/1/1) e lavados novamente com água deionizada.

Substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) também foram empregados para montagem dos filmes híbridos (2,5 cm x 1 cm) e foram utilizados sem prévio tratamento.

5.2.3. Montagem dos filmes híbridos por LbL

Como apresentado no início do capítulo, para a montagem de filmes pela técnica LbL utilizam-se dispersões de polieletrólitos de cargas opostas. Para isso, foram utilizadas as dispersões de *nanoscrolls* de hexaniobato (poliânions), obtida pela esfoliação com TBAOH, e de PANI em água/DMA em pH 2,5 (polications). A montagem dos filmes foi realizada seguindo procedimento reportado por Izumi *et al.*, que prepararam filmes híbridos de polianilina e fosfato de zircônio.³⁴⁴ A deposição de cada bicamada de PANI/hexaniobato foi realizada como esquematizado na figura 5.1, e descrito a seguir: o substrato foi (1) imerso na dispersão de PANI-ES (pH 2,5) por 3 min, (2) lavado em água deionizada por imersão, (3) imerso em solução de HCl (de pH 2,5 ou 1 mol L⁻¹) por 30 s, (4) seco com fluxo de N₂; o substrato foi (5) imerso em dispersão coloidal de *nanoscrolls* de hexaniobato por 3 min, (6) lavado com água deionizada por imersão, (7) imerso em solução de HCl (de pH 2,5 ou 1 mol L⁻¹) por 30 s e, finalmente, (8) seco com fluxo de N₂. Este procedimento foi repetido por 15 vezes para fornecer filmes LbL com 15 bicamadas de PANI/hexaniobato. O processo de deposição de cada bicamada foi acompanhado por espectroscopia UV-VIS-NIR. Os filmes híbridos obtidos por este procedimento foram denominados “PNb-LbL(pH2,5)” ou “PNb-LbL(HCl1M)”, dependendo da acidez da solução de HCl, de pH 2,5 ou 1 mol L⁻¹, empregada nas etapas (3) e (7).

Figura 5.1. Representação esquemática da preparação de uma bicamada de PANI/hexaniobato (início no número 1). Os filmes híbridos caracterizados foram preparados pela repetição por 15 vezes da sequência de etapas.

5.2.5. Caracterização morfológica dos filmes LbL

Na caracterização morfológica dos filmes híbridos de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato, para uma mesma região do filme LbL, foram registradas imagens convencionais de SEM, por elétrons secundários (SEI), e de elétrons retroespalhados (BEI). Esta caracterização foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Érico Teixeira-Neto (IQ-USP), através da utilização de um *Fiel Emission Scanning Microscope* JEOL (JMS-6701F) da Central Experimental Multiusuário da Universidade Federal do ABC (CEM-UFABC), operando com voltagem de 5 kV.

5.2.6. Estudo espectro-eletroquímico dos filmes LbL

Os filmes PNB-LbL(HCl1M) foram caracterizados por medidas espectro-eletroquímicas (preparados sobre FTO), visando o estudo de suas propriedades electrocrômicas e de armazenamento de carga durante a redução eletroquímica. Para comparação, também foram caracterizados os filmes contendo apenas *nanoscrolls* de hexaniobato, preparados por

casting da dispersão coloidal das nanopartículas. Estes filmes foram denominados “NbONsc-cast”. Estes experimentos foram realizados no laboratório do Prof. Dr. Fritz Huguenin (FFCLRP-USP).

Na cela eletroquímica, os filmes LbL sobre FTO (área de 1 cm^2) foram utilizados como eletrodo de trabalho, uma placa de platina de 10 cm^2 como eletrodo auxiliar, e Ag/Ag^+ em solução $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em carbonato de propileno (PC) como eletrodo de referência. As medidas foram feitas utilizando-se solução eletrolítica $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 em PC em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. As medidas espectro-eletroquímicas foram realizadas em um espectrofotômetro USB4000 (Ocean Optics) operando com uma lâmpada de Tungstênio-Halogênio LSI e fibras ópticas com diâmetro de $600\text{ }\mu\text{m}$.

Medidas de espessura dos filmes PNb-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast foram realizadas por reflectância especular em um espectrofotômetro Mikropack Nanocalc 2000 (Ocean Optics) equipado com detector CCD, utilizando fibra óptica e lâmpada de halogênio como fonte de luz. As espessuras dos filmes foram determinadas a partir dos perfis dos espectros (franjas de interferência) e ajuste matemático utilizando-se o software Nanocalc (versão 2.3.1). Os valores de espessura obtidos para os filmes PNb-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast foram de 90 ± 4 e $200 \pm 4\text{ nm}$, respectivamente. Os perfis dos espectros utilizados para determinação dos valores de espessura dos filmes estão apresentados no Anexo 2.

5.3. Resultados e Discussão

A deposição das bicamadas de PANI/hexaniobato foi acompanhada por espectroscopia UV-VIS-NIR. A figura 5.2 apresenta os espectros dos filmes híbridos preparados empregando-se as soluções de HCl de pH 2,5 (PNb-LbL(pH2,5)) e 1 mol L^{-1} (PNb-LbL(HCl1M)), em função do número de bicamadas depositadas. Para ambos os filmes, observam-se bandas largas com máximos na região do NIR, que sofrem aumento gradual de intensidade em função do número de bicamadas depositadas. Estas bandas podem ser

atribuídas aos segmentos polarônicos da PANI e indicam a presença do polímero dopado nos filmes híbridos.^{104-106, 344, 358-359}

Comparando-se os espectros dos filmes híbridos, pode-se observar que o espectro do PNB-LbL(HCl1M) apresenta uma cauda de absorção que se estende para a região do NIR, enquanto que a intensidade da banda do filme PNB-LbL(pH2,5) decresce rapidamente para maiores comprimentos de onda. A alta intensidade da cauda estendida na região do NIR pode ser atribuída a segmentos polarônicos com alta deslocalização eletrônica (carregadores de carga livres), resultantes da dopagem secundária da PANI.^{104-106, 344, 358-359} Além disso, observa-se que o máximo de absorção do filme PNB-LbL(HCl1M) é deslocado para maior comprimento de onda (980 nm). Estes resultados indicam que este filme apresenta nível de dopagem (protonação) superior ao filme PNB-LbL(pH2,5), e estão em concordância com os procedimentos de preparação, em que se empregaram soluções de HCl de diferentes acidez.

O hexaniobato apresenta banda de absorção abaixo de 500 nm, atribuída à transição de transferência de carga (CT) dos orbitais 2p dos átomos de oxigênio para os orbitais 4d dos átomos de nióbio.^{246, 249-250, 346-347} As bandas de altas intensidades relativas em comprimentos

Figura 5.2. Espectros UV-VIS-NIR dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas.

de onda abaixo de 400 nm podem ser atribuídas às contribuições tanto do hexaniobato como das transições π - π^* dos segmentos benzenóides da PANI.^{104-106, 344, 358-359} Portanto, os resultados da figura 5.2 indicam que a PANI nos filmes híbridos apresentam variações conformacionais e elevados níveis de dopagem, indicando a ocorrência da dopagem secundária do polímero.

Para verificar a qualidade dos filmes híbridos e confirmar o processo de montagem *layer-by-layer*, as intensidades das bandas em 890 e 980 nm, para os filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M), respectivamente, foram analisadas em função do número de bicamadas depositadas (figura 5.3). É possível observar que para ambos os filmes híbridos há aumento linear da absorbância, indicando que a deposição de PANI ocorre de forma reprodutível até a 15ª bicamada. Estes resultados confirmam a preparação de filmes multicamadas pela técnica de montagem LbL. Resultados complementares mostraram que filmes com mais de 20 bicamadas podem ser obtidos, dependendo das condições de preparação, como concentração da dispersão de PANI e acidez da solução de HCl empregada (Anexo 2).

Figura 5.3. Valores de absorbância dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas.

A caracterização estrutural da PANI nos filmes híbridos foi realizada por espectroscopia Raman. Como indicado pelos espectros UV-VIS-NIR da figura 5.2, através da utilização de radiação excitante na região do NIR é possível obter espectros Raman em condição estrita de ressonância com os segmentos polarônicos dos filmes híbridos. A figura 5.4 apresenta os espectros Raman obtidos com radiação de 1064 nm dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) e, para comparação, os espectros da PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e da PANI-ES preparada por rota convencional (em HCl 1 mol L⁻¹). Comparando-se os espectros do filme PNB-LbL(pH2,5) e da PANI em dispersão de pH 2,5, as bandas do filme híbrido em 1620-1590, 1506, 1377-1331 e 1173 cm⁻¹ podem ser associadas às bandas da PANI em dispersão em 1617-1594, 1505, 1375-1330 e 1175 cm⁻¹, atribuídas a ν C-C, β N-H, ν C-N⁺ e β C-H dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente.^{232, 304, 308-309} Estes resultados estão de acordo com os espectros UV-VIS-NIR da figura 5.2 e indicam a presença dos carregadores de carga da polianilina no filme híbrido preparado em pH 2,5. A comparação entre os espectros do filme PNB-LbL(HCl1M) e da PANI-ES permite a

Figura 5.4. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) dos filmes híbridos PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em HCl 1 mol L⁻¹).

associação das bandas em 1620-1587, 1504, 1373-1335 e 1174 cm^{-1} do filme híbrido com as bandas em 1615-1589, 1503, 1348-1329 e 1170 cm^{-1} da PANI-ES. Estas bandas podem ser atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{*+}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente.^{232, 304, 308-309}

A comparação entre os espectros dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) na figura 5.4 revela diferenças de intensidades relativas para a banda no intervalo 1400-1300 cm^{-1} , atribuída a $\nu\text{C-N}^{*+}$ dos segmentos polarônicos.^{232, 304, 308-309} A maior intensidade relativa em 1377 cm^{-1} para o filme preparado em pH 2,5 indica que os segmentos polarônicos neste material apresentam menor deslocalização eletrônica em relação ao preparado em HCl 1 mol L^{-1} . Isto está de acordo com os resultados de UV-VIS-NIR, que mostraram que a cauda de absorção na região do NIR para o filme PNB-LbL(pH2,5) apresenta menor intensidade em comparação ao observado para o filme PNB-LbL(HCl1M). Além disso, como apresentado anteriormente para amostras de PANI após desdopagem, a banda em 1375 cm^{-1} pode ser atribuída a segmentos polarônicos em quantidades residuais após tratamento com solução alcalina, que apresentam baixa deslocalização eletrônica devido à presença majoritária dos segmentos quinóides característicos da forma base de esmeraldina (PANI-EB).

Para o estudo comparativo dos estados de dopagem da polianilina nos diferentes materiais, foi utilizada a radiação excitante em 632,8 nm para obtenção dos espectros Raman, como apresentado na figura 5.5. Pode-se notar nos espectros do filme PNB-LbL(pH2,5) e da PANI em dispersão de pH 2,5 que as bandas no intervalo 1550-1420 cm^{-1} apresentam altas intensidades relativas, enquanto que as em 1380-1330 cm^{-1} apresentam baixas intensidades relativas. Embora o primeiro intervalo de número de onda possa estar associado a diferentes tipos de segmentos, tanto da PANI dopada como da não dopada, o segundo intervalo é característico da PANI dopada. Estes resultados indicam que a PANI no filme PNB-LbL(pH2,5) e em dispersão de pH 2,5 apresentam menores graus de dopagem, em

Figura 5.5. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos filmes híbridos PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em HCl 1 mol L^{-1}).

concordância com os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 1064 nm (figura 5.4) e com os resultados de UV-VIS-NIR (figura 5.2). As bandas em 1620-1585, 1378-1335, 1219 e 1166 cm^{-1} no espectro do filme PNB-LbL(pH2,5) podem ser associadas às bandas do espectro da PANI em pH 2,5 em 1615-1582, 1375-1336, 1219 e 1165 cm^{-1} . Estas bandas podem ser atribuídas a $\nu\text{C-C}$ (formas dopada e não dopada), $\nu\text{C-N}^{++}$ (forma dopada), $\nu\text{C-N}$ (forma não dopada) e $\beta\text{C-H}$ (formas dopada e não dopada), respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306}

No espectro do filme PNB-LbL(HCl1M), as bandas em 1622-1586, 1337 e 1171 cm^{-1} podem ser associadas às bandas no espectro da PANI-ES em 1619-1579, 1336-1317 e 1164 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ da forma dopada da PANI, respectivamente.^{295-297, 299, 304,}

³⁰⁶ Estes resultados indicam a presença da forma dopada da polianilina no filme híbrido

preparado com HCl 1 mol L⁻¹, em concordância com os resultados de UV-VIS-NIR e Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm). A figura 5.5 mostra também que os espectros dos dois filmes híbridos apresentam ombros em 1645 e 1400 cm⁻¹, que não são observados para as amostras de PANI. Estas bandas são características de segmentos tipo-fenazina de ligações cruzadas em polianilina.^{136, 323, 342, 358-361} Embora os efeitos de aquecimento local tenham sido evitados durante a aquisições dos espectros Raman pela utilização de potências de laser muito baixas (< 40 μW, veja capítulo 3), a formação das ligações cruzadas podem ter sido induzidas devido à fotoatividade do hexaniobato nos filmes híbridos. É reportado na literatura que o hexaniobato atua como catalisador na decomposição foto-induzida do corante vermelho 2G devido à formação de espécies reativas, como radicais OH[•].³⁶²

Na figura 5.5 observa-se ainda que os espectros dos materiais no intervalo de 1550-1425 cm⁻¹ apresentam diferenças significativas de largura e número de onda dos máximos. Como apresentado na introdução (capítulo 1), e de acordo com a literatura, as vibrações que dão origem a bandas Raman neste intervalo são βN-H dos segmentos polarônicos, νC-C dos segmentos bipolarônicos, e νC=N dos segmentos quinóides.^{295-297, 299, 304, 306} Portanto, através da análise detalhada deste intervalo de número de onda é possível estudar comparativamente tanto no grau de dopagem (protonação), como as populações relativas dos carregadores de carga (pólarons e bipólarons) da PANI.

A figura 5.6 apresenta os resultados de ajuste de curvas gaussianas para as bandas no intervalo de 1550-1425 cm⁻¹ dos espectros dos filmes híbridos PNb-LbL(pH2,5) e PNb-LbL(HCl1M), da PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e da PANI-ES preparada por rota convencional (em HCl 1 mol L⁻¹). As curvas ajustadas para o filme híbrido PNb-LbL(pH2,5) e para a PANI em dispersão de pH 2,5 mostram a contribuição das bandas em 1470 e 1464 cm⁻¹, respectivamente, que podem ser atribuídas a νC=N de segmentos quinóides. Estes resultados indicam a presença dos segmentos da forma não dopada da

Figura 5.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) no intervalo $1550\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$ para os filmes híbridos PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) e das amostras de PANI em dispersão de água/DMA em pH 2,5 e de PANI-ES preparada por rota convencional (em HCl 1 mol L^{-1}). As linhas tracejadas são os resultados do ajuste de curvas gaussianas, que podem ser atribuídas a bandas de $\beta\text{N-H}$ dos pólarons (verde), $\nu\text{C-C}$ dos bipólarons (vermelho) e $\nu\text{C=N}$ dos segmentos quinóides (azul).

PANI, em concordância os resultados da figura 5.5, principalmente com a presença da banda em 1219 cm^{-1} ($\nu\text{C-N}$ dos segmentos quinóides). No entanto, o ajuste de curvas para estes materiais também mostra a contribuição das bandas em 1502 cm^{-1} para o filme PNB-LbL(pH2,5) e em 1493 cm^{-1} para a PANI em pH 2,5, que podem ser atribuídas a $\beta\text{N-H}$ de pólarons e a $\nu\text{C-C}$ de bipólarons, respectivamente. Estes resultados revelam que estes materiais, embora sujeitos a meios de acidez similares (pH 2,5), apresentam diferenças nas populações relativas dos carregadores de carga, sendo observada a presença dos segmentos polarônicos em maior proporção no filme híbrido. Estes resultados estão de acordo com o discutido anteriormente para os espectros UV-VIS-NIR e Raman.

A comparação dos ajustes de curvas para o filme PNB-LbL(HCl1M) e para a PANI-ES mostra que estes materiais apresentam bandas de números de ondas bastante similares, em 1510 e 1486 cm^{-1} , e em 1512 e 1483 cm^{-1} , respectivamente. As bandas em 1510 e 1512 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\beta\text{N-H}$ de pólarons, enquanto que as bandas em 1486 e 1483 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C-C}$ de bipólarons. De acordo com as curvas ajustadas na figura 5.6, a razão das intensidades (ou áreas) destas bandas no espectro do filme PNB-LbL(HCl1M) (1510 cm^{-1} /1483 cm^{-1}) indica a maior população relativa de pólarons no filme híbrido. Considerando que estes dois materiais tenham sido preparados utilizando meios de acidez semelhantes (HCl 1 mol L^{-1}), a maior intensidade relativa da banda dos pólarons no filme híbrido indica que há maior conversão dos bipólarons a pólarons neste material, provavelmente devido a mudanças conformacionais na polianilina (dopagem secundária). Além disso, é reportado na literatura que diferentes tipos de niobatos (hexaniobatos, triniobatos e titanoniobatos) apresentam sítios ácidos de Brønsted e, por isso, estes materiais apresentam desempenhos interessantes como catalisadores sólidos ácidos.²⁶⁵⁻²⁶⁷ Estas mudanças podem ter sido induzidas por fortes interações entre cadeias de PANI dopada (polications) e os *nanoscrolls* de hexaniobato (poliânions), e pelo aumento do nível de dopagem da PANI pela alta acidez da superfície do hexaniobato. Estes resultados estão de acordo com os espectros UV-VIS-NIR do filme híbrido (figura 5.2), e com a literatura, que tem mostrado que a dopagem secundária da polianilina pode ser induzida quando montada em filmes LbL.³⁴⁴

A caracterização morfológica dos filmes híbridos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura e a figura 5.7 apresenta as imagens de SEM dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) em diferentes magnificações. A comparação das imagens 5.7A e B mostram que os filmes apresentam superfícies porosas de morfologias bastante semelhantes. As imagens de maiores magnificações (5.7C-F) mostram que os filmes são

Figura 5.7. Imagens de SEM dos filmes híbridos PNb-LbL(pH2,5) e PNb-LbL(HCl1M) em diferentes magnificações.

compostos por estruturas interconectadas de superfícies rugosas, formando uma rede. Refere-se ao termo “superfície rugosa” a topografia relativamente heterogênea das nanopartículas em comparação com os *nanoscrolls* de hexaniobato (imagens 4.5C e D, página 116), analisada

por inspeção visual das imagens de SEM. De acordo com as imagens 5.7E e F, estas estruturas apresentam alta razão de aspecto, com diâmetros inferiores a 100 nm. Considerando que para a preparação dos filmes híbridos foram empregadas dispersões de PANI (sem morfologia definida) e de *nanoscrolls* de hexaniobato, as imagens da figura 5.7 sugerem que a morfologia nanoestruturada observada nos filmes seja devido principalmente às nanopartículas de hexaniobato.

Para confirmar a presença das nanoestruturas de hexaniobato nos filmes híbridos, imagens do filme PNb-LbL(HCl1M) foram comparadas com imagens de *nanoscrolls* de hexaniobato e a caracterização morfológica do filme foi detalhada por imagens de SEM obtidas por elétrons retroespalhados (BEI), conforme apresentado na figura 5.8. A imagem convencional de SEM dos *nanoscrolls* de hexaniobato apresentada na figura 5.8A, obtida por elétrons secundários, é bastante similar às imagens apresentadas no capítulo 4, que mostram partículas de formato tubular com alta razão de aspecto. De acordo com o estudo morfológico apresentado no capítulo 4, estas nanoestruturas de hexaniobato apresentam larga distribuição de diâmetros externos, com valor médio de *ca.* 26 ± 5 nm. A comparação das imagens convencionais de SEM dos *nanoscrolls* de hexaniobato e do filme PNb-LbL(HCl1M) (figuras 5.8A e B) mostra que o filme híbrido apresenta nanopartículas de alta razão de aspecto, mas superfícies de maior rugosidade. Esta rugosidade, não observada para a amostra de *nanoscrolls* de hexaniobato, pode ser associada à presença de polianilina adsorvida sobre as nanopartículas do componente inorgânico, compondo assim o material híbrido nanoestruturado.

As imagens de elétrons retroespalhados (BEI) apresentam maiores contrastes para regiões com alto número atômico médio. Com isso, as imagens de BEI dos filmes híbridos devem apresentar maior contraste devido aos *nanoscrolls* de hexaniobato, que possuem maior número atômico médio comparado à polianilina. A imagem de BEI do filme

Figura 5.8. Imagens convencionais de SEM, obtidas por elétrons secundários (SEI), dos (A) nanoscrolls de hexaniobato e do (B) filme PNb-LbL(HCl1M), e imagem de SEM obtida por elétrons retroespalhados (BEI) do (C) filme PNb-LbL(HCl1M). As regiões circuladas em amarelo mostram as diferenças entre as imagens de SEI e BEI, onde a rugosidade devido à PANI no filme híbrido é observada apenas na imagem de SEI.

PNb- LbL(HCl1M) na figura 5.8C mostra claramente a presença de nanoestruturas com alta razão de aspecto nas mesmas regiões onde são observados os *nanoscrolls* de hexaniobato na imagem de SEI (figura 5.8B). As regiões circuladas em amarelo mostram as diferenças entre

as imagens de SEI e BEI, sendo que a rugosidade superficial devido à PANI é observada apenas na imagem de SEI. Portanto, os resultados apresentados na figura 5.8 confirmam que o filme híbrido preparado pela técnica de montagem LbL é constituído de *nanoscrolls* de hexaniobato recobertos por polianilina, formando um material cujos componentes são combinados em escala nanométrica.

Como mencionado no início do capítulo, foram realizados estudos das propriedades de armazenamento de carga durante a eletro-inserção de lítio e das propriedades eletrocromicas, considerando principalmente a interessante coloração que o hexaniobato apresenta quando reduzido eletroquimicamente.³⁴⁶ A figura 5.9A apresenta os espectros UV-VIS-NIR do filme híbrido PNb-LbL(HCl1M) e do filme contendo apenas *nanoscrolls* de hexaniobato (NbONsc-cast), preparados sobre substrato de vidro. Como discutido anteriormente, o espectro do filme

Figura 5.9. (A) Espectros UV-VIS-NIR do filme híbrido PNb-LbL(HCl1M) e do filme de nanoscrolls de hexaniobato preparado por casting (NbONsc-cast). Variações de absorbância (B) do filme PNb-LbL(HCl1M) e (C) do filme NbONsc-cast em diferentes potenciais aplicados (vs. Ag/Ag⁺). Solução eletrolítica de de LiClO₄ 0,5 mol L⁻¹ em PC.

NbONsc-cast apresenta a absorção abaixo de 500 nm atribuída à transição de transferência de carga devido ao hexaniobato, enquanto que a absorção nesta região de comprimento de onda para o filme PNb-LbL(HCl1M) possui contribuição tanto do hexaniobato e das transições π - π^* dos pólarons da PANI. Além disso, o polímero contribui para a cauda de absorção em comprimentos de onda na região do NIR, que não é observada para o filme NbONsc-cast.

Para a investigação das variações de absorbância nos filmes PNb-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast em diferentes estados de oxidação, os materiais foram preparados sobre substratos de FTO. As figuras 5.9B e C apresentam as variações de absorbância (ΔA) para os filmes PNb-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast em diferentes potenciais aplicados (*vs.* Ag/Ag⁺). É observado na figura 5.9B que os valores de ΔA do filme híbrido diminuem entre +0,8 e -0,8 V. Estes resultados indicam a diminuição da população dos pólarons da PANI durante a redução eletroquímica. Para potenciais mais negativos, as variações de absorbância aumentam devido à redução sítios Nb(V) a Nb(IV), com máximos de ΔA entre 400 e 500 nm. Para o filme NbONsc-cast, observa-se na figura 5.9C o aumento dos valores de ΔA em -1,8 V, porém estas variações são inferiores às apresentadas pelo filme híbrido.

A figura 5.10A apresenta os voltamogramas cíclicos (CV) do filmes PNb-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast sobre FTO. Nestas curvas de CV, a redução eletroquímica é acompanhada pela eletro-inserção de íons lítio ocorre durante a varredura para potenciais negativos, enquanto que o processo de eletro-desinserção ocorre durante a varredura para potenciais positivos. Durante a varredura para potencial negativo, os picos em *ca.* +0,22 e -0,77 são associados à redução da PANI (transição esmeraldina/leucoesmeraldina), enquanto que o pico intenso em *ca.* -1,45 V corresponde à redução dos sítios Nb(V) a Nb(IV). Os picos correspondentes a estes processos redox também são observados na varredura para potencial positivo. Os picos em -0,82 e +0,33 V são atribuídos principalmente à oxidação do hexaniobato (transição Nb(IV)/Nb(V)) e da PANI (transição leucoesmeraldina/ esmeraldina),

Figura 5.10. (A) CV do filme híbrido PNb-LbL(HCl1M) (—) e do filme de nanoscrolls de hexaniobato preparado por casting, NbONsc-cast (---). (B) Perfis de variação de absorvância em 420 (—●—) e 800 nm (—○—) em função do potencial aplicado para o filme híbrido PNb-LbL(HCl1M). Solução eletrolítica de LiClO_4 0,5 mol L^{-1} em PC. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . O inset na figura (A) apresenta a ampliação do perfil do fluxo de corrente para o filme NbO-cast durante o ciclo voltamétrico.

respectivamente. Comparando-se as curvas CV do filme híbrido e do filme NbONsc-cast, observa-se que o filme contendo apenas *nanoscrolls* de hexaniobato possui eletroatividade muito baixa, sendo que os baixos valores de corrente em potenciais mais negativos que -1,5 V são atribuídos à eletro-inserção de íons lítio e à decomposição redutiva da solução eletrolítica na superfície do eletrodo contendo os *nanoscrolls* de hexaniobato.

A partir da curva CV na figura 5.10A, o valor calculado da carga eletro-inserida no filme PNB-LbL(HCl1M) foi de *ca.* 7,8 mC cm⁻¹. Considerando a espessura do filme de *ca.* 90 nm, a capacidade específica do filme híbrido é *ca.* 870 C cm⁻³, valor superior ao reportado para eletrodos contendo apenas PANI (*ca.* 770 C cm⁻³).³⁶³ Portanto, os resultados da figura 5.10A indicam que o filme híbrido de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato apresentam propriedades de armazenamento de carga superiores aos filmes constituídos apenas PANI ou hexaniobato. Através da análise da curva CV na figura 5.10A, é observado ainda que a PANI contribui com 0,69 mC cm⁻² da carga eletro-inserida, que corresponde a apenas 9% (76 C cm⁻³) do total da capacidade específica do filme híbrido. Estes resultados indicam claramente que o efeito sinérgico nas propriedades de armazenamento de carga do material é atribuído principalmente ao grande aumento da eletroatividade do hexaniobato no filme híbrido. Portanto, estes resultados sugerem que os sítios de Nb(V) estão mais acessíveis aos íons lítio na matriz do nanomaterial híbrido em comparação com o filme contendo apenas *nanoscrolls* de hexaniobato. Além disso, a presença da polianilina no filme pode melhorar a conectividade entre as nanopartículas de hexaniobato e, conseqüentemente, aumentar as condutividades eletrônicas e iônicas do material.

As propriedades eletrocromáticas do filme híbrido foram estudadas pela análise das variações de absorbância (em 420 e 800 nm) em função do potencial durante a voltametria cíclica, como apresentado na figura 5.10B. Os resultados mostram que as variações de absorbância diminuem em -0,95 V e aumentam em potenciais mais negativos para ambos os comprimentos de onda durante a eletro-inserção dos íons lítio. Além disso, durante o processo inverso, os valores de ΔA alcançam os mínimos em *ca.* -0,05 V e aumentam para potenciais mais positivos. Uma vez que os valores de ΔA também estão associados à população dos pólarons da PANI,⁹⁷ e que diminuem até -0,95 V durante a varredura negativa e aumentam durante varredura positiva, os resultados da figura 5.10B confirmam que os picos de redução em +0,22 e -0,77 V estão associados principalmente à redução da polianilina do

estado esmeraldina ao leucoesmeraldina, e o pico de oxidação em +0,33 V à oxidação do estado leucoesmeraldina a esmeraldina. A presença de dois picos de redução para a PANI ao invés de apenas um pode ser devido à blindagem dos íons lítio aos sítios de PANI ou também à dopagem secundária do polímero devido à presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato no filme híbrido. Embora os íons lítio sejam inseridos nos sítios de PANI em intervalos de potencial distintos, as curvas de corrente e variação de absorbância na figura 5.10 mostram que a oxidação em ambos os sítios ocorre em potenciais mais positivos que -0,05 V. Além disso, é importante mencionar que a carga associada à redução da PANI entre +0,8 e -0,9V ($0,71 \text{ mC cm}^{-2}$) é inferior à carga de oxidação entre -0,05 e +0,8 V ($1,03 \text{ mC cm}^{-2}$). Estes resultados indicam que para este intervalo de potenciais durante a varredura positiva há uma pequena contribuição da carga de oxidação do hexaniobato.

Os resultados da figura 5.10B mostram também que em +0,8 V as diferenças entre os valores de ΔA são pequenas antes e após o ciclo voltamétrico. Estes resultados indicam que o sistema eletroquímico é quimicamente reversível. Esta característica é importante para o desenvolvimento de materiais para dispositivos eletrocrômicos. Além disso, o filme híbrido apresenta comportamento eletrocrômico multicolorido, e apresenta eficiências eletrocrômicas (η) distintas em função do potencial aplicado. Para a absorção em 420 nm, os valores de η são *ca.* $-41 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ quando o potencial varia de +0,8 a -0,9 V (durante a redução da PANI), e *ca.* $24 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ entre -0,9 e -1,8 V (redução do hexaniobato). Para a absorção em 800 nm, os valores de η são *ca.* -55 e $8 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ para os mesmos intervalos de potencial. Os valores de eficiência eletrocrômica obtidos são maiores que da PANI e similares aos observados para eletrodos de PANI dopada secundariamente, em meio não aquoso.³⁶⁴ No entanto, os valores de η do filme híbrido de PANI e hexaniobato são inferiores aos observados para filmes LbL de hexaniobato e polialilamina, de *ca.* $65 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$, considerando o comprimento de onda de máxima ΔA (470 nm).³⁴⁶

Embora as eficiências eletrocromicas para o filme híbrido de PANI e hexaniobato não sejam superiores aos observados pra filmes contendo hexaniobato, o filme híbrido preparado é uma alternativa bastante atrativa, pois apresenta eficiências superiores a outros eletrodos, por exemplo, contendo WO_3 ,³⁶⁵ e apresentam variação de coloração em uma ampla região do espectro eletromagnético.

5.4. Conclusões

Filmes híbridos de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato foram preparados pela técnica de montagem *layer-by-layer* e caracterizados por técnicas de espectroscopia, microscopia e espectro-eletoquímica. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, os filmes são constituídos pelas nanoestruturas de hexaniobato contendo a polianilina adsorvida sobre suas superfícies, indicando a combinação dos componentes na escala nanométrica. Foi mostrado por espectroscopia Raman que a polianilina apresenta alto grau de dopagem no filme dependendo das condições de preparo, indicando a dopagem secundária do polímero no material híbrido. Estes resultados foram atribuídos à forte interação eletrostática e ligações de hidrogênio entre o polímero e as nanopartículas 1D de hexaniobato. Devido a estas características interessantes em comparação com o polímero prístino, os filmes híbridos apresentaram eficiências eletrocromicas superiores comparadas a eletrodos contendo apenas polianilina ou hexaniobato. Além disso, os filmes híbridos apresentaram interessante caráter multicolorido (variação de cor em 440 e 800 nm) e alta capacidade de armazenamento de carga. Portanto, os resultados apresentados mostram que este nanomaterial é um interessante eletrodo modificado para desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos alternativos aos preparados empregando materiais mais estudados, como o WO_3 .

Capítulo 6

MISTURA DAS DISPERSÕES DE POLIANILINA E *NANOSCROLLS* DE HEXANIOBATO

Capítulo 6 – MISTURA DAS DISPERSÕES DE POLIANILINA E NANOSCROLLS DE HEXANIOBATO

6.1. Motivação

O procedimento de preparação de materiais híbridos abordado neste capítulo apresenta ótima reprodutibilidade e possibilita o controle da proporção entre os componentes no material, pela utilização de diferentes volumes das dispersões. Estas características de preparação nem sempre são acessíveis por outros métodos, como montagem de filmes por LbL, ou polimerização de anilina *in-situ*. Por utilizar a polianilina previamente polimerizada, esta rota *ex-situ* é conveniente, pois não necessita a etapa de identificação dos produtos formados durante a polimerização da anilina, em comparação com as rotas *in-situ* que serão abordadas em capítulos posteriores. Considerando essas vantagens, diferentes tipos de estudo podem ser feitos, como o efeito da acidez do meio sobre a dopagem da PANI e o efeito da proporção entre os componentes sobre a estrutura e propriedades do material.

Neste capítulo será apresentada a caracterização de materiais híbridos preparados pela mistura de dispersões de PANI e de *nanoscrolls* hexaniobato.

6.2. Parte Experimental

6.2.1. Dispersões de polianilina e de nanoscrolls de hexaniobato

Para a preparação dos materiais híbridos, foram utilizadas dispersões de PANI em água/DMA obtidas de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3. A concentração das dispersões foi de *ca.* $4,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e o seu pH foi ajustado 2,5 pela adição de gotas de solução de HCl 1 mol L^{-1} .

As dispersões de *nanoscrolls* de hexaniobato foram preparadas de acordo com o descrito no capítulo 3, com concentrações de $1,2 \text{ g L}^{-1}$ (ou $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Para preparação dos materiais híbridos, o pH destas dispersões foi ajustado a 2,5 pela adição de gotas de solução de HCl 1 mol L^{-1} .

6.2.2. Preparação dos materiais híbridos

Os materiais híbridos foram preparados pela mistura das dispersões de pH 2,5, conforme ilustrado na figura 6.1 e descrito a seguir. Foram adicionados lentamente 17,0 mL de dispersão de PANI (tempo de adição de 10 min) a 55 mL dispersão de *nanoscrolls* de hexaniobato. Após agitação por 48 h, a mistura foi dividida em duas partes de volumes iguais. Uma das partes foi centrifugada para obtenção do sólido, denominado “PNb-mist(A)”, e à outra parte foram adicionadas gotas de HCl concentrado para redução do pH a *ca.* 0,1, e centrifugada para obtenção do sólido, denominado “PNb-mist(A)-ac”. Este procedimento teve

Figura 6.1. Representação esquemáticas do procedimento de preparação dos materiais híbridos pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato.

por objetivo a obtenção de materiais para o estudo do efeito do pH do meio sobre a estrutura da polianilina.

Conforme apresentado na tabela 6.1, também foram feitas preparações empregando diferentes volumes das dispersões de PANI e hexaniobato, resultando em materiais híbridos com diferentes proporções em massa dos componentes. Estas preparações foram feitas em meio de pH 2,5. Na tabela 6.1 são apresentados também os valores estimados por análise termogravimétrica (TGA) para as proporções em massa de PANI e hexaniobato nos diferentes materiais. Os dados de TGA serão discutidos posteriormente.

Tabela 6.1. Volumes das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato empregadas para preparação dos materiais híbridos, e valores estimados das proporções em massa dos componentes.

Material híbrido	Dispersão de PANI/ mL	Dispersão de nanoscrolls de hexaniobato/ mL	pH do meio	% m/m PANI / hexaniobato ^a
PNb-mist(A)	17,0	55	2,5	35 / 55
PNb-mist(A)-ac	17,0	55	0,1	32 / 57
PNb-mist(B)	30,5	190	2,5	25 / 68
PNb-mist(C)	30,0	620	2,5	13 / 82

^a valores estimados por análise termogravimétrica (perda de massa durante o evento térmico principal, em ca. 250-650 °C, e massa residual.)

6.2.3. Obtenção das amostras sólidas de nanoscrolls de hexaniobato

Para comparação com os dados de SEM e XRD dos materiais híbridos, amostras de *nanoscrolls* de hexaniobato foram obtidas na forma de pó através do seguinte procedimento. A cerca de 25 mL da dispersão coloidal contendo os *nanoscrolls* de hexaniobato foram adicionadas gotas de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ para ajustar o pH a 2,5. Em seguida, a dispersão foi centrifugada a 7000 rpm por 20 min e o sobrenadante foi descartado. O sólido foi obtido por secagem do solvente em dessecador.

6.2.3. Caracterização morfológica por SEM e espectroscopia de energia dispersiva

As imagens de SEM foram registradas em um microscópio Field Emission Scanning Microscope JEOL JSM-7401, da Central Analítica do Instituto de Química da USP (CA-IQUSP), realizando-se medidas de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX) para sondar a presença de átomos de nióbio nos materiais. Os espectros foram obtidos utilizando voltagem de 7 ou 8 kV, dependendo da amostra. Para preparação das amostras para as medidas, as amostras em forma de pó foram dispersas em acetona e depositadas sobre substratos de silício, que foram fixados a um suporte (*stub*) de alumínio por fita adesiva dupla-face de cobre.

6.3. Resultados e Discussão

A caracterização morfológica dos materiais híbridos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. Para algumas regiões das amostras foram obtidos espectros de EDX com objetivo principal de sondar a presença de átomos de nióbio nos materiais. A figura 6.2 apresenta as imagens de SEM, e os respectivos espectros de EDX, das amostras de *nanoscrolls* de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e hexaniobato (PNb-mist(A) e PNb-mist(C)). A imagem dos *nanoscrolls* de hexaniobato (figura 6.2A) é bastante similar às imagens apresentadas nos capítulos anteriores e confirmam a obtenção das nanopartículas de hexaniobato. As imagens dos materiais híbridos mostram a presença de partículas de morfologias similares aos *nanoscrolls* de hexaniobato da figura 6.2A, porém apresentam regiões sem morfologia definida, que podem ser atribuídas à polianilina. Comparando as imagens dos materiais híbridos, observa-se um número maior de nanopartículas atribuídas aos *nanoscrolls* de hexaniobato no material PNb-mist(C), na figura 6.2C, em relação ao material PNb-mist(A), na figura 6.2B. Estes resultados estão em concordância com dados de TGA (discutidos posteriormente) e com o método de

Figura 6.2. Imagens de SEM e espectros de EDS (A) dos nanoscrolls de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato (B) PNB-mist(A) e (C) PNB-mist(C). As setas vermelhas indicam as regiões das quais foram obtidos os espectros de EDX. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(A) e PNB-mist(C) são de 35/55 e 13/82, respectivamente.

preparação dos materiais, utilizando maior proporção de hexaniobato para a preparação do PNB-mist(C) (veja tabela 6.1). A imagem do material PNB-mist(A)-ac, apresentada no Anexo 3, mostra grande similaridade morfológica com o material PNB-mist(A). Estes resultados indicam que o pH do meio de preparação não afeta de forma significativa a morfologia das partículas nos materiais. No entanto, como será discutido na análise dos difratogramas de raios X, há possibilidade de intercalação de PANI para o material preparado em pH 0,1.

Os espectros de EDX na figura 6.2 apresentam picos característicos de carbono (K_{α}), oxigênio(K_{α}), alumínio(K_{α}), silício(K_{α}), nióbio (L_{α}) e cloro (K_{α}).³⁶⁶ Os picos intensos atribuídos aos átomos de nióbio são observados nos espectros de todos os pontos analisados, confirmando a presença deste elemento que constitui os *nanoscrolls*. A presença de picos associados a átomos de silício e alumínio pode ser atribuída ao substrato e suporte do substrato, utilizados para as medidas. O pico relativo a cloro é devido ao ácido clorídrico utilizado para acidificação das dispersões para pH 2,5. Pode-se observar também que os espectros de EDX dos diferentes materiais apresentam grande variação das intensidades relativas de picos de baixa energia, associados a carbono e oxigênio. No entanto, as intensidades de picos devido a átomo de baixa massa atômica, como carbono e oxigênio, não são confiáveis para comparação das composições dos materiais, pois os fótons emitidos devido a estes elementos sofrem uma série de interferências, como interação com os materiais da amostra e do equipamento.³⁶⁶

A figura 6.3 apresenta os difratogramas de raios X da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), dos *nanoscrolls* de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pelas misturas das dispersões de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato. O XRD da PANI-ES apresenta picos largos e de baixa intensidade que, de acordo com Pouget *et al.*,³⁶⁷ indicam que a forma cristalina da amostra é a pseudo-ortorrômbica (ES-tipoI). Os picos de difração correspondentes às distâncias interplanares de 6,0, 4,3 e 3,5 Å podem ser indexados aos planos (010), (100) e (110), respectivamente.^{130, 367} Conforme discutido no capítulo 4, o XRD

dos *nanoscrolls* apresenta pico largo e de baixa intensidade correspondente a 9,2 Å, que pode ser indexado aos planos (040) do hexaniobato precursor. A comparação deste valor de espaçamento interplanar como o observado para a forma lamelar precursora ($\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot\text{H}_2\text{O}$), de 8,0 Å,^{241, 274, 349} indica que os *nanoscrolls* de hexaniobato apresentam menor organização interlamelar, com maior grau de hidratação. A presença dos picos correspondentes a 3,8, 3,6 e 3,2 Å no XRD dos *nanoscrolls* (planos (200), (180) e (002) do hexaniobato, respectivamente^{274, 282-283, 349}) com altas intensidades relativas foi atribuída ao efeito da esfoliação do material, e baixo processo de empilhamento das lamelas no sólido obtido.

Figura 6.3. Difratomogramas de raios X da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), dos *nanoscrolls* de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). Os valores apresentados correspondem às distâncias entre os planos de difração, de acordo com a lei de Bragg. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(B), PNb-mist(C) e PNb-mist(A)-ac são de 35/55, 25/68, 13/82 e 32/57, respectivamente.

Os padrões de difração dos materiais híbridos são bastante similares e apresentam picos de altas intensidades relativas referentes à distância interplanares de 3,8, 3,6 e 3,2 Å dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Comparando os XRD dos materiais híbridos com o dos *nanoscrolls* de hexaniobato, observa-se que os picos referentes aos planos (040) em *ca.* 9,5 Å apresentam baixas intensidades relativas nos XRD dos materiais híbridos. Este resultado indica que o processo nas regiões interlamelares dos *nanoscrolls* de hexaniobato apresentam menor organização na presença das cadeias de PANI. Comparando as intensidades dos padrões de difração dos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C), observa-se que há aumento de intensidade na ordem $A < B < C$. Estes indicam que as intensidades dos picos de difração referentes ao hexaniobato são mais intensos para o material preparado com maior proporção de hexaniobato.

A figura 6.3 apresenta para comparação os XRD dos materiais PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac. Pode-se observar que para o material preparado com meio de pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac), há surgimento de pico largo com máximo em 15,2 Å. Inui *et al.* mostraram que a intercalação de anilina em hexaniobato lamelar (forma potássica, $K_4Nb_6O_{17}$) resulta no aumento da região interlamelar de 9,2 Å para 17,0 Å, indicando a orientação perpendicular dos monômeros em relação às lamelas do hexaniobato.¹⁸⁶ Após polimerização da anilina intercalada, foi mostrado que ocorre diminuição de espaçamento interlamelar para 10,4 Å, indicando a orientação paralela dos anéis aromáticos em relação às lamelas.¹⁸⁶ Considerando que a presença de anilina nos materiais estudados no presente trabalho pode ser descartada devido ao procedimento empregado (seção 6.2.2), o aumento da região interlamelar dos *nanoscrolls* de hexaniobato pode ser atribuído a processo de intercalação de cadeias de PANI. De acordo com as imagens de SEM do material PNb-mist(A)-ac no Anexo 3, a PANI se encontra majoritariamente no exterior das nanopartículas de hexaniobato, indicando que o processo de intercalação da PANI é minoritário. Considerando a largura do pico e o maior valor de espaçamento interlamelar (15,2 Å) em comparação com o reportado por Inui *et al.*

(10,4 Å), é possível propor que as cadeias de polianilina intercaladas nos *nanoscrolls* de hexaniobato apresentem baixa organização e várias orientações em relação às lamelas da matriz.

A caracterização estrutural dos materiais híbridos foi realizada primeiramente por espectroscopia FTIR. A figura 6.4 apresenta os espectros FTIR da PANI-ES e dos materiais híbridos preparados em pH 2,5 PNB-mist(A), PNB-mist(B) e PNB-mist(C). O espectro do material PNB-mist(A)-ac (preparado em pH 0,1) é bastante semelhante ao espectro do PNB-mist(A) e é apresentado no Anexo 3. Os espectros dos materiais híbridos são bastante similares ao da PANI-ES, cuja principal característica é o seu perfil espectral de formato “dente de serra” e ausência de linha base. As bandas nos espectros dos materiais híbridos em *ca.* 1560, *ca.* 1480, *ca.* 1300, *ca.* 1240 e *ca.* 1140 cm^{-1} podem ser associadas às bandas da PANI-ES e em 1557, 1471, 1297, 1240 e 1117 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}(\phi_{8a}) + \nu\text{C-C}(\phi_{19b})$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}$, $\beta\text{C-H}(\phi_{14})$ e $\beta\text{C-H}(\phi_{9a})$, respectivamente,^{295, 297, 304} sendo apresentadas entre parênteses as vibrações de acordo com a notação de Wilson. Estes resultados indicam a presença da forma dopada da polianilina nos materiais híbridos.

É possível observar também que os espectros FTIR dos materiais híbridos na região abaixo de *ca.* 950 cm^{-1} apresentam bandas largas de absorbância superior à observada para o espectro da PANI-ES. Além disso, observa-se que a intensidade destas bandas são maiores para os materiais híbridos na ordem $A < B < C$. Conforme apresentado no capítulo 4, o hexaniobato apresenta bandas de absorção intensas nessa região do espectro, que podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu\text{Nb-O}$ de unidades octaédricas de $[\text{NbO}_6]$ altamente distorcidas (1000-800 cm^{-1}) e fracamente distorcidas (700-500 cm^{-1}).^{247, 350-351} Portanto, as bandas intensas na região abaixo de 950 cm^{-1} podem ser atribuídas ao hexaniobato nos materiais híbridos, cujas intensidades estão em concordância com o aumento da proporção em massa do componente inorgânico no material híbrido. No Anexo 3 é apresentada de forma mais

Figura 6.4. Espectros FTIR da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)). De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C) são de 35/55, 25/68, e 13/82, respectivamente. O espectro do material com proporção em massa de PANI/hexaniobato de 32/57 preparado em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac) é bastante semelhante ao espectro do PNb-mist(A) e é apresentado no Anexo 3.

detalhada a comparação dos espectros FTIR dos materiais híbridos, mostrando o aumento das intensidades relativas das bandas associadas ao hexaniobato conforme sua proporção em massa nos diferentes materiais.

A figura 6.5 apresenta os espectros Raman obtidos com radiação de 632,8 nm da PANI-ES e dos materiais híbridos preparados em pH 2,5 PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C). No espectro do material PNb-mist(A), as bandas em 1618-1590, 1335 e 1170 cm^{-1} podem ser associadas às bandas no espectro da PANI-ES em 1619-1579, 1336-1317 e 1164 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ da forma dopada da PANI, respectivamente.^{295-297, 299,}

^{304, 306} Os espectros Raman dos materiais PNb-mist(B) e PNb-mist(C) são bastante similares entre si e também apresentam perfil espectral típico da forma dopada da PANI, cujas bandas em 1600, 1336 e 1172 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ da PANI-ES, respectivamente. Estes resultados indicam a presença da forma dopada da polianilina nos materiais híbridos, em concordância com os espectros FTIR apresentados na figura 6.4.

Os espectros Raman dos materiais híbridos apresentam também ombros em *ca.* 1635 e *ca.* 1390 cm^{-1} (PNb-mist(B) e PNb-mist(C)), ou ombro em 1367 cm^{-1} (PNb-mist(A)), que não são observados no espectro da PANI-ES. Conforme discutido no capítulo anterior, estas bandas são características de segmentos tipo-fenazina de ligações cruzadas em polianilina,^{136, 323, 342, 358-361} cuja formação deve ocorrer durante a aquisição dos espectros devido à fotoatividade do hexaniobato.

Figura 6.5. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)). De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C) são de 35/55, 25/68 e 13/82, respectivamente.

Embora os espectros Raman dos materiais híbridos apresentem perfis semelhantes aos da PANI-ES, pode-se observar na figura 6.5 que no intervalo espectral de 1550 a 1425 cm^{-1} há diferenças nas intensidades relativas dos componentes em *ca.* 1510 e *ca.* 1480 cm^{-1} . Foi observado também que o espectro do material preparado em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac) possui perfil semelhante aos apresentados pelos materiais híbridos restantes (Anexo 3), exceto para as intensidades relativas no intervalo 1550-1425 cm^{-1} . Conforme discutido no capítulo anterior, este intervalo de número de onda é bastante útil para estudar as populações relativas dos segmentos polarônicos e bipolarônicos da polianilina nos diferentes materiais. A figura 6.6 apresenta os resultados de ajuste de curvas gaussianas para as bandas no intervalo de 1550 a 1425 cm^{-1} dos espectros da PANI-ES e dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac. A comparação dos ajustes de curvas para os materiais híbridos e para a PANI-ES mostra que os espectros apresentam bandas de números de ondas similares, em *ca.* 1510 e *ca.* 1485 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas a $\beta\text{N-H}$ dos pólarons e a $\nu\text{C-C}$ dos bipólarons da forma dopada da PANI, respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306} Os resultados de ajuste de curvas para os materiais preparados com maiores proporções de hexaniobato (PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) apresentaram resultados muito semelhantes aos do PNb-mist(A) e são apresentados no Anexo 3. De acordo com as curvas ajustadas, pode-se observar que o material híbrido PNb-mist(A) apresenta maior intensidade relativa para a banda dos pólarons em relação à PANI-ES. Estes resultados mostram que, embora os materiais híbridos tenham sido preparados utilizando meio de pH 2,5, a formação de segmentos polarônicos é relativamente mais favorecida em comparação com a PANI-ES, preparada em meio fortemente ácido (HCl 1 mol L^{-1}). Em analogia ao discutido no capítulo anterior, e de acordo com estudos de diferentes tipos de niobatos como catalisadores sólidos ácidos,²⁶⁵⁻²⁶⁷ o aumento população polarônica no material híbrido PNb-mist(A) pode ser atribuído à forte interação entre os componentes do material, e à maior protonação das cadeias de PANI promovida pela superfície ácida dos *nanoscrolls* de

Figura 6.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) no intervalo $1550\text{-}1425 \text{ cm}^{-1}$ para polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac.). As linhas tracejadas são os resultados do ajuste de curvas gaussianas, que podem ser atribuídas a bandas de $\beta\text{N-H}$ dos pólarons (verde) e $\nu\text{C-C}$ dos bipólarons (vermelho). De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(A), PNB-mist(A)-ac são de 35/55 e 32/57, respectivamente.

hexaniobato. No entanto, quando o material híbrido é preparado utilizando meio fortemente ácido de pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac), os resultados da figura 6.6 sugerem um interessante efeito. Os resultados do ajuste de curvas para este material híbrido mostram a diminuição da intensidade relativa da banda atribuída aos segmentos polarônicos, em comparação com o material preparado em pH 2,5 (PNb-mist(A)), indicando a maior conversão dos segmentos polarônicos em bipolarônicos. A partir destes dados, pode ser proposto que a conjunção da alta acidez do meio de preparação (pH 0,1) e da alta acidez superficial dos *nanoscrolls* de

hexaniobato resulta em um nível muito alto de protonação das cadeias poliméricas, provocando a diminuição da população relativas dos pólarons.

É importante salientar que a espectroscopia Raman possibilita a comparação das populações relativas dos carregadores de carga, mas não pode ser utilizada para quantificar ou comparar as populações absolutas dos carregadores de carga. Para investigar a população dos segmentos polarônicos nos diferentes materiais, a técnica a ser utilizada é a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Como mencionado no capítulo 1, esta técnica é muito útil para a quantificação e estudo da deslocalização eletrônica de espécies paramagnéticas.

A figura 6.7 apresenta os espectros de EPR da polianilina preparada por rota convencional em HCl 1 mol L⁻¹ (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac. Para as amostras de PANI-ES e dos materiais híbridos, são observados sinais finos, característicos de radicais orgânicos,^{15, 24, 33, 102, 130, 319-320, 368} indicando a presença dos segmentos polarônicos da polianilina. De acordo com o esperado, o espectro de EPR do hexaniobato não apresenta sinal, pois os átomos de nióbio na estrutura do material não possuem elétrons desemparelhados (Nb(V), configuração 4d⁰). Conforme descrito no capítulo 3, a comparação das populações dos spins é feita de forma mais adequada considerando os valores das áreas dos sinais de EPR normalizados pela massa de polímero em cada amostra (DI). A partir dos valores de massa de cada amostra analisada e dos respectivos teores de polímero estimados por TGA (discutidos posteriormente), os valores de DI foram calculados e são apresentados na figura 6.7. Comparando estes dados para a PANI-ES e para o material híbrido PNb-mist(A), são observados valores muito semelhantes, de 54 e 55 mg⁻¹, respectivamente. Estes resultados revelam que, embora o material híbrido PNb-mist(A) tenha sido preparado em meio de pH 2,5, sua população polarônica é semelhante à da PANI-ES, preparada em meio de HCl 1 mol L⁻¹. Em conjunção com os dados de espectroscopia Raman,

Figura 6.7. Espectros de EPR das amostras polianilina preparada pela rota convencional (PANI-ES), de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac.). Para os espectros que apresentaram sinal, são apresentados os valores das áreas dos sinais de EPR, normalizados pela massa de polímero em cada amostra (DI), e as larguras de banda (ΔH_{pp}). Os espectros foram obtidos utilizando 5,3, 6,6 4,7 e 4,59 mg de PANI-ES, hexaniobato, PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac, respectivamente. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(A)-ac são de 35/55 e 32/57, respectivamente.

os resultados de EPR indicam que os *nanoscrolls* de hexaniobato neste material híbrido promovem o aumento do nível de dopagem e maior formação de segmentos polarônicos em relação aos bipolarônicos. De acordo com a literatura,^{33, 321} os valores das larguras dos sinais de EPR (ΔH_{pp}) podem ser utilizados para comparar as deslocalizações dos spins eletrônicos nos materiais. Pode-se observar na figura 6.7 que o valor de ΔH_{pp} para o material PNb-mist(A) é muito inferior (3,6 G) ao da PANI-ES (9,3 G). Estes resultados indicam claramente que os segmentos polarônicos no material híbrido apresentam maior deslocalização eletrônica, que também pode ser interpretada como resultado da interação entre a polianilina e os *nanoscrolls* de hexaniobato.

Para o material híbrido preparado com meio de pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac), é observado na figura 6.7 que seu valor de DI é inferior (27 mg^{-1}) em comparação com a PANI-ES e o PNb-mist(A). Estes resultados indicam a diminuição da população de pólarons por unidade de massa de polímero no material híbrido preparado no meio fortemente ácido (pH 0,1). Considerando os espectros Raman apresentados na figura 6.6, é possível propor que, devido à alta acidez do meio e à presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato no material, há alto grau de protonação das cadeias de PANI e maior conversão dos pólarons em bipólarons. Além disso, pode-se observar na figura 6.7 que a largura do sinal de EPR para o material PNb-mist(A)-ac é de 4,7 G, valor superior ao observado para o PNb-mist(A) (3,6 G), mas inferior ao da PANI-ES (9,3 G). Estes resultados indicam que, embora a alta acidez do meio de preparação resulte na diminuição da deslocalização eletrônica dos pólarons em relação ao PNb-mist(A), preparado em pH 2,5, a presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato provoca aumento da deslocalização em relação à PANI-ES, preparada em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Lux mostrou que ocorre aumento de quase 10 vezes do sinal de EPR da PANI conforme o pH do meio é reduzido de 2,5 a zero.³²⁰ No entanto, através de espectroscopia UV-VIS-NIR, Huang *et al.* sugeriram em meios de alta acidez (H_2SO_4 acima de 75% m/m) ocorre a conversão de pólarons a bipólarons na PANI devido à protonação em grande extensão (sobredopagem) das cadeias do polímero.⁹⁷ Considerando os dados de Raman e EPR obtidos para os materiais híbridos, pode-se propor que a alta acidez da superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato e a forte interação entre este componente e a PANI favorece a protonação do polímero em extensão tal que a população polarônica em pH 2,5 é similar à observada para a PANI-ES (preparada em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). Por outro lado, estes efeitos provocam a formação de bipólarons (e diminuição do sinal de EPR) pela sobredopagem do polímero em meio de acidez muito menor (pH 0,1) em relação ao reportado na literatura (H_2SO_4 acima de 75% m/m) para o polímero puro. Na figura 6.8 são apresentados esquematicamente os efeitos da acidez da superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato e da

acidez do meio de preparação sobre as populações relativas dos pólarons e bipólarons. Conforme apresentado no capítulo 1, o processo de dopagem da polianilina é iniciado pela protonação dos nitrogênios imínicos para formação dos segmentos bipolarônicos. Estes segmentos sofrem conversão por processo redox interno, resultando nos segmentos polarônicos, que são estabilizados após separação.^{38, 369} A taxa desta conversão e, consequentemente, as populações relativas dos carregadores de carga dependem do ambiente químico e do grau de protonação da polianilina. Para o material híbrido PNb-mist(A), preparado em pH 2,5, os *nanoscrolls* promovem a maior conversão dos segmentos bipolarônicos em polarônicos, resultando em população de pólarons semelhante à observada para a PANI-ES (preparada em HCl 1 mol L⁻¹). Por outro lado, com o aumento da acidez do meio na preparação do material PNb-mist(A)-ac para pH 0,1 e com a alta acidez da superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato, há sobredopagem do polímero pela protonação também dos nitrogênios amínicos, desfavorecendo a formação e separação dos segmentos polarônicos e,

Figura 6.8. Representação esquemática dos efeitos da alta acidez da superfície dos nanoscrolls de hexaniobato e da acidez do meio de preparação sobre as populações relativas dos segmentos polarônicos e bipolarônicos da polianilina.

consequentemente, resultando na diminuição de sua população e no aumento da população dos segmentos bipolarônicos.

Portanto, os resultados de caracterização espectroscópica mostraram a presença da forma dopada da PANI nos materiais preparados pela mistura das dispersões de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato. Foi mostrado que a variação da proporção em massa de polímero e hexaniobato não afeta significativamente o grau de dopagem da PANI e as populações relativas de seus carregadores de carga. No entanto, devido à alta acidez da superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato e à forte interação entre este componente e as cadeias de PANI, há aumento do nível de dopagem do polímero, resultando em população polarônica em pH 2,5 similar à observada para o polímero preparado em HCl 1 mol L⁻¹.

O estudo das propriedades térmicas dos diferentes materiais foi realizado primeiramente por análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas. A figura 6.9 apresenta a comparação das curvas de perda de massa (TGA) da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato. Para o hexaniobato, observam-se perdas de massa de apenas 4,6% no intervalo 25-300 °C, e de menos de 2% a partir de 300 °C. Bizeto *et al.* mostraram que estas etapas de perda de massa são atribuídos à perda de água em diferentes eventos térmicos.²⁴¹ Em temperaturas até 315 °C, há perda da água adsorvida sobre as partículas e situada nas regiões interlamelares do hexaniobato, enquanto que em temperaturas superiores ocorre a reação de desidroxilação dos grupos OH terminais do hexaniobato, resultando no colapso da estrutura lamelar.²⁴¹ Os processos de perda de água durante o aquecimento do hexaniobato podem ser analisados em mais detalhes pelas curvas de análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas, apresentadas no Anexo 3. O perfil da curva TG da PANI-ES é bastante semelhante ao reportado na literatura, apresentando dois eventos iniciais, em 25-120 e 120-300 °C, atribuídos principalmente às perdas de água e

Figura 6.9. Curvas TGA da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). T_{os} : temperatura on-set do processo principal de decomposição. De acordo com os perfis das curvas, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(A)-ac, PNb-mist(B) e PNb-mist(C) são de 35/55, 32/57, 25/68 e 13/82, respectivamente.

cloreto de hidrogênio (dopante), respectivamente.^{95, 335-339, 341, 370} A perda principal de massa corresponde a ca. 84% da massa da amostra e ocorre no intervalo ca. 300-700 °C. Este evento térmico é atribuído majoritariamente à decomposição irreversível das cadeias poliméricas,^{95, 337-339, 341, 370} e foi considerado para estimar os teores de PANI nos diferentes materiais. As curvas TGA dos materiais híbridos apresentam perfis similares ao da PANI-ES. Com auxílio das curvas DTG (derivada primeira da TGA), apresentadas no Anexo 3, observa-se mais claramente que os eventos de perda de massa também ocorrem em 25-120, 120-300 e °C 300-700 °C, porém com diferentes extensões de perda de massa.

Para todos os materiais híbridos, as curvas TGA apresentam massas residuais após *ca.* 650 °C. É importante mencionar que no intervalo de temperaturas estudado (25-800 °C) a PANI não apresenta resíduo de decomposição e o hexaniobato sofre perda de massa inferior a 7%. Além disso, embora o hexaniobato sofra mudanças estruturais (processos de desidroxilação) a partir de 300 °C,²⁴¹ estes eventos térmicos não resultam em perdas de massa significativas (abaixo de 2%). Portanto, as massas residuais em 800 °C observadas pelas curvas TGA podem ser atribuídas às massas de hexaniobato nos materiais híbridos. A partir destes valores de massa residual e dos valores de perda de massa durante os eventos térmicos principais (decomposição da polianilina, em 250-650 °C), as porcentagens em massa de polianilina e hexaniobato nos materiais híbridos podem ser estimadas. Estes valores foram apresentados na tabela 6.1 e estão de acordo com o esperado para o método de preparação empregando diferentes volumes das dispersões de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato, e com os resultados de CHN, apresentados no Anexo 3.

Na figura 6.9 são apresentados também os valores das temperaturas *on-set* de decomposição durante o evento principal de perda de massa (T_{os}). Pode-se observar que os materiais híbridos apresentam valores de T_{os} ligeiramente superiores ao apresentado pela PANI-ES, indicando modestos aumentos das estabilidades térmicas das cadeias poliméricas com relação à decomposição térmica irreversível na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato.

Para o estudo dos processos ocorridos durante o aquecimento dos materiais, a composição dos gases formados foi monitorada por espectrometria de massas. A figura 6.10 apresenta as curvas de detecção (TGA-MS) de íons de m/z iguais a 44, 36, 41 e 50 para PANI-ES, hexaniobato e os materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato. Estes íons podem ser atribuídos aos gases dióxido de carbono, cloreto de hidrogênio, butano (ou propano) e clorometano, respectivamente. A escolha do monitoramento dos dois últimos íons se justifica pelo fato de que correspondem a picos do espectro de massas do TBAOH e de seus possíveis produtos de decomposição.^{352, 371} No

entanto, é importante ressaltar que estes picos apresentam intensidades bastante inferiores em relação aos picos para m/z iguais a 44 e 18 (devido a dióxido de carbono e água, respectivamente). Comparando as curvas TGA-MS para m/z igual a 44, pode-se observar há detecção de íons no intervalo de temperatura entre 300 e 700 °C para todas as amostras, exceto para o hexaniobato. Estes resultados concordam com o esperado para a formação de dióxido de carbono apenas nas amostras contendo material orgânico, resultantes da decomposição irreversível das cadeias de polianilina.

Figura 6.10. Curvas TGA-MS de íons de m/z 44, 36, 41 e 50 para a polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNB-mist(B) e PNB-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). Para facilitar visualização, as intensidades das curvas de m/z 36 para os materiais PNB-mist(A) e PNB-mist(A)-ac foram multiplicadas por 3. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(A), PNB-mist(A)-ac, PNB-mist(B) e PNB-mist(C) são de 35/55, 32/57, 25/68 e 13/82, respectivamente.

Conforme mostrado no Anexo 3, a atribuição das curvas de detecção dos íons de m/z 36 ao cloreto de hidrogênio ($H^{35}Cl$) é reforçada pela curva de detecção de íons de m/z 38, referentes a $H^{37}Cl$, que apresenta perfil bastante similar, porém com intensidade aproximadamente igual a um terço da intensidade da curva dos íons de m/z 36. Pode-se observar na figura 6.10 que a curva para a PANI-ES apresenta máximos em três temperaturas (150, 270 e 400 °C). Estes resultados indicam a presença de cloreto de hidrogênio interagindo fracamente (adsorção sobre as partículas do polímero) e fortemente (dopagem do polímero) ao material. Para os materiais híbridos, é observado que as curvas de detecção apresentam baixa intensidade, sendo observadas apenas para os materiais contendo maior porcentagem em massa de PANI (PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac). A liberação de HCl para o material PNb-mist(A)-ac em temperaturas abaixo de 100 °C pode ser devido ao cloreto de hidrogênio adsorvido sobre partículas. As larguras das curvas de detecção mostram que a modesta formação de cloreto de hidrogênio ocorre em um amplo intervalo de temperatura, indicando também a presença HCl adsorvido e dopando o polímero. Este resultados mostram que há baixa liberação de HCl durante o aquecimento dos materiais híbridos, indicando que a presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato provoca alterações significativas nos mecanismos de desdopagem térmica da polianilina em relação à PANI-ES. Portanto, os resultados de TGA-MS sugerem que a estabilidade da forma dopada do polímero nos materiais híbridos é melhorada na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato, como será demonstrado posteriormente.

Para os íons de m/z iguais a 41 e 50, a ausência de sinal detectado para a PANI-ES confirma que a sua decomposição térmica entre 150 e 300 °C ocorre majoritariamente pela liberação de água e HCl. Por outro lado, pode-se observar que durante o aquecimento dos materiais híbridos (em 180-400 °C) há formação de gases atribuídos a butano (ou propano) e clorometano. A atribuição das curvas TGA-MS de íons de m/z 50 ao clorometano também é

reforçada pela curva de detecção de íons de m/z 52, referente a $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$, como apresentado no Anexo 3.

Portanto, os resultados de análise termogravimétrica acoplada à espectrometria de massas mostraram a que polianilina nos materiais híbridos não apresentou aumento significativo de estabilidade térmica referente à decomposição irreversível das cadeias poliméricas. No entanto, os resultados de TGA-MS indicaram que a PANI na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta perfil diferente de perda de HCl, sugerindo que a forma dopada da PANI apresenta diferentes estabilidades térmica quanto à sua desdopagem com o aquecimento.

Considerando que, para aplicação dos materiais, o maior interesse nas propriedades térmicas da polianilina reside na estabilização de sua forma dopada, os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos específicos e caracterizados por espectroscopia Raman. Conforme detalhado no capítulo 3, os tratamentos térmicos foram realizados por aquecimento isotérmico a 150 °C por 90 min, acompanhados por análise termogravimétrica. A figura 6.11 apresenta as curvas de porcentagem em massa (Isotermas) e as curvas de detecção (TGA-MS) de íons de m/z iguais a 18 (água) e 36 (cloreto de hidrogênio) em função do tempo de aquecimento da PANI-ES e dos materiais PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac. As isotermas mostram que para todas as amostras a maior perda de massa ocorre durante os 20 min iniciais, durante o aumento da temperatura de 35 a 150 °C. Neste intervalo de temperatura, a perda de massa é atribuída majoritariamente à liberação de água,^{95, 335-340, 372} cujo teor deve variar dependendo do material, como indicado pelas diferentes variações de % massa. A perda de massa de *ca.* 8% para a PANI-ES no intervalo de temperatura mencionada está em concordância com os valores típicos de umidade reportados para o polímero puro.^{95, 336-337, 340} Durante o aquecimento a 150 °C (entre 20 e 100 min), observa-se que a perda de massa ocorre de forma aproximadamente linear para todas as amostras, sendo observadas variações de % de massa bastante semelhantes, de 2,7, 1,9 e 1,6% para PANI-ES, PNb-mist(A) e

PNb-mist(A)-ac, respectivamente. As curvas TGA-MS para os íons de m/z 18 indicam que ocorre liberação de água para todas as amostras, durante o início do aquecimento (até *ca.* 25 min). Comparando as intensidades dos picos de detecção para estes íons (em *ca.* 10 min), observa-se maior liberação de água para a PANI-ES, em concordância com sua maior perda de massa durante esta etapa de aquecimento. As curvas de detecção de íons de m/z 36 mostram claramente que há liberação de gás apenas para a PANI-ES, indicando que apenas o polímero puro sofre perda de cloreto de hidrogênio durante o tratamento térmico. Estes resultados concordam com os dados de TGA-MS da figura 6.10, que mostraram que a liberação de cloreto de hidrogênio dopante para os materiais híbridos ocorre em extensão três vezes menor e em temperaturas mais elevadas (máximos a partir de *ca.* 250 °C) em

Figura 6.11. Isotermas e curvas de MS (m/z iguais a 18 e 36) registradas durante o tratamento térmico a 150 °C por 90 min da PANI-ES e dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac. Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(A)-ac são de 35/55 e 32/57, respectivamente.

comparação com a PANI-ES. No entanto, é importante salientar que, baseado apenas nestes dados, não é possível afirmar que a estabilidade da forma dopada da PANI foi aumentada nos materiais híbridos. Para a investigação da estabilidade térmica da forma dopada da PANI nos diferentes materiais, é necessário utilizar uma técnica de caracterização estrutural, como a espectroscopia Raman, cujos resultados serão apresentados posteriormente.

Os eventos térmicos durante o aquecimento dos materiais também foram analisados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), conforme apresentado na figura 6.12. É reportado que processos endotérmicos são atribuídos à liberação de água e cloreto de hidrogênio, pois demandam absorção de energia para quebra destas interações físicas (adsorção) e químicas (dopagem), enquanto que os processos exotérmicos envolveriam majoritariamente a formação de ligações como, por exemplo, ligações cruzadas.^{339, 373}

Figura 6.12. Curvas de DSC registradas durante os tratamentos térmicos a 150 °C por 90 min da PANI-ES e dos materiais híbridos PNB-mist(A) e PNB-mist(A)-ac. Taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(A), PNB-mist(A)-ac são de 35/55 e 32/57, respectivamente.

A curva de DSC para a PANI-ES apresenta um pico endotérmico intenso durante o início do aquecimento, que apresenta intensidade muito superior aos observados para os materiais híbridos PNB-mist(A) e PNB-mist(A)-ac. Estes resultados indicam que, durante esta etapa do aquecimento, há liberação de gases em extensão muito maior para a PANI-ES em relação aos materiais híbridos, em concordância com os resultados da figura 6.11. Para maiores tempos de aquecimento, os resultados da figura 6.11 mostram que ainda há liberação de gases, porém são observados picos exotérmicos para todas as amostras. Estes picos apresentam máximo em *ca.* 12 min para a PANI-ES, e em *ca.* 18 min para os materiais híbridos, e se estendem para tempos maiores de aquecimento. Estes resultados indicam que durante esta etapa, embora também haja liberação de gases (processos endotérmicos), a formação de ligações (processos exotérmicos) contribui de forma majoritária para os fluxos de calor medidos. Para a comprovação da formação de ligações cruzadas durante os tratamentos térmicos, a técnica de caracterização estrutural a ser utilizada também é a espectroscopia Raman.

A figura 6.13 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da PANI-ES antes e após aquecimento e, para comparação, da forma não dopada da polianilina (PANI-EB). O espectro da PANI-ES aquecida mostra a diminuição da intensidade relativa da banda em $1336\text{-}1317\text{ cm}^{-1}$, atribuída à forma dopada da PANI, e o surgimento das bandas da forma não dopada em 1470 e 1221 cm^{-1} . A comparação dos espectros da figura 6.13 mostra grande semelhança entre a PANI-EB e a amostra aquecida de PANI-ES, indicando que o polímero sofre desdopagem sob as condições do tratamento térmico empregado. Além disso, o espectro da amostra aquecida apresenta o surgimento das bandas em 1646 , 1399 e 575 cm^{-1} . Conforme discutido em capítulos anteriores, estas bandas são características de segmentos tipo-fenazina, indicando a formação de ligações cruzadas após o tratamento térmico da PANI-ES. Estes resultados de espectroscopia Raman concordam com os dados de TGA-MS e DSC, e mostram que a polianilina preparada por rota convencional sofre desdopagem e formação de ligações cruzadas com o aquecimento a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 min.

Figura 6.13. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) da PANI-ES não aquecida e aquecida a 150 °C por 90 min, e da forma não dopada da PANI (PANI-EB).

De forma análoga, os materiais híbridos foram caracterizados por espectroscopia Raman após os tratamentos térmicos a 150 °C por 90 min. A figura 6.14 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac antes e após tratamento térmico. Para ambos os materiais, pode-se observar que o aquecimento provoca apenas uma pequena redução das intensidades relativas das bandas em $1335(1337)$ cm^{-1} , e a banda atribuída à forma não dopada da PANI (1471 cm^{-1}) surge como um ombro da banda em 1510 cm^{-1} . Estes resultados indicam claramente que a forma dopada da PANI nos materiais híbridos apresenta estabilidade térmica superior à da PANI-ES sob as condições de aquecimento empregadas. Os espectros da figura 6.14 mostram ainda que o tratamento térmico dos materiais híbridos também resulta na formação de ligações cruzadas, em concordância com o indicado pelas curvas de DSC (figura 6.12). Os mesmos estudos foram realizados para os materiais híbridos contendo maiores proporções em massa de hexaniobato

Figura 6.14. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de polianilina e nanoscrolls de hexaniobato (PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac) não aquecidos e aquecidos a 150°C por 90 min. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNb-mist(A), PNb-mist(A)-ac são de 35/55 e 32/57, respectivamente.

e foram observados resultados bastante semelhantes, como apresentado no Anexo 3, para o material PNb-mist(C). Conforme sugerido pela caracterização espectroscópica apresentada anteriormente, é possível propor que a maior estabilidade térmica da forma dopada da PANI nos materiais híbridos se deve majoritariamente à forte interação entre o polímero e os *nanoscrolls* de hexaniobato, cuja forte acidez superficial deve contribuir para a manutenção da dopagem da PANI após o tratamento térmico. Além disso, considerando o hexaniobato como um agente dopante da PANI nos materiais, pode-se esperar que sua estabilidade térmica seja bastante superior à do cloreto de hidrogênio, um dopante volátil.³³⁶⁻³³⁷

Portanto, os estudos de estabilidade térmica permitiram estimar as proporções em massa entre polianilina e hexaniobato nos diferentes materiais híbridos preparados. Através dos resultados de análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas, foi observado que, embora a presença dos *nanoscrolls* não altere a estabilidade térmica das cadeias poliméricas em relação ao processo de decomposição irreversível, há mudanças

significativas nos mecanismos de desdopagem térmica do polímero durante o aquecimento dos materiais híbridos. A partir da caracterização das amostras tratadas termicamente em condições específicas (150 °C por 90 min), foi mostrado que os materiais híbridos melhoram a estabilidade térmica da forma dopada da PANI em relação ao polímero puro (preparado por rota convencional).

6.4. Conclusões

Materiais híbridos foram preparados pela mistura das dispersões de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato em diferentes proporções. Através desta rota relativamente simples, foi possível estudar interessantes efeitos da interação entre os componentes dos materiais. Foi mostrado que as proporções entre PANI e hexaniobato nos materiais não afetam significativamente o nível de dopagem do polímero. Embora estes materiais tenham sido preparado em meios de pH 2,5, foi mostrado claramente por espectroscopia Raman e de EPR que a presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato induz aumento significativo da conversão de bipólarons em pólarons em relação ao polímero puro, preparado em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Estes resultados foram atribuídos a forte interação entre os componentes do material e à alta acidez superficial do hexaniobato, que aumentam o nível desdopagem da PANI e alteram as populações relativas de seus carregadores de carga. Os resultados sugeriram que a dopagem da PANI pelo hexaniobato promove ambiente químico tal que, quando o material híbrido é preparado utilizando meio de pH 0,1, há sobredopagem do polímero pela protonação dos nitrogênios amínicos do polímero, resultando na diminuição da população dos segmentos polarônicos.

Foi mostrado que as propriedades térmicas da PANI nos materiais híbridos foram melhoradas em relação à estabilidade térmica de sua forma dopada. Após tratamentos térmicos em condições específicas, os resultados de espectroscopia Raman mostraram a presença da forma dopada da PANI nos materiais híbridos, enquanto que o polímero puro

sofre desdopagem. Estes resultados concordaram com o sugerido pelos resultados de análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas, de que os perfis de liberação de cloreto de hidrogênio durante o aquecimento dos materiais híbridos são bastante diferentes do observado para a PANI pura. Foi proposto que a interação entre os componentes do material e alta acidez superficial do hexaniobato contribuem para a manutenção da dopagem da PANI após o tratamento térmico.

Capítulo 7
**PRODUTOS DE OLIGO/
POLIMERIZAÇÃO DE
ANILINA EM MEIOS DE
DIFERENTES pHs**

Capítulo 7 – PRODUTOS DE OLIGO/POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA EM MEIOS DE DIFERENTES pHs

7.1. Motivação

Conforme mencionado em capítulos anteriores, a preparação convencional da polianilina consiste na oxidação de anilina (por via química ou eletroquímica) utilizando meios aquosos fortemente ácidos, como HCl 1 mol L⁻¹, mas seus produtos geralmente não apresentam organização morfológica na escala nanométrica. Para a obtenção de nanoestruturas do polímero, alguns parâmetros de síntese foram modificados, entre eles a concentração absoluta dos reagentes, a razão molar entre monômero de oxidante e a acidez do meio.^{135, 138-140, 144-147, 149, 374} No entanto, tem sido mostrado que as reações de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez resultam em produtos de características bastante diferentes da polianilina, como baixa massa molecular média, baixa condutividade e superhidrofobicidade.^{140-141, 153, 157} Portanto, a literatura tem apontado que diferentes estruturas químicas são formadas e a porção de polianilina nos produtos é pequena quando a reação de anilina e persulfato de amônio é realizada em meio de acidez não convencional.

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização espectroscópica dos produtos de oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs. Este estudo sistemático também foi de grande importância como suporte na discussão dos resultados dos capítulos posteriores, para a caracterização estrutural dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de hexaniobato em meios de acidez não convencionais. Além disso, a segunda parte do capítulo apresenta o estudo espectroscópico mais detalhado por FTIR e Raman ressonante do produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, que se mostrou um bom sistema modelo para as estruturas dos produtos de reação de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez.

7.2. Parte Experimental

7.2.1. Oligo/polimerização de anilina em diferentes pHs

A oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs foi realizada utilizando-se o mesmo protocolo da preparação de PANI-ES pela rota convencional (descrita no capítulo 3), substituindo-se a solução de HCl 1 mol L⁻¹ por soluções aquosas de pHs variados. Para isso, foram preparadas soluções de pHs 0,5, 1,0, 1,5, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 13,0 pela diluição de soluções de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio. As soluções de anilina empregadas nas sínteses possuem pHs iguais a 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (para as soluções precursoras de HCl ou NaOH de pHs 0,5, 1,0, 1,5, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 13,0, respectivamente). Para exemplificar os protocolos adotados, a síntese utilizando meio de pH inicial igual a 4,9 foi realizada como descrito a seguir. A 300 mL de solução de HCl de pH 0,5 (previamente resfriada com banho de gelo e água) foram adicionados 20 mL de anilina (*ca.* 0,22 mol), resultando em uma solução de pH 4,9. Uma solução foi preparada adicionando-se 11,5 g de APS (0,05 mol) em 200 mL de solução de HCl de pH 0,5, e resfriada em banho de gelo e água. Esta solução foi lentamente adicionada à solução de anilina (pH inicial 4,9), e a mistura foi mantida sob agitação em banho de gelo e água por 90 min. O precipitado formado foi isolado por filtração em funil de Büchner e filtro de papel, e lavado com 500 mL de solução utilizada para a preparação da solução de anilina e APS (neste caso, solução de pH 0,5). Os produtos preparados por estes protocolos foram denominados “PX”, onde X é o valor do pH inicial da solução de anilina (4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 ou 13,2).

7.2.2. Reação de anilina e 1,4-benzoquinona

Foi proposto por Surwade *et al.* que o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona pode ser utilizado como um padrão estrutural para os produtos de reação de anilina e APS nos meios de baixa acidez.¹⁴⁵ Este composto também foi estudado espectroscopicamente e comparado com os produtos preparado de acordo com o descrito acima. A reação de anilina e

1,4-benzoquinona foi realizada de acordo com Surwade *et al.* e conforme descrito a seguir. A 100 mL de HCl 1 mol L⁻¹ foi adicionado 1,0 mL de anilina (*ca.* 1,0 x 10⁻² mol) e, posteriormente, adicionados 50 mg de 1,4-benzoquinona (*ca.* 5,0 x 10⁻⁴ mol). A mistura de reação, de coloração inicialmente amarelada, se tornou marrom após *ca.* 3 min, e após 20 min foi observado precipitado de coloração marrom. A reação foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 90 min. O sólido formado foi filtrado, lavado com 100 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e seco em dessecador. O material obtido por esta rota foi denominado “AnBzq”.

7.2.3. Detalhes computacionais

Os cálculos de química quântica foram realizados utilizando o pacote de programas Gaussian03 (Revision E.01).³⁷⁵ Entre estes métodos, os derivados da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), além de já considerarem os efeitos de correlação eletrônica, apresentam custo computacional e resultados satisfatórios para simulação de geometria molecular e de espectros vibracionais. O método utilizado empregou o funcional híbrido B3LYP (funcional de troca-correlação de Becke em conjunção com o funcional de correlação de três parâmetros de Lee, Yang e Parr),³⁷⁶⁻³⁷⁸ com o conjunto de funções base 6-31+G(d). As geometrias foram otimizadas sem imposição de simetria (palavra-chave nosymm) e utilizando os critérios de convergência opt=tight e int=ultrafine. A análise dos espectros calculados (vibrações harmônicas) não apresentou frequências negativas, indicando que as geometrias otimizadas se localizam nos mínimos das superfícies de energia potencial. A partir das atividades Raman obtidas por DFT, as intensidades Raman foram calculadas de acordo com trabalho na literatura, considerando radiação excitante de 457,9 nm ($\omega = 21838,83 \text{ cm}^{-1}$).³⁷⁹ Para comparação dos resultados teóricos e experimentais, os espectros calculados foram plotados utilizando programa desenvolvido por Daniel J. Ross, da Universidade de Windsor (ON, Canadá), empregando bandas gaussianas de largura a meia altura (FWHM) de 5 cm⁻¹ e fator de escala para os números de onda harmônicos de 0,9646.³⁸⁰

7.3. Resultados e Discussão

7.3.1. Produtos de oligo/polimerização de anilina em diferentes pHs

Considerando que a acidez do meio desempenha papel muito importante para as estruturas formadas, diversos trabalhos tem caracterizado os produtos de reação de acordo com os perfis de pH do meio de síntese.^{108, 135, 139-142, 144, 149} Durante a reação, devido a acoplamento dos monômeros de anilina, independentemente do tipo de mecanismo, há liberação de prótons e o pH do meio é reduzido. Com isso, para uma dada condição experimental, um determinado mecanismo de reação pode ser desfavorável no início da reação, mas favorável em etapas mais avançadas devido à variação do pH do meio.

A figura 7.1 apresenta os perfis de pH dos meios de síntese dos materiais P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2. A figura 7.1 (esquerda) mostra que para todas as reações há diminuição do pH do meio, mas que as magnitudes destas variações dependem do pH inicial. Para os materiais P13,2 a P5,9, observa-se que o pH ao final das reações é estabilizado entre 5,6 e 5,1, enquanto que para os materiais P5,3 e P4,9 os pHs medidos ao final das reações são 4,1 e 0,9, respectivamente. A figura 7.1 (direita) apresenta as variações relativas de pH do meio, em função dos respectivos valores de pH inicial. Nesta figura é possível notar que a variação relativa da acidez do meio depende fortemente do pH inicial da reação. Para as sínteses de P5,3, P5,9 e P7,1, foram observadas as menores variações de pH do meio (reduções de apenas 14, 23 e 25%, respectivamente). Para as síntese utilizando meios mais alcalinos, foram observadas reduções superiores de pH, de 39, 47, 52 e 58% para P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente. A maior variação relativa de pH foi observada para a síntese do material P4,9, de 81%. Os resultados da figura 7.1 sugerem que os materiais preparados nos meios de diferentes pHs iniciais podem ser diferentes, ou constituídos por misturas de espécies de diferentes tipos de estrutura química.

Figura 7.1. Perfis de pH do meio de reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (materiais P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente). O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados pelos respectivos valores de pH inicial. Os insets nas figuras apresentam os perfis de pH medidos até 5 min de reação.

A figura 7.2 apresenta os espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos materiais preparados utilizando meios de pH inicial 4,9, 5,3 e 13,2 e, para comparação, das amostras de PANI-ES e PANI-EB preparadas pela rota convencional. Observa-se nesta figura que os espectros do material P4,9 apresenta grande semelhança com o espectro da PANI-ES. No espectro do material P4,9 as bandas com máximos em 319 e 449 nm podem ser atribuídas aos segmentos benzenóides da PANI (segmentos benzenóide e pólarons localizados), enquanto que a banda larga com máximo em 920 nm pode ser atribuída aos segmentos polarônicos deslocalizados. Estes resultados indicam a presença de polianilina em sua forma dopada no material P4,9.^{104-106, 344, 358-359} A figura 7.2 mostra que os espectros dos materiais preparados utilizando meios de pHs iniciais maiores (P5,3 e P13,2) são bastante semelhantes e apresentam uma banda em *ca.* 370 nm e um ombro de baixa intensidade relativa entre 500 e 600 nm. Os espectros das amostras P5,9 a P11,5 apresentaram grande semelhança aos

Figura 7.2. Espectros UV-VIS-NIR em solução de NMP dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3 e 13,2 (P4,9, P5,3 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) e não dopada (PANI-EB) preparadas por rota convencional de polimerização (meio de HCl 1 mol L⁻¹). Os espectros dos materiais P5,9, P7,1, P8,8, P10,2 e P11,5 são bastante semelhantes aos espectros de P5,3 e P13,2 e são apresentados no Anexo 4.

espectros de P5,3 e P13,2 e são apresentados no Anexo 4. Estes resultados indicam que a reação de anilina e APS em meios de pH inicial a partir de 5,3 resulta majoritariamente no mesmo tipo de grupo cromofórico, cuja estrutura deve ser bastante distinta das formas dopada (PANI-ES) e não dopada da polianilina (PANI-EB), como observado na figura 7.2 (direita). Entretanto, é importante mencionar que pelo fato diferentes tipos de mecanismos de reação serem possíveis e do pH do meio variar drasticamente durante as reações, os materiais podem apresentar pequenas quantidades de outros tipos de cromóforos, como será claramente demonstrado por espectroscopia Raman ressonante.

A atribuição da banda em *ca.* 370 nm nos espectros das amostras P5,3 a P13,2 não é totalmente clara, mas pode ser associada a transições π - π^* de sistemas de maiores deslocalizações eletrônicas em relação aos anéis benzenóides da PANI-EB, cujas transições π - π^* dão origem à banda em 328 nm.

A caracterização estrutural dos materiais preparados nos diferentes pHs foi realizada primeiramente por espectroscopia FTIR. A figura 7.3 apresenta os espectros FTIR dos materiais P4,9 a P13,2 e das amostras de PANI-ES e PANI-EB. O espectro do material P4,9 é bastante similar ao da PANI-ES, cuja característica principal é o seu perfil espectral de formato “dente de serra” e ausência de linha base. No espectro do P4,9, as bandas em 1598-1565, 1477, 1296, 1242 e 1128 cm^{-1} podem ser associadas às bandas da PANI-ES em 1605-1557, 1471, 1297, 1240 e 1117 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C}-\text{C}(\phi_{8a})+\nu\text{C}-\text{C}(\phi_{19b})$, $\beta\text{N}-\text{H}$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\nu\text{C}-\text{C}+\beta\text{C}-\text{H}(\phi_{14})$ e $\beta\text{C}-\text{H}(\phi_{18b})$, respectivamente,^{295, 297, 304} sendo apresentadas entre parênteses as notações de Wilson para os modos normais de vibração do benzeno segundo Varsanyi (Anexo 1). Estes resultados indicam que o material P4,9 é composto majoritariamente por polianilina na forma dopada, em concordância com os resultados de UV-VIS-NIR.

Figura 7.3. Espectros FTIR dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) e não dopada (PANI-EB) preparada por rota convencional (meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).

O espectro FTIR da PANI-EB na figura 7.3 também apresenta perfil de formato dente de serra, como as amostras de P4,9 e PANI-ES. As bandas da PANI-EB em 1582 e 1492 cm^{-1} podem ser atribuídas a $\nu\text{C}=\text{C}$ dos anéis quinóides e a $\nu\text{C}-\text{C}$ dos anéis benzenóides (com contribuição de $\nu\text{C}=\text{N}$), respectivamente,^{295, 297, 300-301} enquanto que as bandas em 1307, 1214, 1158 e 1105 cm^{-1} são atribuídas a $\nu\text{C}-\text{C}+\beta\text{C}-\text{H}(\phi_{14})$, $\nu\text{C}-\text{N}$, $\beta\text{C}-\text{H}(\phi_{15})$ e $\beta\text{C}-\text{H}$ dos anéis quinóides, respectivamente.^{295, 297, 300-301} Comparando-se os espectros FTIR do material P5,3 e da PANI-EB, é possível notar que a primeira amostra não apresenta perfil espectral similar à segunda, com bandas com formato dente de serra. Estes resultados estão de acordo com os resultados de UV-VIS-NIR, que mostraram que o produto majoritário nos materiais P5,3 a P13,2 são diferentes da polianilina preparada por rota convencional. No entanto, as bandas intensas do P5,3 em 1598-1565 e 1497 cm^{-1} já foram associadas por diversos autores às bandas da PANI-EB em 1582 e 1492 cm^{-1} devido às similaridades dos números de onda.^{139-140, 144, 146-147, 149, 374, 381} Atualmente este tipo associação já é contestada por alguns autores, que consideram que outros tipos de estruturas, com grupos funcionais semelhantes aos da PANI (anéis benzenóides e quinóides), dariam origem a bandas de números de onda coincidentes.^{136, 145-147, 157}

A comparação dos espectros FTIR dos materiais P5,3 e P5,9 mostra perfis espectrais bastante semelhantes, mas com algumas bandas de números de onda ligeiramente distintos, como as bandas em 1635, 1568, 1497 cm^{-1} no espectro do P5,3, comparadas às bandas em 1623, 1581 e 1507 cm^{-1} . Estes resultados podem indicar pequenas variações estruturais entre os produtos majoritários nos materiais P5,3 e P5,9. Para os materiais preparados nos meios de pHs iniciais entre 5,9 e 13,2, os espectros FTIR apresentam perfis e números de onda muito semelhantes. Estes resultados indicam que os produtos majoritários presentes nos materiais P5,9 a P13,2 possuem estruturas bastante semelhantes, e que o pH do meio não influencia significativamente a estrutura do produto majoritário a partir de pH inicial 5,9.

Conforme apresentado no capítulo 1, Surwade *et al.* propuseram que a reação de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez resultam majoritariamente em estruturas complexas de baixas massas moleculares constituídas de unidades de 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a monômeros de anilina.¹⁴⁵ Foi claramente mostrado que os espectros FTIR destes materiais apresentam surpreendentes semelhanças aos produtos de reação de anilina com 1,4-benzoquinona em meio ácido ou básico.¹⁴⁵ Em concordância com os autores, estas estruturas propostas serão denominadas neste trabalho por “adutos de anilina”. O uso do termo “adutos” para estes produtos se mostra mais adequado comparando-se ao termo “oligômeros”, pois o segundo pode gerar ambigüidade quanto às estruturas – oligômeros de anilina são espécies lineares e possuem unidades constitucionais que se repetem.

Embora Surwade *et al.* não tenham proposto atribuições às bandas FTIR considerando as estruturas dos adutos de anilina, é importante mencionar que esta tarefa não é trivial, pois diferentes tipos de grupos funcionais podem dar origem às bandas observadas. Por exemplo, bandas intensas em *ca.* 1508 cm⁻¹, como observada no espectro P13,2, foram atribuídas antes a anéis benzenóides da forma convencional da PANI,^{139-140, 144, 146-147, 149, 374, 381} mas podem ser atribuídas aos anéis benzenóides dos adutos de anilina, ou talvez a modos βN-H de vários tipos de espécies, cujas bandas apresentam intensidades consideráveis nos espectros FTIR. Conforme será mostrado na segunda parte deste capítulo, considerando o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona como um padrão estrutural e utilizando suporte de métodos computacionais (cálculos DFT), foi possível propor a atribuição das bandas principais dos espectros FTIR e Raman para os adutos de anilina (obtidos no sistema anilina/APS).

As intensidades relativas de bandas no intervalo 900-400 cm⁻¹ podem ser úteis para indicar padrões de substituição em anéis aromáticos. Na figura 7.3 observa-se que os espectros FTIR dos materiais P5,3 a P13,2 apresentam bandas em 739 e 695 cm⁻¹. Estas bandas são características de vibrações fora do plano do anel, do tipo βC-H(φ₁₁) e βC-C(φ₄)

de anéis aromáticos monosubstituídos.^{353-354, 382} Estes resultados indicam a contribuição significativa de unidades terminais para o espectro vibracional, indicando estruturas de baixa massa molecular, em concordância com as discussões apresentadas.

Ainda comparando os espectros FTIR dos materiais P5,3 a P13,2, é possível notar que apenas a banda em *ca.* 1416-1413 cm^{-1} sofre mudanças significativas de intensidade relativa. Considerando a intensidade da banda em 1445 cm^{-1} com referência, os espectros mostram que há aumento gradual da intensidade relativa da banda em 1416-1413 cm^{-1} com o aumento do pH inicial do meio de síntese. Além disso, esta banda não foi observada para o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona. Estes resultados indicam que esta banda pode ser devido a outro produto de reação, que apresenta pequenas variações de proporção com o produto majoritário (adutos de anilina) dependendo do pH inicial da síntese.

A fenazina apresenta modo de vibração de respiração do anel fenazínico que é ativo apenas no espectro Raman (modo totalmente simétrico).³⁸³⁻³⁸⁴ No entanto, para fenazinas substituídas (segmentos tipo-fenazina), devido à perda de simetria, as vibrações de respiração do anel se tornam ativas no infravermelho. Por este motivo, bandas em *ca.* 1410 cm^{-1} foram associadas a segmentos tipo-fenazina.^{139, 385}

A banda fraca em 1040 cm^{-1} nos espectros dos materiais P5,3 a P13,2 podem ser atribuídos a grupos sulfonato ligados a anéis aromáticos.^{139-140, 144, 155} Estes resultados estão em concordância com os resultados de análise elementar (apresentados posteriormente), que indicaram a presença de pequenas quantidades de enxofre nestes materiais. Além disso, a presença de grupos sulfato concorda com o trabalho de Surwade *et al.*, que propôs que estes grupos nos adutos de anilina são originados de reações de adição de espécies 4-aminofenilsulfato, ao invés de monômeros de anilina, aos intermediários de 1,4-benzoquinona-monoimina.¹⁴⁵

Os resultados de UV-VIS-NIR e FTIR mostraram que os produtos majoritários presentes nos materiais P5,3 a P13,2 possuem estrutura bastante distintas da polianilina. No entanto, é necessário mencionar que estas técnicas permitem apenas o estudo dos produtos majoritários e a identificação de possíveis produtos minoritários se torna muito difícil. Através da técnica Raman ressonante é possível estudar detalhadamente os diferentes tipos de produtos presentes nos materiais pela escolha da radiação excitante empregada, considerando que estes produtos apresentem grupos cromofóricos distintos. Para cada radiação excitante, os espectros Raman podem ser obtidos em condições específicas de ressonância, permitindo então a identificação e estudo detalhado de cada segmento cromofórico formado. Os espectros UV-VIS-NIR figura 7.2 indicaram que para os materiais P5,3 a P13,2 há presença majoritária de segmentos cromofóricos cuja transição eletrônica dá origem à banda intensa em 370 nm, enquanto que para o material P4,9 os segmentos cromofóricos majoritários pertencem à polianilina na forma dopada. Portanto, com a utilização de radiação excitante na região do violeta/azul, é possível obter os espectros Raman ressonante com os segmentos cromofóricos mencionados.

A figura 7.4 apresenta os espectros Raman obtidos com radiações excitante de 413,1 nm para os materiais P4,9 a P13,2 e da PANI-ES. Como descrito no capítulo 3, estes espectros foram obtidos das amostras sólidas em misturas com K_2SO_4 e em cela rotatória para evitar a degradação dos materiais por aquecimento local. A comparação dos espectros do material P4,9 e da PANI-ES mostra grande similaridade, cujas bandas em 1623 e 1190 cm^{-1} do P4,9 podem ser associadas às bandas da PANI-ES em 1622 e 1192 cm^{-1} . Estas são características dos segmentos benzenóides da polianilina, atribuídas a $\nu C-C(\phi_{8a})$ e $\beta C-H(\phi_{9a})$, respectivamente,^{295, 297, 299-301, 304, 306} enquanto que as bandas fracas em 1331(1326) e 1259(1255) cm^{-1} , que podem ser atribuídas a $\nu C-N^{*+}$ e $\nu C-N$, respectivamente.^{295, 297, 299-301,}

Figura 7.4. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de HCl 1 mol L⁻¹). Entre parênteses são apresentadas as proporções em massa de amostra/ K₂SO₄. As bandas indicadas por asteriscos são devido ao K₂SO₄. Para melhor visualização, a intensidade da banda em 984 cm⁻¹ (K₂SO₄) no espectro da PANI-ES foi reduzida.

Comparando os espectros Raman do material P4,9 e dos materiais P5,3 a P13,2 na figura 7.4, evidentes diferenças podem ser observadas. Estes resultados indicam claramente que o produto majoritário de reação de anilina e persulfato de amônio nos meios de pH inicial a partir de 5,3 são diferentes da polianilina, obtida em meio de pH inicial 4,9 (P4,9). Estes resultados estão de acordo com os dados de UV-VIS-NIR e FTIR apresentados anteriormente. Para facilitar a discussão, a partir daqui estes produtos obtidos em meios de baixa acidez, de estruturas distintas da polianilina, serão denominados “adutos de anilina”.

A análise comparativa dos espectros Raman dos materiais P4,9 e P5,3, por exemplo, revela interessantes diferenças entre a natureza dos cromóforos da PANI (P4,9) e dos adutos de anilina (P5,3). Considerando a banda do K_2SO_4 em 984 cm^{-1} como referência, observa-se que a banda do P4,9 em 1623 cm^{-1} apresenta intensidade comparável à banda do K_2SO_4 ($I_{1623}/I_{984} = 0,95$). Entretanto, para o P5,3 observa-se que a banda em 1548 cm^{-1} é cerca de três vezes mais intensa que a banda do K_2SO_4 ($I_{1548}/I_{984} = 2,96$). Além disso, o espectro do material P4,9 foi utilizando proporção em massa amostra/ K_2SO_4 (1/5) bastante superior ao material P5,3 (1/50). Estas grandes diferenças de intensidade dos espectros Raman indicam claramente que a condição de ressonância com a radiação de $413,1\text{ nm}$ é mais estrita para os adutos de anilina, resultante de transições eletrônicas cuja banda de apresentar absorvidade molar superior à banda dos segmentos benzenóides da polianilina. De fato, conforme apresentado no Anexo 4, as absorvidades molares (em *ca.* 370 nm) estimadas para estes segmentos nos materiais P4,9 (PANI) e P5,3 (adutos de anilina) são de *ca.* $5,2 \times 10^2$ e $9,0 \times 10^3\text{ L cm}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, respectivamente.

Os espectros Raman dos materiais P5,3 a P13,2 na figura 7.4 mostram que estes materiais possuem perfis espectrais bastante semelhantes, exceto pelo espectro do material P5,3, que apresenta ligeiras diferenças nas intensidades relativas da banda em 1603 cm^{-1} e do ombro em 1533 cm^{-1} (em relação, por exemplo, à banda em 1548 cm^{-1}). Será mostrado posteriormente que estas diferenças espectrais indicam pequenas variações estruturais nos adutos de anilina. É possível notar também que os materiais P5,3 a P13,2 apresentam bandas finas em comparação com as bandas largas da PANI-ES, indicando a presença de estruturas de baixa massa molecular. Além disso, as bandas intensas entre 1650 e 1500 cm^{-1} são consistentes com as estruturas propostas por Surwade *et al.* para os adutos de anilina, pois poderiam ser atribuídas a diferentes tipos de vibrações envolvendo unidades benzenóides ($\nu C-C$), unidades do tipo 1,4-benzoquinona-monoimina ($\nu C=C$ e $\nu C=O$) e grupos amina ($\beta N-H$).

Entretanto, o estudo espectroscópico deve ser feito com mais detalhe para possibilitar a identificação inequívoca dos segmentos cromofóricos envolvidos.

Considerando a proposta feita por Surwade *et al.* a respeito da grande similaridade estrutural entre os adutos de anilina e o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona,¹⁴⁵ foi realizada a reação entre anilina e 1,4-benzoquinona (veja parte experimental no início deste capítulo) e dos dados espectroscópicos deste material (denominado neste trabalho por “AnBzq”) foram comparados aos resultados dos adutos de anilina. A figura 7.5 apresenta a comparação dos espectros UV-VIS-NIR e Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais P13,2 e AnBzq. Pode-se observar na figura 7.5A a grande similaridade entre os espectros UV-VIS-NIR entre os materiais, sendo que a banda em 379 nm e o ombro em *ca.* 500 nm no espectro da AnBzq aparecem mais bem definidos em relação à banda em 370 nm e o ombro em *ca.* 530 nm. Os espectros UV-VIS-NIR mostram claramente que os adutos de anilina e a AnBzq apresentam segmentos cromofórico muito semelhantes, indicando a presença de unidades do tipo 1,4-benzoquinona, como proposto por Surwade *et al.*¹⁴⁵ No espectro Raman (figura 7.5B) do material P13,2, as bandas em 1604, 1527(ombro), 1447, 1363, 1320-1306 e 1237 cm^{-1} podem ser associadas às bandas da AnBzq em 1600, 1528, 1446, 1369, 1319-1303, e 1247 cm^{-1} . As diferenças espectrais mais significativas podem ser notadas pelas bandas em 1629, 1584 e 1549 cm^{-1} no espectro da P13,2, que não são observadas no espectro da AnBzq, ou apresentam intensidades relativas muito baixas. Estes resultados mostram que, embora os espectros UV-VIS-NIR (figura 7.5A) indiquem segmentos cromofórico bastante semelhantes, as espécies presentes nos materiais P13,2 e AnBzq apresentam pequenas diferenças estruturais entre si. O maior número de bandas nos espectros Raman dos adutos de anilina sugerem estas estruturas possuem menor grau de simetria em relação à AnBzq, provavelmente devido à diferença em alguns grupos funcionais. De acordo com o proposto por Surwade *et al.*, os adutos de anilina são formados pelas reações entre os monômeros de anilina e espécies

Figura 7.5. (A) Espectros UV-VIS-NIR e (B) Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2) e do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq). Nos espectros Raman, entre parênteses são apresentadas as proporções em massa de amostra/ K_2SO_4 utilizadas para obtenção dos espectros e as bandas indicadas por asteriscos são devido ao K_2SO_4 .

intermediárias de 1,4-benzoquinona-monoimina, resultando em estruturas que contêm unidades 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a unidades aminofenil, enquanto que a estrutura da AnBzq é composta por unidades 1,4-benzoquinona acopladas a unidades aminofenil.¹⁴⁵ Portanto, é possível propor a hipótese de que as bandas Raman que não são observadas no espectro da AnBzq sejam de modos de vibração de alta atividade Raman para as unidades benzoquinona-monoimina (P13,2) em relação às estruturas benzoquinona (AnBzq).

Conforme apresentado a seguir, a hipótese da origem das bandas Raman presentes somente nos espectros dos adutos de anilina pôde ser comprovada pelo estudo de nosso grupo, em que Ferreira *et al.* realizaram a caracterização espectroscópica dos materiais preparados com diversos tempos de reação de anilina e APS em meio tamponado (citrato/fosfato) de pH 3, empregando-se soluções de concentrações *ca.* $2,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ dos reagentes.¹³⁶⁻¹³⁷ É importante mencionar que sob estas condições o meio tamponado em pH 3

favoreceu a reação de formação dos adutos de anilina em relação à polimerização da anilina. Isto justifica o fato de que, sob as condições de preparação adotadas no presente trabalho – soluções não tamponadas de anilina e persulfato de concentrações *ca.* $7,3 \times 10^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹, respectivamente – mesmo utilizando meio de pH inicial 4,9 houve formação de polianilina devido ao grande aumento da acidez do meio (queda brusca do pH). A figura 7.6 (esquerda) apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais P13,2 e AnBzq comparados aos espectros reportados por Ferreira *et al.* para os materiais preparados com 5,5, 22 e 102 h de reação (denominados por “T5,5”, “T22” e “T102”, respectivamente). Pode-se observar que no espectro do material T5,5 as bandas em *ca.* 1604 e 1527 cm⁻¹ possuem intensidades relativas maiores em comparação com as bandas da P13,2. Estes resultados indicam que, sob as condições de síntese adotadas por Ferreira *et al.*, os adutos de anilina obtidos já apresentam diferenças estruturais após 5,5 h de reação em relação ao material P13,2. Para maiores tempos de reação (T22), pode-se observar que as bandas em *ca.* 1604 e 1527 cm⁻¹ apresentam maiores intensidades relativas, enquanto que as bandas em *ca.* 1629, 1584 e 1549 cm⁻¹, claramente observadas no espectro da P13,2, perdem intensidade relativa e praticamente desaparecem no espectro do material T102. Além disso, pode-se notar que o espectro deste último é praticamente idêntico ao espectro da AnBzq. Estes resultados mostram claramente que os adutos de anilina no material P13,2 apresentam características espectrais que desaparecem quando comparadas na progressão dos materiais T5,5, T22, T102 e AnBzq. De acordo com o proposto por Surwade *et al.*, os adutos de anilina sofrem variações estruturais devido à conversão dos grupos imina (de unidades 1,4-benzoquinona-monoimina) a grupos carbonila (unidade 1,4-benzoquinona) através de reações de hidrólise/oxidação, cuja extensão depende das condições de síntese.¹⁴⁵ Portanto, conforme ilustrado na figura 7.6 (direta), as diferenças espectrais entre os materiais P13,2 e AnBzq podem ser interpretadas pela presença de unidades 1,4-benzoquinona-monoimina nas estruturas dos adutos de anilina,

Figura 7.6. Esquerda: espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2), do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq) e dos materiais reportados por Ferreira et al. (refs. 136, 137), preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio em meio tamponado de pH 3 após 5,5, 22 e 102 h de reação (T5,5, T22 e T102, respectivamente). As proporções em massa de amostra/ K_2SO_4 empregadas para obtenção dos espectros Raman para P13,2 e AnBzq foram de 1/50, e para T5,5, T22 e T102 foram de 1/100. As bandas indicadas por asteriscos são devido ao K_2SO_4 . **Direita:** ilustração do processo de hidrólise/oxidação dos adutos de anilina responsáveis pelas alterações espectrais, principalmente desaparecimento das bandas em 1629, 1584 e 1549 cm^{-1} (veja discussão).

que podem ser convertidas a unidades 1,4-benzoquinona dependendo das condições experimentais, como observado para os materiais T5,5, T22 e T102.

Este tipo de alteração estrutural nos adutos de anilina estudados no presente trabalho já foi indicada pelos espectros Raman da figura 7.4. É possível notar que para o material P5,3 as bandas em 1603 e 1533 cm^{-1} apresentam intensidades relativas maiores se comparadas aos espectros dos materiais P5,9-P13,2. Estes resultados indicam que, sob as condições de síntese empregadas, os adutos de anilina obtidos utilizando meio de pH inicial 5,3 apresentam maiores graus de hidrólise/oxidação. Conforme mostrado no Anexo 4, a análise das

intensidades relativas das bandas em *ca.* 1600 e 1530 cm^{-1} permite a avaliação do efeito do pH inicial do meio sob os graus de hidrólise/oxidação dos adutos de anilina obtidos.

Para complementar a identificação dos produtos majoritários de reação de anilina nos meios de pH a partir de 5,3, os espectros FTIR dos adutos de anilina (P13,2) e da AnBzq também foram comparados (figura 7.7). Embora a atribuição das bandas FTIR também não possa ser proposta neste momento, a comparação destes resultados mostra grande semelhança dos perfis espectrais, cujas bandas em 1623, 1582, 1508, 1444, 1363 e 1298 cm^{-1} do P13,2 podem ser associadas às bandas em 1637, 1566, 1505-1489, 1443, 1357 e 1288 cm^{-1} . Estes resultados indicam claramente a semelhança entre as estruturas químicas dos adutos de anilina e da AnBzq, em concordância com os espectros UV-VIS-NIR e Raman. Em analogia ao discutido para os resultados de espectroscopia Raman, as discrepâncias espectrais observadas na figura 7.7 podem ser associadas às diferenças estruturais entre os adutos de anilina e a

Figura 7.7. Espectros FTIR dos materiais do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2), do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq). Para melhor visualização, as intensidades das bandas na região entre 3350 e 3050 cm^{-1} foram aumentadas conforme indicado nos espectros.

AnBzq, exceto pela banda em 1413 cm^{-1} no espectro do P13,2 (atribuída a segmentos tipo-fenazina). Por exemplo, na região de alto número de onda são observadas duas bandas no espectro do P13,2 (3264 e 3202 cm^{-1}), enquanto para a AnBzq é observada apenas uma banda em 3230 cm^{-1} . Considerando que bandas intensas em $3100\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ no infravermelho sejam características de $\nu\text{N-H}$,^{295, 301, 353-354} os espectros da figura 7.7 indicam que, enquanto a AnBzq apresenta apenas um tipo de grupo funcional contendo ligação N-H, o material P13,2 apresenta dois tipos. Além disso, no espectro da AnBzq é possível notar a melhor definição do duplete em $1505\text{--}1489\text{ cm}^{-1}$, enquanto que o P13,2 apresenta uma banda larga com máximo em 1508 cm^{-1} . Considerando que bandas intensas nesta região podem ser originadas de vibrações $\beta\text{N-H}$, os espectros indicam que o P13,2 apresentam vários tipos de grupos contendo ligações N-H em relação à AnBzq, resultando no alargamento da banda. Portanto, resultados de FTIR estão de acordo com as estruturas propostas para estes materiais, que mostram que os adutos de anilina (P5,3 a P13,2) apresentam grupos amina e imina, enquanto que a AnBzq apresenta apenas grupos amina (figura 7.6, direita).

Através dos dados espectroscópicos apresentados, foi possível mostrar que os materiais preparados pela reação de anilina e APS em meios de pH inicial a partir de 5,3 são constituídos majoritariamente por adutos de anilina, enquanto que o material preparado em pH inicial 4,9 é composto por polianilina na forma dopada. No entanto, como mencionado anteriormente, devido à ampla variação de acidez dos meios durante as sínteses, é possível que os materiais contenham pequenas quantidades de outros tipos de produtos, como segmentos tipo-fenazina, como indicado pelos espectros FTIR (banda em 1413 cm^{-1} , figura 7.3), e até cadeias de polianilina. Para a identificação de pequenas quantidades destes segmentos cromofóricos, a espectroscopia Raman se torna uma técnica muito poderosa, pois através da seleção da radiação excitante é possível obter os espectros em condição de ressonância com cada segmento cromofórico.

A figura 7.8 apresenta os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 632,8 nm dos materiais preparados nos diferentes pHs (P4,9 a P13,2) e da PANI-ES. Para esta radiação excitante, é bem descrita na literatura a possibilidade de identificação de segmentos tipo-fenazina,^{136, 154, 158, 323, 342, 358-361} além do estudo do grau de dopagem da PANI.^{295-297, 299, 304, 306, 309} Comparando-se os espectros do material P4,9 e da PANI-ES observam-se perfis espectrais muito semelhantes, cujas bandas em 1621-1597, 1515, 1484, 1338-1318, 1254 e 1164 cm^{-1} do P4,9 podem ser associadas às bandas da PANI-ES em 1619-1579, 1515, 1483, 1336-1317, 1253 e 1164 cm^{-1} . Estas bandas são características da forma dopada da polianilina e podem ser atribuídas aos modos de $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$ (pólarons), $\nu\text{C-C}$ (bipólarons), $\nu\text{C-N}^{*+}$ (ou $\nu\text{C=N}^{+}$), $\nu\text{C-N}$ e $\beta\text{C-H}$, respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306} Estes resultados estão de acordo com os dados de UV-VIS-NIR, FTIR e Raman ($\lambda_0 = 413 \text{ nm}$) e indicam que a reação de anilina e APS em meio de pH inicial 4,9 resulta majoritariamente em polianilina em sua forma dopada. Além disso, a similaridade das intensidades relativas das bandas, principalmente no intervalo entre 1550 e 1450 cm^{-1} , indicam que as populações relativas de pólarons e bipólarons no material P4,9 e na PANI-ES são bastante semelhantes. Os espectros dos materiais P5,3 a P13,2 apresentaram intensos fundos de fluorescências e na figura 7.8 são apresentados os resultados da correção de linha base (espectros originais no Anexo 4). Os espectros destes materiais apresentam bandas intensas e largas com máximos entre 1380 e 1350 cm^{-1} . Estas bandas não podem ser associadas à banda da forma dopada da PANI (1336-1317 cm^{-1}), pois apresentam números de onda muito superiores. De acordo com diversos trabalhos na literatura, bandas intensas neste intervalo espectral podem ser atribuídas ao modo de respiração do anel de segmentos tipo-fenazina, que apresentam intensificação nos espectros obtidos com radiação excitante na região do vermelho.^{136, 154, 158, 323, 342, 358-361} No entanto, os ombros destas bandas em números de onda menores, por exemplo em 1330 cm^{-1} para o material P5,3, podem estar associados a segmentos da polianilina em pequenas quantidades

Figura 7.8. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). Para melhor visualização das bandas Raman, as linhas-base dos espectros dos materiais P5,3 a P13,2 foram corrigidas, pois apresentaram intenso fundo de fluorescência. Os espectros originais são apresentados no Anexo 4.

nos materiais. Além da banda entre 1380 e 1350 cm^{-1} , os espectros dos materiais P5,3 a P13,2 apresentam bandas de menores intensidades com máximos entre 1625 e 1631 cm^{-1} . Estas bandas, além de bandas intensas entre 620 e 570 cm^{-1} , podem ser associadas a modos dos segmentos tipo-fenazina.^{136, 154, 158, 323, 342, 358-361} Portanto, os espectro da figura 7.8 indicam os materiais preparados em meios de pH a partir de 5,3 apresentam pequenas quantidade de segmentos tipo-fenazina, cuja formação é proposta por adição de monômeros de anilina (ou pequenos oligômeros) em posição *orto* a cadeias já formadas e posterior ciclização.¹⁵⁴

Os espectros da figura 7.8 para os materiais P5,3 e P13,2 também apresentam conjuntos de bandas não definidas e de alta intensidade entre 1600 e 1400 cm^{-1} . Para este intervalo de número de onda, diferentes tipos de segmentos contendo anéis aromáticos e grupos amina podem apresentar bandas intensas. Por isso, a atribuição destas bandas não é uma tarefa trivial. Conforme mostrado nos espectros Raman obtidos com radiação excitante de 413,1 nm (figura 7.4), os adutos de anilina apresentam bandas intensas em, por exemplo, 1604, 1584 e 1549 cm^{-1} . No entanto, espera-se que a contribuição destas bandas nestes espectros seja menor em relação às bandas dos segmentos tipo-fenazina devido à condição de ressonância com radiação excitante de 632,8 nm. Para possibilitar atribuição mais adequada, os espectros Raman do material P13,2 foram comparados aos espectros de dois compostos que contêm anéis tipo-fenazina, os corantes O-safranina e Fenosafranina (figura 7.9). Para ambas as moléculas são observadas as três bandas características, comumente reportadas para os anéis tipo-fenazina, em 1639, 1384-1356 e 614 cm^{-1} (O-safranina), e em 1633, 1381-1350 e 596 cm^{-1} (Fenosafranina). Além da banda intensa em 1550 (1545) cm^{-1} , estas bandas podem ser associadas às bandas da fenazina em 1620, 1556, 1403 e 612 cm^{-1} , atribuídas por Durnick *et al.* aos modos ν_{23} ($\nu\text{C-C}$), ν_3 ($\nu\text{C-C}$), ν_5 (respiração do anel) e ν_{10} ($\delta\text{C-C-C}$ e $\delta\text{C-N-C}$), respectivamente.³⁸³ As discrepâncias espectrais entre o material P13,2 e os corantes podem ser justificadas pelo fato de que os segmentos tipo-fenazina presente nos materiais preparados nos diferentes pHs apresentam grupos substituintes diferentes em relação às moléculas de O-safranina e Fenosafranina, além de poderem pertencer estruturas complexas como ligações cruzadas entre cadeias poliméricas ou pequenos oligômeros.

Figura 7.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) do material preparado pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando solução de anilina de pH 13,2 (P13,2) e dos corantes O-safranina e Fenosafranina (estruturas apresentadas à direita). Os espectros apresentados para os corantes são os resultados de correção de linha-base, pois também apresentaram intensos fundos de fluorescência. Os espectros originais são apresentados no Anexo 4.

Conforme mostrado pelos espectros UV-VIS-NIR (figura 7.2), os segmentos polarônicos da polianilina apresentam intensa banda de absorção na região do NIR. Com isso, através da utilização de radiação excitante com energia nesta região, por exemplo, de 1064 nm, é possível obter espectros em condição de ressonância com estes segmentos. Por este motivo, os espectros Raman obtidos empregando esta radiação excitante possibilitam a identificação de pequenas quantidades de segmentos da polianilina dopada formada em diferentes meios. Por outro lado, para os casos em que não forem observadas as bandas características da PANI, os espectros dos produtos majoritários nos materiais serão observados, fornecendo assim resultados complementares aos dados espectroscópicos apresentados. A figura 7.10 apresenta os espectros Raman com radiação de 1064 nm dos

materiais dos materiais preparados nos diferentes pHs (P4,9 a P13,2) e da PANI-ES. Conforme já discutido em capítulos anteriores, o espectro da PANI-ES nesta radiação apresenta as bandas em 1615-1586, 1503, 1348-1329 e 1170 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{+}$, e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos, respectivamente.^{232, 304, 308-309} Para o material P4,9, observa-se perfil espectral bastante similar ao da PANI-ES, indicando a presença dos segmentos polarônicos da polianilina em concordância com os dados espectroscópicos discutidos. Para os materiais P5,3-P11,5, é possível notar que a banda entre 1400 e 1300 cm^{-1} apresenta máximos em números de onda superiores (em 1360 cm^{-1} para o P5,3) em comparação ao P4,9 (1348 cm^{-1}). Este resultado podem indicar que os segmentos polarônicos nos materiais preparados em pHs a partir de 5,3 apresentam menor deslocalização eletrônica,

Figura 7.10. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) dos materiais dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente) e da polianilina em suas formas dopada (PANI-ES) preparada por rota convencional (meio de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).

provavelmente devido a reduzidos tamanhos de cadeia e à presença dos adutos de anilina. É importante mencionar que, embora os dados UV-VIS-NIR e FTIR não indicaram a presença de segmentos da PANI nos materiais P5,3-P11,5, os resultados da figura 7.10 possibilitam a identificação de quantidades residuais destes segmentos devido à grande intensificação dos espectros Raman na condição de ressonância com a radiação de 1064 nm. Além disso, observa-se que as intensidades destas bandas e das bandas entre 1200-1100 cm^{-1} apresentam diminuição de suas intensidades relativas em função do pH inicial empregado. Estes resultados indicam que a formação dos segmentos polarônicos é desfavorecida quando o pH inicial empregado é aumentado de 5,3 para 11,5.

Para o material P13,2, é possível notar que seu espectro é bastante diferente dos apresentados pelos materiais P5,3-P11,5 e não são observadas as bandas características dos segmentos polarônicos em 1400-1300 e 1200-1100 cm^{-1} . Estes resultados indicam que, sob as condições de síntese empregadas, não há formação de segmentos da PANI em pH inicial 13,2, e o espectro observado para o material P13,2 é devido ao produto majoritário de reação (adutos de anilina), obtidos em condições fora de ressonância (os espectro em ressonância são obtidos com radiação excitante de 413,1 nm, figura 7.4). A banda mais intensa do espectro do material P13,2 em 1545 cm^{-1} também pode ser notada no espectro do P7,1, provocando o alargamento da banda em 1536-1514 cm^{-1} , e apresenta maiores intensidades relativas nos materiais P8,8-P11,5, com máximos entre 1543 e 1540 cm^{-1} (para P10,2 e P8,8, respectivamente). O aumento das intensidades relativas desta banda indica o aumento da quantidade relativa dos adutos de anilina nos produtos P5,9-P11,5. Portanto, os resultados da figura 7.10 confirmaram que a formação dos segmentos da PANI em meio de alto pH inicial é menos favorável em relação ao meio de baixo pH, como reportado na literatura. Entretanto, a importante contribuição que estes dados fornecem é que há formação de segmentos polarônicos (embora em pequenas quantidades) mesmo em meio alcalino (reação com pH inicial 11,5).

Para complementar a caracterização estrutural realizada pelas espectroscopias UV-VIS-NIR, FTIR e Raman, as composições dos materiais preparados nos diferentes pHs foram comparadas por análise elementar (%CHNS). Estes resultados são apresentados e discutidos em detalhe no Anexo 4.

De acordo com a caracterização estrutural realizada, a figura 7.11 apresenta esquematicamente os diferentes processos possíveis ocorridos durante a reação de anilina e persulfato de amônio nos meios de diferentes pHs, e os tipos de segmentos cromofóricos resultantes. Conforme mostrado pelos espectros Raman, os diferentes os segmentos cromofóricos apresentam condições de ressonância distintas e podem ser separadamente estudados dependendo da radiação excitante empregada. Para os adutos de anilina, formados nas reações utilizando meios de pH inicial a partir de 5,3, os espectros Raman ressonante são obtidos em 413,1 nm; os segmentos tipo-fenazina, também formados nas reação com pH inicial a partir de 5,3, apresentam condição de ressonância em 632,8 nm, e os segmentos polarônicos da polianilina, formados nos meios ácidos e até alcalinos (pH inicial 11,5), apresentam grande intensificação dos espectros Raman quando excitados em 1064 nm.

Figura 7.11. Representação esquemática dos possíveis processos ocorridos durante a reação de anilina e persulfato de amônio nos meios de diferentes pHs, resultando na formação de diferentes segmentos cromofóricos que apresentam diferentes condições de ressonância para obtenção dos espectros Raman, como os adutos de anilina, segmentos tipo-fenazina e segmentos polarônicos da polianilina.

7.3.2. Estudo espectroscópico do produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq)

Conforme demonstrado espectroscopicamente na seção anterior, o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq) apresenta grande similaridade estrutural com os produtos majoritários de reação de anilina e persulfato de amônio em meios de baixa acidez (adutos de anilina). De acordo com o proposto por Surwade *et al.*,¹⁴⁵ a estrutura da AnBzq é constituída de unidades aminofenil acopladas a unidades 1,4-benzoquinona, formando estruturas complexas que podem variar dependendo das condições de síntese. Através de resultados de cromatografia líquida de alto desempenho acoplada a espectrometria de massas com ionização por *electrospray* e detecção por tempo de voo, Ferreira *et al.* mostraram que a AnBzq é composta majoritariamente por um tipo de composto, cuja massa molecular é *ca.* 948 Da.¹³⁷ Além disso, através de espectroscopia ressonância magnética nuclear foi possível detalhar a caracterização deste produto, cuja estrutura proposta é apresentada na figura 7.12. A partir destes dados, e considerando o conjunto de resultados espectroscópicos, as estruturas dos adutos de anilina foram propostas, como apresentado na figura 7.11.

Figura 7.12. Estrutura proposta para o produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, baseado na ref. 137.

Conforme mencionado nas discussões da seção anterior, embora a identificação das estruturas dos adutos de anilina tenha sido realizada com sucesso, os dados obtidos não eram suficientes para a atribuição das bandas Raman e FTIR dos diferentes materiais. Para isso, foi realizada um estudo espectroscópico detalhado da AnBzq, que pode utilizado como um sistema modelo para os adutos de anilina.

Previamente à discussão dos espectros Raman e FTIR, alguns aspectos dos espectros eletrônicos deste material devem ser apresentados. A figura 7.13A apresenta a comparação dos espectros UV-VIS da AnBzq em solução de NMP e em estado sólido (dispersão em BaSO₄). Pode-se observar que as bandas de absorção da AnBzq na região do visível são deslocadas significativamente para maiores comprimentos de onda no espectro da amostra sólida. Estas bandas podem ser atribuídas a transições π - π^* envolvendo cromóforos que possuem deslocalizações eletrônicas diferentes. Os ajustes de bandas na figura 7.13B mostram claramente que, além do deslocamento, a banda de absorção de menor energia sofre aumento de intensidade relativa e de largura (de 60 para 128 nm). Estes resultados indicam claramente

Figura 7.13. (A) Espectros UV-VIS em solução de NMP e em dispersão sólida em BaSO₄ do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq) e (B) resultados dos ajustes de bandas para os espectros em (A) considerando 3 componentes principais.

que as transições eletrônicas da AnBzq são afetadas de forma significativa no estado sólido e, portanto, apresentam consequências nos espectros Raman. O deslocamento e o alargamento de bandas no espectro eletrônico podem ser associados a uma série de fatores, principalmente interações em sólidos de sistemas π com alta deslocalização eletrônica, que deve desempenhar um papel bastante importante devido à complexidade estrutural do sistema. De fato, observa-se que a banda de menor energia, atribuída transições π - π^* envolvendo cromóforo de maior deslocalização eletrônica, apresenta significativo aumento de intensidade relativa e largura. Portanto, as características do espectro eletrônico da AnBzq no estado sólido são de grande importância para a análise vibracional que se segue, pois será necessária a comparação do espectro FTIR com espectros Raman obtidos radiações excitantes específicas. Através deste espectro eletrônico é possível afirmar a utilização de radiação excitante de 457,9 nm fornecerá o espectro Raman em condição de ressonância com o cromóforo principal de menor deslocalização eletrônica (máximo de absorção em 430 nm), enquanto que a radiação de 568,2 nm permitirá a obtenção de espectro Raman em condição de ressonância com a transição em 550 nm (e pré-ressonância com a transição em 430 nm) associada a cromóforo de maior deslocalização eletrônica.

A figura 7.14 apresenta a comparação dos espectros FTIR (A) e Raman obtido com radiação excitante de 457,9 nm (B). Considerando a complexidade estrutural do sistema, o espectro FTIR apresenta um número de bandas relativamente baixo. Além disso, a comparação dos espectros FTIR e Raman mostra que as bandas intensas no primeiro são mais fracas no segundo. Conforme mencionado anteriormente, a presença de diferentes grupos funcionais na AnBzq pode dar origem a vários modos vibracionais em um mesmo intervalo de número de onda, como os modos de ν C-C de anéis benzenóides e modos de β N-H de grupos amina no espectro FTIR (1480 - 1520 cm^{-1}). Tais características complexas mostram que a atribuição dos espectros FTIR e Raman não é uma tarefa trivial.

Figura 7.14. Espectros experimentais (A) FTIR e (B) Raman ($\lambda_0 = 457,9$ nm) da AnBzq. Espectros (C) IR e (D) Raman calculados por DFT para o modelo An3Bzq1 (estrutura otimizada apresentada). O espectro Raman experimental foi obtido para mistura amostra/ K_2SO_4 de proporção em massa 1/70.

Cálculos quânticos foram realizados por DFT para uma estrutura modelo composta por três unidades fenil acopladas por grupos amino a uma unidade de 1,4-benzoquinona, denominada por An3Bzq1. É importante mencionar que este modelo apresenta os grupos funcionais como mostrado na figura 7.12, sendo proposto que este modelo simples possa fornecer dados importantes para a atribuição dos espectros FTIR e Raman da AnBzq. A geometria otimizada e os espectros vibracionais da An3Bzq1 são apresentados na figura 7.14. A comparação dos resultados teóricos e experimentais mostra claramente que as intensidades e os números de onda das bandas mais intensas no espectro FTIR experimental (espectro A) em 1566, 1505-1489 e 1288 cm^{-1} são observados no espectro calculado (espectro B) em 1567,

1514-1496 e 1280 cm^{-1} . Além disso, a comparação entre os espectros IR e Raman calculados também mostram que as bandas intensas no primeiro são mais fracas no segundo. Através da análise dos resultados de DFT, as bandas principais dos espectros FTIR e Raman da AnBzq foram atribuídas e apresentadas na tabela 7.1. Em comparação aos resultados obtidos para a AnBzq, e baseado nas discussões da seção anterior, a tabela 7.1 também apresenta as atribuições propostas para as bandas FTIR e Raman dos adutos de anilina, considerando os espectros do material P13,2.

A atribuição proposta mostra que as bandas da AnBzq intensas no espectro FTIR em 1566 e 1505-1489 cm^{-1} são devido a $\nu\text{C}=\text{C}$ das unidades benzoquinona e $\beta\text{N-H}$ dos grupos amino. Baseado nesta atribuição, as bandas FTIR dos adutos de anilina em *ca.* 1500 cm^{-1} (1508 cm^{-1} para o material P13,2), comumente reportadas na literatura, deveriam ser atribuídas a modos $\beta\text{N-H}$ de grupos amino e não a $\nu\text{C}-\text{C}$ de anéis benzenóides. Esta observação é de grande importância, pois as atribuições anteriores propostas na literatura foram feitas em comparação com as formas esmeraldina da polianilina (PANI-ES e PANI-EB), e não considerando outros tipos de estruturas químicas como produtos majoritários. Este tipo de atribuição também pode resultar em discussões descuidadas quanto à natureza química de novos materiais, e à identificação de novas morfologias como sendo constituídas por cadeias de PANI quando na verdade podem ser formadas por adutos de anilina. De fato, trabalhos recentes já mostram que sistemas complexos como os adutos de anilina podem servir como unidades constitucionais em estruturas hierárquicas de morfologias diversas.¹⁵²⁻

Tabela 7.1. Atribuição das bandas FTIR e Raman ($\lambda_0 = 457,9$ nm) da AnBzq com base nos cálculos DFT para o modelo An3Bzq1, e atribuição das bandas FTIR e Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) do material P13,2 em comparação com os resultados para a AnBzq.

AnBzq FTIR	AnBzq Raman	An3Bzq1 DFT	Atribuição para AnBzq ^b	P13,2 FTIR	P13,2 Raman	Atribuição para P13,2 ^b
1674	1676 ^a	1634	$\nu_{as}C=O$ (bzq) + $\nu C=C$ (bzq)	-	-	-
1637	1633 ^a	1613	$\nu_s C=O$ (bzq) + $\nu C=C$ (bzq)	1623	1629	$\nu C=N$ (bzqmi) + $\nu C=O$ (bzqmi) + $\nu C=C$ (bzqmi)
1600	1601	1590	ϕ_{8a} + $\nu C=C$ (bzq)	1600	1604	ϕ_{8a} + $\nu C=C$ (bzqmi)
-	1582 ^a	1575	$\nu C=C$ (bzq) + ϕ_{8b}	1582	1584	$\nu C=C$ (bzq) + ϕ_{8b}
1566	-	1567	$\nu C=C$ (bzq)			
-	-	-	-	1545	1549	$\beta N-H$ (bzqmi)
-	1529	1515	$\beta N-H$ (ph)	-	1527	$\beta N-H$ (ph)
1505- 1489	-	1514- 1496	$\beta N-H$ (ph)	1508	-	$\beta N-H$ (ph)
1443	1448	1432	ϕ_{15}	1444	1447	ϕ_{15}
1288	-	1280	$\nu C-C$ (bzq) + $\nu C-N$ (ph)	1298	-	$\nu C-C$ (bzq) + $\nu C-N$ (ph)
-	1249	1235	$\nu C-N$ (ph)	-	1237	$\nu C-N$ (ph)
-	1001	977	ϕ_{12}	-	997	ϕ_{12}
740	-	743	ϕ_{11}	739	-	ϕ_{11}

^a bandas observadas com altas intensidades relativas no espectro em 568, 2 nm (veja figura 7.15).

^b (bzq), (ph) e (bzqmi) se referem às unidades benzoquinona, aminofenil e benzoquinona-monoimina, respectivamente; os símbolos ϕ representam as notações de Wilson para os modos normais de vibração do benzeno segundo Varsanyi (Anexo 1).

O espectro UV-VIS em estado sólido mostrou a presença de duas bandas na região do visível, com máximos em 430 e 550 nm, atribuídas a transições eletrônicas de dois segmentos cromofóricos de diferentes deslocalizações eletrônicas (diferentes sistemas π). Para identificar estes cromóforos e, portanto, atribuir a bandas do espectro eletrônico, os espectros Raman ressonante foram obtidos (figura 7.15). Com base nos resultados de DFT apresentados na tabela 7.1, a banda Raman da AnBzq em 1601 cm^{-1} pode ser associada majoritariamente às unidades aminofenil, enquanto que as bandas em 1676 e 1633 cm^{-1} podem ser associadas às unidades benzoquinona. No espectro em $457,9\text{ nm}$, as bandas devido às unidades aminofenil, em 1601 , 1530 , 1448 , 1249 e 1001 cm^{-1} , aparecem com altas intensidades relativas. Estes resultados indicam que a transição eletrônica correspondente à banda em 430 nm envolve majoritariamente as unidades aminofenil da AnBzq. Por outro lado, quando o espectro Raman é excitado em $514,5\text{ nm}$, todas as bandas se tornam mais fracas em relação à banda do K_2SO_4

Figura 7.15. Espectros Raman da AnBzq obtidos com radiações excitantes de 457,9, 514,5 e 568,2 nm utilizando mistura amostra/ K_2SO_4 de proporção em massa 1/70. As bandas indicadas por asteriscos são devido ao K_2SO_4 , utilizado como padrão interno para as intensidades das bandas da AnBzq.

(padrão interno), com exceção da banda em 1676 cm^{-1} , atribuída às unidades benzoquinona. Pode-se observar na figura 7.15 que, quando o espectro Raman é obtido em condição de ressonância ($\lambda_0 = 568,2\text{ nm}$) com a banda de transição eletrônica de menor energia (banda em 550 nm), as bandas associadas às unidades benzoquinona em 1676 , 1633 e 1582 cm^{-1} são seletivamente intensificadas, enquanto que as bandas em 1601 , 1529 , 1447 , 1247 e 1001 cm^{-1} se tornam mais fracas. Estes resultados claramente mostram que a transição eletrônica em 550 nm envolve majoritariamente o sistema π -deslocalizado das unidades benzoquinona. Portanto, os perfis Raman ressonante observados em $457,9$ e $568,2\text{ nm}$ são relacionados às unidades aminofenil e benzoquinona, respectivamente.

7.4. Conclusões

A partir de um estudo espectroscópico sistemático dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio em diferentes pHs, foi mostrado as características espectroscópicas e, portanto, estruturais dos produtos dependem fortemente das condições de síntese, como acidez do meio, concentração dos reagentes e temperatura da reação. Sob as condições experimentais empregadas, foi observado que a reação de anilina e persulfato de amônio em meios de pH inicial até $4,9$ produz majoritariamente polianilina em seu estado dopado (PANI-ES). No entanto, para as reações utilizando meios de pH a partir de $5,3$ são obtidos materiais compostos por misturas complexas, cujo componente majoritário possui estruturas muito distintas da polianilina preparada convencionalmente. Estes produtos majoritários, denominados por adutos de anilina, foram caracterizados com sucesso e foi mostrado que sua estrutura é composta por unidades 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a unidades aminofenil. Através da espectroscopia Raman ressonante, foi comprovada a presença de segmentos tipo-fenazina e segmentos da polianilina em quantidades residuais nos materiais preparados em meios de pH a partir de $5,3$. Os resultados espectroscópicos também confirmaram que as estruturas dos adutos de anilina apresentam grande similaridade com o

produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona, denominado AnBzq, e que as diferenças espectrais observadas eram devido à presença de grupos imina nos adutos de anilina em substituição a grupos carbonila da AnBzq.

Através de um estudo espectroscópico detalhado, com suporte de cálculos DFT para uma estrutura modelo, foi possível propor a atribuição para as bandas FTIR e Raman para os sistemas complexos da AnBzq e dos adutos de anilina. Considera-se que esta contribuição seja importante para a área, uma vez que as atribuições propostas na literatura até o momento são majoritariamente baseadas na estrutura da polianilina (ou pequenos oligômeros) e de segmentos tipo-fenazina. Além disso, através do estudo Raman ressonante, foi possível identificar os dois segmentos cromofóricos responsáveis pelas transições eletrônicas na região do visível.

Capítulo 8
POLIMERIZAÇÃO DE
ANILINA NA PRESENÇA DE
HEXANIOBATO ESFOLIADO

Capítulo 8 – POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA NA PRESENÇA DE HEXANIOBATO ESFOLIADO

8.1. Motivação

Conforme discutido em capítulos anteriores, o processo de esfoliação do hexaniobato pode resultar em dispersões coloidais contendo nanopartículas de morfologias distintas. Além disso, foi mostrado que a interação entre a PANI e o hexaniobato afeta a estrutura e as propriedades do material híbrido (capítulos 5 e 6). No capítulo anterior, foi mostrado que a acidez do meio em que ocorre a reação de anilina e persulfato de amônio é muito importante na definição da estrutura do produto majoritário obtido. Neste capítulo, será discutido o efeito da presença do hexaniobato esfoliado sobre a reação de anilina e APS, sendo avaliados os efeitos do pH inicial do meio em que a reação ocorre e a morfologia do hexaniobato empregado. Para isso, este capítulo apresentará a caracterização dos materiais híbridos obtidos por rotas em que a anilina é submetida à oligo/polimerização na presença do hexaniobato esfoliado (rotas *in-situ*).

8.2. Parte Experimental

8.2.1. Polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato em pH 3 ou 5

A 100 mL da dispersão de Hexaniobato esfoliado com *n*-butilamina de concentração $1,0 \text{ g L}^{-1}$ ($1,1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$), foram adicionados 600 μL de anilina ($6,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$). Desta forma, a dispersão obtida possui razão molar de anilina e prótons do hexaniobato (anilina/ H^+ -niobato) igual a 30. Após mistura por *ca.* 5 minutos, o pH da dispersão foi ajustado para 3 pela adição de solução aquosa de ácido clorídrico. A dispersão foi agitada durante 48 horas à temperatura ambiente e a polimerização foi iniciada pela adição lenta de 0,38 g ($1,66 \times 10^{-3} \text{ mol}$) de persulfato de amônio dissolvido em 20 mL de água deionizada. Desta forma, a razão molar anilina/APS é *ca.* 4. A agitação à temperatura ambiente foi

mantida por 48 horas e o perfil de pH da suspensão durante a reação foi medido. O material foi isolado por centrifugação a 7400 rpm por 15 minutos, e o sólido foi submetido a dois ciclos de lavagem (solução de HCl de pH 1,5) e centrifugação, e seco em dessecador.

Foram também preparados materiais híbridos realizando-se a polimerização em meio de baixa acidez. Para isso, o pH do meio contendo anilina e nanofolhas de hexaniobato foi ajustado a 5. Para os ciclos de lavagem e centrifugação, foi utilizada solução de HCl de pH 4.

Os materiais híbridos preparados por esta rota foram denominados “PNb-disp(*sheets*)”.

8.2.2. Polimerização de anilina na presença de nanoscrolls de hexaniobato

A polimerização de anilina na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato foi realizada através do procedimento empregado na polimerização na presença de nanofolhas de hexaniobato (seção anterior), utilizando-se a dispersão de hexaniobato esfoliado com TBAOH. A polimerização foi iniciada para as dispersões de pH 3, contendo anilina e *nanoscrolls* de hexaniobato (razão molar anilina/H⁺-niobato igual a 30). O perfil de pH da suspensão durante a reação foi medido. O material híbrido preparado por esta rota foi denominado “PNb-disp(*scrolls*)”.

8.2.3. Obtenção das amostras sólidas de nanofolhas e nanoscrolls de hexaniobato

Para comparação com os dados de XRD dos materiais híbridos, amostras de nanofolhas e *nanoscrolls* de hexaniobato foram obtidas na forma de pó através do seguinte procedimento. Cerca de 10 mL da cada dispersão coloidal de hexaniobato tiveram seus pHs ajustados a 3 ou 5 pela adição solução de HCl 0,1 mol L⁻¹, foram centrifugados a 14000 rpm por 15 min e os sobrenadantes foram descartados. Em seguida os sólidos foram submetidos a dois ciclos de lavagem (soluções de HCl de pH 3 ou 5) e centrifugação, e secos em dessecador.

8.3. Resultados e Discussão

8.3.1. Efeito do pH inicial do meio de síntese na estrutura e propriedades dos materiais híbridos

Foi mostrado em diversos trabalhos que o pH inicial do meio e o seu perfil durante a reação são importantes para as estruturas dos produtos de oligo/polimerização da anilina com persulfato de amônio.^{108, 135, 139-142, 145-146, 149} Independentemente dos mecanismos de reação ocorridos, a reação de anilina com persulfato de amônio provoca a liberação de prótons. Considerando que a variação de pH do meio durante a reação se deve principalmente ao acoplamento dos monômeros, o monitoramento do pH durante a síntese é importante para a avaliação da extensão das reações de oligo/polimerização da anilina.

A figura 8.1 apresenta os perfis de pH do meio durante as sínteses dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. Para comparação, são apresentados os perfis de pH dos meios de reação na ausência de hexaniobato (Padrões). A figura 8.1 (esquerda) mostra que para as reações utilizando meios de pH inicial igual a 3, os valores medidos ao final da reação para o material híbrido e o Padrão são de 1,35 e 1,51, respectivamente, cuja estabilização (95% do valor final) ocorre após cerca de 50 min de reação. Para os meios de pH inicial igual a 5, os valores medidos ao final da reação são de 3,90 e 4,18, para o material híbrido e o Padrão, respectivamente. É observado também que nos meios de pH 5 a redução do pH ocorre mais lentamente, e as estabilizações ocorrem após 120 e 70 min para o material híbrido e o Padrão, respectivamente. A comparação dos resultados acima mostra que a estabilização do pH dos meios de síntese iniciadas em pH 3 ocorre em menor tempo, indicando que as reações de oligo/polimerização da anilina nestes meios são finalizadas mais rapidamente. Além disso, o maior tempo de estabilização de pH durante a síntese do material híbrido em pH 5 em relação ao Padrão indica que as reações de

Figura 8.1. Perfis de variação do pH do meio de síntese dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) e dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados

oligo/polimerização são mais lentas na presença das nanofolhas de hexaniobato, para estes meios de menor acidez (maior pH).

O gráfico da direita na figura 8.1 mostra que as variações relativas de pH (em relação aos respectivos valores de pH inicial) para os materiais preparados utilizando meios de pH inicial igual a 3 correspondem a reduções de 50-55%, enquanto que para as preparações utilizando meios de pH inicial igual a 5 as reduções são de apenas 20-30%. Estes resultados indicam que as reações de anilina e persulfato nos meios de pH inicial igual a 3 ocorrem em maior extensão. Comparando os perfis de pH dos materiais híbridos e dos Padrões, observa-se que os valores de pH estabilizados são menores quando a anilina é oligo/polimerizada na presença de hexaniobato. Estes resultados indicam que a presença de hexaniobato favorece as reações de oligo/polimerização de anilina. Além disso, o aumento de acidez do meio de síntese dos materiais híbridos pode estar associado à liberação de prótons originados do hexaniobato. É reportado na literatura que diferentes tipos de niobatos (hexaniobatos,

triniobatos e titanoniobatos) apresentam sítios ácidos de Brønsted e, por isso, estes materiais apresentam desempenhos interessantes como catalisadores sólidos ácidos.²⁶⁵⁻²⁶⁷

A caracterização morfológica dos materiais híbridos de polianilina e nanofolhas de hexaniobato foi realizada por microscopia eletrônica de varredura. A figura 8.2 apresenta as imagens de baixas magnificações dos materiais híbridos PNB-disp(*sheets*) preparados utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. A imagem do material híbrido preparado em pH inicial igual a 3 (figura 8.2A) apresenta regiões (circuladas em vermelho) contendo material poroso atribuído à polianilina nanoestruturada. A figura 8.2A ainda apresenta regiões contendo partículas de bordas bem definidas (indicadas por setas amarelas), que podem ser atribuídas às nanofolhas de hexaniobato. Estas partículas apresentam morfologias semelhantes às partículas de hexaniobato esfoliado reportadas na literatura.^{272, 274} A imagem do material híbrido preparado em pH inicial igual a 5 (figura 8.2B) também apresenta partículas de bordas bem definidas (indicadas por setas amarelas) atribuídas às nanofolhas de hexaniobato, além de partículas de morfologia esférica (indicadas por setas vermelhas). Estas partículas podem ser atribuídas a adutos de anilina, cuja formação é favorecida pela oxidação de anilina em meios de baixa acidez ($\text{pH} > 3$).^{135-136, 140, 145}

Figura 8.2. Imagens de SEM dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a (A) 3 ou (B) 5. As regiões circuladas em vermelho indicam regiões com material poroso atribuído à polianilina nanoestruturada. As setas amarelas indicam partículas com bordas bem definidas atribuídas às nanofolhas de hexaniobato. As setas vermelhas indicam partículas de formato esférico atribuídas aos adutos de anilina.

A figura 8.3 apresenta as imagens de maiores magnificações dos materiais híbridos PNb-disp(sheets) preparados utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. As figuras 8.3A e B apresentam em mais detalhes o material híbrido preparado em pH 3 contendo as regiões de aspecto material poroso atribuído à polianilina nanoestruturada (circuladas em vermelho) e as regiões contendo partículas com bordas bem definidas atribuídas às nanofolhas de hexaniobato (setas amarelas). As figuras 8.3C e D apresentam em mais detalhes o material híbrido preparado em pH 5, que apresenta regiões contendo partículas atribuídas às nanofolhas de hexaniobato (setas amarelas) e nanoesferas atribuídas a adutos de anilina (setas

vermelhas). A comparação das imagens da figura 8.3 indica que o pH do meio de síntese afeta a organização do material produzido pela reação de anilina e persulfato do amônio. Enquanto o material preparado em pH 3 apresenta regiões com superfície porosa, o material preparado em pH 5 apresenta alto grau de aglomeração.

Figura 8.3. Imagens de SEM dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a (A e B) 3 ou (C e D) 5. As regiões circuladas em vermelho indicam regiões com material poroso atribuído à polianilina nanoestruturada. As setas amarelas indicam partículas com bordas bem definidas atribuídas às nanofolhas de hexaniobato. As setas vermelhas indicam partículas de formato esférico atribuídas aos adutos de anilina.

A figura 8.4 apresenta os difratogramas de raios X de pó das amostras de nanofolhas de hexaniobato, dos materiais híbridos PNb-disp(*sheets*) e dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de nanofolhas de hexaniobato (Padrões) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. Os XRD das amostras de nanofolhas de hexaniobato apresentam picos de difração de baixa intensidade, indicando sólidos de baixa cristalinidade. Os picos correspondentes a distâncias entre 12 e 9 Å podem ser indexados aos planos (040), cujos valores são superiores ao observado para a forma lamelar precursora (8,0 Å).^{241, 274, 349} Estes resultados indicam que as regiões interlamelares dos materiais obtidos das amostras de nanofolhas de hexaniobato apresentam maior grau de hidratação e desordem em relação à forma lamelar precursora.²⁷⁴ Conforme proposto por Bizeto *et al.*, estes resultados também podem indicar a intercalação de *n*-butilamina.^{249, 272} As baixas intensidades destes picos em relação ao hexaniobato lamelar indicam que o processo de empilhamento das lamelas do hexaniobato é parcial quando as nanofolhas de hexaniobato em dispersão coloidal são

Figura 8.4. Difratogramas de raios X de pó das amostras de nanofolhas de hexaniobato, dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) e dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. Os valores apresentados correspondem às distâncias entre os planos de difração, de acordo com a lei de Bragg.

isoladas na forma de pó pela secagem do solvente. O XRD da amostra de nanofolhas de hexaniobato isolada da dispersão de pH 3 ainda apresenta picos fracos correspondentes a distâncias de 3,8, 3,6 e 3,2 Å, que podem ser indexados aos planos (200), (180) e (002), respectivamente.^{274, 282-283, 349} A observação de picos indexados a outros planos além dos (0k0) é associada principalmente à baixa ocorrência de empilhamento das lamelas em amostras esfoliadas.²⁷⁴

Na figura 8.4 podem-se observar grandes diferenças entre os XRD dos Padrões preparados em meios de pH 3 ou 5. O Padrão preparado em pH 3 apresenta XRD típico de materiais poliméricos de baixa cristalinidade, semelhantes ao apresentado pela polianilina preparada pela rota convencional de polimerização de anilina em meio fortemente ácido, tipicamente HCl 1 mol L⁻¹.^{130, 367} O XRD do Padrão preparado em pH 5 apresenta picos finos e intensos, como os correspondentes a 13,7, 4,8-4,5 e 3,5 Å. Estes resultados indicam que o material preparado na ausência de hexaniobato em pH inicial igual a 5 apresenta componentes de alta cristalinidade, que podem ser associados a adutos de anilina formados em meios de baixa acidez.^{157, 386}

Os XRD do material híbrido PNb-disp(*sheets*) preparado em meio de pH 3 apresenta os picos correspondentes a 3,8, 3,6 e 3,2 Å indexados aos planos (200), (180) e (002) e de maiores intensidades em comparação com a amostra de nanofolhas de hexaniobato. O pico largo e de baixa intensidade correspondente a 12,5 Å é indexado ao plano (040) e apresenta maior distância e largura em comparação com a amostra de nanofolhas de hexaniobato. Estes resultados indicam que o hexaniobato no material híbrido preparado em pH inicial igual a 3 apresenta menor empilhamento de suas lamelas em relação ao hexaniobato isolado no mesmo pH. A presença de espécies volumosas como cadeias poliméricas enoveladas pode desfavorecer o empilhamento das lamelas de hexaniobato e favorecer a formação de nanomateriais esfoliados. No XRD do material híbrido PNb-disp(*sheets*) preparado em pH 5, o pico largo e intenso correspondente a 18,7 Å pode ser indexado aos planos (040) de regiões

interlamelares altamente hidratadas e, possivelmente, contendo espécies intercaladas, como monômeros ou adutos de anilina. Estes resultados estão em concordância com os reportados por Inui *et al.*, que mostraram que a intercalação de anilina em hexaniobato lamelar (forma potássica, $K_4Nb_6O_{17}$) resulta no aumento da região interlamelar de 9,2 Å para 17,0 Å, indicando a orientação perpendicular dos monômeros em relação às lamelas do hexaniobato.¹⁸⁶ É importante mencionar que também foi reportado por Bizeto *et al.* que a *n*-butilamina (agente esfoliante empregado para produção das nanofolhas) pode ser intercalada em $H_2K_2Nb_6O_{17}$, resultando no aumento do espaçamento basal de 8,0 Å para 18,1 Å em preparações empregando razões molares amina/ H^+ -niobato superiores a 1,0.^{249, 272} No entanto, esta hipótese é descartada para os materiais híbridos preparados neste trabalho, pois a razão molar utilizada neste trabalho foi de 0,5. O pico largo e de baixa intensidade correspondente a 9,3 Å também pode ser indexado aos planos (040) de regiões interlamelares hidratadas, em comparação com a amostra de nanofolhas de hexaniobato, ou a uma harmônica (planos (080)) do pico correspondente a 18,7 Å.

Além dos picos relacionados aos planos de empilhamento, o XRD do material híbrido preparado em pH 5 apresenta picos indexados aos planos (200) e (002) correspondentes a 3,8 e 3,2 Å. Estes resultados indicam que uma proporção significativa do hexaniobato no material híbrido permanece esfoliada. Os picos correspondentes a 13,6, 4,9 e 3,5 podem ser associados aos picos em 13,7, 4,8 e 3,5 Å do Padrão-pH5, respectivamente, indicando que há também a formação de adutos de anilina na presença das nanofolhas de hexaniobato.

Comparando os XRD dos materiais híbridos preparados nos pHs 3 e 5, são observadas diferenças significativas dos graus de empilhamento do hexaniobato. Considerando que o efeito do pH não resulta em diferenças significativas entre as amostras contendo apenas nanofolhas de hexaniobato (figura 8.4 esquerda), as diferenças entre os XRD dos materiais híbridos podem ser associadas à presença dos produtos de reação de anilina e APS. Pelo fato de apresentarem estruturas químicas e, consequentemente, graus de aglomeração diferentes

(como mostrado pelas imagens de SEM), é proposto que estes produtos devem induzir diferentes graus de empilhamento do hexaniobato nos materiais híbridos.

As caracterizações por SEM e XRD indicaram a presença das nanofolhas de hexaniobato nos materiais híbridos. Foi mostrado que o material híbrido preparado em pH 3 apresenta regiões de alta porosidade, provavelmente compostas por polianilina nanoestruturada. No entanto, para o material híbrido preparado em pH 5 foram observadas regiões de morfologia indefinida e diversas nanopartículas de formato esférico, que também podem ser atribuídas a adutos de anilina. Os difratogramas de raios X indicaram a presença de anilina ou adutos de anilina intercalados em hexaniobato quando o material híbrido é preparado em pH 5, e mostraram que o grau de empilhamento do hexaniobato nos materiais híbridos depende da natureza dos produtos de oligo/polimerização de anilina formados em pH inicial pH 3 ou 5.

A figura 8.5 apresenta os espectros FTIR dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) utilizando meios de pH inicial igual 3 ou 5. O espectro da polianilina no estado dopado obtida por rota convencional (polimerização em meio de HCl 1 mol L⁻¹) apresenta bandas em 1557 e 1117 cm⁻¹ atribuídas a ν C-C e β C-H dos anéis benzóides, respectivamente.^{295, 297, 304} A forma não dopada apresenta bandas em 1582 e 1160 cm⁻¹, atribuídas a ν C=C dos anéis quinóides e β C-H dos anéis benzenóides, respectivamente.^{295, 297, 300-301} Os espectro FTIR do material híbrido PNb-disp(*sheets*) e do Padrão preparados em pH 3 apresentam as bandas em 1567(1565) e 1148(1120) cm⁻¹. Estes resultados indicam a presença de polianilina na forma dopada, sendo que as diferenças nos números de onda observados podem ser resultantes dos diferentes métodos de preparação e graus de dopagem ligeiramente distintos. Estes resultados mostram que em pH 3 o produto de reação de anilina e persulfato de amônio é

Figura 8.5. Espectros FTIR dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.

majoritariamente polianilina, mas com grau de dopagem (protonação) inferior ao apresentado para a PANI obtida por rota convencional.

O espectro FTIR do Padrão preparado em pH 5 apresenta perfil bastante diferente em relação ao material preparado em pH 3. As bandas em 1633, 1569, 1499, 1446, 1365 e 1299 cm^{-1} são características dos adutos de anilina formados em meios de baixa acidez ($\text{pH} > 3$).^{136, 145} Conforme proposto na literatura, estas estruturas são formada quando a reação de anilina com persulfato ocorre por um diferente mecanismo (rearranjo de Boyland-Sims), que produz espécies intermediárias como 1,4-benzoquinona-monoiminas. Os monômeros de anilina se acoplam a estas espécies através de reações conjugadas (reações tipo 1,4-Michael), produzindo estruturas contendo unidades 1,4-benzoquinona-monoimina e unidades aminofenil.¹⁴⁵ Embora as estruturas resultantes sejam complexas, foi apresentado no capítulo 7 o estudo espectroscópico detalhado dos materiais preparados em diferentes pHs, possibilitando a atribuição das bandas FTIR e Raman. Considerando-se um modelo simples contendo uma unidade 1,4-benzoquinona e três unidades aminofenil, as bandas FTIR em

1633, 1569, 1499, 1446 e 1299 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações $\nu\text{C}=\text{N}+\nu\text{C}=\text{O}$ (bzqmi), $\nu\text{C}=\text{C}$ (bzqmi), $\beta\text{N}-\text{H}$ (ph), ϕ_{15} e $\nu\text{C}-\text{C}$ (bzqmi), onde “bzqmi” denota as vibrações envolvendo as unidades 1,4-benzoquinona-monoimina, e ϕ corresponde à notação de Wilson para os modos do benzeno segundo Varsanyi (Anexo 1).

O espectro do material híbrido PNb-disp(*sheets*) preparado em pH 5 apresenta perfil bastante semelhante ao apresentado pelo Padrão preparado em pH 5. Este resultado indica que o material híbrido preparado em pH 5 é composto majoritariamente de adutos de anilina. No espectro do material híbrido, a banda em 1415 cm^{-1} apresenta maior intensidade relativa em comparação com o espectro do Padrão (banda em 1417 cm^{-1}). Esta banda é atribuída a segmentos tipo-fenazina, estruturas também formadas durante a reação de anilina e persulfato em meios de baixa acidez.^{136, 139, 145-146, 149} Este resultado indica que a formação destas estruturas é favorecida na presença das nanofolhas de hexaniobato. Além disso, observa-se que no espectro do material híbrido preparado em pH 5 há bandas largas e intensas na região entre 1000 e 400 cm^{-1} , que não são observados no espectro do Padrão. Estas bandas podem ser atribuídas às vibrações $\nu\text{Nb}-\text{O}$ do hexaniobato.^{247, 350-351} Comparando os espectros dos materiais híbridos nos diferentes pHs, observa-se que em pH 3 as bandas atribuídas ao hexaniobato não são observadas com intensidades significativas. Estes resultados indicam que a proporção entre hexaniobato e os produtos de oligo/polimerização é menor em pH3. Estes resultados estão de acordo com o indicado pelos perfis de pH do meio de síntese (figura 8.1), com os dados de análise termogravimétrica que serão apresentados posteriormente e, também, com os dados de análise elementar, apresentados no Anexo 5.

A figura 8.6 mostra os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 413,1 nm dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) utilizando meios de pH inicial 3 ou 5, da forma dopada da polianilina (PANI-ES), e dos materiais preparados pela polimerização de anilina em meio de pH inicial igual a 5 (Padrão-pH5) e pela reação de anilina com 1,4-benzoquinona em HCl 1

mol L⁻¹ (AnBzq). Como mostrado no capítulo anterior, para esta radiação excitante (413,1 nm), os espectros Raman podem ser obtidos em condição de ressonância com cromóforos bastante distintos. O primeiro cromóforo é composto por anéis benzenóides dos segmentos reduzidos e polarônicos da polianilina,^{295, 297, 299-301, 304, 306} e o segundo é composto por unidades aminofenil acopladas a unidades 1,4-benzoquinona-monoimina (adutos de anilina) formados em meios de baixa acidez.^{136, 145} No espectro do material híbrido preparado em pH 3, as bandas em 1622 e 1192 cm⁻¹ podem ser associadas às bandas em 1622 e 1192 cm⁻¹ do espectro da PANI-ES, atribuídas às vibrações νC-C e βC-H dos segmentos benzenóides, respectivamente.^{295, 297, 299-301, 304, 306}

Figura 8.6. Espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5, e da polianilina (forma dopada) preparada pela polimerização de anilina em meio convencional de HCl 1 mol L⁻¹ (PANI-ES), e dos materiais preparados pela polimerização de anilina em meio de pH inicial igual a 5 (Padrão-pH5) e pela reação de anilina com 1,4-benzoquinona em HCl 1 mol L⁻¹ (AnBzq). * bandas do K₂SO₄.

A comparação dos espectros dos materiais híbridos preparados nos diferentes pHs revela que as bandas fracas do espectro do material híbrido preparado em pH 3 em 1603 (ombro), 1530, 1448 e 1248 cm^{-1} podem ser associadas às bandas em 1603, 1530, 1450 e 1246 cm^{-1} nos espectros do material híbrido preparado em pH 5. De acordo com o estudo apresentado no capítulo anterior, as bandas em 1630, 1603, 1584, 1549, 1530, 1450 e 1246 cm^{-1} nos espectros dos materiais preparados em pH 5 são associadas aos adutos de anilina e podem ser atribuídas às vibrações $\nu\text{C}=\text{N}+\nu\text{C}=\text{O}$ (bzqmi), ϕ_{8a} , $\nu\text{C}=\text{C}$ (bzqmi), $\beta\text{N}-\text{H}$ (bzqmi), $\beta\text{N}-\text{H}(\text{ph})$, ϕ_{15} e $\nu\text{C}-\text{N}(\text{ph})$, onde “ph” denota a vibração envolvendo as unidades aminofenil. Estes resultados estão de acordo com os espectros FTIR (figura 8.5) e mostram que há formação majoritária de adutos de anilina em pH 5. Além disso, embora os espectros FTIR indicassem a formação majoritária de polianilina em pH 3, os espectros Raman da figura 8.6 indicam que há quantidades residuais de adutos de anilina no material híbrido preparado neste pH.

Comparando os espectros Raman dos materiais preparados em meio de pH inicial igual a 5, são observadas semelhanças entre o material híbrido PNb-disp(*sheets*) e o Padrão, exceto pelas intensidades relativas das bandas em 1603 e 1530 cm^{-1} . Estas bandas são observadas com altas intensidades no espectro do material AnBzq, utilizado como sistema modelo para o estudo dos adutos de anilina obtidos em meios de baixa acidez (capítulo anterior). Conforme discutido no capítulo anterior e em trabalho recente do grupo,¹³⁶ as relações de intensidade das bandas entre 1650 e 1500 cm^{-1} nestes espectros podem ser utilizadas para comparar os estados de oxidação/hidrólise dos anéis 1,4-benzoquinona-monoimina para 1,4-benzoquinona dos adutos de anilina. Considerando que o composto AnBzq apresenta o maior grau de oxidação/hidrólise (só há anéis 1,4-benzoquinona), o espectro do material híbrido PNb-disp(*sheets*) mostra que os adutos de anilina apresentam grau de oxidação/hidrólise superior ao do Padrão preparado em pH 5. Estes resultados

indicam que a conversão de anéis 1,4-benzoquinona-monoimina a 1,4-benzoquinona dos adutos de anilina é favorecida na presença das nanofolhas de hexaniobato.

A figura 8.7 mostra os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 632,8 nm dos materiais híbridos PNb-disp(*sheets*) e dos Padrões preparados utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. Para esta radiação excitante, os espectros Raman são obtidos em ressonância principalmente com transições eletrônicas dos segmentos polarônicos e bipolarônicos da PANI,^{295, 297, 299, 304, 306} e de segmentos tipo-fenazina formados durante a oligo/polimerização.^{136, 154, 361} No espectro do Padrão-pH3 são observadas bandas largas características da forma dopada da PANI em 1600, 1511, 1343 e 1176 cm^{-1} , atribuídas às vibrações $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos, respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306} O espectro do Padrão-pH5 apresenta a banda intensa e larga em 1366 cm^{-1} associada aos segmentos tipo-fenazina formados no meio de baixa acidez,^{136, 154, 361} atribuída às vibrações de respiração do anel fenazínico.^{136, 154, 342, 361} Além da banda associada aos segmentos tipo-fenazina, o espectro do Padrão-pH5 apresenta bandas finas em 1627, 1600,

Figura 8.7. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.

1585 e 1545 cm^{-1} , de números de onda são bastante similares das bandas do espectro Raman da figura 8.6 ($\lambda_0 = 413,1 \text{ nm}$) em 1630, 1603, 1584 e 1549 cm^{-1} , respectivamente. Estes resultados indicam que os adutos de anilina estão presentes em quantidades significativas no Padrão preparado em pH 5, pois suas bandas Raman são observadas em condições fora de ressonância ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$).

O espectro Raman do material híbrido preparado em pH 3 na figura 8.7 apresenta as bandas características da forma dopada da PANI em 1598, 1509, 1337 e 1175 cm^{-1} , que podem ser associadas às bandas do espectro do Padrão-pH3 em 1600, 1511, 1343 e 1176 cm^{-1} , respectivamente. Estes resultados indicam que há formação de polianilina na forma dopada no material híbrido preparado em pH 3, em concordância com os resultados de FTIR (figura 8.5) e Raman ($\lambda_0 = 413,1 \text{ nm}$, figura 8.6). Além disso, a grande similaridade dos espectros do material híbrido e do Padrão preparados em pH 3 indica a presença das nanofolhas de hexaniobato não afeta significativamente a formação da polianilina neste pH. Entretanto, a comparação dos espectros das amostras preparadas em meio de pH 5 (material híbrido de Padrão) na figura 8.7 revela influência da presença das nanofolhas de hexaniobato no meio de síntese. No espectro do material híbrido PNB-disp(*sheets*) preparado em pH 5, observa-se ainda a presença da banda intensa em 1363 cm^{-1} atribuída aos segmentos tipo-fenazina, mas não são observadas as bandas finas dos adutos de anilina entre 1650 e 1500 cm^{-1} , como observado para o Padrão-pH5. Considerando que estas estruturas estão presentes no material híbrido preparado em pH 5 (figura 8.6), a ausência de suas bandas no espectro Raman obtido com radiação excitante de 632,8 nm indica a presença de outra espécie em condição de ressonância, além dos segmentos tipo-fenazina. Com isso, a banda larga em 1590 e o ombro em 1344 cm^{-1} no espectro do material híbrido podem ser atribuídos aos segmentos polarônicos de PANI ($\nu\text{C-C}$ e $\nu\text{C-N}^{++}$, respectivamente). Estes estudos indicam que há presença de quantidades residuais de polianilina no material híbrido PNB-disp(*sheets*) preparado em pH 5, e que a presença das nanofolhas de hexaniobato favorece a formação do

polímero. Conforme discutido para os perfis de pH do meio de síntese, o hexaniobato apresenta sítios ácidos de Brønsted que podem contribuir para o aumento da acidez do meio e, conseqüentemente, induzir a formação de PANI mesmo para meios de pH inicial igual a 5. É possível propor também que a formação das cadeias de PANI possa ser induzida próximo às superfícies das nanofolhas de hexaniobato devido à maior acidez local promovida por este material.

De acordo com os resultados apresentados em capítulos anteriores, o espectro eletrônico da forma dopada da PANI apresenta bandas de absorção intensas e largas na região do infravermelho próximo (NIR), atribuídas às transições eletrônicas envolvendo os segmentos polarônicos.^{97, 101, 105, 387} Com isso, a utilização de radiações excitantes de comprimentos de onda nesta região permite a obtenção de espectros Raman em condição estrita de ressonância com estes segmentos da PANI.^{232, 304, 308-312} A figura 8.8 apresenta os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 1064 nm dos materiais híbridos PNB-disp(*sheets*) e dos Padrões preparados utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. O espectro do Padrão preparado em pH 3 apresenta o perfil característico da forma dopada da PANI, cujas bandas em 1619-1595, 1505, 1358-1330 e 1175 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{*+}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos.^{232, 304, 308-309} Em comparação com o Padrão-pH3, as bandas em 1509 e 1364-1326 cm^{-1} no espectro do Padrão-pH5 podem ser associados a segmentos polarônicos de PANI. Estes resultados indicam a presença de quantidade residual de PANI no Padrão-pH5, que só pode ser notada sob condições estritas de ressonância para o espectro obtido com radiação excitante de 1064 nm. Na região entre 1500 e 1650 cm^{-1} , o espectro do Padrão-pH5 apresenta bandas mais finas em comparação com o Padrão-pH3 em 1627, 1600, 1587 e 1548 cm^{-1} . Estas bandas podem ser associadas aos adutos de anilina, em comparação com as bandas em 1630, 1603, 1583 e 1549 cm^{-1} do espectro obtido com radiação excitante de 413,1 nm (figura 8.6).

Figura 8.8. Espectros Raman ($\lambda_0 = 1064$ nm) dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5.

A observação das bandas dos adutos de anilina no Padrão-pH5 em condições fora de ressonância ($\lambda_0 = 1064$ nm) indica que estas estruturas são os produtos majoritários da reação de anilina e persulfato no meio de pH inicial 5, sendo os segmentos polarônicos da PANI produtos de quantidade extremamente baixa.

O espectro do material híbrido PNb-disp(sheets) preparado em pH 3 é bastante similar ao do Padrão-pH3, cujas bandas em 1618-1593, 1504, 1359-1330 e 1174 cm^{-1} são atribuídas aos segmentos polarônicos da PANI.^{232, 304, 308-309} Estes resultados estão de acordo com os apresentados anteriormente e indicam a presença majoritária de PANI no material híbrido preparado em pH 3. O espectro do material híbrido PNb-disp(sheets) preparado em pH5 apresenta as bandas em 1621-1595, 1507, 1364-1333 e 1178 cm^{-1} que indicam a presença de segmentos polarônicos da PANI. Além disso, a comparação dos espectros deste material e do Padrão preparado em pH 5 mostra que o perfil espectral do material híbrido é mais similar ao da PANI, enquanto que o Padrão apresenta bandas associadas aos adutos de anilina. Estes resultados estão de acordo com o sugerido pelos espectros Raman da figura 8.7 ($\lambda_0 = 632,8$

nm), e confirmam que, embora haja formação majoritária de adutos de anilina nos meios de pH 5, as nanofolhas de hexaniobato favorecem a formação de pequenas quantidades de segmentos polarônicos da PANI.

O monitoramento dos segmentos polarônicos da PANI formados nos diferentes materiais foi realizado através de espectroscopia de EPR, como mostrado na figura 8.9. O espectro de EPR do Padrão preparado em pH 3 apresenta sinal fino ($g = 2,002$) característico de radicais orgânicos,^{15, 24, 33, 102, 130, 319-320, 368} confirmando a presença dos segmentos polarônicos. Comparando o espectro do Padrão-pH3 com o material híbrido PNb-disp(*sheets*) preparado no pH 3 ($g = 2,002$), pode-se observar que as áreas dos sinais de EPR, determinadas por dupla integração, normalizadas pela massa de polímero em cada amostra (DI) são similares (51 e 47 mg^{-1} , respectivamente). No entanto, a comparação dos espectros também mostra que a largura do sinal de EPR (ΔH_{pp}) para material híbrido é menor em

Figura 8.9. Espectros de EPR dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(*sheets*)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. São apresentados os valores das áreas dos sinais de EPR, normalizados pela massa de polímero em cada amostra (DI), e as larguras de banda (ΔH_{pp}). Os espectros foram obtidos utilizando 3,1, 2,9, 3,3 e 4,3 mg de Padrão-pH3, Padrão-pH5, PNb-disp(*sheets*)-pH3 e PNb-disp(*sheets*)-pH5, respectivamente.

relação ao Padrão (7,4 e 11,8 G, respectivamente). Estes resultados indicam que os segmentos polarônicos possuem maior deslocalização eletrônica no material híbrido, que pode ser atribuída à estabilização induzida pelas nanopartículas de hexaniobato. O espectro de EPR do Padrão preparado em pH 5 apresenta sinal fraco ($DI = 1,1 \text{ mg}^{-1}$, $g = 2,001$), enquanto que o material híbrido preparado em pH 5 apresenta sinal relativamente mais intenso ($DI = 3,7 \text{ mg}^{-1}$, $g = 2,001$). Estes resultados também confirmam a presença dos segmentos polarônicos nos materiais preparados nos meios de baixa acidez e indicam que a presença de nanofolhas de hexaniobato favorece a formação destes segmentos, como sugerido pelos espectros Raman (figuras 8.7 e 8.8).

Portanto, através dos resultados de caracterização espectroscópica (FTIR, Raman e EPR), foi possível mostrar que o pH do meio de síntese dos materiais híbridos desempenha papel muito importante sobre a natureza estrutural dos produtos de oligo/polimerização de anilina. Em pH 3, os materiais são compostos pela polianilina, cujos segmentos polarônicos apresentam maior deslocalização eletrônica na presença das nanofolhas de hexaniobato. Em pH 5 os materiais preparados são compostos majoritariamente pelos adutos de anilina, resultantes do acoplamento dos monômeros com os intermediários 1,4-benzoquinona-monoimina, mas apresentam quantidades residuais de segmentos polarônicos. Além disso, foi mostrado que a presença das nanofolhas de hexaniobato favorece a formação dos segmentos polarônicos de PANI.

O estudo das propriedades térmicas dos materiais foi feito por análise termogravimétrica e calorimetria exploratória diferencial (figura 8.10). O Padrão preparado em pH 3 apresenta dois eventos térmicos iniciais em 50-130 e 150-320 °C, atribuídos principalmente às perdas de água e cloreto de hidrogênio (dopante), respectivamente.^{95, 335-339, 341, 370} A perda principal de massa entre 320 e 720 °C é atribuída aos processos irreversíveis de decomposição das cadeias poliméricas de PANI.^{95, 335, 337-339, 341, 370} A amostra de Padrão preparada em pH 5 apresenta dois processos com máximos de perda de massa bem definidos

em 203 e 265 °C, que podem ser atribuídos à perda de estruturas menores, de baixa massa molecular, como os adutos de anilina. A perda de massa principal do Padrão-pH5 ocorre entre 400 e 600 °C e pode ser atribuída à decomposição irreversível dos adutos de anilina. A curva TGA do material híbrido PNb-disp(sheets) preparado em pH 3 é bastante similar à apresentada pelo Padrão-pH3. Os dois eventos menores de perda de massa em 50-130 e 150-300 °C são devido às perdas de água e cloreto de hidrogênio. Na etapa posterior de perda de massa (300-650 °C), observa-se que o material híbrido sofre a decomposição irreversível das cadeias poliméricas e a massa residual (*ca.* 16%) pode ser atribuída à proporção em massa aproximada do hexaniobato no material híbrido. Embora o hexaniobato sofra mudanças

Figura 8.10. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrões) e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)) utilizando meios de pH inicial igual a 3 ou 5. T_{os} : temperatura on-set do processo principal de decomposição.

estruturais (processos de desidroxilação) a partir de 300 °C,²⁴¹ é importante ressaltar que estes eventos térmicos não resultam em perdas de massa significativas (abaixo de 5%) em relação à decomposição da polianilina (decomposição total). Portanto, a partir dos valores de perda de massa durante o terceiro evento térmico (300-650 °C) e da massa residual após 650 °C, as porcentagens em massa de polianilina e hexaniobato no material híbrido PNB-disp(*sheets*) podem ser estimadas por *ca.* 75 e 16%, respectivamente. Conforme discutido anteriormente, a porcentagem em massa restante do material é composta por espécies física ou quimicamente ligadas ao material, como água e cloreto de hidrogênio, que são liberadas durante as primeiras etapas de aquecimento.

As curvas TGA e DTG do material híbrido preparado em pH 5 mostram que há duas etapas iniciais com máximos de perda de massa bem definidos em 180 e 304 °C. Em comparação com as curvas do Padrão-pH5, estas etapas podem ser resultantes da perda de adutos de anilina de baixa massa molecular. A perda principal de massa do material híbrido preparado em pH 5 apresenta perfil diferente do observado para o Padrão-pH5. Através da curva DTG do material híbrido observam-se dois máximos de perda de massa (458 e 524 °C), enquanto que o Padrão-pH5 apresenta um único máximo de perda (559 °C). Estes resultados indicam que os adutos de anilina em pH 5 apresentam diferentes propriedades térmicas quando preparados na presença das nanofolhas de hexaniobato. Considerando os valores de perda de massa durante o terceiro evento térmico (340-650 °C) e da massa residual após 650 °C, as porcentagens em massa de adutos de anilina e hexaniobato no material híbrido PNB-disp(*sheets*) podem ser estimadas por *ca.* 43 e 39%, respectivamente. Comparando estes valores aos estimados para o material híbrido preparado em pH 3, é possível notar que o material híbrido preparado em pH 5 possui menor proporção em massa dos produtos de oligo/polimerização de anilina. Estes resultados indicam que a extensão da reação de anilina e persulfato é menor no meio de baixa acidez, em concordância com os perfis de pH do meio de síntese dos materiais híbridos (figura 8.1) e com o sugerido pelos espectros FTIR (figura 8.5).

As estabilidades térmicas dos diferentes materiais podem ser comparadas por suas temperaturas *on-set* de decomposição (T_{os}) durante a etapa principal de perda de massa. Pode-se observar na figura 8.10 que o valor de T_{os} para o Padrão preparado em pH 5 (522 °C) é superior ao apresentado pelo Padrão-pH3 (441°C). Estes resultados indicam que os adutos de anilina apresentam estabilidade térmica superior à PANI na ausência de nanofolhas de hexaniobato. Os valores de T_{os} dos materiais híbridos preparados em pH 3 e 5 foram de 456 e 417 °C, respectivamente. Estes resultados mostram que a estabilidade térmica da PANI na presença das nanofolhas de hexaniobato foi elevada em *ca.* 15 °C, enquanto que os adutos de anilina apresentaram redução de sua estabilidade térmica em mais de 100 °C. Portanto, os resultados da figura 8.10 mostram claramente que as nanofolhas de hexaniobato afetam de formas significativamente distintas as estabilidades térmicas dos materiais híbridos preparados em pH 3 ou 5. A partir destes dados, pode ser proposto que a acidez local promovida pelas nanofolhas de hexaniobato favorece os processos oxidativos de decomposição dos adutos de anilina, resultado na diminuição de sua estabilidade térmica. Cabe mencionar que, conforme mostrado no capítulo anterior, adutos de anilina apresentam maiores graus de hidrólise/oxidação quando obtidos em meios de maior acidez (pH inicial 5,3 em relação a 8,8, por exemplo).

8.3.2. Efeito da morfologia do hexaniobato na estrutura e propriedades dos materiais híbridos

O efeito da morfologia do hexaniobato esfoliado sobre a estrutura e propriedades dos materiais híbridos com polianilina foi estudado através da comparação dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas (PNb-disp(*sheets*)) ou *nanoscrolls* (PNb-disp(*scrolls*)) de hexaniobato utilizando meios de pH 3. Como descrito na literatura e em capítulos anteriores, estas nanoestruturas de hexaniobato são obtidas pela esfoliação do hexaniobato lamelar ($H_2K_2Nb_6O_{17}$) com *n*-butilamina (nanofolhas) ou hidróxido

de tetrabutilamônio (*nanoscrolls*).^{243, 270, 272, 278} Quando necessário, serão reapresentados também os resultados obtidos para o material preparado pela polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (Padrão).

A figura 8.11 apresenta os perfis de pH medidos durante as sínteses dos materiais PNb-disp(*sheets*), PNb-disp(*scrolls*) e Padrão. Observa-se na figura à esquerda que, para o material híbrido PNb-disp(*scrolls*), o pH ao final da reação é de 1,53 e a estabilização é atingida após apenas 20 min de reação. O menor tempo de estabilização do pH durante a síntese deste material híbrido em relação ao material híbrido PNb-disp(*sheets*) e ao Padrão (ambos em 50 min) indica que a reação de polimerização de anilina na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato é finalizada mais rapidamente em relação aos meios contendo nanofolhas de hexaniobato ou na ausência de hexaniobato. No entanto, a figura 8.11 à direita mostra que a variação relativa de pH durante a síntese do material híbrido PNb-disp(*scrolls*) é inferior (45% de redução) em relação ao material híbrido PNb-disp(*sheets*) (55% de redução).

Figura 8.11. Perfis de pH do meio de síntese dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de *nanoscrolls* (PNb-disp(*scrolls*)) e nanofolhas (PNb-disp(*sheets*)) de hexaniobato, e na ausência de hexaniobato. O gráfico da esquerda apresenta os valores absolutos de pH em função do tempo e o gráfico da direita apresenta os valores de pH normalizados pelos respectivos valores de pH inicial. Os insets nas figuras apresentam os perfis de pH medidos até 60 min de reação.

Estes resultados indicam claramente que a morfologia do hexaniobato afeta a extensão da reação de polimerização de anilina nestes meios de pH inicial 3, e sugerem que há relativamente menor formação de produtos na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato.

A figura 8.12 apresenta as imagens de SEM do material híbrido PNb-disp(*scrolls*) em diferentes magnificações. A figura 8.12A mostra que o material híbrido apresenta topografia bastante heterogênea e ausência de partículas maiores de bordas bem definidas (nanofolhas de hexaniobato), como observado para o material híbrido PNb-disp(*sheets*) (figuras 8.2 e 9.3). As imagens com maiores magnificações (figuras 8.12B-F) mostram que o material híbrido PNb-disp(*scrolls*) apresenta nanopartículas de morfologia tubular distribuídas por todo material. Os diâmetros destas nanopartículas são coerentes com os diâmetros observados para os *nanoscrolls* de hexaniobato (*ca.* 30 nm), conforme apresentado em capítulos anteriores, confirmando que o material híbrido PNb-disp(*scrolls*) apresenta estas nanopartículas de hexaniobato. Além disso, as figuras 8.12C-F mostram que algumas regiões dos materiais híbridos os *nanoscrolls* de hexaniobato estão orientados e organizados em formas circulares. Considerando que este tipo de organização não foi observado para as amostras contendo apenas hexaniobato, as imagens de SEM indicam que a presença da PANI afeta a forma como os *nanoscrolls* de hexaniobato se organizam no material.

Figura 8.12. Imagens de SEM do material híbrido preparado pela polimerização de anilina na presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-disp(scrolls)).

Em comparação com as imagens do material híbrido PNB-disp(*sheets*), as imagens do material híbrido PNB-disp(*scrolls*) não apresentam regiões porosas, atribuídas a regiões com maior abundância de PANI. Estes resultados indicam que o material híbrido preparado com *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta maior homogeneidade morfológica e sugerem que a PANI no material PNB-disp(*scrolls*) está depositada na superfície das nanopartículas de hexaniobato. É interessante mencionar que este tipo de arquitetura foi observado para os filmes híbridos preparados pela montagem LbL (capítulo 5), que apresentaram propriedades interessantes devido à forte interação entre a PANI e o hexaniobato. Além disso, as imagens de SEM podem sugerir que o material híbrido PNB-disp(*scrolls*) apresenta menor proporção em massa de PANI, como o sugerido pelos perfis de pH da figura 8.11, dificultando assim a observação de regiões de maior abundância do polímero.

A figura 8.13 apresenta os XRD das amostras de nanofolhas e *nanoscrolls* de hexaniobato e dos materiais híbridos PNB-disp(*sheets*) e PNB-disp(*scrolls*). No XRD dos *nanoscrolls* de hexaniobato, o pico largo e fraco correspondente a distância de 9,2 Å pode ser indexado aos planos (040), cujo valor é superior ao observado para a forma lamelar do hexaniobato (8,0 Å).^{241, 274, 349} Além disso, os picos correspondentes a 3,8, 3,6 e 3,2 Å no XRD dos *nanoscrolls* possuem maiores intensidades relativas em comparação à amostra de nanofolhas de hexaniobato. Estes resultados indicam que os *nanoscrolls* de hexaniobato apresentam menor organização morfológica e regiões interlamelares com menor grau de hidratação.

O XRD do material híbrido PNB-disp(*scrolls*) é bastante similar ao XRD do material híbrido PNB-disp(*sheets*), com os picos correspondentes a 3,8, 3,6 e 3,2 Å indexados aos planos (200), (180) e (002) do hexaniobato, respectivamente.^{274, 282-283, 349} Entretanto, o pico largo e intenso correspondente a 15,9 Å no XRD do material híbrido PNB-disp(*scrolls*) indica o aumento dos espaçamentos entre os planos (0k0) dos *nanoscrolls* de hexaniobato.

Figura 8.13. Difratomogramas de raios X dos sólidos isolados das dispersões de nanoscrolls ou nanofolhas de hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanoscrolls (PNb-disp(scrolls)) ou nanofolhas (PNb-disp(sheets)) de hexaniobato. Os valores apresentados correspondem às distâncias entre os planos de difração, de acordo com a lei de Bragg.

Comparando este resultado com os reportados por Inui *et al.*, o espaçamento basal dos *nanoscrolls* de hexaniobato no material híbrido é intermediário aos observados para $K_4Nb_6O_{17}$ intercalado com anilina (17,0 Å, orientação perpendicular à lamela) ou polianilina (10,4 Å, orientação paralela).¹⁸⁶ Estes resultados sugerem a possibilidade de intercalação tanto de anilina quanto de polianilina nas nanopartículas de hexaniobato. Além disso, a largura do pico de difração indica que estas regiões interlamelares possuem baixa organização estrutural, indicando que as espécies intercaladas podem apresentar várias orientações com relação às lamelas da matriz. Em comparação com os resultados de SEM, é possível propor que a arquitetura do PNb-disp(*scrolls*), constituída de polianilina adsorvida sobre os *nanoscrolls* de hexaniobato, deve favorecer a intercalação de parte do polímero, resultando no pico de difração largo e relativamente intenso correspondente a 15,9 Å.

Portanto, os resultados de SEM e de XRD mostraram que o material híbrido PNB-disp(*scrolls*) apresenta diferente arquitetura em relação ao material PNB-disp(*sheets*), constituída de nanopartículas de morfologia tubular, atribuídas aos *nanoscrolls* de hexaniobato, distribuídas por todo o material. A não observação de regiões porosas contendo maior abundância de PANI indicou maior homogeneidade morfológica em comparação com o material PNB-disp(*sheets*), sugerindo a presença de PANI na superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Além disso, os resultados de XRD sugeriram a intercalação de anilina ou polianilina nas regiões interlamelares dos *nanoscrolls* de hexaniobato para o material híbrido PNB-disp(*scrolls*). Considerando as diferentes arquiteturas sugeridas por SEM para os materiais híbridos, foi proposto que a intercalação de polianilina no material PNB-disp(*scrolls*) é mais favorecida em relação ao PNB-disp(*sheets*) devido à maior interação entre o polímero e os *nanoscrolls* de hexaniobato.

A figura 8.14 apresenta os espectros Raman obtidos com radiações excitantes de 1064 e 632,8 nm dos materiais híbridos PNB-disp(*sheets*) e PNB-disp(*scrolls*). O espectro Raman obtido com radiação excitante de 1064 nm do PNB-disp(*scrolls*) apresenta perfil similar ao observado para o PNB-disp(*sheets*), sendo as bandas em 1620-1587, 1500, 1354-1331 e 1175 cm^{-1} atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente.^{304, 308-312} Estes resultados confirmam a formação de PANI pela polimerização de anilina na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Os espectros em 1064 nm mostram também que os ombros em 1620 e 1192 cm^{-1} no espectro do material híbrido PNB-disp(*scrolls*) apresentam maiores intensidades relativas em comparação com o PNB-disp(*sheets*), indicando que o material híbrido preparado com os *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta maior proporção de segmentos benzenóides em relação ao material híbrido preparado com nanofolhas de hexaniobato. Considerando os resultados de SEM e XRD, a maior formação de segmentos benzenóides no material PNB-disp(*scrolls*) pode ser atribuída à maior interação entre o polímero e as nanopartículas de hexaniobato.

Figura 8.14. Espectros Raman com radiação excitante de 1064 nm (esquerda) e 632,8 nm (direita) dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanoscrolls (PNb-disp(scrolls)) ou nanofolhas (PNb-disp(sheets)) de hexaniobato.

Conforme apresentado em capítulos anteriores, os espectros Raman em 632,8 nm permitem o estudo tanto do nível de dopagem (protonação) da polianilina como das populações relativas de seus carregadores de carga (pólarons e bipólarons). A figura 8.14 (direita) mostra que o espectro Raman em 632,8 nm do material híbrido PNb-disp(scrolls) também apresenta a banda em 1622 e o ombro em 1193 cm^{-1} , indicando a maior formação de segmentos benzenóides neste material híbrido em comparação com o material híbrido PNb-disp(sheets). Estes resultados concordam com os espectros Raman obtidos com radiação excitante de 1064 nm (figura 8.14, esquerda). As bandas em 1599, 1512, 1341 e 1171 cm^{-1} podem ser associadas às bandas em 1598, 1509, 1337 e 1174 cm^{-1} do espectro do material híbrido PNb-disp(sheets) e atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos, respectivamente.^{295, 297, 299, 304, 306} Estes resultados também concordam com o espectro obtido com radiação excitante de 1064 nm e indicam a formação de segmentos polarônicos da PANI no material híbrido PNb-disp(scrolls).

A comparação das regiões entre 1550 e 1450 cm^{-1} dos espectros em 632,8 nm fornece importantes informações a respeito dos carregadores de carga da PANI nos materiais híbridos. Comparando os espectros dos materiais, pode-se observar que o espectro do PNB-disp(*scrolls*) apresenta maior intensidade da banda em 1487 (1585) cm^{-1} em relação à banda em 1512 (1509) cm^{-1} . Considerando que estas bandas são atribuídas a $\nu\text{C-C}$ dos segmentos bipolarônicos e a $\beta\text{N-H}$ dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente,^{295, 297, 299, 304, 306} os espectros Raman em 632,8 nm indicam que a proporção pólaron/bipólaron é menor para a PANI preparada na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Entretanto, é importante salientar que estes resultados refletem apenas as populações relativas entre estes carregadores de carga, e não podem ser diretamente interpretados como uma diminuição, por exemplo, do número de pólarons (espécies paramagnéticas) no PNB-disp(*scrolls*) em relação ao PNB-disp(*sheets*). Estas informações podem ser fornecidas por espectroscopia de EPR, que permite o estudo tanto do número como da deslocalização eletrônica dos pólarons presentes nos materiais. Portanto, a interpretação conjunta dos espectros Raman em 632,8 e 1064 nm indica que ocorre aumento da população dos segmentos benzenóides da PANI, mas também a diminuição da população relativa pólaron/bipólaron no material PNB-disp(*scrolls*). A partir destes dados, pode ser proposto que neste material ocorre o aumento das populações de ambos os carregadores de carga devido ao aumento do grau de dopagem (protonação) da PANI, provavelmente resultante de forte interação entre o polímero e os *nanoscrolls* de hexaniobato. Conforme será discutido posteriormente, os dados de EPR mostram o aumento do número de pólarons no material PNB-disp(*scrolls*) em relação ao PNB-disp(*sheets*), reforçando a hipótese proposta de maior protonação da polianilina na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato.

Além das bandas características da forma dopada da PANI, os espectros dos materiais híbridos obtidos com radiação excitante de 632,8 nm (figura 8.14, direita) mostram bandas em 1398 e 607 cm^{-1} (PNB-disp(*sheets*)) e 1392 e 611 cm^{-1} (PNB-disp(*scrolls*)), que podem ser atribuídas a segmentos tipo-fenazina.^{136, 154, 361} Estes resultados indicam que há formação de

outros segmentos além de PANI durante a polimerização da anilina na presença de nanofolhas ou *nanoscrolls* de hexaniobato.

Para comparação das populações dos segmentos polarônicos nos materiais PNb-disp(*sheets*) e PNb-disp(*scrolls*), foi empregada a espectroscopia de EPR. A figura 8.15 mostra que os espectros de EPR destes materiais apresentam sinais típicos de radicais orgânicos,^{15, 24, 33, 102, 130, 319-320, 368} com fatores-g iguais a 2,003 e 2,002 para os materiais PNb-disp(*sheets*) e PNb-disp(*scrolls*), respectivamente. Estes resultados confirmam a presença de pólarons nos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas ou *nanoscrolls* de hexaniobato, utilizando meios de pH inicial 3. A comparação dos espectros revela que as áreas dos sinais de EPR, determinadas por dupla integração, normalizadas pela massa de polímero em cada amostra (DI) para os materiais PNb-disp(*scrolls*) e PNb-disp(*sheets*) são de 11 e 7,1 mg⁻¹, respectivamente. Além disso, observa-se que a largura do sinal de EPR do primeiro material é inferior ao do segundo (ΔH_{pp} iguais a 3,7 e 4,4 G, respectivamente). Estes resultados indicam que o material preparado pela polimerização de anilina na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta maior população de pólarons (por unidade de massa do polímero), com maior deslocalização eletrônica, em relação ao material preparado empregando nanofolhas de hexaniobato. Estes resultados estão em concordância com os espectro Raman no 1064 nm, que indicaram que o material PNb-disp(*scrolls*) apresentam maior população de segmentos benzenóides.

Figura 8.15. Espectros de EPR dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanoscrolls (PNb-disp(scrolls)) ou nanofolhas (PNb-disp(sheets)) de hexaniobato. São apresentados os valores das áreas dos sinais de EPR, normalizados pela massa de polímero em cada amostra (DI), e as larguras de banda (ΔH_{pp}). Os espectros foram obtidos utilizando 9,0 e 7,0 mg de PNb-disp(scrolls) e PNb-disp(sheets), respectivamente.

Portanto, a caracterização estrutural do material híbrido PNb-disp(scrolls) através de espectroscopia Raman mostrou que há formação majoritária de PANI após a polimerização de anilina na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato. A interpretação conjunta dos espectros Raman e de EPR mostrou que a PANI preparada na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta diferenças significativas nas populações dos pólarons e bipólarons em comparação com o material híbrido preparado na presença de nanofolhas de hexaniobato, indicando maior formação de ambos os carregadores de carga na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato. A partir destes dados, foi proposto que a polianilina apresenta maior grau de dopagem na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato, provavelmente devido a forte interação entre os componentes do material híbrido, como sugerido pelas imagens de SEM, que indicaram a deposição do polímero sobre as nanopartículas de hexaniobato.

O estudo das propriedades térmicas do material híbrido PNb-disp(*scrolls*) foi feita em comparação com o material híbrido PNb-disp(*sheets*) e a figura 8.16 apresenta as curvas TGA, DTG e DSC destes materiais híbridos. Similarmente ao observado para o PNb-disp(*sheets*), a curva TGA do PNb-disp(*scrolls*) apresentam os três eventos de perda de massa em 50-140, 150-260 e 260-580 °C, atribuídos às perdas de água, cloreto de hidrogênio (dopante) e decomposição das cadeias poliméricas, respectivamente.^{95, 336-339, 370} A comparação das curvas TGA da figura 8.16 revela que, enquanto que as porcentagens em massa de PANI e hexaniobato no material híbrido PNb-disp(*sheets*) são de 75 e 16 %, respectivamente, o PNb-disp(*scrolls*) apresenta os valores de 36 % (PANI) e 58 % (hexaniobato). A menor proporção de PANI no material híbrido preparado com *nanoscrolls* de hexaniobato pode estar associado à menor diminuição do pH do meio durante a síntese (figura 8.11), indicando que a morfologia do hexaniobato afeta a extensão da polimerização da anilina durante as sínteses dos materiais híbridos.

Figura 8.16. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas (PNb-disp(*sheets*)) ou nanoscrolls (PNb-disp(*scrolls*)) de hexaniobato.

T_{os} : temperatura on-set do processo principal de decomposição.

A comparação dos dados de análise termogravimétrica mostra também que, durante o evento térmico principal (decomposição da PANI), os materiais híbridos apresentam diferentes perfis de perda de massa. As curvas de DTG mostram que, enquanto que o material híbrido PNB-disp(*sheets*) apresenta um único pico de máxima taxa de perda de massa em 530 °C, o material híbrido PNB-disp(*scrolls*) apresenta dois picos bem definidos em temperaturas inferiores, em 425 e 495 °C. Estes resultados indicam que as cadeias poliméricas nos materiais híbridos com hexaniobato apresentam estabilidades diferentes na presença dos *nanoscrolls* ou nanofolhas de hexaniobato. Além disso, como sugerido pelas curvas DTG, observa-se que a temperatura *on-set* de decomposição da PANI na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato é inferior (357 °C) em comparação à observada para o material preparado com as nanofolhas de hexaniobato (456 °C). O comportamento térmico diferencia para o material PNB-disp(*scrolls*) pode ser interpretado como consequência da forte interação entre seus componentes, que deve favorecer processos oxidativos de decomposição do polímero sobre a superfície das nanoestruturas de hexaniobato.

Considerando que a estabilidade térmica da forma dopada da PANI é um aspecto importante para diversas aplicações, foi mostrado no capítulo 6 que a polianilina prístina sofre processo de desdopagem após o aquecimento a 150 °C por 90 min. Este resultado é observado devido à volatilidade do agente dopante (cloreto de hidrogênio). Para estudo da estabilidade térmica da forma dopada da PANI nos materiais híbridos com hexaniobato, as amostras foram tratadas termicamente nas mesmas condições acima e caracterizadas por espectroscopia Raman.

A figura 8.17 apresenta os espectro Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos PNB-disp(*sheets*) e PNB-disp(*scrolls*) antes e após aquecimento. O espectro Raman do material híbrido PNB-disp(*sheets*) após aquecimento apresenta as bandas em 1601, 1511, 1338 e 1176 cm^{-1} , que podem ser associadas às bandas em 1598, 1509, 1337 e 1175 cm^{-1} da amostra não aquecida, atribuídas aos segmentos polarônicos da PANI. Similarmente, o

material híbrido PNb-disp(*scrolls*) aquecido também apresenta as bandas dos segmentos polarônicos em 1597, 1508, 1341 e 1173 cm^{-1} . Estes resultados mostram que para ambos os materiais híbridos há aumento da estabilidade térmica da forma dopada da PANI em relação ao polímero puro. Além disso, os espectros dos materiais híbridos aquecidos apresentam os ombros em 1392 e 1390 cm^{-1} e as bandas em 575 e 577 cm^{-1} , atribuídos aos segmentos tipo-fenazina formados durante o aquecimento.^{323, 342}

A figura 8.17 mostra também que o aquecimento do material híbrido PNb-disp(*scrolls*) provoca a diminuição das intensidades relativas da banda em 1622 e do ombro em 1193 cm^{-1} . Estes resultados indicam que o tratamento térmico provoca a diminuição da população relativa dos segmentos benzenóides da PANI no material híbrido com *nanoscrolls* de hexaniobato. Além disso, observa-se que a banda em 1482 cm^{-1} no material híbrido PNb-disp(*scrolls*) apresenta menor intensidade relativa após aquecimento, indicando que o tratamento térmico provoca a diminuição da população dos segmentos bipolarônicos.

Figura 8.17. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) dos materiais híbridos não aquecidos e aquecidos a 150°C por 90 min, preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas (PNb-disp(*sheets*)) ou nanoscrolls (PNb-disp(*scrolls*)) de hexaniobato.

Portanto, os estudos das propriedades térmicas por TGA mostraram que os materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina na presença de nanofolhas ou *nanoscrolls* de hexaniobato apresentam diferentes perfis de perda de massa, indicando diferentes propriedades térmicas, e que as proporções polímero/hexaniobato são dependentes da morfologia do componente inorgânico empregado na síntese. Os resultados de espectroscopia Raman mostraram que ambos os materiais híbridos apresentam superior estabilidade térmica para a forma dopada da PANI em relação ao polímero puro.

8.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentada a caracterização de materiais preparados pela polimerização de anilina na presença de hexaniobato esfoliado. Foi mostrado que tanto o pH como a presença do hexaniobato afetam a estrutura e as propriedades térmicas dos materiais híbridos. Em pH 3, foi mostrado que há formação majoritária de polianilina na ausência ou presença de hexaniobato. Para pH 5, foi mostrado que há formação majoritária de adutos de anilina, que apresentam grau de hidrólise/oxidação superior quando obtidos na presença de nanofolhas de hexaniobato. Além disso, foi mostrado que a presença destas nanoestruturas favorece a formação de pequenas quantidades de segmentos polarônicos da PANI. Estes resultados foram associados à acidez promovida pelas nanoestruturas de hexaniobato, que provoca maior aumento da acidez do meio de reação. Foi mostrado também que a estabilidade térmica dos adutos de anilina é muito mais afetada na presença das nanofolhas de hexaniobato em relação à polianilina. Foi proposto que a acidez conferida pelo hexaniobato induz de forma mais significativa os processos oxidativos de decomposição dos adutos de anilina em relação à polianilina.

No estudo comparativo dos materiais híbridos preparados empregando nanofolhas ou *nanoscrolls* de hexaniobato em meio de pH 3, foi mostrada a obtenção de materiais de diferentes arquiteturas. Foi observado que a utilização de *nanoscrolls* de hexaniobato resulta em materiais de morfologias mais homogêneas, contendo polianilina adsorvida sobre as nanopartículas de hexaniobato e, possivelmente intercalada nas nanoestruturas de hexaniobato. Por outro lado, o material preparado com nanofolhas de hexaniobato apresentou regiões distintas, contendo partículas atribuídas ao hexaniobato esfoliado (nanofolhas) ou material poroso atribuído à polianilina. Os dados espectroscópicos mostraram claramente que a polianilina preparada na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta diferenças significativas nas populações dos pólarons e bipólarons em comparação com o material híbrido empregando nanofolhas de hexaniobato. Foi proposto que estas mudanças significativas na estrutura da polianilina são devido ao seu alto grau de dopagem na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Este comportamento diferenciado dependendo da morfologia do hexaniobato empregado foi atribuído à forte interação entre o polímero e os *nanoscrolls* de hexaniobato, provavelmente resultante da arquitetura do material híbrido.

Os estudos das propriedades térmicas mostraram que para ambos os materiais híbridos preparados em pH 3 a polianilina permanece no estado dopado após o tratamento térmico a 150 °C por 90 min. Além disso, foi mostrado que o aquecimento do material preparado utilizando *nanoscrolls* de hexaniobato provoca a diminuição da população relativa bipólaron/pólarons.

Capítulo 9
POLIMERIZAÇÃO DE
ANILINA EM MEIO
BIFÁSICO
*(rotas *ex-situ* e *in-situ*)*

Capítulo 9 – POLIMERIZAÇÃO DE ANILINA EM MEIO BIFÁSICO (rotas *ex-situ* e *in-situ*)

9.1. Motivação

Os resultados do capítulo anterior mostraram que as características do material híbrido são afetadas pelas condições de preparação (pH do meio e morfologia do hexaniobato), para as quais polianilina não apresenta morfologia definida. As atividades descritas neste capítulo tiveram como objetivo preparar e caracterizar materiais híbridos contendo tanto polianilina quanto hexaniobato nanoestruturados (nanofibras e *nanoscrolls*, respectivamente). Para isso, a anilina foi polimerizada em meio bifásico aquoso/orgânico que, segundo a literatura, permite a obtenção de nanofibras de PANI.¹³¹ Duas rotas foram empregadas para este estudo. A primeira consistiu na polimerização de anilina na ausência de hexaniobato (rota *ex-situ*), e posterior mistura das dispersões de nanofibras de PANI e de *nanoscrolls* de hexaniobato. Na segunda rota, a anilina foi polimerizada na presença do componente inorgânico (rota *in-situ*), pela utilização da dispersão de *nanoscrolls* de hexaniobato como o meio aquoso. Com o objetivo de comparação, os resultados da caracterização das nanofibras de PANI serão apresentados.

9.2. Parte Experimental

9.2.1. Síntese de nanofibras de polianilina (meio-bifásico)

A síntese de nanofibras de polianilina foi realizada seguindo procedimento reportado por Huang *et al.*¹³¹ De acordo com os autores, a anilina é polimerizada na interface de uma fase aquosa e uma orgânica, e as nanofibras formadas migram para a fase aquosa. Para isso, 3,3 mL de anilina foram dissolvidos em 120 mL de clorofórmio (fase orgânica) e 2,05 g de APS foram dissolvidos em 120 mL de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. A fase aquosa foi lentamente adicionada à fase orgânica de forma a manter o sistema bifásico e evitar a

formação de emulsão. O sistema foi mantido em repouso por 24 horas. A dispersão homogênea de nanofibras foi obtida seguindo o procedimento adaptado ao descrito por Li *et al.*³⁸⁸ A fase superior contendo as nanofibras foi retirada e submetida a dois ciclos de centrifugação (a 7800 rpm por 15 minutos) e lavagem com água deionizada. A dispersão foi novamente centrifugada e o material depositado foi dispersado em 40 mL de água deionizada. O pH da dispersão resultante foi de 3,15. A determinação da concentração de PANI foi estimada através do seguinte procedimento. Foram adicionados 50 μL de solução de hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} a três alíquotas de 500 μL da dispersão de PANI para desdopagem do polímero. Em seguida, estas dispersões de PANI desdopada foram depositadas sobre papel alumínio para secagem em dessecador. Os sólidos foram pesados e o valor estimado da concentração em massa de PANI-EB foi de *ca.* 22 mg mL^{-1} (ou *ca.* $6,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, considerando o número de mols de unidades tetraméricas).

Para comparação com os materiais híbridos, amostras de nanofibras de PANI foram isoladas na forma de pó. A 5 mL da dispersão (22 mg mL^{-1}) aquosa de nanofibras foram adicionadas gotas de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustar o pH da dispersão a 2,5 e, posteriormente, o sólido foi obtido por secagem do solvente.

9.2.2. Rota *ex-situ*

O material híbrido obtido pela rota *ex-situ* foi preparado empregando a dispersão de nanofibras de PANI preparada de acordo com a seção anterior, e a dispersão de *nanoscrolls* de hexaniobato preparada de acordo com o descrito no capítulo 2. A 100 mL da dispersão de hexaniobato (concentração de *ca.* $1,2 \text{ g L}^{-1}$) de pH ajustado a 2,45 foram adicionados 2,9 mL da dispersão de nanofibras de PANI (22 mg mL^{-1}). A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas e o sólido foi isolado por centrifugação a 7400 rpm por 15 minutos. O material obtido por esta rota foi denominado “PNb-bif(*ex-situ*)”.

9.2.3. Rota *in-situ*

A preparação do material híbrido pela rota *in-situ* em meio bifásico consistiu na polimerização interfacial da anilina utilizando a dispersão de *nanoscrolls* de hexaniobato como meio para a fase aquosa. A 40 mL de clorofórmio foram adicionados 710 μL de anilina e a 50 mL de dispersão de *nanoscrolls* de hexaniobato ($1,2 \text{ g L}^{-1}$, pH ajustado a 2,50) foram adicionados 0,45 g de APS. A polimerização foi iniciada pela adição lenta da fase aquosa à fase orgânica. Testes anteriores mostraram que os *nanoscrolls* de hexaniobato sofrem agregação e precipitação na fase aquosa (deposição na interface água/clorofórmio) e dificulta a polimerização da anilina, provavelmente pela menor difusão dos reagentes na interface. Sob as condições descritas acima, foi observado que o início da formação de polianilina na interface ocorre apenas após 2 horas de reação.

Para diminuir a deposição do hexaniobato na interface e favorecer a polimerização da anilina, um segundo procedimento foi adotado, na qual o sistema bifásico foi mantido sob agitação fraca durante a polimerização da anilina. Foi observado que a deposição do hexaniobato na interface foi reduzida e que o tempo de formação de polianilina na interface foi reduzido para cerca de 30 min de reação. O sistema foi mantido sob agitação por 24 horas e a fase aquosa foi retirada e centrifugada a 7400 rpm por 15 minutos. O material foi submetido a dois ciclos de lavagem (com solução de ácido clorídrico de pH 1,0) e centrifugação, e o sólido foi seco em dessecador. O material híbrido obtido sob as condições descritas acima foi denominado “PNb-bif(*in-situ*)”.

9.3. Resultados e Discussão

Considerando que a rota *ex-situ* de preparação dos materiais híbridos utiliza PANI previamente obtida em meio bifásico, a caracterização morfológica deste material precursor se faz necessária. A figura 9.1 apresenta as imagens de SEM em diferentes magnificações da PANI preparada pela polimerização de anilina em meio bifásico, na ausência de hexaniobato. As figuras 9.1A e B mostram que a PANI obtida em meio bifásico é composta majoritariamente por fibras interconectadas. Nas imagens em mais detalhes (figuras 9.1C e D), é observado que as estruturas apresentam diâmetros inferiores a 100 nm, confirmando a obtenção de nanofibras de PANI, de acordo com os trabalhos na literatura.^{57, 131, 134, 388}

Figura 9.1. Imagens de SEM das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico $H_2O/CHCl_3$.

A partir de imagens de SEM obtidas de diferentes regiões da amostra de PANI preparada em meio bifásico, foram feitas as medidas dos diâmetros de mais de 600 nanofibras e os valores de diâmetro médio e desvio padrão obtidos foram de 48 e 11 nm, respectivamente. Como mostrado na figura 9.2, a distribuição de diâmetros das nanofibras é bastante ampla, com valores entre 20 e 90 nm, e notável assimetria para diâmetros maiores. A assimetria da distribuição de diâmetros pode estar associada ao procedimento de ciclos de centrifugação (veja parte experimental para mais detalhes) adotado para a obtenção de dispersões homogêneas de nanofibras. Este procedimento teria por resultado o descarte de fração considerável das nanofibras de menores diâmetros, que permaneceriam na fase sobrenadante após as centrifugações. Além disso, a figura 2 mostra que o intervalo entre 37 e 59 nm (48 ± 11 nm) corresponde a apenas 69% dos dados obtidos, indicando a larga distribuição dos diâmetros das nanofibras de PANI. Esta ampla distribuição de diâmetros mostrada na figura 9.2 está de acordo com o reportado por Huang *et al.*,¹³¹ obtida a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Entretanto, o valor de diâmetro

Figura 9.2. Histograma de diâmetros das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico $H_2O/CHCl_3$. Considerando as 684 medidas, o diâmetro médio é de 48 nm (desvio padrão 11 nm).

médio reportado por estes autores é significativamente menor ($\phi = 30$ nm) em relação ao obtido no presente trabalho. Esta discrepância pode ser justificada pelo procedimento de ciclos de centrifugação, como mencionado anteriormente, e/ou por possíveis diferenças sistemáticas entre as medidas realizadas a partir das imagens de SEM e TEM, que podem ser obtidas pela análise de frações de fibras de diâmetros ligeiramente distintos.

A partir da caracterização morfológica das nanofibras de PANI, é possível analisar as imagens de SEM dos materiais híbridos de forma mais adequada e avaliar os efeitos do método de preparação sobre as morfologias obtidas. Na figura 9.3 são apresentadas imagens de SEM em diferentes magnificações dos materiais híbridos preparados pelas rotas *ex-situ* (PNb-bif(*ex-situ*)) e *in-situ* (PNb-bif(*in-situ*)). As imagens em menores magnificações (figuras 9.3A e B) mostram que ambos os materiais híbridos apresentam topografias heterogêneas e aspectos porosos, contendo diversas partículas de formato tubular (ou fibrilar). Além disso, a figura 9.3A mostra que o material híbrido PNb-bif(*ex-situ*) apresenta regiões de morfologia indefinida, indicando a perda parcial de organização morfológica dos componentes (nanofibras de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato) após a mistura de suas dispersões.

A análise das regiões nanoestruturadas do material híbrido preparado pela rota *ex-situ* (figuras 9.3C e E) mostra a presença de nanopartículas de formatos tubulares de características distintas (indicadas por setas amarelas ou vermelhas). As setas vermelhas indicam nanoestruturas de diâmetros maiores (entre 40 e 80 nm) e superfícies irregulares, bastante similares às observadas para as nanofibras de PANI. Por sua vez, as setas amarelas indicam nanoestruturas de diâmetros menores (entre 20 e 30 nm) e superfícies relativamente mais regulares, que poderiam ser atribuídas aos *nanoscrolls* de hexaniobato. Estes resultados indicam que, embora haja perda parcial de organização morfológica em algumas regiões da amostra, o material híbrido PNb-bif(*ex-situ*) apresenta nanofibras de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato, distribuídos de forma aleatória.

Figura 9.3. Imagens de SEM dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ na ausência (PNb-bif(ex-situ)) ou presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-bif(in-situ)). As setas vermelhas indicam nanoestruturas de diâmetros maiores e superfícies irregulares, atribuídas a nanofibras de PANI. As setas amarelas indicam nanoestruturas de diâmetros menores, atribuídas a nanoscrolls de hexaniobato. As setas azuis indicam nanoestruturas de diâmetros intermediários e superfícies mais regulares, atribuídas a partículas compostas por nanoscrolls de hexaniobatos recobertos com PANI.

As imagens de maiores magnificações do material híbrido preparado pela rota *in-situ* (figuras 9.3D e F) apresentam algumas partículas de diâmetros menores indicadas pelas setas amarelas, que também podem ser atribuídas aos *nanoscrolls* de hexaniobato. Entretanto, como indicado pelas setas azuis, estas imagens mostram grande predominância de nanoestruturas de superfícies mais regulares e diâmetros intermediários (35-70 nm) aos observados para as estruturas indicadas pelas setas vermelhas (nanofibras) e amarelas (*nanoscrolls*). Além disso, observa-se que estas nanoestruturas apresentam comprimentos inferiores aos apresentados pelas nanofibras de PANI presentes no material híbrido PNb-bif(*ex-situ*), e similares ao observado para os *nanoscrolls* de hexaniobato. Considerando estes aspectos morfológicos intermediários entre nanofibras de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato, as nanoestruturas indicadas pelas setas em azul no material híbrido PNb-bif(*in-situ*) podem ser atribuídas às nanopartículas de hexaniobato recobertas por PANI, formada durante a polimerização no meio bifásico. Tais características morfológicas são semelhantes às de filmes finos de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato preparados pela técnica de montagem *layer-by-layer*, conforme apresentado anteriormente, no capítulo 5.

A figura 9.4 apresenta os padrões de XRD das amostras de *nanoscrolls* de hexaniobato, nanofibras de PANI e dos materiais híbridos PNb-bif(*ex-situ*) e PNb-bif(*in-situ*). Como discutido em seção anterior, o XRD dos *nanoscrolls* de hexaniobato apresenta picos largos e de baixa intensidade correspondente a 9,2, 3,8, 3,6 e 3,2 Å, atribuídos aos planos (040), (200), (180) e (002), respectivamente.^{241, 274, 282-283, 349} Estes resultados indicaram que os *nanoscrolls* possuem regiões interlamelares com maior grau de hidratação em comparação com o hexaniobato lamelar precursor. O padrão de difração das nanofibras de PANI apresenta picos largos e de baixa intensidade e, de acordo com Pouget *et al.*,³⁶⁷ indica que sua forma cristalina é a pseudo-ortorrômbica (ES-tipoI), cujos picos em 13,7, 5,9, 4,4 e 3,5 Å são indexados aos planos (001), (010), (100) e (110), respectivamente. O XRD das nanofibras é

Figura 9.4. Difratomogramas de raios X dos nanoscrolls de hexaniobato, das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) ou presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-bif(*in-situ*)). Os valores apresentados correspondem às distâncias entre os planos de difração, de acordo com a lei de Bragg.

bastante similar ao apresentado pela PANI preparada por rota convencional,^{130, 367} com exceção do pico fino e de alta intensidade relativa em 13,7 Å, que pode ser associado a amostras de PANI de maior cristalinidade.¹³⁰ Estes resultados indicam que as nanofibras de PANI apresentam organização superior em relação à PANI de morfologia indefinida, preparada por rotas convencionais.

O XRD do material híbrido preparado pela rota *ex-situ* apresenta perfil semelhante ao apresentado pelos *nanoscrolls* de hexaniobato, com picos em 9,2, 3,8, 3,6 e 3,2 Å. A baixa intensidade relativa do pico em 9,2 Å pode estar associada à menor organização das regiões interlamelares, provavelmente pela presença das nanofibras de PANI aleatoriamente dispersas entre as nanopartículas de hexaniobato, como mostrado pelas imagens de SEM (figura 9.3). No XRD do material híbrido PNb-bif(*ex-situ*) nota-se também a ausência dos picos associados às nanofibras de PANI. Estes resultados indicam que as nanoestruturas de PANI perdem organização (cristalinidade) na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato. O XRD do

material híbrido preparado pela rota *in-situ* (PNb-bif(*in-situ*)) também apresenta os picos associados aos *nanoscrolls* de hexaniobato, porém observa-se uma diminuição significativa de suas intensidades em relação ao material híbrido PNb-bif(*ex-situ*). Além disso, observa-se uma menor definição dos picos de difração no intervalo correspondente a 4,0-3,0 Å, em relação ao material híbrido preparado pela rota *ex-situ*. Estes resultados indicam a diminuição da organização dos *nanoscrolls* de hexaniobatos, provavelmente devido à presença de PANI na superfície das partículas, como indicado pelas imagens de SEM (figura 9.3).

Portanto, os resultados de SEM e XRD mostraram que os materiais híbridos preparados em meios bifásicos apresentam morfologias diferentes, dependendo das condições de preparação. As imagens de SEM do material híbrido preparado pela rota *ex-situ* revelaram a perda parcial da organização morfológica, mas presença de nanofibras de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato distribuídos aleatoriamente em diferentes regiões da amostra. As imagens do material híbrido preparado pela rota *in-situ* não mostram a presença de nanofibras de PANI, mas indicaram que a anilina é polimerizada sobre a superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato. Os padrões de XRD de ambos os materiais híbridos confirmaram a presença dos picos dos *nanoscrolls* de hexaniobato, e mostraram que a polimerização da anilina sobre a superfície destas nanoestruturas (rota *in-situ*) provoca a diminuição da cristalinidade do material.

A figura 9.5 apresenta os espectros obtidos com as radiações excitantes de 1064 e 632,8 nm. O espectro das nanofibras de PANI obtido com radiação excitante de 1064 nm (figura 9.5, esquerda) apresenta as bandas em 1615-1588, 1503, 1350-1328 e 1172 cm^{-1} atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{*+}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente.^{232, 304, 308-309} Estes resultados confirmam a formação de PANI durante a polimerização de anilina no meio bifásico. Os espectros dos materiais híbridos (figura 9.5, esquerda) apresentam grande semelhança com o espectro das nanofibras de PANI e confirmam também a presença de PANI na forma dopada nestes materiais.

Figura 9.5. Espectro Raman com radiação excitante de 1064 nm (esquerda) e 632,8 nm (direita) das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) ou presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-bif(*in-situ*)).

Para a radiação excitante de 632,8 nm (figura 9.5, direita), o espectro Raman das nanofibras de PANI apresenta as bandas em 1615-1594, 1502, 1335 e 1168 cm^{-1} , atribuídas a $\nu\text{C-C}$, $\beta\text{N-H}$, $\nu\text{C-N}^{++}$ e $\beta\text{C-H}$ dos segmentos polarônicos da PANI, respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306} Estes resultados confirmam a obtenção de PANI na forma dopada pela polimerização de anilina em meio bifásico. O espectro das nanofibras mostra também a presença do ombro em 1372 e a banda fraca em 576 cm^{-1} , que podem ser atribuídos aos segmentos tipo-fenazina,^{323, 342} e do ombro em 1466 cm^{-1} , que pode ser atribuído a $\nu\text{C=N}$ dos segmentos quinóides da forma desdopada da PANI.^{295, 297, 299} Considerando que o procedimento de preparação resulta exclusivamente nos segmentos da forma dopada da PANI,¹³⁰ a presença das bandas mencionadas acima indica a formação de ligações cruzadas (segmentos tipo-fenazina) e moderado processo de desdopagem (segmentos quinóides) devido ao aquecimento

local pelo laser durante a aquisição dos espectros. Estes resultados podem ser atribuídos à alta fotossensibilidade das nanofibras.

Os espectros dos materiais híbridos em 632,8 nm apresentam as bandas características dos segmentos polarônicos da PANI em 1618-1582, 1513, 1340-1321 e 1166 cm^{-1} para o PNB-bif(*ex-situ*) e em 1600, 1510, 1365-1339 e 1176 cm^{-1} para o PNB-bif(*in-situ*). A comparação destes espectros mostra que o material híbrido preparado pela rota *in-situ* apresenta bandas em 1635, 1398 e 610 cm^{-1} , características dos segmentos tipo-fenazina formados durante a polimerização.^{136, 154, 361} Além disso, é possível que a banda larga em 1365-1339 cm^{-1} tenha contribuição dos segmentos tipo-fenazina, além dos segmentos polarônicos. A análise dos intervalos entre 1550 e 1450 cm^{-1} dos espectros dos materiais híbridos mostra a inversão das intensidades relativas das bandas em 1513(1510) e 1488(1484) cm^{-1} , atribuídas a $\beta\text{N-H}$ dos segmentos polarônicos e $\nu\text{C-C}$ dos segmentos bipolarônicos, respectivamente.^{295-297, 299, 304, 306} A variação destas intensidades relativas indica que as populações relativas dos carregadores de carga da PANI nos materiais híbridos são diferentes dependendo da rota de preparação, sendo que a maior população relativa de segmentos polarônicos é observada para o material híbrido PNB-disp(*in-situ*). Estes resultados revelam que a formação de PANI sobre a superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato através da rota *in-situ* resulta no aumento da população relativa dos pólarons, provavelmente devido a interações fortes entre os componentes deste material híbrido e à alta acidez local conferida pela superfície das nanopartículas de hexaniobato. Resultados semelhantes foram observados para filmes híbridos preparados pela técnica de montagem *layer-by-layer* (capítulo 5), e para materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meio homogêneo (apenas fase aquosa) na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato (capítulo anterior).

Em analogia aos estudos realizados em capítulos anteriores, a espectroscopia de EPR foi empregada para o estudo comparativo das populações dos segmentos polarônicos nos diferentes materiais. A figura 9.6 apresenta os espectros de EPR dos materiais PNB-bif(*ex-situ*) e PNB-bif(*in-situ*) e, para comparação, das nanofibras de PANI. Pode-se que os espectros de EPR de todas as amostras apresentam sinais finos, típicos de radicais orgânicos.^{15, 24, 33, 102, 130, 319-320, 368} A comparação dos valores das áreas dos sinais normalizados pela massa de polímero (DI) mostra que para ambos os materiais híbridos há aumento da população dos segmentos polarônicos em relação às nanofibras de PANI. Entretanto, observa-se que o valor de DI é muito superior para o material preparado pela rota *ex-situ* (34 mg^{-1}) em relação ao preparado pela rota *in-situ* (16 mg^{-1}). Considerando os resultados de Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$), que indicaram que a população relativa pólaron/bipólaron é menor para o material PNB-bif(*ex-situ*), os dados de EPR sugerem que para este material híbrido a interação entre a polianilina e os *nanoscrolls* de hexaniobato provoca grande aumento da dopagem do polímero resultando na formação de ambos os carregadores de carga, mas com formação em maior grau

Figura 9.6. Espectros de EPR das nanofibras de PANI e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) ou presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-bif(*in-situ*)). São apresentados os valores das áreas dos sinais de EPR, normalizados pela massa de polímero em cada amostra (DI), e as larguras de banda (ΔH_{pp}). Os espectros foram obtidos utilizando 6,0, 8,1 e 9,5 mg de nanofibras de PANI, PNB-bif(*ex-situ*) e PNB-bif(*in-situ*), respectivamente.

dos segmentos bipolarônicos. Para o material PNB-bif(*in-situ*), os dados também indicam aumento do grau de dopagem da PANI, embora o efeito observado mais importante é a maior conversão dos segmentos bipolarônicos em polarônicos.

Os espectros de EPR mostram que as larguras dos sinais (ΔH_{pp}) para as nanofibras e para o material PNB-bif(*in-situ*) são muito semelhantes (4,0 e 3,9 G, respectivamente). Estes resultados indicam que, embora haja maior formação de pólarons no material híbrido, a interação entre a PANI e os *nanoscrolls* de hexaniobato não afeta significativamente a deslocalização eletrônicas dos carregadores de carga. Por outro lado, o espectro de EPR do material PNB-bif(*ex-situ*) apresenta sinal mais largo em relação à demais amostras (4,8 G), indicando que para este material híbrido a interação PANI-hexaniobato causa a diminuição da deslocalização eletrônica dos pólarons.

Para o estudo das propriedades térmicas dos materiais híbridos preparados nos meios bifásicos, as nanofibras de PANI foram primeiramente caracterizadas por análise térmica (TGA, DTG e DSC), como apresentado na figura 9.6. A curva TGA mostra que as nanofibras de PANI apresentam perfil de perda de massa bastante semelhante à PANI preparada por rotas convencionais. As perdas de massa ocorrem nos intervalos de 50-120, 120-300 e 320-620 °C e podem ser atribuídas às perdas de água, cloreto de hidrogênio (dopante) e decomposição das cadeias poliméricas, respectivamente.^{95, 336-339, 370} A figura 9.6 mostra também que a temperatura *on-set* de decomposição das cadeias de PANI (T_{os}) nas nanofibras é de 415 °C, valor pouco inferior ao apresentado pela PANI preparada por rota convencional, de 425 °C. Estes resultados podem ser devido à maior difusão de calor através da amostra de nanofibras em relação ao material de morfologia indefinida de PANI preparada pela rota convencional.

Figura 9.7. Curvas TGA, DTG e DSC das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$. T_{os} : temperatura on-set do processo principal de decomposição.

A figura 9.7 apresenta os resultados de análise térmica para os materiais híbridos PNb-bif(*ex-situ*) e PNb-bif(*in-situ*). A curva TGA do material híbrido preparado pela rota *ex-situ* (figura 9.7, esquerda) apresenta perfil bastante distinto do observado para as nanofibras de PANI, com eventos de altas taxas de perda de massa em intervalos reduzidos de temperatura (máximos em 93 e 214 °C). Estas etapas podem ser atribuídas às perdas de água e cloreto de hidrogênio (dopante), respectivamente, e seus curtos intervalos de temperatura podem indicar que a presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato favorece a difusão de calor e dos gases originados das nanofibras durante o aquecimento do material híbrido, em comparação com a amostra contendo apenas nanofibras de PANI. Além disso, as curvas TGA e DTG deste material híbrido mostram que a etapa de decomposição irreversível das cadeias de PANI é bastante larga (entre 260 e 630 °C), com picos de perda de massa em 300, 479 e 514 °C. Estes resultados indicam que este evento térmico é bastante complexo, sugerindo que a presença dos *nanoscrolls* afeta significativamente as propriedades térmicas da PANI em relação ao

Figura 9.8. Curvas TGA, DTG e DSC dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $H_2O/CHCl_3$ na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) ou presença de nanoscrolls de hexaniobato (PNb-bif(*in-situ*)). T_{os} : temperatura on-set do processo principal de decomposição.

polímero puro. As curvas TGA e DTG do material híbrido preparado pela rota *in-situ* (figura 9.8, direita) apresentam maior semelhança às observadas para as nanofibras de PANI (figura 9.7), com perdas de massa nos intervalos de 50-130, 130-260 e 270-650 °C, atribuídas às perdas de água, cloreto de hidrogênio e decomposição das cadeias poliméricas, respectivamente. Estes resultados indicam que as propriedades térmicas da PANI formada sobre os *nanoscrolls* de hexaniobato no material híbrido PNb-bif(*in-situ*) não apresentam mudanças tão significativas quanto às observadas para o material híbrido PNb-bif(*ex-situ*).

A comparação das curvas TGA dos materiais híbridos na figura 9.8 para as perdas de massa durante os processos de decomposição da PANI e das massas residuais em 650 °C revela que as porcentagens de PANI e hexaniobato são de 13 e 75% para o material híbrido PNb-bif(*ex-situ*), respectivamente, e de 36 e 56 % para o material híbrido PNb-bif(*in-situ*), respectivamente. A análise da etapa de decomposição da PANI nos materiais híbridos mostra que as temperaturas *on-set* de decomposição são de 432 e 385 °C para os materiais híbridos PNb-bif(*ex-situ*) e PNb-bif(*in-situ*), respectivamente. Estes resultados mostram claramente

que a rota de preparação afeta drasticamente a estabilidade das cadeias de PANI nos materiais híbridos, e sugerem que o polímero situado na superfície dos *nanoscrolls* de hexaniobato (rota *in-situ*) apresenta menor estabilidade térmica.

O estudo da estabilidade da forma dopada da PANI nos materiais preparados nos meios bifásicos foi realizado pela caracterização por Raman das amostras aquecidas a 150 °C por 90 min. A figura 9.9 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das nanofibras antes e após aquecimento e, para comparação, da forma não dopada da polianilina (PANI-EB). O espectro das nanofibras aquecidas mostra a diminuição da intensidade relativa da banda em 1333 cm^{-1} atribuída à forma dopada da PANI e surgimento das bandas características da forma não dopada da PANI em 1468 e 1220 cm^{-1} . A comparação dos espectros da figura 9.9 mostra grande semelhança entre a PANI-EB e as nanofibras aquecidas, indicando que as nanofibras de PANI sofrem processo de desdopagem durante o aquecimento nas condições adotadas. Além disso, o espectro das nanofibras aquecidas apresenta o aumento das

Figura 9.9. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) das nanofibras de PANI não aquecidas e aquecidas a 150 °C por 90 min, preparadas pela polimerização de anilina em meios bifásicos $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, e da forma não dopada da PANI (PANI-EB).

intensidades relativas da banda em 575 cm^{-1} e dos ombros em 1641 e 1378 cm^{-1} . Estes resultados indicam que o aquecimento resulta na formação de segmentos tipo-fenazina, similarmente ao observado para amostras de PANI preparadas por rota convencional, como apresentado no capítulo 5 e reportado na literatura.^{323, 342}

A figura 9.10 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$) dos materiais híbridos PNb-bif(*ex-situ*) e PNb-bif(*in-situ*) antes e após aquecimento. O espectro do PNb-bif(*ex-situ*) aquecido apresenta as bandas em 1506 e 1337 cm^{-1} características da forma dopada da PANI, e apenas um ombro em 1468 cm^{-1} , associado à forma desdopada da PANI. Estes resultados mostram claramente que a forma dopada da PANI apresenta maior estabilidade térmica na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato em comparação com as nanofibras de PANI isoladas. Além das bandas devido às formas de dopagem da PANI, o espectro do material híbrido PNb-bif(*ex-situ*) aquecido mostra o surgimento dos ombros em 1400 - 1374 cm^{-1} e da banda em 578 cm^{-1} , que não eram observadas para a amostra não aquecida. Estas bandas são associadas aos segmentos tipo-fenazina e indicam que a formação de ligações cruzadas durante o aquecimento também ocorre para este material híbrido. Para o material

Figura 9.10. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8\text{ nm}$) dos materiais híbridos não aquecidos e aquecidos a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 90 min, preparados pela polimerização de anilina em meios bifásicos $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) ou presença de *nanoscrolls* de hexaniobato (PNb-bif(*in-situ*)).

híbrido PNb-bif(*in-situ*), a figura 9.10 mostra que o espectro da amostra aquecida apresenta pequenas alterações espectrais, sendo observadas as bandas da forma dopada da PANI em 1510 e 1338 cm^{-1} . Após aquecimento, nota-se também a melhor definição das bandas em 1476 e 1374 cm^{-1} , além do aumento da intensidade relativa da banda em 577 cm^{-1} . A atribuição da banda em 1476 cm^{-1} pode ser dúbia, pois pode ser associada aos segmentos bipolarônicos (*ca.* 1485 cm^{-1}) ou dos segmentos quinóides da PANI-EB (*ca.* 1467 cm^{-1}). Porém, a definição desta banda indica que a população de segmentos polarônicos no material híbrido PNb-bif(*in-situ*) sofre pequena redução após aquecimento, devido à conversão em segmentos bipolarônicos, ou ao processo de desdopagem a segmentos quinóides. As bandas em 1374 e 577 cm^{-1} são atribuídas aos segmentos tipo-fenazina e indicam que também há formação de ligações cruzadas nas cadeias de PANI no material híbrido preparado pela rota *in-situ*. Portanto, o material híbrido PNb-bif(*in-situ*) aquecido apresenta segmentos tipo-fenazina formados durante a síntese (banda em 609 cm^{-1}) e durante o tratamento térmico (banda em 577 cm^{-1}).

9.4. Conclusões

Neste capítulo foi apresentado o estudo dos materiais híbridos de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato preparados pela polimerização de anilina em meio bifásico ausência de hexaniobato e posterior mistura das dispersões de nanofibras de PANI e de *nanoscrolls* de hexaniobato (rota *ex-situ*), ou pela polimerização de anilina em meio bifásico na presença do hexaniobato (rota *in-situ*). Foi mostrado que estas rotas de preparação resultam em materiais híbridos de diferentes arquiteturas. Enquanto o material preparado pela rota *ex-situ* apresenta nanofibras de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato distribuídos de forma aleatória, o material preparado pela polimerização *in-situ* de anilina no meio bifásico apresenta nanopartículas atribuídas aos *nanoscrolls* recobertos com polianilina. Para ambos os materiais, os dados espectroscópicos indicaram a presença da forma dopada da polianilina,

cuja população de segmentos polarônicos é superior à apresentada pela amostra contendo apenas nanofibras de PANI. No entanto, foi observado que a rota *ex-situ* resulta em material com o maior aumento da população de pólarons, mas com diminuição da deslocalização eletrônica destes segmentos, em comparação às nanofibras de PANI e ao material preparado pela rota *in-situ*. Estes resultados foram associados às diferentes arquiteturas e, provavelmente, às diferentes interações entre a polianilina e os *nanoscrolls* de hexaniobato para os materiais híbridos.

Os estudos das propriedades térmicas mostraram que os materiais possuem proporções de polianilina/hexaniobato diferentes dependendo da rota de preparação, sendo obtida maior proporção do polímero para o material preparado pela rota *in-situ*. A curva de perda de massa em função da temperatura para o material preparado pela rota *ex-situ* apresentou diferente perfil em relação ao outro material híbrido e às nanofibras de PANI. Foi proposto que a interação entre as nanofibras e os *nanoscrolls* de hexaniobato presentes do material preparado pela rota *ex-situ* altera de forma significativa as propriedades térmicas deste material. Os espectros Raman dos materiais tratados termicamente a 150 °C por 90 min mostraram que para ambos os materiais híbridos a forma dopada da polianilina apresenta estabilidade térmica superior às nanofibras de PANI. Entretanto, observou-se que os tratamentos térmicos provocam diferentes efeitos sobre os materiais híbridos. Enquanto que o material preparado pela rota *ex-situ* apresentou diminuição da população relativa dos bipólarons com o aquecimento, o material preparado pela rota *in-situ* apresentou aumento da população destes carregadores de carga.

Capítulo 10
CONSIDERAÇÕES FINAIS E
PERSPECTIVAS DE
ESTUDOS

Capítulo 10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE ESTUDOS

Considerações Finais

Nesta tese são apresentados os resultados da caracterização de materiais híbridos orgânico-inorgânicos de polianilina e hexaniobato preparados por diferentes rotas. A utilização conjunta de técnicas espectroscópicas, de microscopia eletrônica e análise térmica permitiu correlacionar morfologia, estrutura, e as propriedades dos materiais preparados.

Os materiais híbridos foram preparados empregando hexaniobato esfoliado de diferentes morfologias (nanofolhas ou *nanoscrolls*), e polianilina previamente preparada (rotas *ex-situ*), ou polimerizada na presença do hexaniobato (rotas *in-situ*).

As principais técnicas de caracterização utilizadas foram as espectroscopias Raman ressonante e de ressonância paramagnética eletrônica, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica acoplada a espectrometria de massas. No entanto, os resultados obtidos por outras técnicas como espectroscopias UV-VIS-NIR e FTIR, e difratometria de raios X foram muito importantes para complementar a caracterização e corroborar as discussões apresentadas.

Foi mostrado que a polianilina pode ser adsorvida sobre os *nanoscrolls* de hexaniobato através de diferentes rotas de preparação, como por montagem de filmes *layer-by-layer* (capítulo 5), mistura das dispersões dos componentes (capítulo 6), ou polimerização *in-situ* da anilina na presença das nanopartículas de hexaniobato (capítulos 8 e 9). De acordo com os dados espectroscópicos, estas morfologias favorecem maiores graus de dopagem (protonação) do polímero em relação à polianilina pura (ou prístina), associados a fortes interações entre a polianilina e o hexaniobato, que apresenta alta acidez superficial. Os dados espectroscópicos revelaram que a deslocalização eletrônica dos pólarons e as populações relativas dos pólarons e bipólarons da polianilina são afetadas na presença do hexaniobato, indicando que a

interação entre os componentes também pode induzir mudanças conformacionais das cadeias poliméricas.

No capítulo 6 foi mostrado também que os filmes híbridos *layer-by-layer* apresentam propriedades eletrocromicas interessantes, com variação de coloração em diferentes regiões do espectro visível, indicando que estes materiais híbridos são promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrocromicos. Este estudo representou uma etapa importante neste trabalho, pois possibilitou o estudo de propriedades dos materiais híbridos que ainda não haviam sido exploradas pelo aluno ou pelo grupo para outros materiais híbridos.

Os estudos das propriedades térmicas dos materiais preparados pela mistura das dispersões dos componentes (capítulo 6) mostraram que, embora não haja aumentos significativos das temperaturas *on-set* de decomposição irreversível das cadeias poliméricas, a polianilina na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato permanece em seu estado dopado após tratamento térmico (150 °C por 90 min), enquanto que a polianilina prístina sofre desdopagem. Estas características são consideradas importantes para o desenvolvimento de dispositivos que envolvam processamento térmico dos materiais. Estes resultados também motivaram o estudo comparativo da estabilidade térmica da polianilina nos outros materiais híbridos (capítulos 8 e 9) que, de forma análoga, mostraram que a polianilina na presença do hexaniobato sofre menor grau de desdopagem com o tratamento térmico. O aumento da estabilidade térmica da forma dopada da polianilina na presença do hexaniobato representa um fato importante para suportar a caracterização espectroscópica dos materiais híbridos, pois indicam que a polianilina também sofre dopagem pelo hexaniobato, cuja estabilidade térmica é bastante superior à do cloreto de hidrogênio.

Conforme mencionado na apresentação da tese, o estudo espectroscópico do efeito do pH do meio na oligo/polimerização da anilina (capítulo 7) foi proposto durante a iniciação científica do aluno. Este estudo talvez represente a etapa mais importante na formação do aluno com relação à espectroscopia Raman ressonante, pois exigiu a aplicação da técnica utilizando diferentes radiações excitantes. Foi mostrado que o pH do meio afeta drasticamente a estrutura dos produtos obtidos, sendo que em meios de pH inicial a partir de 5,3, sob as condições de síntese empregadas, há formação de diferentes estruturas. A espectroscopia Raman ressonante utilizando várias radiações excitantes se mostrou uma técnica poderosa neste estudo, pois possibilitou a identificação dos diferentes segmentos cromofóricos formados. Os espectros Raman mostraram que o produto majoritário das reações em meios de pH inicial a partir de 5,3 é constituído de unidades 1,4-benzoquinona-monoimina acopladas a unidades aminofenil, compondo estruturas complexas denominadas adutos de anilina. Foi possível identificar também segmentos tipo-fenazina e segmentos polarônicos da polianilina. A formação de cadeias de polianilina em meios alcalinos (pH inicial 11,5) não havia sido reportada na literatura, pois estes segmentos são formados em quantidades residuais, cuja identificação só foi possível através dos espectros Raman obtidos em condição estrita de ressonância com os segmentos polarônicos (radiação excitante de 1064 nm). Além disso, a espectroscopia Raman ressonante possibilitou a caracterização espectroscópica do produto de reação de anilina e 1,4-benzoquinona (AnBzq), considerado um sistema modelo para os produtos de oligo/polimerização da anilina em meios alcalinos ou de baixa acidez. Este estudo mostrou que a AnBzq é um sistema bicromofórico, cujas transições eletrônicas em *ca.* 550 e 440 nm podem ser atribuídas às transições π - π^* das unidades benzoquinona e aminofenil, respectivamente. Considera-se que estes estudos sejam importantes contribuições para a área, pois as sínteses de polianilina em meios de baixa acidez são cada vez mais empregadas, mas a caracterização estrutural de seus produtos nem sempre é apresentada de forma detalhada.

O estudo dos materiais híbridos preparados pela polimerização em meios bifásicos (capítulo 9) mostrou a importância da morfologia sobre a estrutura e propriedades térmicas dos materiais. Os dados espectroscópicos mostraram que as nanofibras de polianilina na presença dos *nanoscrolls* de hexaniobato (material preparado pela mistura das dispersões, rota *ex-situ*) apresentam alta formação de pólarons, mas diminuição da deslocalização eletrônica destes segmentos, em comparação com as nanofibras de polianilina isoladas. Os dados de análise termogravimétrica mostraram que estes materiais apresentam perfis de perda de massa bastante diferentes das nanofibras isoladas, indicando que a interação entre as nanopartículas de polianilina e de hexaniobato favorecem eventos térmicos não observados para o polímero puro.

Por fim, seria oportuno destacar alguns aspectos dos materiais híbridos, com o indicar algumas de suas vantagens. Sob o aspecto de preparação, considerando a reprodutibilidade e controle das proporções de PANI e hexaniobato, os materiais preparados pela mistura das dispersões (capítulo 6) são bastante interessantes do ponto de vista prático, principalmente considerando preparações em maior escala. Considerando a preparação de eletrodos para desenvolvimento de dispositivos diversos como sensores, supercapacitores, janelas eletrocrômicas, entre outros, os materiais híbridos preparados pelo métodos *layer-by-layer* são interessantes (capítulo 5), pois apresentaram boa estabilidade, reprodutibilidade e boa aderência com o substrato condutor características necessárias para estas aplicações. E considerando os aspectos estruturais, como nível de dopagem e interação entre os componentes, o material que apresenta as melhores perspectivas são os preparados pela polimerização in-situ na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato (capítulo 8). Através deste procedimento de síntese, foi possível obter materiais com polianilina adsorvida sobre as nanopartículas de hexaniobato, resultando em um grande aumento do nível de dopagem do polímero evidenciado pelo aumento das populações de seus carregadores de carga. Estas características indicaram que há forte interação entre os componentes no material híbrido.

Perspectivas de Estudos

Dos resultados apresentados neste trabalho, podemos sugerir estudos futuros, tanto na preparação de novos materiais, como na caracterização mais profunda dos materiais já preparados.

A utilização de polianilina nanoestruturada (como nanofibras) para a preparação dos materiais não foi muito explorada neste trabalho. Podemos propor o emprego destas nanoestruturas na preparação, por exemplo, de filmes híbridos *layer-by-layer* e comparação de seu desempenho eletroquímico e eletrocromico com os dos filmes caracterizados neste trabalho (empregando polianilina sem morfologia definida).

Um tipo de material que não foi abordado neste trabalho foram os materiais híbridos de intercalação, ou seja, os materiais obtidos contendo o polímero confinado nas regiões interlamelares do hexaniobato. Através desta rota de preparação podem ser estudados os efeitos do confinamento das cadeias poliméricas sobre as propriedades do material.

A caracterização mais detalhada dos materiais preparados pode ser feita utilizando algumas técnicas para complementar o estudo da interação entre os componentes dos materiais, como espectroscopia de fotoelétrons de raios X, ou complementar os aspectos morfológicos, como microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

Considerando que os mecanismos de esfoliação e formação dos *nanoscrolls* de hexaniobato ainda não são completamente elucidados na literatura, podemos propor estudar mais detalhadamente as diferenças entre os processos de esfoliação do hexaniobato com *n*-butilamina ou hidróxido de tetrabutilamônio. Outro aspecto deste interessante material inorgânico que pode ser explorado é a acidez superficial das lamelas do $\text{H}_2\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{17}$. Estes estudos podem ser realizados monitorando por espectroscopia Raman a intercalação ou adsorção de espécies sensíveis à acidez local (moléculas sondas).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jenkins, A. D.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Suter, U. W., *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68 (12), 2287-2311.
2. De Paoli, M.-A.; Menescal, R. K., *Quim. Nova* **1986**, 9 (2), 133-140.
3. Zoppi, R. A.; De Paoli, M.-A., *Quim. Nova* **1993**, 16 (6), 560-569.
4. Heeger, A. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (14), 2591-2611.
5. Moliton, A.; Hiorns, R. C., *Polym. Int.* **2004**, 53 (10), 1397-1412.
6. Phillips, P.; Wu, H.-L., *Science* **1991**, 252 (5014), 1805-1812.
7. MacDiarmid, A. G., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (14), 2581-2590.
8. Hatano, M.; Kambara, S.; Okamoto, S., *J. Polym. Sci.* **1961**, 51 (156), S26-S29.
9. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1996**, 34 (13), 2533-2542.
10. Ito, T.; Shirakawa, H.; Ikeda, S., *J. Polym. Sci.* **1974**, 12, 11-20.
11. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 0 (16), 578-580.
12. Shirakawa, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (14), 2574-2580.
13. Chiang, C. K.; Fincher, C. R., Jr.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39 (17), 1098-1101.
14. Chiang, C. K.; Druy, M. A.; Gau, S. C.; Heeger, A. J.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Park, Y. W.; Shirakawa, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (3), 1013-1015.
15. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1987**, 18 (1-3), 285-290.
16. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Bigelow, R. W.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1987**, 18 (1-3), 303-309.
17. Epstein, A. J.; Ginder, J. M.; Zuo, F.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Richter, A. F.; Angelopoulos, M.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1987**, 21 (1), 63-70.
18. Chaudhuri, D.; Kumar, A.; Rudra, I.; Sarma, D. D., *Adv. Mater.* **2001**, 13 (20), 1548-1551.
19. Bienkowski, K.; Kulszewicz-Bajer, I.; Genoud, F.; Oddou, J. L.; Pron, A., *Synth. Met.* **2003**, 135-136 (0), 159-160.
20. Genoud, F.; Kulszewicz-Bajer, I.; Dufour, B.; Rannou, P.; Pron, A., *Synth. Met.* **2001**, 119 (1-3), 415-416.
21. Kulszewicz-Bajer, I.; Proń, A.; Abramowicz, J.; Jeandey, C.; Oddou, J.-L.; Sobczak, J. W., *Chem. Mater.* **1999**, 11 (3), 552-556.
22. Dimitriev, O. P., *Macromolecules* **2004**, 37 (9), 3388-3395.
23. Dimitriev, O. P.; Kislyuk, V. V., *Synth. Met.* **2002**, 132 (1), 87-92.
24. Izumi, C. M. S.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2007**, 40 (9), 3204-3212.
25. Izumi, C. M. S.; Ferreira, D. C.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2009**, 159 (12), 1165-1173.
26. Izumi, C. M. S.; Brito, H. F.; Ferreira, A. M. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2009**, 159 (5-6), 377-384.

27. Izumi, C. M. S.; Rodrigues, D. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2010**, *160* (23–24), 2552-2558.
28. MacDiarmid, A. G.; Min, Y.; Wiesinger, J. M.; Oh, E. J.; Scherr, E. M.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1993**, *55* (2–3), 753-760.
29. Xia, Y. N.; Wiesinger, J. M.; Macdiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Chem. Mater.* **1995**, *7* (3), 443-445.
30. Bazito, F. F. C., *Estudo espectroeletróquímico de um copolímero alternado de PANI e PPS: PPSA-poli(sulfeto de fenileno-fenilenamina)*. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo: São Paulo, 2002; p 172.
31. Ikehata, S.; Kaufer, J.; Woerner, T.; Pron, A.; Druy, M. A.; Sivak, A.; Heeger, A. J.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45* (13), 1123-1126.
32. Peo, M.; Roth, S.; Dransfeld, K.; Tieke, B.; Hocker, J.; Gross, H.; Grupp, A.; Sixl, H., *Solid State Commun.* **1980**, *35* (2), 119-122.
33. Scott, J. C.; Pfluger, P.; Krounbi, M. T.; Street, G. B., *Phys. Rev. B* **1983**, *28* (4), 2140-2145.
34. Scott, J. C.; Bredas, J. L.; Yakushi, K.; Pfluger, P.; Street, G. B., *Synth. Met.* **1984**, *9* (2), 165-172.
35. Chance, R. R.; Bredas, J. L.; Silbey, R., *Phys. Rev. B* **1984**, *29* (8), 4491-4495.
36. Bredas, J. L.; Street, G. B., *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18* (10), 309-315.
37. Bredas, J. L.; Themans, B.; Andre, J. M.; Chance, R. R.; Silbey, R., *Synth. Met.* **1984**, *9* (2), 265-274.
38. Stafstrom, S.; Bredas, J. L.; Epstein, A. J.; Woo, H. S.; Tanner, D. B.; Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59* (13), 1464-1467.
39. Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *77* (1-4), 319-332.
40. Bredas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B., *Phys. Rev. B* **1984**, *30* (2), 1023-1025.
41. Bredas, J. L.; Chance, R. R.; Silbey, R., *Phys. Rev. B* **1982**, *26* (10), 5843-5854.
42. Krinichnyi, V. I.; Roth, H. K.; Hinrichsen, G.; Lux, F.; Lüders, K., *Phys. Rev. B* **2002**, *65* (15), 155205.
43. Krinichnyi, V. I.; Chemerisov, S. D.; Lebedev, Y. S., *Phys. Rev. B* **1997**, *55* (24), 16233-16244.
44. Letheby, H., *J. Chem. Soc.* **1862**, *15* (0), 161-163.
45. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F., *Conducting Polymers*. Riedel Publications: Dordrecht, 1987; p 105.
46. Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis, C., *Synth. Met.* **1990**, *36* (2), 139-182.
47. Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Tan, K. L., *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23* (2), 277-324.
48. Stejskal, J.; Gilbert, R. G., *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74* (5), 857-867.
49. Syed, A. A.; Dinesan, M. K., *Talanta* **1991**, *38* (8), 815-837.
50. McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M., *Chem. Rev.* **2000**, *100* (7), 2537-2574.
51. Riul Jr, A.; Gallardo Soto, A. M.; Mello, S. V.; Bone, S.; Taylor, D. M.; Mattoso, L. H. C., *Synth. Met.* **2003**, *132* (2), 109-116.
52. Huang, J. X.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (2), 314-315.
53. Huang, J. X.; Virji, S.; Weiller, B. H.; Kaner, R. B., *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1315-1319.
54. Janata, J.; Josowicz, M., *Nat. Mater.* **2003**, *2* (1), 19-24.
55. Virji, S.; Huang, J. X.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., *Nano Lett.* **2004**, *4* (3), 491-496.
56. Virji, S.; Fowler, J. D.; Baker, C. O.; Huang, J. X.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H., *Small* **2005**, *1* (6), 624-627.

-
57. Li, D.; Huang, J. X.; Kaner, R. B., *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (1), 135-145.
58. Hangarter, C. M.; Bangar, M.; Mulchandani, A.; Myung, N. V., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (16), 3131-3140.
59. Bartlett, P. N.; Birkin, P. R., *Synth. Met.* **1993**, *61* (1-2), 15-21.
60. Chang, H.; Yuan, Y.; Shi, N.; Guan, Y., *Anal. Chem.* **2007**, *79* (13), 5111-5115.
61. Sangodkar, H.; Sukeerthi, S.; Srinivasa, R. S.; Lal, R.; Contractor, A. Q., *Anal. Chem.* **1996**, *68* (5), 779-783.
62. Ponzio, E. A.; Benedetti, T. M.; Torresi, R. M., *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (13), 4419-4427.
63. Varela, H.; Huguenin, F.; Malta, M.; Torresi, R. M., *Quim. Nova* **2002**, *25* (2), 287-299.
64. Barbero, C.; Miras, M. C.; Schnyder, B.; Hass, O.; Kotz, R., *J. Mater. Chem.* **1994**, *4* (12), 1775-1783.
65. Barbero, C.; Miras, M. C.; Kötz, R.; Haas, O., *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437* (1-2), 191-198.
66. Venkatachalam, S.; Prabhakaran, P. V., *Synth. Met.* **1998**, *97* (2), 141-146.
67. Frackowiak, E.; Béguin, F., *Carbon* **2001**, *39* (6), 937-950.
68. Frackowiak, E.; Khomenko, V.; Jurewicz, K.; Lota, K.; Béguin, F., *J. Power Sources* **2006**, *153* (2), 413-418.
69. Gupta, V.; Miura, N., *Mater. Lett.* **2006**, *60* (12), 1466-1469.
70. Zhang, K.; Zhang, L. L.; Zhao, X. S.; Wu, J. S., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (4), 1392-1401.
71. Wu, Q.; Xu, Y.; Yao, Z.; Liu, A.; Shi, G., *ACS Nano* **2010**, *4* (4), 1963-1970.
72. Yan, J.; Wei, T.; Shao, B.; Fan, Z. J.; Qian, W. Z.; Zhang, M. L.; Wei, F., *Carbon* **2010**, *48* (2), 487-493.
73. Amb, C. M.; Dyer, A. L.; Reynolds, J. R., *Chem. Mater.* **2010**, *23* (3), 397-415.
74. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H., *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *161* (2), 419-423.
75. Genies, E. M.; Lapkowski, M.; Santier, C.; Vieil, E., *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 631-636.
76. Li, P.; Tan, T. C.; Lee, J. Y., *Synth. Met.* **1997**, *88* (3), 237-242.
77. Tallman, D.; Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G., *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (2), 73-84.
78. Spinks, G.; Dominis, A.; Wallace, G.; Tallman, D., *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (2), 85-100.
79. Schauer, T.; Joos, A.; Dulog, L.; Eisenbach, C. D., *Prog. Org. Coat.* **1998**, *33* (1), 20-27.
80. de Souza, S.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Torresi, R. M., *Electrochemical and Solid State Letters* **2001**, *4* (8), B27-B30.
81. Tseng, R. J.; Huang, J.; Ouyang, J.; Kaner, R. B.; Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5* (6), 1077-1080.
82. Yang, Y.; Ouyang, J.; Ma, L.; Tseng, R. J. H.; Chu, C. W., *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16* (8), 1001-1014.
83. Lira, L. M.; Córdoba de Torresi, S. I., *Electrochem. Commun.* **2005**, *7* (7), 717-723.
84. Baker, C. O.; Shedd, B.; Innis, P. C.; Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Kaner, R. B., *Adv. Mater.* **2008**, *20* (1), 155-+.
85. Smela, E.; Lu, W.; Mattes, B. R., *Synth. Met.* **2005**, *151* (1), 25-42.
86. Kaneto, K.; Kaneko, M.; Min, Y.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1995**, *71* (1-3), 2211-2212.
87. Hable, C. T.; Wrighton, M. S., *Langmuir* **1993**, *9* (11), 3284-3290.
88. Higuchi, M.; Ikeda, I.; Hirao, T., *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62* (4), 1072-1078.
89. Mattoso, L. H. C., *Quim. Nova* **1996**, *19* (4), 388-399.

-
90. Maia, D. J.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; das Neves, S., *Quim. Nova* **2000**, *23*, 204-215.
91. Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z., *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (10), 1415-1442.
92. Wang, J.; Zhang, D., *Adv. Polym. Tech.* **2013**, *32* (S1), E323-E368.
93. Soto-Oviedo, M. A.; Araújo, O. A.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M.-A., *Synth. Met.* **2006**, *156* (18-20), 1249-1255.
94. MacDiarmid, A. G.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Sun, Y.; Weiss, H.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1991**, *41* (1-2), 621-626.
95. Zeng, X.-R.; Ko, T.-M., *Polymer* **1998**, *39* (5), 1187-1195.
96. McCall, R. P.; Ginder, J. M.; Leng, J. M.; Ye, H. J.; Manohar, S. K.; Masters, J. G.; Asturias, G. E.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (8), 5202-5213.
97. Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G., *Polymer* **1993**, *34* (9), 1833-1845.
98. De Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Balogh, D. T.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **2000**, *113* (1-2), 19-22.
99. De Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. C.; Faria, R. M.; Masters, J. G.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **2004**, *146* (1), 1-10.
100. Masters, J. G.; Sun, Y.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1991**, *41* (1-2), 715-718.
101. Stafstrom, S.; Sjogren, B.; Bredas, J. L., *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), E219-E226.
102. Genies, E. M.; Lapkowski, M., *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *236* (1-2), 199-208.
103. Chiang, J. C.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1986**, *13* (1-3), 193-205.
104. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1995**, *69* (1-3), 85-92.
105. Lee, K.; Heeger, A. J.; Cao, Y., *Synth. Met.* **1995**, *72* (1), 25-34.
106. MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1994**, *65* (2-3), 103-116.
107. Ikkala, O. T.; Pietila, L.-O.; Ahjopalo, L.; Osterholm, H.; Passiniemi, P. J., *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (22), 9855-9863.
108. Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Tan, K. L., *Polymer* **1993**, *34* (18), 3921-3928.
109. Mattoso, L. H. C.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1994**, *68* (1), 1-11.
110. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P., *Synth. Met.* **1996**, *76* (1-3), 157-160.
111. Adams, P. N.; Laughlin, P. J.; Monkman, A. P.; Kenwright, A. M., *Polymer* **1996**, *37* (15), 3411-3417.
112. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Somasiri, N. L. D.; Epstein, A. J., Polyaniline: Synthesis and Characterization of the Emeraldine Oxidation State by Elemental Analysis. In *Conducting Polymers*, Alcácer, L., Ed. Springer Netherlands: 1987; pp 105-120.
113. Monkman, A. P.; Stevens, G. C.; Bloor, D., *J. Phys. D-Appl. Phys.* **1991**, *24* (5), 738-749.
114. Armes, S. P.; Miller, J. F., *Synth. Met.* **1988**, *22* (4), 385-393.
115. Pron, A.; Genoud, F.; Menardo, C.; Nechtschein, M., *Synth. Met.* **1988**, *24* (3), 193-201.
116. Mohilner, D. M.; Argersinger, W. J.; Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (19), 3618-&.
117. Wei, Y.; Tang, X.; Sun, Y.; Focke, W. W., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1989**, *27* (7), 2385-2396.
118. Bacon, J.; Adams, R. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (24), 6596-6599.

-
119. Wawzonek, S.; McIntyre, T. W., *J. Electrochem. Soc.* **1972**, *119* (10), 1350.
120. Huang, W. S.; Humphrey, B. D.; MacDiarmid, A. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1986**, *82*, 2385-2400.
121. Tran, H. D.; D'Arcy, J. M.; Wang, Y.; Beltramo, P. J.; Strong, V. A.; Kaner, R. B., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (11), 3534-3550.
122. Zhang, D.; Wang, Y., *Mater. Sci. Eng. B* **2006**, *134* (1), 9-19.
123. Han, Y. G.; Kusunose, T.; Sekino, T., *Synth. Met.* **2009**, *159* (1-2), 123-131.
124. Wei, Z. X.; Wan, M. X., *Adv. Mater.* **2002**, *14* (18), 1314-1317.
125. Wei, Z. X.; Zhang, Z. M.; Wan, M. X., *Langmuir* **2002**, *18* (3), 917-921.
126. Zhang, L.; Wan, M., *Nanotechnology* **2002**, *13* (6), 750.
127. Zhang, X.; Manohar, S. K., *Chem. Commun.* **2004**, (20), 2360-2361.
128. Zhang, Z. M.; Wei, Z. X.; Zhang, L. J.; Wan, M. X., *Acta Mater.* **2005**, *53*, 1373-1379.
129. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (4), 255-259.
130. do Nascimento, G. M.; Kobata, P. Y. G.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (37), 11551-11557.
131. Huang, J. X.; Kaner, R. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (3), 851-855.
132. Huang, J. X., *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78* (1), 15-27.
133. Huang, J. X.; Kaner, R. B., *Chem. Commun.* **2006**, (4), 367-376.
134. Huang, J. X.; Kaner, R. B., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (43), 5817-5821.
135. Venancio, E. C.; Wang, P. C.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **2006**, *156* (5-6), 357-369.
136. Ferreira, D. C.; Pires, J. R.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115* (6), 1368-1375.
137. Ferreira, D. C., *Caracterização Espectroscópica dos Produtos de Polimerização da Anilina - Correlação entre Estrutura Química e Morfologia*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo: São Paulo, 2010; p 125.
138. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Holler, P., *Polymer* **2006**, *47* (25), 8253-8262.
139. Trchova, M.; Sedenkova, I.; Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Holler, P.; Ciric-Marjanovic, G., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (19), 9461-9468.
140. Stejskal, J.; Sapurina, I.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N., *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3530-3536.
141. Sapurina, I.; Stejskal, J., *Polym. Int.* **2008**, *57* (12), 1295-1325.
142. Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Sedenkova, I.; Trchova, M.; Sapurina, I.; Cieslar, M.; Prokes, J., *Polym. Int.* **2006**, *55* (1), 31-39.
143. Konyushenko, E. N.; Trchova, M.; Stejskal, J.; Sapurina, I., *Chem. Pap.* **2010**, *64* (1), 56-64.
144. Zhang, L. J.; Zujovic, Z. D.; Peng, H.; Bowmaker, G. A.; Kilmartin, P. A.; Travas-Sejdic, J., *Macromolecules* **2008**, *41* (22), 8877-8884.
145. Surwade, S. P.; Dua, V.; Manohar, N.; Manohar, S. K.; Beck, E.; Ferraris, J. P., *Synth. Met.* **2009**, *159* (5-6), 445-455.

-
146. Zujovic, Z. D.; Zhang, L.; Bowmaker, G. A.; Kilmartin, P. A.; Travas-Sejdic, J., *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3125-3135.
147. Zujovic, Z. D.; Laslau, C.; Bowmaker, G. A.; Kilmartin, P. A.; Webber, A. L.; Brown, S. P.; Travas-Sejdic, J., *Macromolecules* **2010**, *43* (2), 662-670.
148. Surwade, S. P.; Manohar, N.; Manohar, S. K., *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 1792-1795.
149. Laslau, C.; Zujovic, Z. D.; Zhang, L. J.; Bowmaker, G. A.; Travas-Sejdic, J., *Chem. Mater.* **2009**, *21* (5), 954-962.
150. Laslau, C.; Zujovic, Z. D.; Travas-Sejdic, J., *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (19), 1663-1668.
151. Li, Y.; He, W.; Feng, J.; Jing, X., *Colloid Polymer Science* **2012**, *290* (9), 817-828.
152. Zhao, Y.; Tomšik, E.; Wang, J.; Morávková, Z.; Zhigunov, A.; Stejskal, J.; Trchová, M., *Chem.-Asian J.* **2013**, *8* (1), 129-137.
153. Zhao, Y.; Stejskal, J.; Wang, J., *Nanoscale* **2013**, *5* (7), 2620-2626.
154. Ciric-Marjanovic, G.; Trchova, M.; Stejskal, J., *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39* (10), 1375-1387.
155. Sedenkova, I.; Trchova, M.; Stejskal, J.; Bok, J., *Appl. Spectrosc.* **2007**, *61* (11), 1153-1162.
156. Kriz, J.; Starovoytova, L.; Trchova, M.; Konyushenko, E. N.; Stejskal, J., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113* (19), 6666-6673.
157. Ding, Z. F.; Sanchez, T.; Labouriau, A.; Iyer, S.; Larson, T.; Currier, R.; Zhao, Y. S.; Yang, D. L., *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (32), 10337-10346.
158. Ciric-Marjanovic, G.; Blinova, N. V.; Trchova, M.; Stejskal, J., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (9), 2188-2199.
159. Ciric-Marjanovic, G.; Konyushenko, E. N.; Trchova, M.; Stejskal, J., *Synth. Met.* **2008**, *158* (5), 200-211.
160. *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*. International Union of Pure and Applied Chemistry: 2012; p 1670.
161. Bein, T.; Enzel, P., *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), 163-168.
162. Bein, T., Conjugated and conducting nanostructures in zeolites. In *Stud. Surf. Sci. Catal.*, H. Chon, S. I. W.; Park, S. E., Eds. Elsevier: 1996; Vol. Volume 102, pp 295-322.
163. Judeinstein, P.; Sanchez, C., *J. Mater. Chem.* **1996**, *6* (4), 511-525.
164. Cardin, D. J.; Constantine, S. P.; Gilbert, A.; Lay, A. K.; Alvaro, M.; Galletero, M. S.; Garcia, H.; Marquez, F., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (13), 3141-3142.
165. Cardin, D. J., *Adv. Mater.* **2002**, *14* (8), 553-563.
166. Gomez-Romero, P., *Adv. Mater.* **2001**, *13* (3), 163-174.
167. Martin, C. R., *Science* **1994**, *266* (5193), 1961-1966.
168. Martin, C. R., *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28* (2), 61-68.
169. Oriakhi, C. O., *J. Chem. Educ.* **2000**, *77* (9), 1138.
170. Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M., *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35-36), 3559-3592.
171. Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoye, C.; Boissiere, C.; Nicole, L., *C. R. Chimie* **2010**, *13* (1-2), 3-39.
172. Wu, C. G.; Bein, T., *Science* **1994**, *264* (5166), 1757-1759.
173. Giannelis, E. P., *Adv. Mater.* **1996**, *8* (1), 29-35.

-
174. Wu, Q.; Xue, Z.; Qi, Z.; Wang, F., *Polymer* **2000**, *41* (6), 2029-2032.
175. Kim, B.-H.; Jung, J.-H.; Hong, S.-H.; Joo, J.; Epstein, A. J.; Mizoguchi, K.; Kim, J. W.; Choi, H. J., *Macromolecules* **2002**, *35* (4), 1419-1423.
176. Lee, D.; Char, K.; Wook Lee, S.; Woo Park, Y., *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (12), 2942-2947.
177. Yoshimoto, S.; Ohashi, F.; Kameyama, T., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2005**, *43* (19), 2705-2714.
178. Challier, T.; Slade, R. C. T., *J. Mater. Chem.* **1994**, *4* (3), 367-371.
179. Leroux, F.; Besse, J.-P., *Chem. Mater.* **2001**, *13* (10), 3507-3515.
180. Moujahid, E. M.; Dubois, M.; Besse, J.-P.; Leroux, F., *Chem. Mater.* **2004**, *17* (2), 373-382.
181. Maia, D. J.; das Neves, S.; Alves, O. L.; De Paoli, M.-A., *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (12), 1945-1952.
182. Malta, M.; Louarn, G.; Errien, N.; Torresi, R. M., *J. Power Sources* **2006**, *156* (2), 533-540.
183. Anaissi, F. J.; Demets, G. J. F.; Timm, R. A.; Toma, H. E., *Mater. Sci. Eng., A* **2003**, *347* (1-2), 374-381.
184. de Castro, E. G.; Zarbin, A. J. G.; de Oliveira, H. P.; Galembeck, A., *Synth. Met.* **2004**, *146* (1), 57-62.
185. Huguenin, F.; Torresi, R. M., *Quim. Nova* **2004**, *27* (3), 393-398.
186. Inui, Y.; Yui, T.; Itoh, T.; Higuchi, K.; Seki, T.; Takagi, K., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (42), 12162-12169.
187. Kim, Y. I.; Atherton, S. J.; Brigham, E. S.; Mallouk, T. E., *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (45), 11802-11810.
188. Yang, G.; Hou, W. H.; Feng, X. M.; Xu, L.; Liu, Y. G.; Wang, G.; Ding, W. P., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (3), 401-412.
189. Yang, G.; Liu, Y. G.; Hou, W. H.; Ji, H. M.; Li, Y. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113* (1), 78-86.
190. Zarbin, A. J. G.; De Paoli, M.-A.; Alves, O. L., *Synth. Met.* **1999**, *99* (3), 227-235.
191. Sotomayor, P. T.; Raimundo, I. M.; Zarbin, A. J. G.; Rohwedder, J. J. R.; Neto, G. O.; Alves, O. L., *Sensors and Actuators B-Chemical* **2001**, *74* (1-3), 157-162.
192. Pillalamarri, S. K.; Blum, F. D.; Tokuhito, A. T.; Bertino, M. F., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (24), 5941-5944.
193. Oliveira, M. M.; Castro, E. G.; Canestraro, C. D.; Zanchet, D.; Ugarte, D.; Roman, L. S.; Zarbin, A. J. G., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (34), 17063-17069.
194. Jing, S.; Xing, S.; Yu, L.; Wu, Y.; Zhao, C., *Mater. Lett.* **2007**, *61* (13), 2794-2797.
195. Schnitzler, D. C.; Meruvia, M. S.; Hummelgen, I. A.; Zarbin, A. J. G., *Chem. Mater.* **2003**, *15* (24), 4658-4665.
196. Schnitzler, D. C.; Zarbin, A. J. G., *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15* (3), 378-384.
197. Ferreira, M.; Huguenin, F.; Zucolotto, V.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.; Torresi, R. M.; Oliveira, O. N., *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (33), 8351-8354.
198. Huguenin, F.; Torresi, R. M., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (6), 2202-2209.
199. Vallim, M. R.; Felisberti, M. I.; De Paoli, M.-A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75* (5), 677-684.
200. Faez, R.; Reis, A. D.; Soto-Oviedo, M. A.; Rezende, M. C.; De Paoli, M.-A., *Polym. Bull.* **2005**, *55* (4), 299-307.
201. Martins, C. R.; De Paoli, M.-A., *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (12), 2867-2873.
202. Martins, C. R.; Faez, R.; Rezende, M. C.; De Paoli, M.-A., *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101* (1), 681-685.
203. Araujo, J. R.; Adamo, C. B.; De Paoli, M.-A., *Chem. Eng. J.* **2011**, *174* (1), 425-431.

204. Rodrigues, P. C.; Muraro, M.; Garcia, C. M.; Souza, G. P.; Abbate, M.; Schreiner, W. H.; Gomes, M. A. B., *Eur. Polym. J.* **2001**, *37* (11), 2217-2223.
205. Zhou, Y.-k.; He, B.-l.; Zhou, W.-j.; Li, H.-l., *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (7), A1052-A1057.
206. Zengin, H.; Zhou, W.; Jin, J.; Czerw, R.; Smith, D. W.; Echegoyen, L.; Carroll, D. L.; Foulger, S. H.; Ballato, J., *Adv. Mater.* **2002**, *14* (20), 1480-1483.
207. Feng, W.; Bai, X. D.; Lian, Y. Q.; Liang, J.; Wang, X. G.; Yoshino, K., *Carbon* **2003**, *41* (8), 1551-1557.
208. Wei, Z.; Wan, M.; Lin, T.; Dai, L., *Adv. Mater.* **2003**, *15* (2), 136-139.
209. Xu, J.; Wang, K.; Zu, S.-Z.; Han, B.-H.; Wei, Z., *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5019-5026.
210. Huang, X.; Hu, N.; Gao, R.; Yu, Y.; Wang, Y.; Yang, Z.; Siu-Wai Kong, E.; Wei, H.; Zhang, Y., *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (42), 22488-22495.
211. Ma, B.; Zhou, X.; Bao, H.; Li, X.; Wang, G., *J. Power Sources* **2012**, *215*, 36-42.
212. Wang, D.-W.; Li, F.; Zhao, J.; Ren, W.; Chen, Z.-G.; Tan, J.; Wu, Z.-S.; Gentle, I.; Lu, G. Q.; Cheng, H.-M., *ACS Nano* **2009**, *3* (7), 1745-1752.
213. Wang, H. L.; Hao, Q. L.; Yang, X. J.; Lu, L. D.; Wang, X., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (3), 821-828.
214. Zhu, J.; Chen, M.; Qu, H.; Zhang, X.; Wei, H.; Luo, Z.; Colorado, H. A.; Wei, S.; Guo, Z., *Polymer* **2012**, *53* (25), 5953-5964.
215. Salvatierra, R. V.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J. G., *Chem. Mater.* **2010**, *22* (18), 5222-5234.
216. Salvatierra, R. V.; Moura, L. G.; Oliveira, M. M.; Pimenta, M. A.; Zarbin, A. J. G., *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43* (8), 1094-1100.
217. Domingues, S. H.; Salvatierra, R. V.; Oliveirab, M. M.; Zarbin, A. J. G., *Chem. Commun.* **2011**, *47* (9), 2592-2594.
218. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2001**, *119* (1-3), 331-332.
219. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C., *Synth. Met.* **2003**, *135* (1-3), 133-134.
220. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I., *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16* (3A), 322-327.
221. do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Santos, P. S.; Temperini, M. L. A., *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **2002**, *374*, 53-58.
222. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2002**, *35* (20), 7535-7537.
223. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (18), 5564-5571.
224. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2004**, *37* (25), 9373-9385.
225. do Nascimento, G. M.; Constantino, V. R. L.; Landers, R.; Temperini, M. L. A., *Polymer* **2006**, *47* (17), 6131-6139.
226. do Nascimento, G. M.; Barbosa, P. S. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *289* (1-3), 39-46.
227. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A., *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (11), 3501-3511.

228. do Nascimento, G. M.; Padilha, A. C. M.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *318* (1-3), 245-253.
229. do Nascimento, G. M.; Sestrem, R. H.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2010**, *160* (23-24), 2397-2403.
230. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A., *J. Mol. Struct.* **2011**, *1002* (1-3), 63-69.
231. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
232. Izumi, C. M. S.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (51), 16334-16340.
233. do Nascimento, G. M.; Corio, P.; Novickis, R. W.; Temperini, M. L. A.; Dresselhaus, M. S., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43* (4), 815-822.
234. Pereira Jr., R. F., Nióbio. In *Economina Mineral do Brasil*, Rodrigues, A. F. d. S., Ed. Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, 2009; pp 129-147.
235. Pereira Jr., R. F.; da Rosa, F. F., Nióbio. In *Sumário Mineral 2012*, Lima, T. M.; Neves, C. A. R., Eds. Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, 2012; pp 93-94.
236. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1997.
237. Bizeto, M. A.; Shiguihara, A. L.; Constantino, V. R. L., *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (17), 2512-2525.
238. Gasperin, M.; Lebihan, M. T., *J. Solid State Chem.* **1980**, *33* (1), 83-89.
239. Gasperin, M.; Lebihan, M. T., *J. Solid State Chem.* **1982**, *43* (3), 346-353.
240. Nakato, T.; Kuroda, K.; Kato, C., *Chem. Mater.* **1992**, *4* (1), 128-132.
241. Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39* (11), 1729-1736.
242. Nassau, K.; Shiever, J. W.; Bernstein, J., *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116* (3), 348-&.
243. Saupe, G. B.; Waraksa, C. C.; Kim, H. N.; Han, Y. J.; Kaschak, D. M.; Skinner, D. M.; Mallouk, T. E., *Chem. Mater.* **2000**, *12* (6), 1556-1562.
244. Kinomura, N.; Kumada, N.; Muto, F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, (11), 2349-2351.
245. Bizeto, M. A.; Christino, F. P.; Tavares, M. F. M.; Constantino, V. R. L., *Quim. Nova* **2006**, *29* (6), 1215-1220.
246. Shiguihara, A. L., *Investigação dos Processos de Intercalação e Esfoliação de Hexaniobato Lamelar e Preparação de Materiais Híbridos com Biopolímeros*. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo: São Paulo, 2010.
247. Bizeto, M. A.; Leroux, F.; Shiguihara, A. L.; Temperini, M. L. A.; Sala, O.; Constantino, V. R. L., *J. Phys. Chem. Solids* **2010**, *71* (4), 560-564.
248. Shindo, H.; Kaise, M.; Kondoh, H.; Nishihara, C.; Hayakawa, H.; Ono, S.; Nozoye, H., *Langmuir* **1992**, *8* (2), 353-356.
249. Bizeto, M. A., *Niobato Lamelares: Síntese, Caracterização, Reatividade e Estudo das Propriedades Luminescentes*. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo: São Paulo, 2003.
250. Furube, A.; Shiozawa, T.; Ishikawa, A.; Wada, A.; Hirose, C.; Domen, K., *Chem. Phys.* **2002**, *285* (1), 31-37.
251. Lagaly, G.; Beneke, K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38* (8), 1513-1518.

252. Bizeto, M. A.; de Faria, D. L. A.; Constantino, V. R. L., *J. Mater. Sci.* **2002**, *37* (2), 265-270.
253. Nakato, T.; Kuroda, K.; Kato, C., *Catal. Today* **1993**, *16* (3-4), 471-478.
254. Nakato, T.; Edakubo, H.; Shimomura, T., *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *123* (1-3), 280-288.
255. Sayama, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (3), 1345-1348.
256. Sayama, K.; Yase, K.; Arakawa, H.; Asakura, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Onishi, T., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1998**, *114* (2), 125-135.
257. Nakato, T.; Kusunoki, K.; Yoshizawa, K.; Kuroda, K.; Kaneko, M., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (51), 17896-17905.
258. Furube, A.; Shiozawa, T.; Ishikawa, A.; Wada, A.; Domen, K.; Hirose, C., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (12), 3065-3072.
259. Takata, T.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K., *Catal. Today* **1998**, *44* (1-4), 17-26.
260. Chung, K.-H.; Park, D.-C., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *129* (1), 53-59.
261. Ikeda, S.; Tanaka, A.; Shinohara, K.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Maruya, K.-i.; Domen, K., *Microporous Mater.* **1997**, *9* (5-6), 253-258.
262. Kudo, A.; Sayama, K.; Tanaka, A.; Asakura, K.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T., *J. Catal.* **1989**, *120* (2), 337-352.
263. Sayama, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T., *J. Catal.* **1990**, *124* (2), 541-547.
264. Sayama, K.; Tanaka, A.; Domen, K.; Maruya, K.; Onishi, T., *Catal. Lett.* **1990**, *4* (3), 217-222.
265. Takagaki, A.; Sugisawa, M.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Domen, K.; Hayashi, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (18), 5479-5485.
266. Takagaki, A.; Lu, D.; Kondo, J. N.; Hara, M.; Hayashi, S.; Domen, K., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (10), 2487-2489.
267. Dias, A. S.; Lima, S.; Carriazo, D.; Rives, V.; Pillinger, M.; Valente, A. A., *J. Catal.* **2006**, *244* (2), 230-237.
268. Yang, G.; Hou, W. H.; Feng, X. M.; Jiang, X. F.; Guo, J., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (17), 3521-3529.
269. Shiguihara, A. L.; Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21* (7), 1366-1376.
270. Abe, R.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K., *Chem. Mater.* **1997**, *9* (10), 2179-2184.
271. Abe, R.; Shinohara, K.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N.; Domen, K., *J. Mater. Res.* **1998**, *13* (4), 861-865.
272. Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39* (12), 1811-1820.
273. Domen, K.; Ebina, Y.; Ikeda, S.; Tanaka, A.; Kondo, J. N.; Maruya, K., *Catal. Today* **1996**, *28* (1-2), 167-174.
274. Shiguihara, A. L.; Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **2007**, *295* (1-3), 123-129.
275. Rao, C. N. R.; Nath, M., *Dalton Trans.* **2003**, *0* (1), 1-24.
276. Patzke, G. R.; Krumeich, F.; Nesper, R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (14), 2446-2461.
277. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (7), 2115-2119.
278. Du, G.; Chen, Q.; Yu, Y.; Zhang, S.; Zhou, W.; Peng, L.-M., *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (9), 1437-1442.

279. Maeda, K.; Eguchi, M.; Youngblood, W. J.; Mallouk, T. E., *Chem. Mater.* **2008**, 20 (21), 6770-6778.
280. Sarahan, M. C.; Carroll, E. C.; Allen, M.; Larsen, D. S.; Browning, N. D.; Osterloh, F. E., *J. Solid State Chem.* **2008**, 181 (7), 1678-1683.
281. Zhang, S.; Peng, L. M.; Chen, Q.; Du, G. H.; Dawson, G.; Zhou, W. Z., *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91 (25), 256103.
282. Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L., *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 83 (1-3), 212-218.
283. Bizeto, M. A.; Alves, W. A.; Barbosa, C. A. S.; Ferreira, A. M. C. D.; Constantino, V. R. L., *Inorg. Chem.* **2006**, 45 (16), 6214-6221.
284. Maeda, K.; Eguchi, M.; Lee, S.-H. A.; Youngblood, W. J.; Hata, H.; Mallouk, T. E., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (18), 7962-7969.
285. Yao, Y.; Chaubey, G. S.; Wiley, J. B., *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 134 (5), 2450-2452.
286. Ma, J. J.; Jiang, H.; Zhuo, N. Z.; Li, J. F.; Lu, J. W.; Gong, J. Y.; Xu, X. Y.; Tong, Z. W., *J. Mater. Sci.* **2011**, 46 (21), 6883-6888.
287. Ravikiran, Y. T.; Lagare, M. T.; Sairam, M.; Mallikarjuna, N. N.; Sreedhar, B.; Manohar, S.; MacDiarmid, A. G.; Aminabhavi, T. M., *Synth. Met.* **2006**, 156 (16-17), 1139-1147.
288. Di Franco, F.; Bocchetta, P.; Santamaria, M.; Di Quarto, F., *Electrochim. Acta* **2010**, 56 (2), 737-744.
289. Sala, O., *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2ª ed.; Editora Unesp: São Paulo, 2009; p 276.
290. Long, D. A., *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, West Sussex, 2002; p 597.
291. Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill: New York, 1955; p 388.
292. Albrecht, A. C., *J. Chem. Phys.* **1961**, 34 (5), 1476-&.
293. Albrecht, A. C.; Tang, J., In *Raman Spectroscopy - Theory and Practice*, Szymanski, H. A., Ed. Plenum Press: New York, 1970; Vol. 2, p 37.
294. Clark, R. J. H.; Dines, T. J., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25 (2), 131-158.
295. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y.; Harada, I.; Nakajima, T.; Kawagoe, T., *Macromolecules* **1988**, 21 (5), 1297-1305.
296. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I., *Synth. Met.* **1986**, 16 (2), 189-198.
297. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F., *Synth. Met.* **1989**, 29 (1), E303-E312.
298. Berrada, K.; Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S., *Synth. Met.* **1995**, 69 (1-3), 201-204.
299. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100 (17), 6998-7006.
300. Quillard, S.; Louarn, G.; Lefrant, S.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. B* **1994**, 50 (17), 12496-12508.
301. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Rebourt, E.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Monkman, A.; Lefrant, S., *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102 (38), 7382-7392.
302. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; MacDiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1993**, 55 (1), 475-480.

303. Quillard, S.; Louarn, G.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; Masters, J.; Macdiarmid, A. G., *Synth. Met.* **1992**, *50* (1-3), 525-530.
304. Boyer, M. I.; Quillard, S.; Louarn, G.; Froyer, G.; Lefrant, S., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (38), 8952-8961.
305. Quillard, S.; Boyer, M. I.; Cochet, M.; Buisson, J. P.; Louarn, G.; Lefrant, S., *Synth. Met.* **1999**, *101* (1-3), 768-771.
306. Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S., *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31* (12), 1041-1049.
307. Asturias, G. E.; Macdiarmid, A. G.; McCall, R. P.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1989**, *29* (1), E157-E162.
308. Niaura, G.; Mazeikiene, R.; Malinauskas, A., *Synth. Met.* **2004**, *145* (2-3), 105-112.
309. Gruger, A.; Novak, A.; Regis, A.; Colomban, P., *J. Mol. Struct.* **1994**, *328*, 153-167.
310. Engert, C.; Umapathy, S.; Kiefer, W.; Hamaguchi, H.-o., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218* (1-2), 87-92.
311. Gruger, A.; El Khalki, A.; Colomban, P., *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34* (6), 438-450.
312. Folch, S.; Gruger, A.; Regis, A.; Colomban, P., *Synth. Met.* **1996**, *81* (2-3), 221-225.
313. Folch, S.; Regis, A.; Gruger, A.; Colomban, P., *Synth. Met.* **2000**, *110* (3), 219-227.
314. Corvaja, C., Introduction to Electron Paramagnetic Resonance. In *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc.: 2008; pp 1-36.
315. Weil, J. A.; Bolton, J. R., Basic Principles of Paramagnetic Resonance. In *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc.: 2006; pp 1-35.
316. Murphy, D. M., EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems. In *Metal Oxide Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 1-50.
317. Hinderberger, D., EPR Spectroscopy in Polymer Science. In *EPR Spectroscopy*, Drescher, M.; Jeschke, G., Eds. Springer Berlin Heidelberg: 2012; Vol. 321, pp 67-89.
318. Genies, E. M.; Lapkowski, M., *Synth. Met.* **1987**, *21* (1), 117-121.
319. Lapkowski, M.; Genies, E. M., *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *279* (1-2), 157-168.
320. Lux, F., *Polymer* **1994**, *35* (14), 2915-2936.
321. Monkman, A. P.; Bloor, D.; Stevens, G. C., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1990**, *23* (5), 627.
322. Kellenberger, A.; Dmitrieva, E.; Dunsch, L., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (8), 3411-3420.
323. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (1), 291-297.
324. do Nascimento, G. M.; da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2002**, *35* (1), 121-125.
325. Matos, J. R.; Machado, L. D. B., Análise Térmica - Termogravimetria. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 1^a ed.; Canevarolo, S. V., Ed. Artliber: São Paulo, 2004; pp 209-228.
326. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X., *Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, 1999; p 190.
327. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. Menczel, J. D.; Prime, R. B.; Gallagher, P. K., Eds. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2008; p 420.

328. Heal, G. R., Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Haines, P. J., Ed. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002; pp 10-54.
329. Thermogravimetry (TG). In *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, Brown, M., Ed. Springer Netherlands: 2004; Vol. 1, pp 19-54.
330. Gallagher, P. K., Thermoanalytical Methods - Characterization of Materials Part I. In *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment*, Lifshin, E., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2006; Vol. 2A, pp 491-549.
331. Machado, L. D. B.; Matos, J. R., Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, 1ª ed.; Canevarolo, S. V., Ed. Artliber: São Paulo, 2004; pp 209-228.
332. Differential Thermal Analysis (DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). In *Introduction to Thermal Analysis - Techniques and Applications*, Brown, M., Ed. Springer Netherlands: 2004; Vol. 1, pp 55-90.
333. Chapter 1 - Differential scanning calorimetry. In *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, Groenewoud, W. M., Ed. Elsevier Science B.V.: Amsterdam, 2001; pp 10-60.
334. Laye, P. G., Differential thermal analysis and differential Scanning. In *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Haines, P. J., Ed. The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002; pp 55-93.
335. Hagiwara, T.; Yamaura, M.; Iwata, K., *Synth. Met.* **1988**, 25 (3), 243-252.
336. Amano, K.; Ishikawa, H.; Kobayashi, A.; Satoh, M.; Hasegawa, E., *Synth. Met.* **1994**, 62 (3), 229-232.
337. Traore, M. K.; Stevenson, W. T. K.; McCormick, B. J.; Dorey, R. C.; Wen, S.; Meyers, D., *Synth. Met.* **1991**, 40 (2), 137-153.
338. Bhadra, S.; Khastgir, D., *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (6), 1094-1099.
339. Conklin, J. A.; Huang, S. C.; Huang, S. M.; Wen, T. L.; Kaner, R. B., *Macromolecules* **1995**, 28 (19), 6522-6527.
340. Chen, C.-H., *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.* **2003**, 89 (8), 2142-2148.
341. Kulkarni, V. G.; Campbell, L. D.; Mathew, W. R., *Synth. Met.* **1989**, 30 (3), 321-325.
342. Nobrega, M. M.; Silva, C. H. B.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116 (48), 14191-14200.
343. Cheung, J. H.; Stockton, W. B.; Rubner, M. F., *Macromolecules* **1997**, 30 (9), 2712-2716.
344. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2007**, 8 (4), 1782-1789.
345. Moon, D. K.; Ezuka, M.; Maruyama, T.; Osakada, K.; Yamamoto, T., *Macromolecules* **1993**, 26 (2), 364-369.
346. Rezende, A. R.; Bizeto, M. A.; Constantino, V. R. L.; Huguenin, F., *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113 (25), 10868-10876.
347. Constantino, V. R. L.; Bizeto, M. A.; Brito, H. F., *J. Alloys Compd.* **1998**, 278 (1-2), 142-148.
348. Teshima, K.; Horita, K.; Suzuki, T.; Ishizawa, N.; Oishi, S., *Chem. Mater.* **2006**, 18 (16), 3693-3697.
349. JCPDS, ficha 21-1295.
350. Jehng, J. M.; Wachs, I. E., *Chem. Mater.* **1991**, 3 (1), 100-107.

351. Mączka, M.; Ptak, M.; Majchrowski, A.; Hanuza, J., *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42* (2), 209-213.
352. Integrated Spectral Database System of Organic Compounds (SDBS). National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST, Japan.
353. Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. 1st ed.; Nyquist, R. A., Ed. Academic Press: San Diego, 2001; p 1104.
354. Coates, J., Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Meyers, R. A., Ed. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2000; pp 10815-10837.
355. Decher, G., *Science* **1997**, *277* (5330), 1232-1237.
356. Ferreira, M.; Rubner, M. F., *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7107-7114.
357. Fou, A. C.; Rubner, M. F., *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7115-7120.
358. da Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; de Torresi, S. I. C., *Electrochim. Acta* **1999**, *44* (12), 1887-1891.
359. da Silva, J. E. P.; de Faria, D. L. A.; de Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A., *Macromolecules* **2000**, *33* (8), 3077-3083.
360. da Silva, J. E. P.; de Torresi, S. I. C.; de Faria, D. L. A.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **1999**, *101* (1-3), 834-835.
361. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A., *Spectrochim. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**, *71* (3), 869-875.
362. Wang, Q. Q.; Lin, B. Z.; Xu, B. H.; Li, X. L.; Chen, Z. J.; Pian, X. T., *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130* (1-3), 344-351.
363. Desilvestro, J.; Scheifele, W.; Haas, O., *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139* (10), 2727-2736.
364. Huang, L.-M.; Chen, C.-H.; Wen, T.-C.; Gopalan, A., *Electrochim. Acta* **2006**, *51* (13), 2756-2764.
365. Pang, Y.; Chen, Q.; Shen, X.; Tang, L.; Qian, H., *Thin Solid Films* **2010**, *518* (8), 1920-1924.
366. Goldstein, J.; Newbury, D. E.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 3rd ed.; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 2003; p 689.
367. Pouget, J. P.; Jozefowicz, M. E.; Epstein, A. J.; Tang, X.; MacDiarmid, A. G., *Macromolecules* **1991**, *24* (3), 779-789.
368. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Ferreira, A. M. C.; Temperini, M. L. A., *Synth. Met.* **2006**, *156* (9-10), 654-663.
369. Heeger, A. J., *Synth. Met.* **2001**, *125* (1), 23-42.
370. Luo, K.; Shi, N.; Sun, C., *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (11), 2660-2664.
371. Standard Reference Database 69: NIST Chemistry WebBook. National Institute of Standards and Technology, NIST, United States.
372. Wei, Y.; Hsueh, K. F., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1989**, *27* (13), 4351-4363.
373. Chen, S. A.; Lee, H. T., *Macromolecules* **1993**, *26* (13), 3254-3261.
374. Stejskal, J.; Trchová, M., *Polym. Int.* **2012**, *61* (2), 240-251.
375. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, T. J.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada,

- M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 03, Revision D.01*. Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- 376.** Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (7), 5648-5652.
- 377.** Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785-789.
- 378.** Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J., *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623-11627.
- 379.** Zvereva, E. E.; Shagidullin, A. R.; Katsyuba, S. A., *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (1), 63-69.
- 380.** Merrick, J. P.; Moran, D.; Radom, L., *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (45), 11683-11700.
- 381.** Trchova, M.; Stejskal, J., *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83* (10), 1803-1817.
- 382.** Varsányi, G., *Vibrational Spectra of Benzene Derivatives*. Academic Press: New York, 1969; p 430.
- 383.** Durnick, T. J.; Wait, S. C., *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, *42* (2), 211-226.
- 384.** Wu, L. L.; Luo, J.; Lin, Z. H., *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *417* (1-2), 53-58.
- 385.** Viva, F. A.; Andrade, E. M.; Molina, F. V.; Florit, M. I., *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *471* (2), 180-189.
- 386.** Zhu, Y.; Li, J.; Wan, M.; Jiang, L., *Polymer* **2008**, *49* (16), 3419-3423.
- 387.** Chinn, D.; Dubow, J.; Li, J.; Janata, J.; Josowicz, M., *Chem. Mater.* **1995**, *7* (8), 1510-1518.
- 388.** Li, D.; Kaner, R. B., *Chem. Commun.* **2005**, (26), 3286-3288.

ANEXOS

*Anexo 1 – Modos normais de vibração do benzeno segundo Varsanyi
(notação de Wilson)*

Varsanyi, G., *Assignments for Vibrational Spectra of 700 Benzene Derivatives*. Wiley: New York, 1974; p 614.

Wilson, E. B.; Decius, J. C.; Cross, P. C., *Molecular Vibrations - The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*. McGraw-Hill: New York, 1955; p 388.

Anexo 2 – Filmes híbridos preparados pela técnica de montagem Layer-by-Layer
(resultados complementares)

Para a determinação das espessuras dos filmes preparados, foram obtidos os espectros UV-VIS-NIR por reflectância especular. A figura A2.1 apresenta os perfis espectrais (franjas de interferência) dos filmes PNB-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast. Através de ajustes matemáticos utilizando-se o software Nanocalc (versão 2.3.1), as espessuras determinadas para os filmes PNB-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast foram de 90 ± 4 e 200 ± 4 nm, respectivamente.

Figura A2.1. Perfis dos espectros de reflectância especular utilizados para a determinação das espessuras dos filmes PNB-LbL(HCl1M) e NbONsc-cast.

Outros filmes LbL foram montados utilizando dispersões de PANI de concentrações maiores ($4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) em relação às concentrações utilizadas para os filmes discutidos no capítulo 6 ($2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). A figura A2.2 apresenta os espectros UV-VIS-NIR dos filmes preparados utilizando soluções de HCl de pH 2,5 e 1 mol L⁻¹, em função do número de

bicamadas depositadas. Para o filmes preparado com solução de HCl pH 2,5, foi observado que após a 12^a bicamada o filme não apresenta aumento significativo de absorbância, indicando a saturação das cargas do sistema e a impossibilidade de montagem de filmes LbL com número superior de bicamadas. Entretanto, para o filme preparado com solução de HCl 1 mol L⁻¹, foi observado um ótimo comportamento durante a montagem dos filmes e caudas de absorção bastante intensas na região do NIR, com máximo em *ca.* 1430 nm. Estes resultados indicam a dopagem secundária da PANI neste filmes híbrido.

Figura A2.2. Espectros UV-VIS-NIR dos filmes PNB-LbL(pH2,5) e PNB-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas. Para a montagem destes filmes, foram empregadas dispersões de PANI de concentração $4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (para os filmes discutidos durante o capítulo 6, a concentração utilizada foi de $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

A figura A2.3 apresenta os valores de absorbância dos espectros dos filmes LbL preparados utilizando dispersão de PANI de concentração $4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, em função do número de bicamadas. Observa-se nesta figura a linearidade no aumento de absorbância para os dois filmes LbL. Entretanto, foi observado que o filme preparado utilizando solução de HCl de pH 2,5 apresentou aumento linear de absorbância até apenas a 12^a bicamada, enquanto que o filme preparado utilizando HCl 1 mol L⁻¹ apresentou ótima qualidade na formação do

filme LbL até 22 bicamadas. O maior sucesso na montagem do filme utilizando solução de HCl de maior acidez pode ser justificado pela maior protonação das cadeias de PANI no material, permitindo maior interação e deposição da camada subsequente de hexaniobato.

Embora o filme preparado com HCl 1 mol L⁻¹ tenha apresentado interessantes características, seu estudo não foi aprofundado devido ao fato de que a preparação da solução precursora de PANI-EB em DMA, de concentração $4,3 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, não apresentou boa reprodutibilidade, impedindo a reprodutibilidade da preparação dos filmes LbL utilizando estas condições.

Figura A2.3. Valores de absorbância dos filmes PNb-LbL(pH2,5) e PNb-LbL(HCl1M) em função do número de bicamadas de PANI/hexaniobato depositadas. Para a montagem destes filmes, foram empregadas dispersões de PANI de concentração $4,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ (para os filmes discutidos durante o capítulo 6, a concentração utilizada foi de $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Anexo 3 – Mistura das dispersões de polianilina e nanoscrolls de hexaniobato
(resultados complementares)

A figura A3.1 apresenta a imagem de SEM do material híbrido preparado pela mistura das dispersões de polianilina e hexaniobato, e posterior ajuste do pH a 0,1 (PNb-mist(A)-ac). Pode-se observar nesta imagem que o material híbrido apresenta morfologia similar ao material preparado em pH 2,5, com nanopartículas de formato tubular, atribuídas aos *nanoscrolls* de hexaniobato, e regiões sem morfologia definida, atribuídas à PANI. Estes resultados indicam que o pH do meio de preparação não altera de forma significativa a organização dos componentes nos materiais híbridos. De forma análoga ao apresentado no capítulo 6, o espectro de EDX obtido em duas regiões do material PNb-mist(A)-ac apresenta o pico característico do nióbio (L_{α}), confirmando a presença do hexaniobato na amostra.

Figura A3.1. Imagem de SEM e espectros de EDX obtidos para o material híbrido preparado pela mistura das dispersões de polianilina e nanoscrolls de hexaniobato e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). As setas vermelhas indicam as regiões das quais foram obtidos os espectros de EDX. De acordo com os dados de TGA, o valor estimado da proporção em massa de PANI/hexaniobato no material PNb-mist(A)-ac é de 32/57.

A figura A3.2(a) apresenta a comparação entre os espectros FTIR dos materiais preparados em pH 2,5 e 0,1 (PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac, respectivamente). Pode-se observar que o material preparado em pH 0,1 apresenta perfil espectral muito semelhante ao material preparado em pH 2,5. Estes resultados mostram que, através da técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho, não é possível observar variações estruturais significativas da PANI nos materiais híbridos em função do pH do meio de preparação. A figura A3.2(b) apresenta a comparação dos espectros FTIR da PANI-ES e de todos os materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e *nanoscrolls* de hexaniobato. Para comparação das intensidades da banda larga abaixo de 800 cm^{-1} , os espectros foram plotados considerando a banda em 1300 cm^{-1} como referência, que apresenta a menor variação de forma e intensidade para os diferentes materiais. Pode-se observar claramente na figura A3.2(b) que a banda larga abaixo de 800 cm^{-1} apresenta maiores intensidades relativas nos espectros dos materiais que apresentam maiores proporções em massa de hexaniobato, na ordem $\text{PNb-mist(C)} > \text{PNb-mist(B)} > \text{PNb-mist(A)}$. Considerando também os espectros FTIR dos hexaniobatos apresentados no capítulo 4, os resultados da figura A3.2(b) indicam que esta banda larga é majoritariamente devido às vibrações $\nu_{\text{Nb-O}}$ do hexaniobato (octaedros fracamente distorcidos). No entanto, é observado também que estas bandas apresentam máximos em *ca.* 505 cm^{-1} que se tornam mais definidos nos espectros dos materiais híbridos que contém maior proporção em massa de PANI (PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac.). Considerando que o espectro da PANI-ES apresenta uma banda em 506 cm^{-1} , pode-se propor que há contribuição da polianilina para definição dos máximos das bandas largas abaixo de 800 cm^{-1} nos espectros dos materiais híbridos. A banda em 506 cm^{-1} pode ser associada à banda observada nos espectros Raman em 513 cm^{-1} , atribuída ao modo de torção entre os anéis benzenóides adjacente ligados por átomos de nitrogênio (torção $\phi\text{-N-}\phi$).¹

Figura A3.2. (a) Comparação dos espectros FTIR dos materiais preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).

(b) Espectros FTIR da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES) e dos materiais híbridos preparados em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNB-mist(B) e PNB-mist(C)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). Para comparação das intensidades das bandas largas abaixo 800 cm⁻¹ (destacadas no retângulo tracejado), os espectros foram plotados considerando a banda em 1300 cm⁻¹ como referência, que apresenta a menor variação de forma e intensidade para os diferentes materiais. De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(A), PNB-mist(B), PNB-mist(C) e PNB-mist(A)-ac são de 35/55, 25/68, 13/82 e 32/57, respectivamente.

A figura A3.3 apresenta os espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos PNB-mist(B), PNB-mist(C) e PNB-mist(A)-ac, e os respectivos resultados de ajuste de curvas para o intervalo espectral de 1550 a 1425 cm⁻¹. Conforme mencionado no capítulo 6, o espectro do material preparado em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac) apresenta grande semelhança com os espectros dos outros materiais, exceto para a região entre 1550 a 1425 cm⁻¹ (b), onde são comparadas as intensidades relativas das bandas associadas aos segmentos polarônicos

Figura A3.3. (a) Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(B) e PNB-mist(C)) e posterior ajuste a pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac.). (b) Resultados dos ajustes de curvas gaussianas para os espectros Raman no intervalo 1550-1425 cm⁻¹: as linhas tracejadas podem ser atribuídas a bandas de β N-H dos pólarons (verde) e ν C-C dos bipólarons (vermelho). De acordo com os dados de TGA, os valores estimados das proporções em massa de PANI/hexaniobato nos materiais PNB-mist(B), PNB-mist(C) e PNB-mist(A)-ac são de 25/68, 13/82 e 32/57, respectivamente.

ou bipolarônicos. Para os materiais PNB-mist(B) e PNB-mist(C), pode-se observar em (b) que os resultados de ajuste de curvas são bastante semelhantes ao apresentados no capítulo 6 para o PNB-mist(A). Estes resultados indicam que as populações relativas de pólarons/bipólarons não são afetadas significativamente pela proporção em massa entre polianilina e hexaniobato nos materiais híbridos.

Foi mostrado no capítulo 6 que o hexaniobato apresenta estabilidade térmica bastante superior à observada para a polianilina. Foi mencionado que as perdas de massa sofridas pelo hexaniobato em 25-300 °C e a partir de 315 °C são devido à perda de água. Para investigar estes processos, a composição dos gases liberados durante o aquecimento foi analisada por espectrometria de massas. A figura A3.4 apresenta a comparação da derivada primeira da curva de perda de massa (DTG), que representa as variações de massa em função da

temperatura, e a curva de detecção (TGA-MS) de íons de m/z igual a 18, atribuídos à liberação de água. Comparando as DTG e TGA-MS observa-se uma ótima concordância entre os máximos de perda de massa e os máximos de detecção dos íons. Estes resultados indicam claramente que os eventos térmicos apresentados pelo hexaniobato são devido à perda de água. Além disso, como mostrado na figura 6.9 (capítulo 6) e em mais detalhes na figura A3.5 (neste anexo), estes eventos resultam em perdas de massa muito baixas em comparação aos materiais contendo polianilina.

Figura A3.4. Curvas DTG e TGA-MS (íons de $m/z = 18$) do hexaniobato.

Para estimar as proporções de PANI e hexaniobato nos diferentes materiais, os perfis de perda de massa obtidos por análise termogravimétrica foram analisados. Conforme discutido no capítulo 6, as porcentagens em massa de hexaniobato nos materiais híbridos foram estimadas pelo valor de % massa residuais em *ca.* 600 °C, após a decomposição irreversível da polianilina. Para estimar os teores de polímero, foram considerados os perfis de derivada primeira das curvas TGA (DTG). Tipicamente, os intervalos de temperatura considerados para estimativa dos teores de PANI foram de 250 a 600 °C. A figura A3.5 apresenta os perfis das curvas TGA e DTG para as amostras de polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato, e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de polianilina e *nanoscrolls* de hexaniobato (PNb-mist(A), PNb-mist(A)-ac, PNb-mist(B) e PNb-mist(C)). Destacados em vermelho estão os trechos das curvas TGA consideradas para estimativa das porcentagens em massa de PANI, com base nos perfis das curvas de DTG. Os valores de %m apresentados em vermelho e azul são as porcentagens em massa estimadas de PANI e hexaniobato, respectivamente, de acordo com o procedimento adotado. Estes valores foram apresentados na tabela 6.1 no capítulo 6. Os valores estimados dos teores de PANI também foram utilizados para determinar as massas de polímero nas amostras analisadas por EPR, conforme discutido no capítulo 6.

Figura A3.5. Curvas TGA e DTG da polianilina preparada por rota convencional (PANI-ES), do hexaniobato e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac). Os trechos das curvas TGA destacados em vermelho são as perdas de massa consideradas para estimar as porcentagens em massa de PANI (valores apresentados em vermelho), com base nos perfis das curvas de DTG. Os valores apresentados em azul correspondem às porcentagens em massa estimadas de hexaniobato, considerando as massas residuais após a decomposição do polímero (em ca. 600 °C).

As composições dos materiais foram analisadas por análise elementar (%CHN) e os resultados são apresentados na tabela A3.1. Nesta tabela também são apresentados os valores das razões molares C/N e H/C calculadas a partir dos dados de análise elementar, e os valores reportados na literatura da polianilina preparada por rota convencional (ref. 2). Embora os teores de CHN para a PANI-ES sejam um pouco diferentes dos reportados na literatura,² é possível observar na tabela A3.1 que há semelhança entre as razões molares de C/N de *ca.* 6. Os baixos teores de carbono e nitrogênio na PANI-ES podem ser atribuídos à maior umidade do material em comparação com o reportado na referência 2, como sugerido pelas diferenças entre as razões molares de H/C de 1,19 e 0,95 para a PANI-ES preparada neste trabalho e para a reportada na literatura, respectivamente. Pode-se observar também que os valores teóricos esperados (entre parênteses) para composições de PANI-ES contendo *ca.* 15 ou 2 % de teor de água apresentam concordância muito boa com os resultados experimentais. Estes

Tabela A3.1. Resultados de análise elementar da polianilina preparada por rota convencional neste trabalho (PANI-ES), da PANI-ES de acordo com a referência 2 e dos materiais híbridos preparados pela mistura das dispersões de PANI e nanoscrolls de hexaniobato em pH 2,5 (PNb-mist(A), PNb-mist(B) e PNb-mist(C)) e em pH 0,1 (PNb-mist(A)-ac).

Amostra	%C	%H	%N	C/N	H/C	Total/ %
PANI-ES	55,90 (55,82) ^a	5,55 (5,66)	10,83 (10,85)	6,02 (6,00)	1,18 (1,21)	72,28 (72,33)
Ref. 2	65,01 (64,87) ^b	5,20 (4,76)	13,11 (12,61)	5,78 (6,00)	0,95 (0,88)	83,32 (82,24)
PNb-mist(A)	23,67	3,20	4,52	6,11	1,61	31,39
PNb-mist(A)-ac	23,14	3,42	4,41	6,12	1,76	30,97
PNb-mist(B)	14,55	2,35	2,82	6,02	1,92	19,72
PNb-mist(C)	8,75	1,41	1,75	5,83	1,92	11,91

^a valores teóricos considerando composição (C₂₄H₂₀N₄Cl₂)_n e umidade de *ca.* 15%

^b valores teóricos considerando composição (C₂₄H₂₀N₄Cl₂)_n e umidade de *ca.* 2%

resultados estão de acordo com o discutido acima, e indicam que as discrepâncias dos teores de CHN na PANI-ES preparada neste trabalho e do reportado na literatura podem estar associadas aos diferentes teores de água nas amostras. Além disso, trabalhos anteriores mostraram que amostras de PANI-ES podem apresentar teores de água de 10% ou mais dependendo das condições de síntese ou método de processamento pós-síntese (maceração, secagem, etc.).³⁻⁴

Para os materiais híbridos, a tabela A3.1 mostra que as razões C/N são muito próximas do esperado para a polianilina (*ca.* 6). As diferenças observadas para as razões H/C em relação à PANI-ES podem ser resultantes da presença dos prótons provenientes do hexaniobato, considerando que estes valores são maiores para os materiais contendo maiores proporções em massa de hexaniobato. Além disso, pode-se observar que os teores totais de CHN apresentam boa concordância com os teores de PANI estimados por TGA, embora deva ser considerado que os teores de CHN são fortemente influenciados por diferenças de umidade e quantidade de ácido clorídrico (dopante e adsorvido sobre as partículas) nas amostras.

Conforme discutido no capítulo 6, as TGA-MS de íons de m/z iguais a 36 e 50 podem ser utilizadas para monitorar a liberação de cloreto de hidrogênio e clorometano, respectivamente, durante o aquecimento dos diferentes materiais. A atribuição destes sinais pode ser comprovada pela análise das curvas TGA-MS para íons de m/z iguais a 38 e 52 que, devido à abundância isotópica de cloro-37, devem apresentar perfis semelhantes e intensidades de aproximadamente um terço das observadas para os íons de m/z 36 e 50, respectivamente. Na figura A3.6(a) e (b) são apresentadas as curvas TGA-MS dos pares 36/38 (para a PANI-ES) e 50/52 (para o material híbrido PNb-mist(A)-ac). Para facilitar a comparação entre as curvas, as intensidades foram normalizadas em relação aos máximos de detecção dos íons de m/z iguais a 36 ou 50.

Figura A3.6. Curvas TGA-MS da (a) PANI-ES para íons de m/z iguais a 36 e 38, e do (b) material híbrido PNb-mist(A)-ac para íons de m/z iguais a 50 e 52. Para facilitar as comparações entre as curvas, as intensidades foram normalizadas em relação aos máximos das curvas de m/z iguais a 36 (a) ou 50 (b). Os valores apresentados em azul correspondem às razões de intensidade (38/36 ou 52/50) nos picos de detecção.

Comparando as curvas na figura A3.6(a) e (b), é possível notar grande semelhança nos perfis de detecção entre os pares. Além disso, observa-se que as razões de intensidade entre os picos relacionados aos isótopos cloro-37 e cloro-38 (38/36 ou 52/50) variam entre 0,31 e 0,39. Considerando a complexidade das medidas e a complexidade dos sinais medidos, os resultados apresentam boa concordância com o valor esperado de *ca.* 0,32.⁵

Para estudo da estabilidade da forma dopada da PANI nos materiais híbridos, foram apresentados no capítulo 6 os resultados de espectroscopia Raman para os materiais após tratamento térmico a 150 °C por 90 min. Foi mostrado que os materiais contendo *ca.* 35 e 55% em massa de polímero e hexaniobato, respectivamente, apresentam a forma dopada da PANI após o aquecimento, independentemente do pH do meio de preparação. No entanto, foi mostrado que o polímero puro (PANI-ES) sofre desdopagem. Estes resultados mostraram que há melhoria da estabilidade térmica da forma dopada da PANI nos materiais híbridos, e que este efeito não é alterado pelo pH do meio de preparação. A figura A3.7 apresenta os espectros Raman do material híbrido preparado contendo *ca.* 13 e 82% de PANI e

hexaniobato, respectivamente, antes e após aquecimento a 150 °C por 90 min. Nesta figura pode-se observar que o aquecimento não provoca a diminuição significativa da banda da forma dopada em 1336(1338) cm^{-1} , e a banda atribuída à forma não dopada da PANI (1470 cm^{-1}) surge apenas como um ombro da banda em 1511 cm^{-1} . Estes resultados indicam claramente que a forma dopada da PANI neste material híbrido apresenta estabilidade térmica superior à da PANI-ES sob as condições de aquecimento empregadas. Além disso, o espectro da amostra aquecida de PNb-mist(C) apresenta grande semelhança ao espectro da amostra aquecida de PNb-mist(A) (figura 6.14, capítulo 6), indicando que a estabilidade da forma dopada da PANI não é afetada pela proporção em massa de PANI/hexaniobato nos materiais híbridos. Na figura A3.7 pode-se observar também que o tratamento provoca o

Figura A3.7. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) do material híbrido preparado pela mistura das dispersões de polianilina e nanoscrolls de hexaniobato (PNb-mist(C)) não aquecido e aquecido a 150 °C por 90 min. De acordo com os dados de TGA, o valor estimado da proporção em massa de PANI/hexaniobato neste material é de 13/82.

aumento das intensidades relativas das bandas em 1640, 1393 e 575 cm^{-1} devido à formação de ligações cruzadas (segmentos tipo-fenazina), similarmente ao observado para os materiais PNb-mist(A) e PNb-mist(A)-ac.

Referências

1. Cochet, M.; Louarn, G.; Quillard, S.; Buisson, J. P.; Lefrant, S., Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31* (12), 1041-1049.
2. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J., Polyaniline - a New Concept in Conducting Polymers. *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 285-290.
3. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., Spectroscopic characterization of polyaniline formed by using copper(II) in homogeneous and MCM-41 molecular sieve media. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
4. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating. *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93* (1), 291-297.
5. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Lide, D. R., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2005.

Anexo 4 – Produtos de oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs
(resultados complementares)

A figura A4.1 apresenta os espectros UV-VIS-NIR das soluções em NMP dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2). Pode-se observar que os espectros dos materiais P5,3 a P13,2 são muito semelhantes, indicando a reação de anilina nos meios de pH inicial de 5,3 a 13,2 resultam na formação dos mesmos tipos de segmentos cromofóricos.

Figura A4.1. Espectros UV-VIS-NIR em solução de NMP dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio utilizando soluções de anilina de pHs 4,9, 5,3, 5,9, 7,1, 8,8, 10,2, 11,5 e 13,2 (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2, respectivamente).

A figura A4.2(a) apresenta a comparação dos espectros UV-VIS-NIR dos materiais P4,9 e P5,3 em solução de NMP. As medidas foram realizadas utilizando soluções de concentrações de 1,0 e 0,2 g L⁻¹ para P4,9 e P5,3, respectivamente, e cubetas de caminho óptico de 5 mm. Considerando as massas molares da unidade constitucional (tetrâmero) da

PANI-ES (P4,9) e dos adutos de anilina (P5,3) de *ca.* 435 e 950 g mol⁻¹, respectivamente, as concentrações molares das soluções de P4,9 e P5,3 utilizadas foram de *ca.* $2,3 \times 10^{-3}$ e $2,1 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. A partir destes dados, figura A4.2(b) apresenta os valores de absorptividade molar em função do comprimento de onda para os materiais P4,9 e P5,3. Os resultados desta figura mostram que as absorptividades molares estimadas para as bandas na região entre 300 e 450 nm são *ca.* 5×10^2 e 9×10^3 L mol⁻¹ cm⁻¹, para os materiais P4,9 e P5,3, respectivamente.

Figura A4.2. (a) Espectros UV-VIS-NIR em solução de NMP dos materiais P4,9 e P5,3. Foram utilizadas soluções de P4,9 e P5,3 de concentrações 1,0 e 0,2 g L⁻¹, respectivamente, e cubetas de quartzo de 5 mm de caminho óptico. (b) Valores de absorptividade molar em função do comprimento de onda obtidos a partir dos espectros em (a).

Conforme discutido no capítulo 7, as bandas em 1549 cm⁻¹ são observadas com altas intensidades relativas nos espectros Raman ($\lambda_0 = 413,1$ nm) dos adutos de anilina, mas não

são observadas no espectro do material preparado pela reação de anilina e 1,4-benzoquinona, que apresenta bandas intensas em 1600 e 1528 cm^{-1} . Dependendo das condições de síntese, as intensidades relativas da banda em 1549 cm^{-1} (além das bandas em 1629 e 1584 cm^{-1}) podem sofrer diminuição de intensidade e desaparecimento, resultando em espectros muito semelhantes ao apresentado pela AnBzq. Estes resultados foram interpretados como processos de hidrólise/oxidação dos grupos imina a grupos carbonila nos adutos de anilina. Portanto, através das razões de intensidade das bandas mencionadas, é possível analisar comparativamente os graus de hidrólise/oxidação dos adutos de anilina.

A figura A4.3 apresenta as razões de intensidade entre as bandas Raman (1604 cm^{-1} /1549 cm^{-1} e 1529 cm^{-1} /1549 cm^{-1}) dos materiais preparados pela reação de anilina e persulfato de amônio nos diferentes pHs. Conforme indicado pelos espectros Raman apresentados no capítulo 7, os gráficos da figura A4.3 mostram o espectro do material P5,3 apresentou as maiores razões de intensidade. Estes resultados indicam que os adutos presentes neste material apresentam os maiores graus de hidrólise/oxidação. Observa-se também que,

Figura A4.3. Razões de intensidade das bandas Raman em (a) 1604 cm^{-1} /1549 cm^{-1} e (b) 1529 cm^{-1} /1549 cm^{-1} em função do pH inicial do meio de reação de anilina e persulfato de amônio. Ao lado dos pontos são mostradas as denominações dos materiais correspondentes. As setas indicam o sentido de variação das razões de intensidade identificadas para amostras com adutos de anilina de maiores graus hidrólise/oxidação.

para os demais materiais há uma redução abrupta das razões de intensidade, indicando que os processos de conversão dos grupos imina a carbonila nos adutos de anilina é desfavorecido nos meios de pH mais alto. A partir de pH inicial 7,1, observa-se que as razões de intensidade não apresentam variações significativas, indicando que os graus de hidrólise/oxidação dos adutos de anilina nos materiais P7,1-P13,2 são bastante semelhantes.

Os espectro Raman dos materiais preparados nos diferentes pHs iniciais a partir de 5,3 apresentaram intenso fundo de fluorescência quando excitados no 632,8 nm. Os resultados das correções de linha base foram apresentados e discutidos durante o capítulo 7, e a figura A4.4 a seguir apresenta os espectros originais (sem correção de linha base) para estes materiais.

Figura A4.4. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8$ nm) sem correção de linha base dos materiais preparados nos diferentes pHs e da forma dopada da polianilina (PANI-ES).

A figura A4.5 apresenta os espectros sem correção de linha base dos corantes O-safranina e Fenosafranina. Pode-se observar claramente que estas amostras apresentam intenso fundo de fluorescência, que dificulta a comparação com os materiais preparados nos diferentes pHs. Durante o capítulo 7 foram apresentados os espectros após correção de linha base.

Figura A4.5. Espectros Raman ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) sem correção de linha base das amostras de O-safranina e da Fenosafranina.

Para suportar a caracterização estrutural realizada pelas espectroscopias UV-VIS-NIR, FTIR e Raman, as composições dos materiais preparados nos diferentes pHs foram comparadas por análise elementar (%CHNS). A tabela A4.1 apresenta os resultados de análise elementar e os valores calculados das razões molares de C/N, H/C e C₆/S (número relativo de anéis por átomo de enxofre) para os materiais preparados nos diferentes pHs. Para comparação, os resultados para PANI-ES preparada por rota convencional em HCl 1 mol L⁻¹ e valores reportados na literatura (referência 1) também são apresentados.

Tabela A4.1. Resultados de análise elementar dos materiais preparados pela oligo/polimerização de anilina em meios de diferentes pHs iniciais (P4,9, P5,3, P5,9, P7,1, P8,8, P10,2, P11,5 e P13,2), da PANI-ES preparada por rota convencional em HCl 1 mol L⁻¹ e da PANI-ES de acordo com a referência 1.

Amostra	%C	%H	%N	%S	C/N	H/C	C ₆ /S ^a	Total/ %
PANI-ES	55,90 (55,82) ^b	5,55 (5,66)	10,83 (10,85)	0,14 -	6,02 (6,00)	1,18 (1,21)	178 -	72,42 (72,33)
Ref. 1	65,01 (64,87) ^c	5,20 (4,76)	13,11 (12,61)	^d	5,78 (6,00)	0,95 (0,88)	-	83,32 (82,24)
P4,9	55,71	5,60	10,76	0,27	6,04	1,20	92	72,34
P5,3	65,34	5,28	12,40	0,46	6,15	0,96	63	83,48
P5,9	70,26	5,28	13,36	1,05	6,13	0,90	30	89,95
P7,1	72,08	5,32	13,78	1,41	6,10	0,88	23	92,59
P8,8	73,57	5,28	14,02	1,09	6,12	0,86	30	93,96
P10,2	72,56	5,41	13,89	1,51	6,09	0,89	21	93,37
P11,5	73,18	5,47	13,99	1,23	6,10	0,89	26	93,87
P13,2	74,33	5,14	13,84	0,26	6,26	0,82	127	93,57

^a número relativo de anéis por átomo de enxofre

^b valores teóricos considerando composição (C₂₄H₂₀N₄Cl₂)_n e umidade de *ca.* 15%

^c valores teóricos considerando composição (C₂₄H₂₀N₄Cl₂)_n e umidade de *ca.* 2%

^d valores não reportados

Embora os teores de CHN para a PANI-ES sejam um pouco diferentes dos reportados na literatura,¹ é possível observar na tabela A4.1 que há semelhança entre as razões molares de C/N de *ca.* 6. Os baixos teores de carbono e nitrogênio na PANI-ES podem ser atribuídos à maior umidade do material em comparação com o reportado na referência 1, como sugerido pelas diferenças entre as razões molares de H/C de 1,19 e 0,95 para a PANI-ES preparada neste trabalho e para a reportada na literatura, respectivamente. Pode-se observar também que os valores teóricos esperados (entre parênteses) para composições de PANI-ES contendo *ca.* 15 ou 2 % de teor de água apresentam concordância muito boa com os resultados experimentais. Estes resultados estão de acordo com o discutido acima, e indicam que as discrepâncias dos teores de CHN na PANI-ES preparada neste trabalho e do reportado na literatura podem estar associadas aos diferentes teores de água nas amostras. Além disso, trabalhos anteriores mostraram que amostras de PANI-ES podem apresentar teores de água de 10% ou mais dependendo das condições de síntese ou método de processamento pós-síntese (maceração, secagem, etc.).²⁻³

Na tabela A4.1, observa-se que os teores de CHN e as razões molares de C/N e H/C para o material P4,9 são muito similares aos apresentados pela PANI-ES. Estes resultados sugerem a PANI-ES e o produto majoritário no material P4,9 apresentam grande similaridade estrutural. Estes resultados estão de acordo com os resultados de UV-VIS-NIR, FTIR e Raman (figuras 7.2-7.4), que mostraram que o material P4,9 é composto majoritariamente por cadeias de PANI na forma sal de esmeraldina.

Para os materiais P5,3 a P13,2, observa-se na tabela A4.1 que os teores totais de CHN são maiores em relação os apresentados pela PANI-ES e pelo material P4,9. As razões molares de C/N variam de *ca.* 6,10 a 6,26% dependendo do material e são maiores que o valor observado para a PANI-ES (*ca.* 6,00). Além disso, as baixas razões molares de H/C indicam que os materiais P5,3 a P13,2 possuem menores teores de água em comparação às amostras de PANI-ES e de P4,9. Estes resultados sugerem que há formação majoritária de outro tipo de

produto em comparação com o material P4,9, em concordância com os dados espectroscópicos apresentados. Portanto, os dados de análise elementar para os materiais P5,3 a P13,2 devem ser mais adequadamente comparados aos reportados na literatura para materiais preparados em meios de baixa acidez ou alcalinos.

Surwade *et al.* caracterizaram os produtos de reação de anilina e APS em meios tamponados de diferentes pHs, utilizando soluções de anilina mais diluídas (*ca.* $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) em relação à rota convencional ($7,3 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) e razão molar de anilina/APS de 1.⁴ Foi reportado que os materiais preparados apresentam razões molares de C/N que variam entre 6,18 (pH 7) a 7,72 (pH 10) e teores residuais de enxofre de 2,83% (pH 4) a 0,64% (pH 10). Segundo os autores, os diferentes valores de C/N são atribuídos a diferentes graus de conversão (por processo de hidrólise/oxidação) de unidades 1,4-benzoquinona-monoimina a 1,4-benzoquinona e sugerem que os teores de enxofre nos materiais são devido a unidades de 4-aminofenilsulfato devido a processos incompletos de hidrólise aos intermediários 4-aminofenol. Comparados aos valores reportados por Surwade *et al.*, os resultados da tabela A4.1 sugerem que as estruturas presentes nos materiais P5,3 a P13,2 apresentam menores graus de conversão a unidades 1,4-benzoquinona, e menores quantidades de unidades de 4-aminofenilsulfato.

Trchova *et al.* reportaram teores de enxofre de 5-6% nos produtos obtidos em temperatura ambiente utilizando soluções de razão molar anilina/APS igual a 1 (pH inicial *ca.* 8).⁵ Os resultados apresentados na tabela A4.1 mostram que para os materiais P7,1 e P8,8 os teores de enxofre não são similares aos apresentados por estes autores. É possível atribuir estes resultados às condições de síntese empregadas no presente trabalho, de razão molar anilina/APS igual a *ca.* 4 e temperatura de reação de *ca.* 5 °C (banho de gelo e água). Estas condições experimentais devem diminuir a possibilidade de teores de enxofre originados de íons sulfato, 4-aminofenolsulfato ou outros compostos aromáticos de enxofre.

É importante notar que os resultados de análise elementar apresentados para as amostras preparadas em meios alcalinos, por exemplo, P13,2, estão em boa concordância com a composição esperada considerando as estruturas propostas (figuras 7.6 e 7.11), de 75.4 %C, 4.85 %H, 14.7 %N, C/N = 6 e H/C = 0,77.

Referências

1. MacDiarmid, A. G.; Chiang, J. C.; Richter, A. F.; Epstein, A. J., *Synth. Met.* **1987**, *18* (1-3), 285-290.
2. Izumi, C. M. S.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (47), 22131-22140.
3. Do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., *Polym. Degrad. Stabil.* **2008**, *93* (1), 291-297.
4. Surwade, S. P.; Dua, V.; Manohar, N.; Manohar, S. K.; Beck, E.; Ferraris, J. P., *Synth. Met.* **2009**, *159* (5-6), 445-455.
5. Trchova, M.; Sedenkova, I.; Konyushenko, E. N.; Stejskal, J.; Holler, P.; Ciric-Marjanovic, G., *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (19), 9461-9468.

Anexo 5 – Polimerização de anilina na presença de hexaniobato esfoliado
(resultados complementares)

A tabela A5.1 apresenta os resultados de análise elementar e os valores calculados das razões molares de C/N e H/C para os materiais preparados pela polimerização de anilina na ausência e na presença de hexaniobato esfoliado. Para comparação, os resultados para PANI-ES preparada por rota convencional em HCl 1 mol L⁻¹ também são apresentados.

Tabela A5.2. Resultados de análise elementar dos materiais preparados pela polimerização na ausência de hexaniobato em meios de pH inicial 3 ou 5 (Padrão-pH3 e Padrão-pH5), na presença de nanofolhas de hexaniobato em meios de pH inicial 3 ou 5 (PNb-disp(sheets)-pH3 e PNb-disp(sheets)-pH5) e na presença de nanoscrolls de hexaniobato em meio de pH inicial 3 (PNb-disp(scrolls)-pH3).

Amostra	%C	%H	%N	C/N	H/C	Total/ %
PANI-ES	55,90	5,55	10,83	6,00	1,18	72,42
Padrão-pH3	54,28	4,95	10,68	5,93	1,09	69,91
Padrão-pH5	65,33	5,10	12,29	6,20	0,93	82,72
PNb-disp(sheets)-pH3	47,91	4,23	9,11	6,13	1,05	61,25
PNb-disp(sheets)-pH5	35,46	3,08	6,52	6,34	1,04	45,06
PNb-disp(scrolls)-pH3	20,36	2,53	3,85	6,17	1,48	26,74

A comparação dos resultados de análise elementar da PANI-ES e do Padrão-pH3 mostra composições muito semelhantes, indicando a presença do mesmo produto majoritário, em concordância com a caracterização espectroscópica apresentada no capítulo 8.

Em concordância com os resultados de TGA, é possível observar que, para a polimerização de anilina na presença de nanofolhas de hexaniobato (PNb-disp(sheets)), há maior formação de produto em meio de pH 3 em comparação com pH 5. Comparando-se os

resultados para os materiais Padrão-pH5 e PNb-disp(*sheets*)-pH5, observa-se que a razão molar C/N é superior para o material híbrido. Estes resultados concordam com a discussão dos resultados de espectroscopia Raman, que indicaram que os adutos de anilina preparados na presença de hexaniobato apresentam maior grau de hidrólise/oxidação e, portanto, apresentariam maior proporção C/N em relação ao Padrão-pH5.

A comparação dos dados de análise elementar para os materiais híbridos PNb-disp(*scrolls*)-pH3 e PNb-disp(*sheets*)-pH3 mostra que o teor total material orgânico é menor para o material preparado na presença de *nanoscrolls* de hexaniobato. Estes resultados estão em concordância com as proporções de PANI/hexaniobato estimadas a partir das curvas TGA.

Anexo 6 – Polimerização de anilina em meio bifásico (rotas *ex-situ* e *in-situ*)
(resultados complementares)

A tabela A6.1 apresenta os resultados de análise elementar e os valores calculados das razões molares de C/N e H/C para os materiais preparados pela polimerização de anilina em meio bifásico na ausência (rota *ex-situ*) e na presença (rota *in-situ*) de *nanoscrolls* de hexaniobato. Para comparação, os resultados para as nanofibras de PANI, preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico, também são apresentados.

Tabela A6.1. Resultados de análise elementar das nanofibras de PANI preparadas pela polimerização de anilina em meio bifásico, e dos materiais híbridos preparados pela polimerização de anilina meio bifásico na ausência (PNb-bif(*ex-situ*)) e na presença (PNb-bif(*in-situ*)) de *nanoscrolls* de hexaniobato.

Amostra	%C	%H	%N	C/N	H/C	Total/ %
Nanofibras de PANI	53,93	5,59	10,07	6,25	1,24	69,59
PNb-bif(<i>ex-situ</i>)	10,63	3,10	1,28	9,68	3,48	15,01
PNb-bif(<i>in-situ</i>)	23,21	3,20	4,82	5,62	1,64	31,23

A tabela mostra que há diferenças significativas entre os teores totais (CHN) entre os as amostras de PNb-bif(*ex-situ*) e PNb-bif(*in-situ*), que indicam maior teor de material orgânico no material híbrido obtido pela rota *in-situ*. Estes resultados estão em concordância com os dados de TGA apresentados no capítulo 9, que indicaram que a proporção em massa de polianilina em relação ao hexaniobato é maior para o material híbrido PNb-bif(*in-situ*). Para as nanofibras de PANI, observa-se que sua composição é muito semelhante à apresentada pela polianilina preparada por rota convencional (anexo 3, tabela A3.1).

Anexo 7 – Súmula Curricular

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Claudio Hanashiro Barbosa Silva

Data de Nascimento: 09/06/1985

Nacionalidade: Brasileira

Local de Nascimento: São Paulo

2. EDUCAÇÃO

Ensino Superior - Bacharel em Química

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo

ingresso: fev/2004

conclusão: dez/2007

Ensino Médio

Escola Técnica Estadual Vasco Antônio Venchiarutti, Jundiaí

ingresso: fev/2000

conclusão dez/2002

Ensino Fundamental

Escola Estadual de 1º e 2º Grau Dr. Antenor Soares Gandra, Jundiaí

Escola Estadual de 1º e 2º Grau Cel. Siqueira de Moraes, Jundiaí

ingresso: fev/1992

conclusão dez/1999

3. ESTÁGIOS

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Monitoria da disciplina QFL4410 - Físico Química I

2º semestre de 2011

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE)

Monitoria da disciplina QFL2144 - Fundamentos de Espectroscopia e Métodos Espectroscópicos

1º semestre de 2009

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Monitoria voluntária da disciplina QFL3402 - Físico Química Experimental

2º semestre de 2008

Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM)

Aluno de iniciação científica

set/2004 a dez/2007

bolsista CNPq de mar/2005 a jun/2007

4. PUBLICAÇÕES

1. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., "Electronic Structure and Doping Behavior of PANI-NSA Nanofibers Investigated by Resonance Raman Spectroscopy." *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27 (4), 255-259. (DOI: 10.1002/marc.200500690)
2. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Temperini, M. L. A., "Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating." *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (1), 291-297. (DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.09.001)
3. do Nascimento, G. M.; Silva, C. H. B.; Izumi, C. M. S.; Temperini, M. L. A., "The role of cross-linking structures to the formation of one-dimensional nano-organized polyaniline and their Raman fingerprint." *Spectrochim. Acta Pt. A-Molec. Biomolec. Spectr.* **2008**, 71 (3), 869-875. (DOI: 10.1016/j.saa.2008.02.009)
4. Silva, C. H. B.; Ferreira, D. C.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., "Characterization of the products of aniline peroxydisulfate oligo/polymerization in media with different pH by resonance Raman spectroscopy at 413.1 and 1064 nm excitation wavelengths." *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42 (8), 1653-1659. (DOI: 10.1002/jrs.2898)
5. Silva, C. H. B.; Galiote, N. A.; Huguenin, F.; Teixeira-Neto, E.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., "Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls." *J. Mater. Chem.* **2012**, 22 (28), 14052-14060. (DOI: 10.1039/C2JM31531A)

6. Nobrega, M. M.; Silva, C. H. B.; Constantino, V. R. L.; Temperini, M. L. A., "Spectroscopic Study on the Structural Differences of Thermally Induced Cross-Linking Segments in Emeraldine Salt and Base Forms of Polyaniline." *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (48), 14191-14200. (DOI: 10.1021/jp309484e)
7. Silva, C. H. B.; Ferreira, D. C.; Ando, R. A.; Temperini, M. L. A., "Aniline-1,4-benzoquinone as a model system for the characterization of products from aniline oligomerization in low acidic media." *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *551*, 130-133. (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.09.033)
8. Pinheiro, S. D.; Paulo, T. D.; de Abreu, D. D. S.; Longhinotti, E.; Silva, C. H. B.; Andrade, G. F. S.; Temperini, M. L. A.; Diogenes, I. C. N., "Mixed-valence state of symmetric diruthenium complexes: synthesis, characterization, and electron transfer investigation." *Dalton Trans.* **2012**, *41* (48), 14540-14546. (DOI: 10.1039/C2DT32092D)