

ERYZA GUIMARÃES DE CASTRO

**HÍBRIDOS ORGÂNICO/INORGÂNICOS FORMADOS ENTRE
POLÍMEROS CONDUTORES E GÉIS DE POLIFOSFATO DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Química, Programa de Pós-Graduação em
Química, Departamento de Química
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Aldo José G. Zarbin (DQ-UFPR)
Co-orientador: Prof. Dr. André Galembeck (DQF-UFPE)

CURITIBA

2004

Dedico este trabalho aos meus pais,
Raul e Nilsete, e irmãs Eryane e Ereyze
pelo amor, carinho e também
esforços dispensados à
minha formação.

AGRADECIMENTOS

- ◆ A Deus;
- ◆ Ao Professor Aldo Zarbin pela orientação, amizade, paciência e total auxílio e incentivo desde a graduação;
- ◆ Ao Professor André Galembeck pela co-orientação, apoio e incentivo, e também pelas medidas de ^{31}P -CP-MAS-RMN e de condutividade;
- ◆ Aos professores Maria Aparecida e João Batista por terem participado da banca do Exame de Qualificação;
- ◆ Aos professores Marco-Aurélio de Paoli e Antonio S. Mangrich por aceitarem o convite para participar da banca;
- ◆ Aos meus grandes amigos do GQM: Marcela, Mariane, Giselle, Aline e Willian;
- ◆ A todos os amigos e colegas do LabQAM: Prof. Patício P. Zamora, Prof. Marco T. Grassi, Prof. Sergio, Kely, Elaine, Jailson, Josmaria, Daniela, Claudio, Elias, Carla, Lívia, Fernando, Vanessa, Ellen, Elizabeth, Sueli, Erika, Danielle e Alessandra;
- ◆ Ao Laboratório de Espectroscopia Molecular, IQ-USP e à Marcela Mohallem pelas medidas de Raman;
- ◆ Aos professores da UFPR, em especial aos do Departamento de Química;
- ◆ A todos do grupo de pesquisa do Prof. Mangrich pelas medidas de EPR e UV-Vis em modo refletância;
- ◆ A todos do corpo técnico administrativo da UFPR;
- ◆ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho;

- ◆ A toda minha família, em especial aos meus pais, minhas irmãs Eryane e Ereyze, e ao meu cunhado Rone, pelo amor, carinho, apoio, compreensão e incentivo desde a graduação.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas e Siglas.....	iv
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvii
1- Introdução.....	1
1.1- Materiais Híbridos.....	1
1.2- Polímeros Condutores.....	7
1.3- Híbridos orgânico/inorgânico formados por polímeros condutores.....	24
1.4- Géis de Polifosfato de Alumínio (AIPP).....	27
2- Objetivos.....	34
2.1- Objetivos Gerais.....	34
2.2- Objetivos Específicos.....	34
3- Parte Experimental.....	36
3.1- Reagentes.....	36
3.2- Síntese do gel de polifosfato de alumínio.....	36
3.3- Síntese de híbridos AIPP/Polianilina - Método A.....	37
3.4- Síntese de híbridos AIPP/Polianilina - Método B.....	39

3.5- Reação do híbrido AIPP/Polianilina com vapores de NH ₃	40
3.6- Síntese de híbridos AIPP/Polipirrol.....	41
3.7- Secagem das amostras.....	42
3.8- Tratamento térmico.....	42
3.9- Métodos de caracterização física.....	43
3.9.1- Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier.....	43
3.9.2- Espectroscopia Vibracional Raman.....	43
3.9.3- Espectroscopia UV-Vis.....	43
3.9.4- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (³¹ P MAS NMR).....	44
3.9.5- Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....	44
3.9.6- Difratomia de Raios-X.....	45
3.9.7- Análise térmica.....	45
3.9.8- Medidas de condutividade.....	45
4- Resultados e Discussão.....	47
4.1- Gel de Polifosfato de Alumínio (ALPP).....	47
4.2- Híbridos AIPP/Polianilina (AIPP/Pani).....	55
4.2.1- Reação de AIPP/Pani com vapores de NH ₃	75
4.2.2- Tratamento térmico das amostras.....	77
4.2.3- Modelos possíveis de interação entre as cadeias de polianilina e polifosfato.....	91

4.3- Híbridos AIPP/Polipirrol.....	93
5- Conclusões.....	101
6- Etapas Futuras.....	104
7- Referências Bibliográficas.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAC = ácido antimônico cristalino

²⁷Al-RMN = ressonância magnética nuclear de alumínio

AIPP = polifosfato de alumínio

BC = banda de condução

BV = banda de valência

CSA = ácido canforsulfônico

col. = colaboradores

δ = deformação angular

δ = deslocamento químico

EPR = ressonância magnética eletrônica

e = elétron

ν = estiramento

ν_s = estiramento simétrico

ν_{as} = estiramento assimétrico

°C = graus centígrados

I = corrente

IV = infravermelho

λ = comprimento de onda

min. = minuto

Pani = polianilina

PVG = vidro poroso Vycor

³¹P-CP-MAS-NMR = ressonância magnética nuclear de ³¹P com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada.

ppm = partes por milhão

Ppi = polipirrol

RMN = ressonância magnética nuclear

SCE = eletrodo de calomelano saturado

SE = sal esmeraldina

TEOS = tetraetil-orto-silano

TGA = análise termogravimétrica

ton = tonelada

u.a. = unidades arbitrárias

UV-Vis = ultra violeta - visível

XRD = difração de raios-X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação das diferentes formas de produtos obtidas pelo processo sol-gel.....	4
Figura 2: Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.....	8
Figura 3: Estrutura de alguns polímeros condutores em sua forma neutra.....	9
Figura 4: Diferentes formas estruturais da polianilina.....	13
Figura 5: Representação esquemática do transporte de carga via pôlaron na polianilina.....	14
Figura 6: Efeito do <i>doping</i> secundário na polianilina.....	16
Figura 7: Variação do rendimento da reação e condutividade como função do valor de K , onde \circ é KIO_3 e \times é $(NH_4)_2S_2O_8$	18
Figura 8: Mecanismo proposto para polimerização da anilina.....	20
Figura 9: Modelo estrutural do polipirrol.....	22

Figura 10: Pôlaron e biôlaron no polipirrol.....	23
Figura 11: Mecanismo de polimerização do pirrol.....	24
Figura 12: Diagrama de formação do gel de polifosfato de alumínio.....	30
Figura 13: Representação esquemática das cadeias tridimensionais de Polifosfato.....	31
Figura 14: Amostra do gel de polifosfato de alumínio puro (transparente), bem como de amostras Tcriptato/gel recém preparadas (rosa) e depois de duas semanas de envelhecimento (amarela).....	32
Figura 15: Amostras presentes na Figura 15 irradiadas com luz UV.....	32
Figura 16: Sistema utilizado na tentativa de obtenção de híbridos AIPP/monômero.....	38
Figura 17: Imagem de um filme do AIPP de aproximadamente 1 mm de espessura.....	47
Figura 18: Espectro de absorção na região do UV-Vis de um filme (aproximadamente 1 mm de espessura) do AIPP.....	48

Figura 19: Espectro IV do AIPP puro.....	49
Figura 20: Representação esquemática dos diferentes sítio Q ⁿ dos grupos fosfato.....	50
Figura 21: Espectro Raman do AIPP puro.....	52
Figura 22: Espectro ³¹ P-RMN do gel AIPP.....	53
Figura 23: Termograma do AIPP puro.....	54
Figura 24: Imagem do AIPP puro (a) e da amostra AIPP/Pani-8 (b) e (c).....	60
Figura 25: Espectro UV-Vis das amostras: AIPP puro (a), AIPP/Pani-5 (b), AIPP/Pani-6 (c), AIPP/Pani-7 (d), AIPP/Pani-8 (e).....	62
Figura 26: Espectros UV-Vis das amostras AIPP/Pani-9 (a) e AIPP/Pani-10 (b).....	63
Figura 27: Diagrama esquemático de níveis de energia do sal esmeraldina.....	63
Figura 28: Espectros IV do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-8 (b), AIPP/Pani-9 (c) e AIPP/Pani-10 (d).....	64

Figura 29: Espectros Raman do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-5 (b), AIPP/Pani-6 (c), AIPP/Pani-7 (d), AIPP/Pani-8 (e).....	66
Figura 30: Espectros Raman das amostras AIPP/Pani-8 (a), AIPP/Pani-9 (b) e AIPP/Pani-10 (c).....	70
Figura 31: Termogramas do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-8 (b), AIPP/Pani-9 (c) e AIPP/Pani-10 (d).....	71
Figura 32: Espectros EPR das amostras AIPP/Pani-8 (a), 9 (b) e 10 (c).....	71
Figura 33: Espectros ³¹ P-CP-MAS-RMN do AIPP seco (a), e das amostras AIPP/Pani-9 (b) e AIPP/Pani-10 (c).....	74
Figura 34: Medidas I x V das amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10.....	74
Figura 35: Espectros UV-Vis da amostra AIPP/Pani-11 (a), e da mesma amostra após a reação com vapores de NH ₃ (b).....	76
Figura 36: Difractogramas de raios-X do AIPP à temperatura ambiente (a) e aquecido a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g) e 750°C (h).....	79

- Figura 37:** Espectros IV do AIPP à temperatura ambiente (a) e aquecido a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450 °C (e), 550°C (f), 650°C (g) e 750°C (h).....80
- Figura 38:** Espectros UV-Vis em modo refletância difusa do AIPP aquecido a 200°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.....81
- Figura 39:** Espectros UV-Vis em modo refletância do AIPP aquecido a 450⁰C antes (a) e depois (b) de e irradiado com raios-X.....81
- Figura 40:** Espectros de EPR do AIPP aquecido a 200°C (a) e a 450°C (b), após a irradiação com raios-X.....83
- Figura 41:** Representação esquemática da formação de elétrons desemparelhados em grupamentos PO₄⁻.....84
- Figura 42:** Difratogramas de raios-X da amostra AIPP/Pani-10 à temperatura ambiente (a) e aquecida a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g), 750°C (h) e 850°C (i).....86
- Figura 43:** Espectros IV da amostra AIPP/Pani à temperatura ambiente (a) e aquecida à 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g), 750°C (h) e 850°C (i). X indica as bandas da polianilina, SE.....86

- Figura 44:** Espectros UV-Vis em modo refletância da amostra AIPP/Pani-10 aquecida a 200°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.....89
- Figura 45:** Espectros UV-Vis em modo refletância da amostra AIPP/Pani-10 aquecida a 450°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.....89
- Figura 46:** Espectros EPR da amostra do híbrido aquecida à 200°C antes (a) e depois (b) de irradiada.....90
- Figura 47:** Espectros EPR da amostra do híbrido aquecida à 450°C antes (a) e depois (b) de irradiada.....90
- Figura 48:** Representação esquemática dos modelos de interações propostos: (a) arranjo supramolecular com as cadeias de polifosfato atuando como contra ânion do sal esmeraldina; (b) Sal esmeraldina disperso na estrutura do gel na forma de pequenos domínios, onde  representa as cadeias de PP e  /  representam o sal esmeraldina.....92
- Figura 49:** Imagem das amostras AIPP/Ppi-1 (a) e AIPP/Ppi-4 (b).....94
- Figura 50:** Espectros de absorção do AIPP puro (a) e da amostra AIPP/Ppi-2 (b).....95

Figura 51: Espectros Raman do AIPP (a), da amostra AIPP/Ppi-1 (b) e AIPP/Ppi-2(c).....	96
Figura 52: Espectro IV do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Ppi-2 (b) e AIPP/Ppi-3 (c).....	97
Figura 53: Termogramas da amostras AIPP/Ppi-3 (a) e do AIPP (b).....	98
Figura 55: Espectros EPR das amostras AIPP/Ppi-1 (a), AIPP/Ppi-2 (b) e AIPP/Ppi-3 (c).....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições experimentais para obtenção das amostras AIPP/Polianilina.....	38
Tabela 2: Condições experimentais para a obtenção das amostras AIPP/Polianilina....	40
Tabela 3: Condições experimentais para a obtenção das amostras AIPP/Polipirrol.....	41
Tabela 4: Atribuições tentativa das bandas presentes no espectro IV do AIPP puro.....	50
Tabela 5: Atribuições tentativa das bandas observadas no espectro Raman do AIPP puro.....	52
Tabela 6: Atribuição tentativa das bandas observadas no espectro de ^{31}P – RMN do gel de AIPP.....	53
Tabela 7: Atribuição tentativa das bandas presentes no espectro IV das amostras AIPP/Pani-9 e 10.....	65
Tabela 8: Atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros Raman das amostras AIPP/Pani.....	67

Tabela 9: Fator g, largura de linha e quantidade de spin por grama estimados através dos espectros de EPR das amostras AIPP/Pani-8, AIPP/Pani-9 e AIP/Pani-10.....	72
Tabela 10: Atribuições tentativa das bandas dos espectros Raman dos híbridos AIPP/Ppi.....	96
Tabela 11: Atribuições tentativa das bandas presentes nas nos espectros da amostra AIPP/Ppi-3.....	98
Tabela 12: Concentração spin/g presente nas amostras dos híbridos AIPP/Ppi.....	100

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de rotas de obtenção de materiais híbridos formados entre o gel de polifosfato de alumínio e os polímeros condutores polianilina e polipirrol, visando combinar as propriedades do gel (maleabilidade, flexibilidade e principalmente transparência), com as dos polímeros condutores (condutividade, eletrocromismo, etc).

Várias propostas sintéticas foram experimentadas, sendo que os materiais com as características desejadas foram obtidos através da reação em uma única etapa, onde o polifosfato de alumínio e a polianilina foram concomitantemente sintetizados. A rota sintética desenvolvida para o híbrido com a polianilina foi posteriormente adotada, com sucesso, na síntese de híbridos com o polipirrol. Também se estipulou a quantidade máxima de polímero capaz de formar amostras transparentes e monolíticas.

Todos os híbridos obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{31}P , espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, difratometria de raios-X, análise termogravimétrica e medidas de condutividade. Os resultados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização indicaram a formação da polianilina na forma de sal esmeraldina (forma condutora), e também possibilitaram a elaboração de um modelo estrutural para os materiais. Foi também realizado um estudo do comportamento térmico do polifosfato de alumínio e da amostra híbrida com a polianilina, sendo os produtos do tratamento térmico destas amostras

caracterizadas por espectroscopia infravermelho, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica e difratometria de raios-X.

Os resultados apresentados neste trabalho confirmam a viabilidade da proposta, com os materiais obtidos apresentando propriedades interessantes que os tornam candidatos em potencial para aplicação em uma série de dispositivos, como sensores de pH e de amônia.

ABSTRACT

The objective of this work was the development of synthetic routes of hybrids materials formed between the gel of aluminum polyphosphate and the conducting polymers polyaniline and polypyrrole, aiming combining the properties of both the gel (malleability, flexibility and transparency) and the conducting polymers (conductivity, electrochromism).

Several synthetic routes were performed and materials with the desirable characteristics could be obtained by a one-step synthesis, in which the aluminum polyphosphate gel and the conducting polymer were concomitantly synthesized.

The hybrid materials obtained in this work were characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, Raman Spectroscopy, UV-Vis Spectroscopy, ^{31}P -CP-MAS-NMR Spectroscopy, Electron Pair Resonance Spectroscopy, X-Ray Diffraction, Thermogravimetric Analysis and Conductivity Measurements. Results obtained by these different characterizations techniques indicated the polyaniline formation in its conductig form, emeraldine salt, and make possible the elaboration of a structural model for the materials. We made also a study of the thermal behavior of aluminum polyphosphate gel and its hybrid sample with polyaniline, and the products of these thermal treatment were characterized by Infrared Spectroscopy, Electron Pair Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction.

The results presented in this work confirm the viability of the initial proposal. The obtained materials present interesting properties that make them candidates to several technological applications in a series of devices, as sensor of pH and ammonia.



Introdução

1.1– Materiais híbridos

A utilização de materiais como metais, plásticos e vidros, trouxe maior comodidade e tornou nossas vidas mais agradáveis. A combinação de alguns desses materiais é conhecida como materiais compósitos. Os compósitos constituem uma classe de materiais formados pela combinação de pelo menos duas fases em proporções pré-determinadas, sendo uma fase contínua e outra dispersa. Estes materiais apresentam propriedades únicas, que seriam impossíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Quando uma das fases apresenta-se em escala nanométrica, este passa a ser denominado de nanocompósito. Como exemplo desses materiais, podemos citar a dispersão de diferentes partículas inorgânicas em plásticos e os revestimentos orgânicos sobre superfícies metálicas. Nos materiais compósitos, a interface entre os diferentes componentes é uma característica muito importante que está diretamente relacionada com sua durabilidade e propriedades.

A síntese de novos materiais com performance e propriedades otimizadas constitui uma área em constante expansão nas ciências de materiais. Um avanço significativo nesta área tem ocorrido com a síntese de nanocompósitos, onde a ordem estrutural dentro do material pode ser controlada em escala nanométrica. A busca de novos métodos para obtenção de materiais compósitos sintéticos tornou-se um objetivo que tem despertado interesse por muitos grupos de pesquisa em todo o mundo [1-3].

Compósitos formados pela combinação de materiais orgânicos e inorgânicos constituem uma proposta interessante que possibilita o desenvolvimento de materiais

com novas propriedades, as quais estão diretamente relacionadas com o método de síntese. Nesse sentido, uma revolução nas pesquisas de novos materiais está ocorrendo na interface da química de materiais orgânicos e inorgânicos [2]. As duas principais sub-áreas da química, antes consideradas desconectadas, agora estão sendo integradas numa nova, inovadora e muito importante classe de materiais híbridos, com estrutura e composição sem precedentes nas ciências de materiais [2,3]. Nos últimos anos, tem aumentado significativamente o número de artigos publicados e patentes, tratando de materiais macro-, micro- ou nano-estruturados cada vez mais sofisticados, enfocando os métodos de síntese e aplicações diretas [4].

O estudo de materiais híbridos orgânico/inorgânicos tem como objetivos principais a exploração de novas metodologias de síntese, a combinação de diferentes materiais, a funcionalização de materiais híbridos e ainda a modificação desses materiais para aplicações industriais [1,5]. Esses materiais apresentam imenso potencial de aplicação em uma variedade de tecnologias avançadas, que vão desde materiais estruturais que incluem matrizes para compósitos de alta performance e materiais funcionais, até suporte para catálise, sensores e vidros ativados [4-8].

As propriedades mecânicas, coesivas, adesivas, elétricas, óticas, fotoquímicas, catalíticas e magnéticas desses novos materiais híbridos são muitas vezes uma combinação sinérgica ou totalmente novas em relação aos seus componentes individuais. Além disso, a possibilidade de controlar a forma, morfologia e estrutura das fases em escala nanométrica constitui uma vantagem adicional [3].

Um método de síntese bastante explorado nas últimas décadas é a chamada síntese *template*, a qual consiste em uma reação do tipo hospedeiro/convidado. Neste

caso, a síntese do convidado é realizada no interior de cavidades, poros ou lamelas da estrutura hospedeira. Para utilização desse método é necessária uma seleção criteriosa do hospedeiro bem como a escolha de um material conveniente a ser sintetizado no seu interior. Os materiais utilizados como estruturas hospedeiras, ou matrizes, podem ser inorgânicos, orgânicos ou organometálicos com estruturas uni, bi ou tridimensionais. Os hospedeiros podem também ser isolantes, semicondutores, metálicos ou supercondutores. Estes materiais podem também adquirir esse caráter após a inclusão do convidado. É importante ressaltar que a mesma diversidade é encontrada na escolha do convidado [9].

A síntese através do processo sol-gel também tem sido amplamente empregada na obtenção de materiais híbridos. Inicialmente, este método foi utilizado na síntese de precursores cerâmicos e vidros inorgânicos sob condições brandas, abrindo um novo e extraordinário campo de aplicação para cerâmicas na forma de filmes finos e monolitos das mais diferentes formas [4]. O processo sol-gel envolve a hidrólise de alcóxidos metálicos na presença de água (geralmente sob catálise ácida ou básica), seguida da policondensação de espécies M-OH, levando à formação de uma rede tridimensional [11].

Atualmente, o processo sol-gel tem sido empregado nas mais diversas áreas da tecnologia. A ampla variedade de precursores disponíveis comercialmente tem possibilitado o desenvolvimento de sínteses para deposição de camadas eletrocromáticas. Grandes recobrimentos podem ser obtidos por técnicas de deposição como *spin-coating*, *dip-coating* ou *spray*. Na Figura 1 temos uma representação

esquemática das mais diversas possibilidades de aplicação do processo sol-gel, onde podemos ter uma idéia das inúmeras vantagens da utilização desta técnica [11-14].

Um grande avanço nessa área envolve a introdução de moléculas orgânicas ou grupos funcionais, tanto para materiais *template* como cerâmicas com porosidade controlada, ou ainda como precursores de compósitos orgânico/inorgânicos [4]. A característica única deste processo, que permite a síntese de materiais inorgânicos a baixas temperaturas, permite a incorporação de moléculas orgânicas sem que ocorra a degradação das mesmas [12].

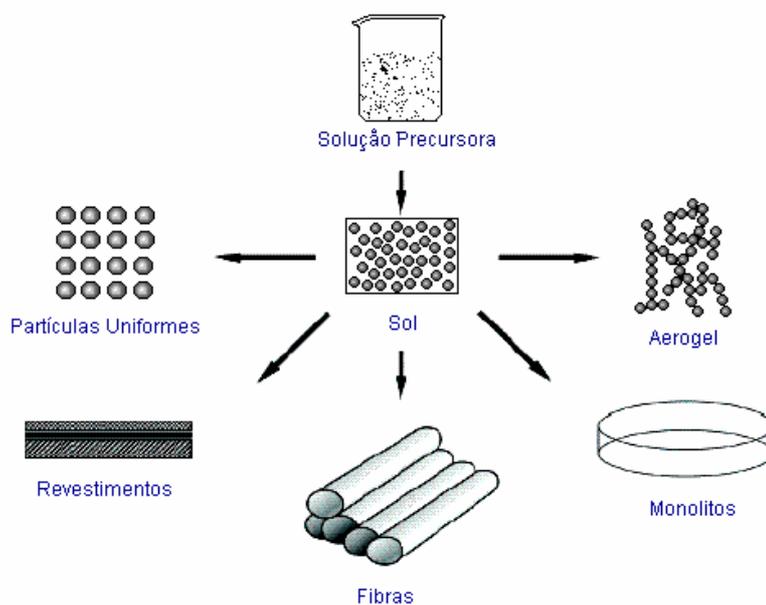


Figura 1: Representação das diferentes formas de produtos obtidas pelo processo sol-gel [14].

Materiais híbridos orgânico/inorgânicos pelo processo sol-gel podem ser preparados através de diferentes métodos de síntese, pela incorporação de diferentes precursores inorgânicos com moléculas orgânicas:

- híbridos podem ser sintetizados usando organoalcoxi-silanos de baixo peso molecular como precursor para a reação sol gel na qual os grupos orgânicos são introduzidos dentro de uma rede inorgânica através, por exemplo, de ligações =Si-C-;

- materiais podem ser formados via co-condensação de oligômeros ou polímeros funcionalizados com alcóxidos metálicos, onde a ligação química é estabilizada entre as fases orgânica e inorgânica;

- materiais híbridos podem ser sintetizados através da formação *in situ* de espécies inorgânicas dentro de uma matriz polimérica. Geralmente a fase inorgânica apresenta-se na forma de partículas com tamanho característico, em escala nanométrica;

- compósitos orgânico/inorgânicos podem ser obtidos através da introdução de monômeros orgânicos na fase gel com subsequente polimerização, ou pela dissolução do polímero em uma única mistura com o alcóxido metálico utilizando um solvente comum;

- espécies orgânicas podem ser impregnadas ou aprisionadas em uma matriz inorgânica;

- híbridos podem, ainda, ser obtidos através da formação de redes interpenetrantes, com a formação simultânea das fases orgânica e inorgânica [12].

O sucesso da utilização deste processo na preparação de materiais híbridos pode ser observado pelo grande número de trabalhos publicados. Guizard e col.

descrevem a preparação de membranas híbridas, onde as baixas temperaturas empregadas na síntese via sol-gel permite adaptar a microestrutura da fase orgânica, bem como a composição química da fase orgânica das membranas para diferentes aplicações como separação de gás, transporte facilitado de íons e moléculas, sensor químico, entre outros [5]. Fings e col. demonstraram que híbridos orgânico/inorgânicos transparentes podem ser obtidos a partir de poliésteres e tetraoctil-silanos (TEOS). Estes materiais têm aplicação como revestimento protetor com aço e alumínio em construções, os quais apresentam alta performance [8].

A incorporação de materiais poliméricos em materiais inorgânicos é muito interessante, uma vez que a funcionalidade, composição e dimensão dessas macromoléculas permitem projetar propriedades específicas no material híbrido resultante, o que abre novas possibilidades de aplicações potenciais para o híbrido. Maior flexibilidade pode ser adquirida pela incorporação do material polimérico na matriz inorgânica. Novas propriedades eletrônicas, como condutividade, propriedade redox etc, podem ser obtidas pela introdução de polímeros condutores. E ainda, a incorporação de tintas orgânicas ou polímeros π -conjugados em redes inorgânicas permite alterar as propriedades óticas, tanto linear como não-linear [12].

Dentre as inúmeras classes de materiais híbridos, aquela formada por polímeros condutores como fração orgânica apresenta um papel de destaque. Algumas características destes materiais serão descritas a seguir.

1.2 – Polímeros Condutores

O avanço na tecnologia de materiais poliméricos permitiu às indústrias o desenvolvimento de novos produtos. Certamente uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportar-se como excelentes isolantes tanto para altas frequência quanto para voltagens. De fato, a propriedade isolante dos polímeros constitui uma grande vantagem para inúmeras aplicações. Ainda hoje, a compreensão das propriedades destes materiais é de grande importância no sentido de possibilitar a proposição e desenvolvimento de novos materiais.

Polímeros que apresentam sistemas π estendidos, conhecidos como polímeros conjugados, são conhecidos desde a década de 70 por apresentarem propriedades semicondutoras. Estes materiais, inicialmente, não despertaram interesse científico, uma vez que em sua vasta maioria são opacos, insolúveis e infusíveis, fatores que dificultam seu processamento. Neste aspecto, apresentaram propriedades inferiores quando comparadas com os polímeros até então conhecidos [10,15,16].

Em meados dos anos 70 um assistente do professor F. Shirakawa (Universidade de Tsukuba, Japão) cometeu um equívoco em uma composição catalítica importante no processo de síntese do poliacetileno. Como consequência, obteve uma película polimérica escura e de brilho metálico, quando devia produzir uma certa quantidade de um pó preto infusível. Em 1977, F. Shirakawa com a colaboração dos professores A. MacDiarmid (Universidade da Pensilvânia) e A. Heeger (Universidade da Califórnia,

Santa Bárbara), mostraram que o poliacetileno, que é o sistema policonjugado mais simples, pode apresentar condutividade quando tratado com vapores de bromo ou iodo [2-5]. Dessa interação foram produzidos os primeiros artigos científicos nesta área, lançando a base de uma vasta linha de pesquisa, a dos polímeros eletricamente ativos. Como resultado, em 2000, F. Shirakawa, A. MacDiarmid e A. Heeger foram gratificados com o Prêmio Nobel em Química.

O grande interesse em estudar os polímeros condutores deriva das diversas aplicações potenciais que estes materiais podem apresentar, dentre as quais podemos citar seu uso como componente ativo em baterias, sensores, dispositivos eletrocromicos, capacitores, diodos emissores de luz, entre outros [10, 15-17]. Na Figura 2, encontra-se um diagrama esquemático de propriedades e possíveis aplicações tecnológicas dos polímeros condutores.

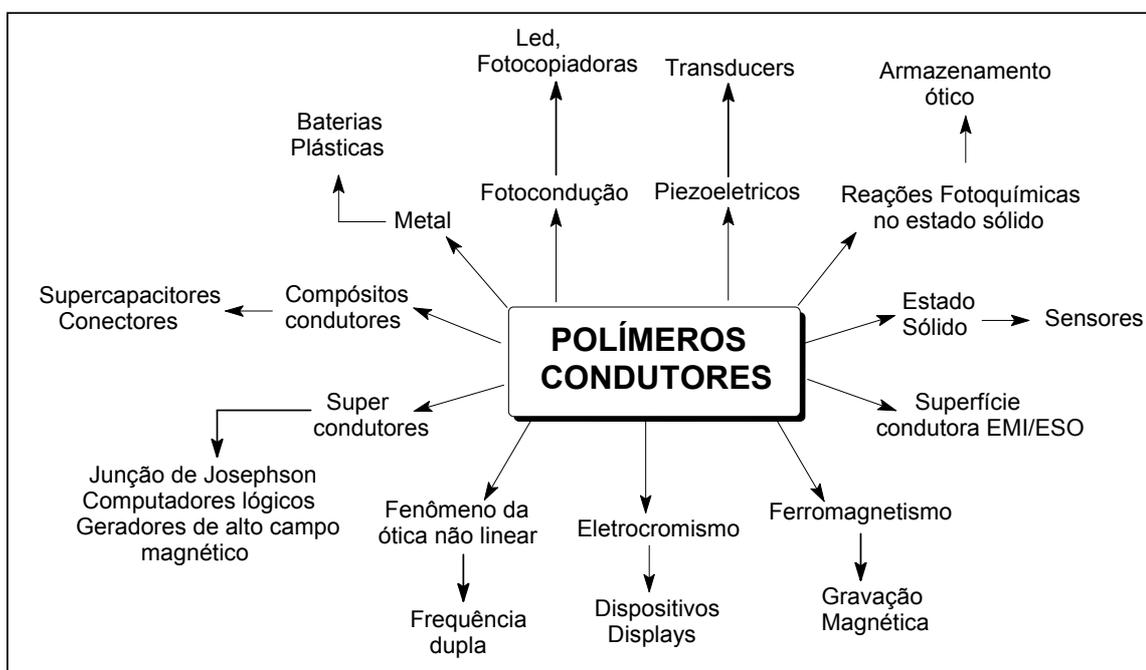


Figura 2: Aplicações tecnológicas dos polímeros condutores [10].

Os polímeros condutores, também conhecidos como “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia polimérica. Dentre as famílias de polímeros condutores mais estudadas podemos citar o poliacetileno, a polianilina, o polipirrol e o politiofeno, cujas estruturas, em sua forma neutra, estão representadas na Figura 3 [2].

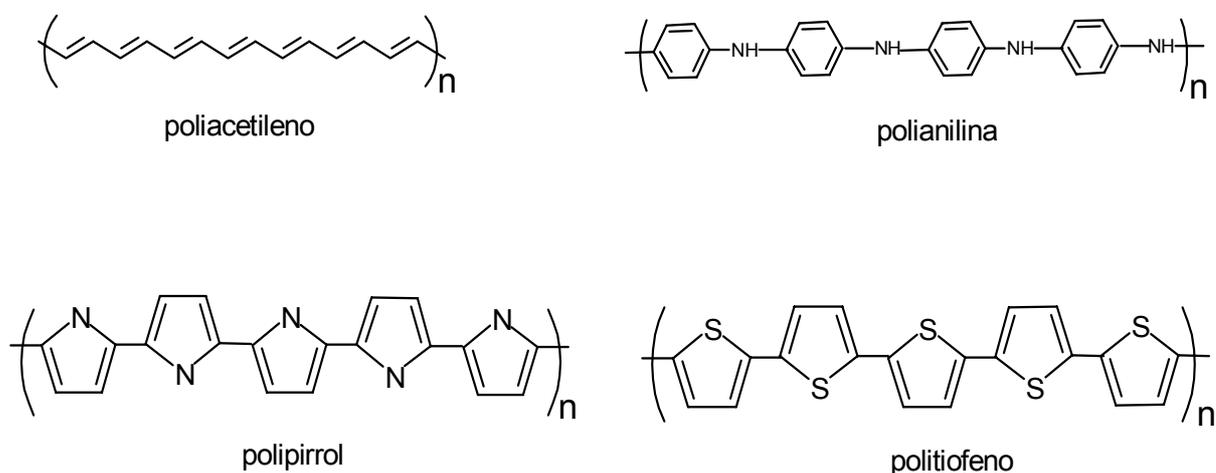


Figura 3: Estrutura da forma neutra de alguns polímeros condutores.

Além disso, a condutividade de um polímero pode ser aumentada muitas vezes por *doping*, utilizando substituintes que podem ser agentes oxidantes ou redutores, ou ainda radicais doadores ou aceptores de elétron. O *doping* é acompanhado por métodos químicos de exposição direta do polímero a agentes de transferência de carga (dopante) em fase gasosa ou solução, ou ainda por oxidação ou redução eletroquímica. O termo dopagem é utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos cristalinos, uma vez que em ambos os casos a dopagem é aleatória e não altera a estrutura do

material. O *doping* de polímeros condutores envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia. Os agentes dopantes podem ser moléculas neutras, compostos ou sais inorgânicos que podem facilmente formar íons, dopantes orgânicos e poliméricos. A natureza do dopante tem papel importante na estabilidade e condutividade dos polímeros condutores. O processo de dopagem leva à formação de defeitos e deformações na cadeia polimérica conhecidos como pôlarons e bipôlarons, os quais são responsáveis pelo aumento na condutividade [16,19].

Os elétrons deslocalizados em sistemas π ao longo da cadeia polimérica presentes nas estruturas dos polímeros condutores, são os que conferem propriedades condutoras ao polímero e proporcionam habilidade para suportar os portadores de carga positivos e/ou negativos com alta mobilidade ao longo da cadeia. As propriedades semicondutoras destes materiais surgem do *overlap* de orbitais p_z provenientes das duplas ou triplas ligações. Se o *overlap* está sobre vários sítios, ocorre a formação de bandas de valência (BV) π e bandas de condução (BC) π^* , com um *gap* de energia entre elas – condição necessária para o comportamento semicondutor [16,17,19-21].

O aumento na condutividade observada com o *doping* desses polímeros orgânicos é resultante da formação de bandas eletrônicas desocupadas. Assim, podemos admitir dois tipos de doping: i) do tipo *p* e ii) do tipo *n*, onde os elétrons são respectivamente, removidos do topo da BV ou adicionados ao nível mais baixo da BC, em analogia à formação de portadores de carga em semicondutores dopados [21]. Entretanto, a condutividade nos polímeros condutores não pode ser totalmente explicada pela teoria de bandas. Os polímeros condutores apresentam características

peculiares, uma vez que conduzem corrente mesmo não tendo a BV parcialmente vazia ou uma BC parcialmente ocupada. A teoria de bandas também não explica porque os portadores de carga, elétrons ou buracos, não possuem spin no poliacetileno [15, 20, 21]. Para explicar esses fenômenos, alguns conceitos físicos, como pôlarons, bipôlarons e solitons, têm sido aplicados aos polímeros condutores desde o início dos anos 80 [15].

Quando um elétron é removido do topo da BV de um polímero conjugado, um buraco (ou cátion radical) é criado. No entanto, este cátion radical não deslocaliza-se completamente pela cadeia, como esperado pela teoria de bandas clássica. Ocorre somente uma deslocalização parcial sobre algumas unidades monoméricas causando uma distorção estrutural local. O nível de energia associado ao cátion radical encontra-se no *band gap* do material. Este cátion radical, com spin $\frac{1}{2}$, associado à distorção do retículo na presença de um estado eletrônico localizado no *band gap*, recebe o nome de pôlaron [15,21].

Se um segundo elétron é removido de um polímero já oxidado, duas situações podem ocorrer: este elétron pode ser retirado de um segmento diferente da cadeia polimérica, criando um novo pôlaron independente, ou o elétron é retirado de um nível polarônico já existente (remoção do elétron desemparelhado), levando à formação de um dicátion radical, que em física do estado sólido é chamado de bipôlaron [15]. Bipôlarons também têm uma deformação estrutural associada. A formação do bipôlaron indica que a energia ganha na interação com o retículo é maior que a repulsão coulômbica entre as duas cargas, confinadas no mesmo espaço [15,21].

A energia necessária para a criação de um bipôlaron é exatamente igual à energia necessária para a formação de dois pôlarons independentes. Entretanto, a formação de um bipôlaron leva a uma diminuição da energia de ionização do polímero, motivo pelo qual um bipôlaron é termodinamicamente mais estável que dois pôlarons [20].

Tanto pôlarons como bipôlarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico [15].

Dentre os polímeros condutores, a polianilina (Pani) e o polipirrol (Ppi) são dois dos mais estudados. A polianilina e seus derivados constituem uma família de polímeros conjugados onde os orbitais p_z do nitrogênio também contribuem para a conjugação. Estes polímeros apresentam características diferentes quando comparados com os demais sistemas policonjugados. Estas características estão associadas principalmente com centros básicos (amina e imina) na cadeia polimérica [16]. Dentre os polímeros condutores previamente citados, certamente a polianilina é um dos mais antigos conhecidos. Foi sintetizada pela primeira vez por Lethby em 1862 através da oxidação eletroquímica da anilina em ácido sulfúrico [24-26]. Sua grande importância deve-se principalmente à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, facilidade de polimerização e dopagem, além do baixo custo do monômero. Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vem sendo desenvolvidas inclusive industrialmente [27,28]. Caracterizada pelo arranjo de unidades repetitivas, as quais contém quatro anéis separados por átomos de nitrogênio, a polianilina apresenta três estados de oxidação bem definidos que apresentam

propriedades físicas e químicas distintas: leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina, conforme ilustrado na Figura 4. A forma totalmente reduzida da polianilina, a leucoesmeraldina, é eletricamente isolante e consiste basicamente de anéis benzênicos (4B). No primeiro processo de oxidação, ocorre uma forte modificação da estrutura química, onde 25% dos anéis benzênicos são convertidos para formas quinônicas (Q + 3B), levando à formação da espécie denominada esmeraldina. Num segundo processo de oxidação tem-se a formação de uma espécie que apresenta 50% dos anéis oxidados (2Q+2B), sendo esta espécie conhecida como pernigranilina [29-31].

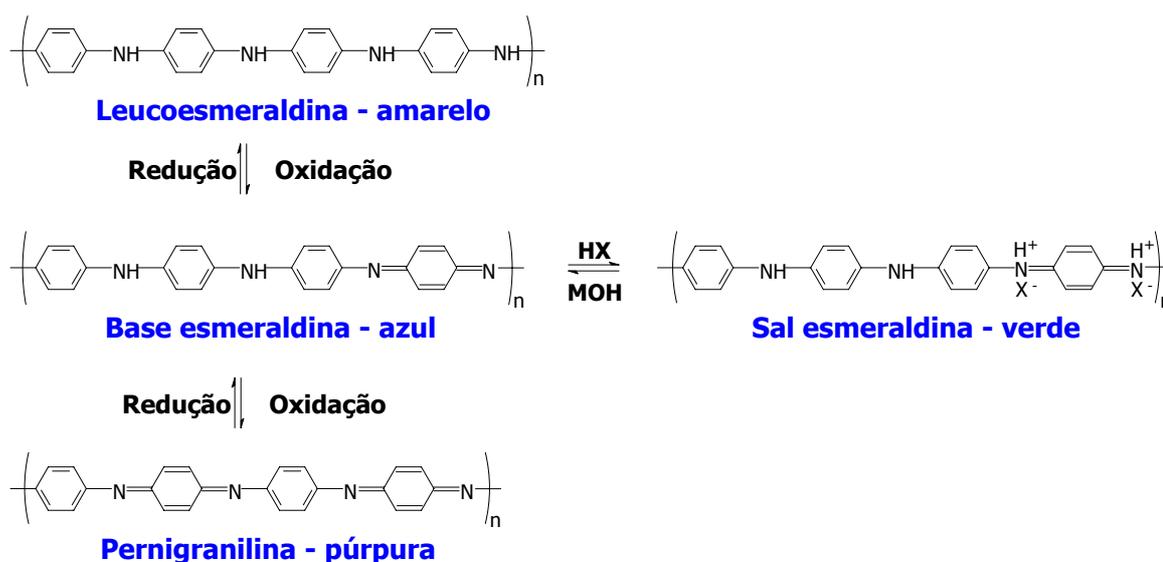


Figura 4: Formas estruturais da polianilina.

A condução elétrica na polianilina envolve um novo conceito em polímeros condutores, uma vez que é o único que pode ser dopado por protonação, ou seja, sem que ocorra alteração no número de elétrons associados à cadeia polimérica [10,27,30]. Deste modo os átomos de nitrogênio amínicos e imínicos desta espécie podem estar

total ou parcialmente protonados, dependendo do pH ao qual o polímero foi exposto, levando assim à formação do polímero na forma de sal, isto é, na forma dopada. A desprotonação ocorre reversivelmente por tratamento com solução aquosa básica. A protonação da base esmeraldina produz um aumento na condutividade em até dez ordens de grandeza [27]. O sal esmeraldina é a forma estrutural que apresenta maiores valores de condutividade, podendo até apresentar caráter metálico. A leucoesmeraldina e a pernigranilina também podem ser protonadas, entretanto não levam à formação de espécies significativamente condutoras [27-31].

A polianilina dopada é formada por cátions radicais de poli(semiquinona), que originam uma banda de condução polarônica. O mecanismo de condução via pôlaron na polianilina está representado na Figura 5 [23].

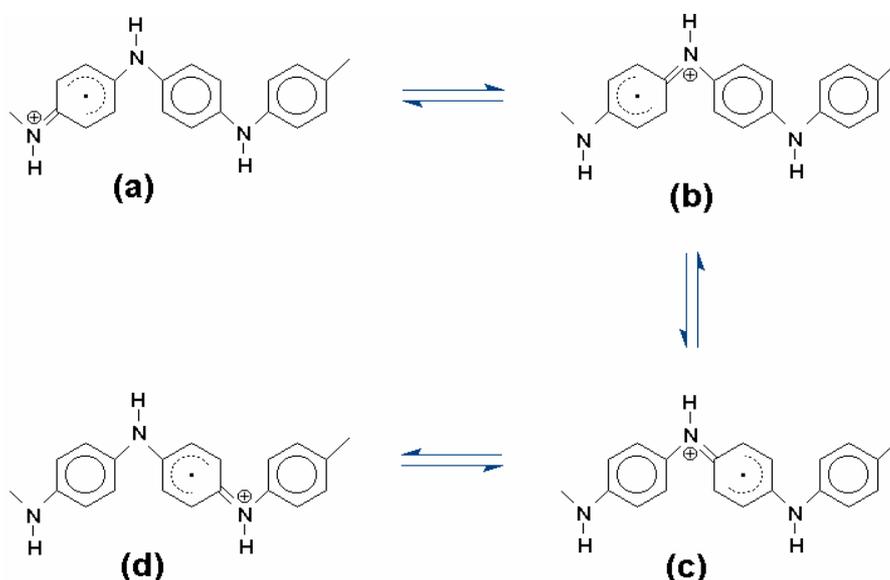


Figura 5: Representação esquemática do transporte de carga via pôlaron na polianilina [23].

O tipo de dopante utilizado (inorgânico, orgânico ou poliácido) influencia decisivamente na estrutura e propriedades da polianilina, como solubilidade, cristalinidade, condutividade elétrica, resistência mecânica, etc [27]. Um fenômeno interessante observado na polianilina se refere à chamada dopagem secundária [27, 33-35]. Este fenômeno é atribuído à combinação de um ácido orgânico funcionalizado (dopante primário) e um solvente ideal, promovendo uma mudança conformacional nas cadeias poliméricas, de enoveladas para estendidas. Este efeito é acompanhado por um aumento na condutividade da polianilina [27,3], devido a um aumento na mobilidade dos portadores, decorrente do aumento da “linearidade” das cadeias do polímero.

A Figura 6 ilustra as características principais deste tipo de dopagem para várias misturas de clorofórmio e m-cresol [33]. Foi observado que a combinação de ácido canforsulfônico (CSA, dopante primário) com m-cresol provoca um aumento na condutividade da polianilina. O m-cresol promove uma mudança conformacional, que é acompanhada de alguns efeitos importantes. A redução do número de defeitos nas conjugações π leva a uma maior organização estrutural entre as cadeias. Este fato pode ser observado através do surgimento de picos no difratograma de raios-X. Além disso, ocorre também uma significativa mudança no espectro eletrônico, uma vez que a energia de transição eletrônica diminui com a formação de um portador livre deslocalizado (deslocalização do pôlaron). O processo de *doping* secundário leva ainda à um aumento na viscosidade da solução, bem como um aumento na condutividade elétrica [27,33].

O efeito de *doping* secundário pode ser observado também em uma série de outros sistemas. Xie e cols. fizeram um estudo detalhado do efeito do *doping*

secundário sobre a condutividade de copolímeros Pani/SBS e Pani/CSPE em m-cresol [35]. Kahol e cols. investigaram o comportamento da localização de elétrons da polianilina como função de diferentes dopantes. Uma das razões para tal estudo é que a Pani quando dopada com ácidos protônicos pode ser dissolvida em alguns solventes orgânicos. Este conjunto de sistemas mostrou-se ideal para estudar as interações dopante/solvente/polímero [36].

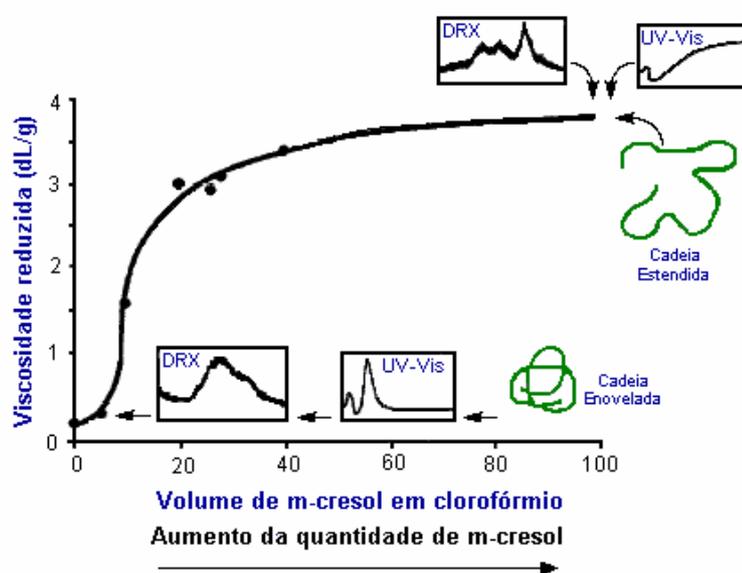


Figura 6: Efeito do *doping* secundário na polianilina [33].

A polianilina pode ser sintetizada através da oxidação química ou eletroquímica da anilina usando um oxidante químico apropriado, ou por oxidação eletroquímica sobre diferentes eletrodos. Em ambos os métodos, a reação é realizada em meio ácido e o polímero é obtido na forma condutora, ou seja, no estado dopado. A maioria dos autores admite que as características dos polímeros dependem do método de síntese.

Os dois métodos mais amplamente empregados são a síntese química clássica e a síntese eletroquímica.

A síntese química convencional pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ((NH₄)₂S₂O₈, MnO₂, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KClO₃) e diferentes ácidos (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HClO₄, HPF₆, poliácidos como poli(vinilssulfônico) e poli(estirenoossulfônico), ácidos funcionalizados como canforssulfônico e dodecilbenzenossulfônico), sendo o sistema mais utilizado o persulfato de amônio em solução aquosa de HCl (pH entre 0 e 2). Na síntese, a razão molar oxidante/monômero varia entre 1 e 2. Neste caso o agente oxidante é adicionado ao meio reacional, levando à formação de um cátion radical. Alguns parâmetros afetam o curso da reação de polimerização, como a relação molar monômero/oxidante o tempo de reação, a temperatura do meio reacional e o tipo de dopante [17, 27].

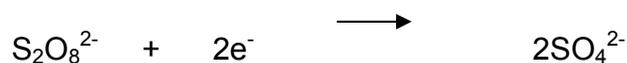
A relação monômero/oxidante tem influência direta no rendimento da reação de polimerização, bem como na obtenção de polímeros com maiores valores de condutividade. Rodrigues e De Paoli [28] realizaram um estudo com diferentes agentes oxidantes, onde as amostras foram preparadas variando a relação monômero/oxidante. Esta foi controlada por um parâmetro K, definido pela equação 1 [28]:

$$K = 2,5 \times \eta_{na} / \eta_{ox} \times \eta_e \quad (1)$$

onde: η_{na} = número de mols de anilina;

η_{ox} = número de mols do agente oxidante;

η_e = número de elétrons necessários para produzir uma molécula do agente oxidante, que no caso de $S_2O_8^{2-}$ corresponde a 2:



Um bom conhecimento destas relações permite selecionar as melhores condições de síntese para que se obtenha um rendimento máximo associado a altas condutividades. Na Figura 7, tem-se um gráfico do rendimento da reação e condutividade em função de K [28].

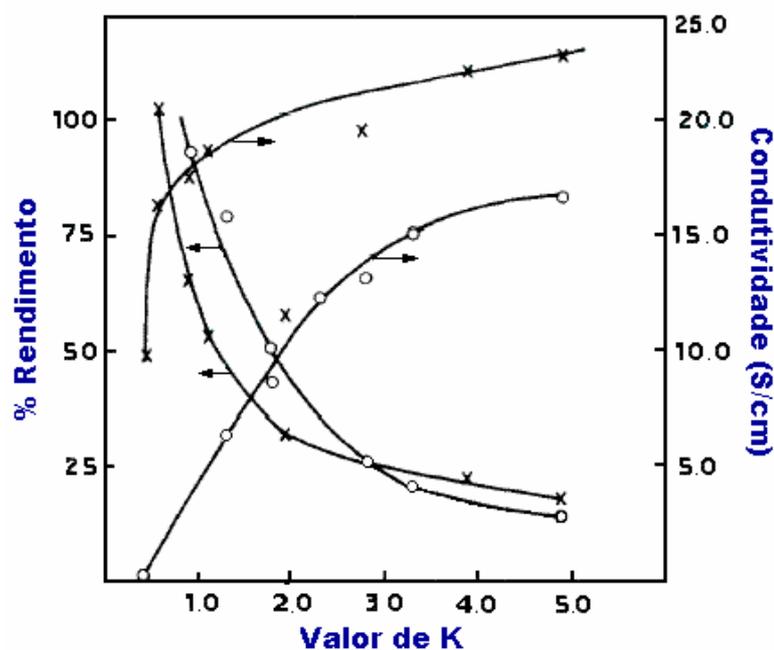


Figura 7: Variação do rendimento da reação e condutividade como função do valor de K, onde “o” é KIO_3 e “x” é $(NH_4)_2S_2O_8$ [28].

A ampla variedade de métodos empregados para a síntese da polianilina leva à formação de produtos cuja natureza e propriedades diferem drasticamente. Como resultado de muitos estudos realizados sobre a polianilina e seus derivados, vários

mecanismos de polimerização têm sido descritos por diferentes autores [24]. O mecanismo de polimerização oxidativa da anilina ainda não é bem conhecido. A polimerização da anilina é considerada como oxidativa, uma vez que é concomitante com a oxidação da anilina por métodos padrões de oxidação química ou eletroquímica. Entretanto, essa atribuição foi limitada basicamente ao estágio inicial do processo, sendo que para as demais etapas, parâmetros cinéticos característicos de estudos de polimerização se fazem necessários [30]. Na Figura 8 tem-se uma representação esquemática do mecanismo de polimerização oxidativa da anilina proposto por Wei e col. [32]. A primeira etapa deste mecanismo envolve a oxidação da anilina neutra à um cátion radical, o qual leva à formação de espécie dimérica. Uma vez que essa espécie dimérica tem menor potencial de oxidação que a anilina, é oxidada imediatamente após sua formação, formando assim os íons diiminium correspondentes. Um ataque eletrofílico do monômero anilina, tanto por íons diiminium como por íons nitrenium (o qual poderia ser prontamente gerado por desprotonação do íon diiminium), iniciaria a etapa de crescimento do polímero. Os oligômeros subsequentes também têm menor potencial de oxidação que a anilina. Dessa maneira, a reação prossegue conduzindo ao polímero final [32].

A polianilina também pode ser obtida através da síntese eletroquímica. Este método oferece algumas vantagens sobre o método químico convencional. O produto final apresenta maior grau de pureza além de não ser necessário uma extração da mistura solvente/agente oxidante/monômero ao final da reação [24]. A polimerização eletroquímica ocorre através da oxidação eletroquímica da anilina sobre um ânodo de

metal inerte (platina ou ouro) vidro condutor, ou ainda outros materiais menos comuns como o carbono vítreo [27].

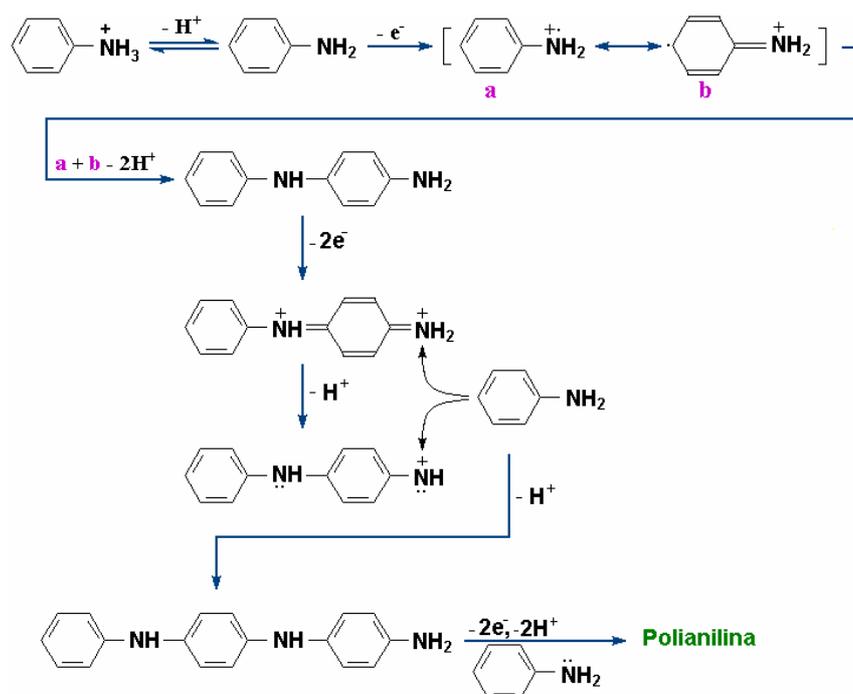


Figura 8: Mecanismo proposto para polimerização da anilina [32].

Outro polímero que também é muito promissor para aplicações comerciais é o polipirrol. Este polímero condutor tem sido considerado como um material que apresenta alto potencial para aplicação em dispositivos elétricos e eletrocromáticos devido principalmente à sua alta condutividade elétrica, reatividade redox, facilidade de síntese, alta estabilidade térmica, além de boa estabilidade química em condições ambiente [37-42]. Desde a descoberta das propriedades condutoras do polipirrol em 1979, numerosos estudos têm sido realizados sobre este polímero condutor. Sua condutividade e outras propriedades elétricas tem atraído muito interesse. Além disso, a

relação entre propriedade e condições experimentais de síntese também tem sido estudadas [37,40].

O polipirrol pode ser obtido por diferentes métodos, incluindo polimerização eletroquímica ou por oxidação química [37]. Na polimerização química, os agentes oxidantes mais utilizados são persulfato de amônio, peróxidos de hidrogênio, além de vários sais de metais de transição (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} e Mn^{7+}) [37]. A polimerização oxidativa ocorre com a formação do cátion radical intermediário, extremamente reativo, onde o acoplamento ocorre de maneira aleatória, apresentando um grande número de defeitos e reticulações, além da falta de orientação entre as cadeias. O crescimento ideal das cadeias do polipirrol se daria através do acoplamento entre os átomos de C nas posições 2 e 5 do anel pirrólico. Desta maneira, a conjugação entre as ligações duplas e simples seria maximizada, uma vez que aumentam a mobilidade dos portadores de carga [10, 15]. A Figura 9 mostra a representação de um modelo estrutural para o polipirrol [10].

A síntese eletroquímica do polipirrol permite a obtenção de filmes, os quais apresentam-se no estado oxidado, isto é, no estado dopado. O nível de *doping* depende fortemente das condições experimentais utilizadas, como o valor do potencial aplicado, solvente, eletrólito de suporte, entre outros. A eletropolimerização do pirrol ocorre em um potencial moderadamente positivo ($E = 1$ a $1,3$ V) utilizando como referência eletrodo de calomelano saturado (SCE) [43,44].

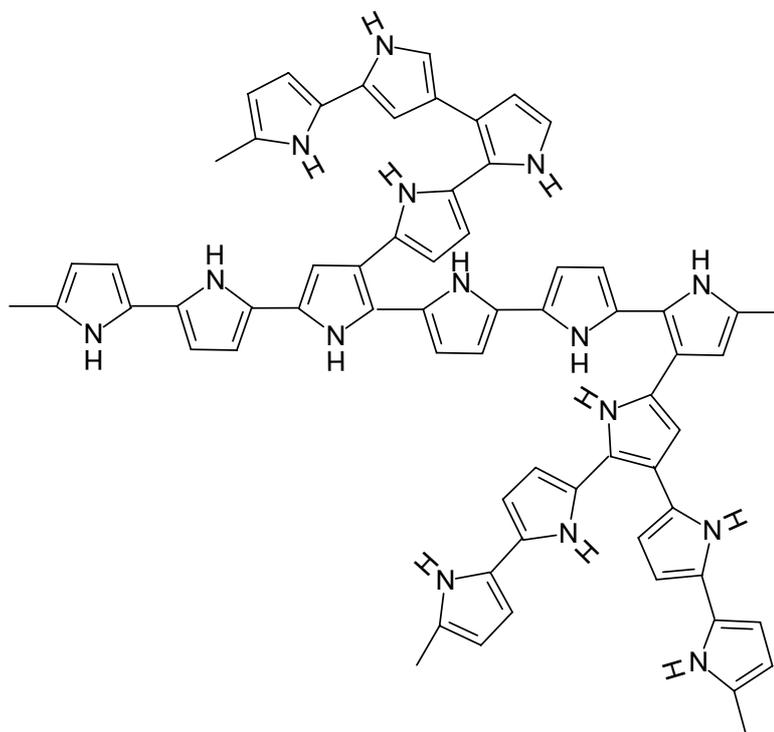


Figura 9: Modelo estrutural do polipirrol.

A polimerização eletroquímica tem sido utilizada preferencialmente, uma vez que possibilita a formação de filmes sobre eletrodos. Scott e col. [44], observaram a formação de filmes de polipirrol com altos valores de condutividade obtidos eletroquimicamente. Essa observação levou esses autores a sugerir que a ausência de paramagnetismo observada por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), associada com uma corrente de portadores pode ser explicada atribuindo esses portadores à espécies bipôlarons com spin nulo [44,45].

No polipirrol, uma alta concentração de dopante leva à formação de espécies polarônicas paramagnéticas. Com o aumento do grau de *doping* esses pôlarons são convertidos a bipôlarons, os quais se estendem sobre quatro anéis pirrólicos. As

estruturas esquematizadas do pôlaron e bipôlaron no polipirrol estão representadas na Figura 10. O fragmento portador de carga, constituído de quatro anéis pirrólicos, pode viajar ao longo da cadeia através de um rearranjo das ligações duplas e simples [15,20].

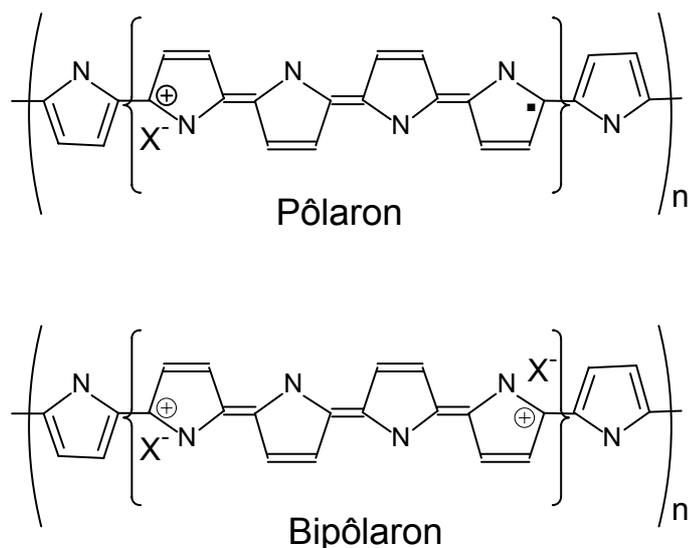


Figura 10: Pôlaron e biôlaron no polipirrol.

O mecanismo de polimerização do polipirrol ainda não foi totalmente elucidado. Sabe-se que a etapa inicial envolve a oxidação do pirrol a um cátion radical, o qual pode ligar-se a um outro cátion radical ou com uma molécula de monômero, seguida de uma transferência de carga. Nesta etapa são eliminados dois prótons, formando um dímero neutro. A reação continua como uma extensão desse oligômero, levando ao crescimento das cadeias poliméricas. O polímero resultante de uma polimerização eletroquímica apresenta acoplamento 2-5 preferencialmente, de acordo com o esquema ilustrado na Figura 11 [46].

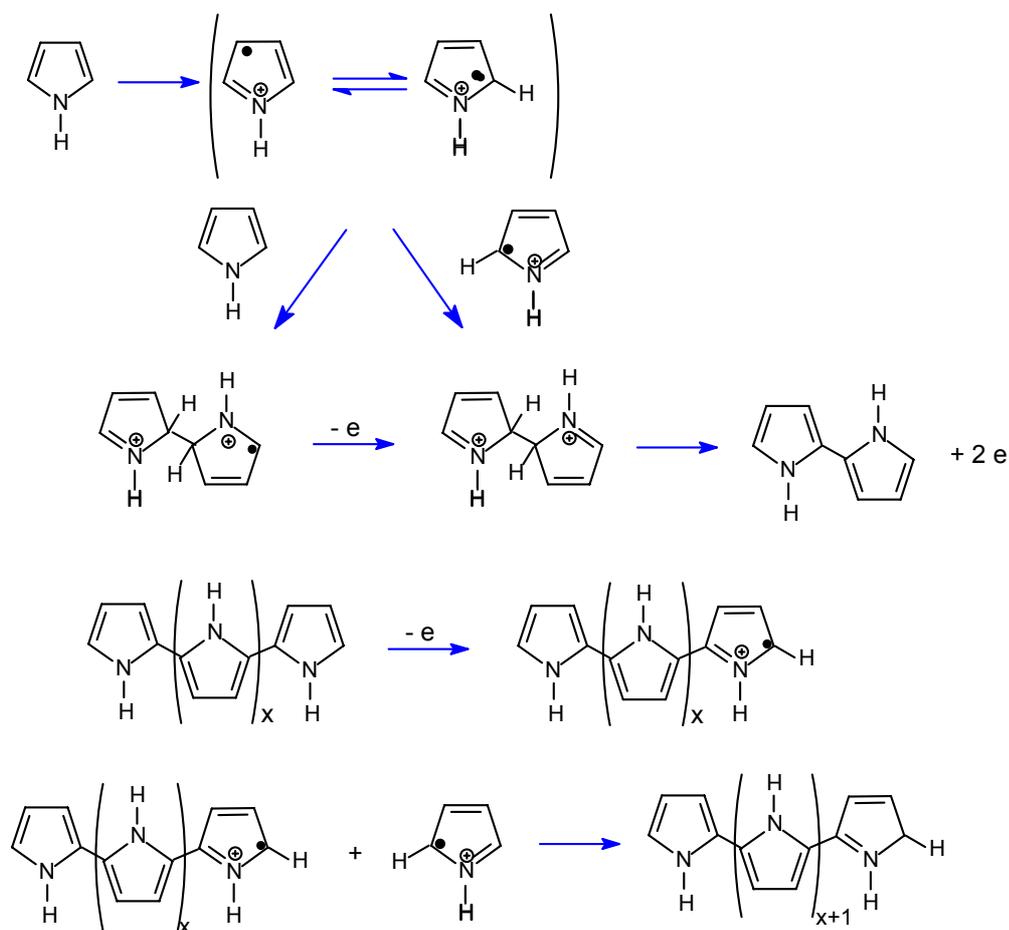


Figura 11: Mecanismo de polimerização do pirrol [46].

1.3 – Híbridos orgânico/inorgânicos formados por polímeros condutores

Existe uma ampla variedade de trabalhos publicados que descrevem a formação de materiais híbridos orgânico/inorgânicos nos quais a fração orgânica é formada por polímeros condutores. Em geral, a obtenção de materiais com estas características

objetiva uma otimização de propriedades, de acordo com as características do polímero e da fração inorgânica. Gómez-Romero e col. descrevem a polimerização oxidativa da anilina ou pirrol pelo ácido fosfomolibdico ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$). Esta reação resulta na incorporação do ânion $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ no retículo do polímero. Os híbridos resultantes apresentam a boa condutividade do polímero somada à atividade eletroquímica do cluster inorgânico. Esses materiais podem ser usados como eletrodos, aproveitando as propriedades eletroquímicas do cluster polioxometálico [47].

Um método eficiente para obtenção desses materiais é o processo sol-gel. Materiais híbridos foram preparados dissolvendo o polímero na solução do alcóxido precursor seguido das etapas de hidrólise e condensação, levando à formação de redes tridimensionais de diferentes estruturas morfológicas [48]. Um material híbrido formado entre sílica e polianilina, obtido através do processo sol-gel, foi descrito por Jang e col. [48]. Estes obtiveram o híbrido sílica/Pani na forma de filmes, visando sua futura aplicação como proteção eletromagnética transparente.

A síntese e caracterização de híbridos Pani- V_2O_5 tem sido reportada por muitos autores [49]. Esses materiais podem ser obtidos através da polimerização *in situ* da anilina dentro da rede do gel de V_2O_5 [50]. Esses híbridos podem ser usados como cátodo em células eletroquímicas de lítio. Lira-Cantú e col. descrevem um estudo da influência das condições de síntese visando a otimização deste material como cátodo. Estudos do coeficiente de difusão do lítio e condutividade eletrônica de híbridos Pani- V_2O_5 também têm sido reportados [51].

A obtenção de um material híbrido formado entre a polianilina e nanotubos de carbono foi descrita por Deng e cols. [52]. A caracterização estrutural desses híbridos

indica que alguns nanotubos são interligados por cadeias de polianilina. Esse material mostrou-se muito interessante, uma vez que foi observado um aumento na condutividade do compósito com o aumento da quantidade de nanotubos [52].

Através da síntese *template* tem-se obtido polímeros condutores em escala nanométrica. Zarbin e cols. [19] estudaram a preparação e caracterização de nanocompósitos formados entre o vidro poroso Vycor (PVG) e os polímeros condutores polianilina e polipirrol. Neste trabalho, os autores observaram a formação dos polímeros, em escala nanométrica, no interior dos poros do PVG. Observaram também que esses polímeros apresentam cadeia linear, sem a presença de defeitos estruturais e ligações cruzadas. Uma vantagem adicional desses híbridos está no fato de que são formados nanocompósitos altamente homogêneos e transparentes, que foram utilizados como sensores óticos de pH [53].

Vários trabalhos desenvolvidos no Grupo de Química de Materiais (GQM) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná têm sido publicados a respeito de materiais híbridos formados entre diferentes sólidos inorgânicos e polímeros condutores. Por exemplo, o polipirrol foi obtido através da polimerização oxidativa do pirrol no interior de espaços interlamelares do α -Sn(HPO₄)₂.H₂O (α -SnP) [42]. Através das técnicas de caracterização utilizadas, os autores puderam comprovar a formação do polipirrol, no seu estado oxidado, no nanocompósito. Além disso, por ressonância paramagnética eletrônica (EPR), foi confirmada a presença de espécies polarônicas nesses materiais.

O ácido antimônioico cristalino (AAC, H₂Sb₂O₆.1,5H₂O) também foi utilizado como fração inorgânica em híbridos com a polianilina e o polipirrol [54]. Os materiais

formados foram obtidos através da polimerização *in situ* da anilina e do pirrol, onde o próprio AAC desempenhou o papel de agente oxidante.

Novos materiais híbridos formados entre nanopartículas de óxido de titânio ou do óxido misto $(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_2$ e a polianilina foram também preparadas e caracterizadas no GQM. Os resultados obtidos indicam o sucesso das rotas de síntese propostas, sendo os híbridos formados por nanopartículas ou nanobastões dos óxidos e a polianilina na sua forma condutora, o sal esmeraldina [17,55].

Recentemente, reportou-se a preparação de híbridos formados entre nanopartículas de prata (diâmetro médio de 4 nm) e polianilina [56]. Através de um rigoroso controle das condições de síntese, foi possível a obtenção de materiais onde as nanopartículas foram formadas homogeneamente dispersas em uma massa de polianilina, ou ainda uma dispersão do tipo *core-shell*, onde uma “casca” de polianilina é formada ao redor das nanopartículas de Ag.

Neste trabalho utilizamos géis de polifosfato de alumínio como fração inorgânica em híbridos com polímeros condutores. Algumas características deste material serão relatadas a seguir.

1.4 – Géis de Polifosfato de Alumínio (AIPP)

Um gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [11,57,58]. Os géis coloidais são

resultantes da agregação linear das partículas, que ocorre devido à alterações físico-químicas da suspensão. Por outro lado, os géis poliméricos são preparados, de maneira geral, a partir de soluções onde se remove a solução de polimerização. Neste caso a gelação ocorre através da interação entre as longas cadeias poliméricas lineares [11].

Géis termorreversíveis são particularmente interessantes, uma vez que sua formação reversível pode ser vista como uma transição de fase, partindo de uma solução para uma estrutura mais complexa, a qual é viscoelástica, não cristalina e facilmente convertida em objetos monolíticos [57]. Recentemente, vários trabalhos reportam estudos sistemáticos da formação de géis a partir da mistura de soluções de sais de alumínio, cálcio e ferro (III) e polifosfato de sódio [57 - 60]. Oliveira e col., num estudo sobre a dependência da formação do gel de polifosfato de alumínio com a temperatura, observaram a formação de géis termorreversíveis, fenômeno sem precedentes em sistemas inorgânicos [57].

Os géis de polifosfato de alumínio (AIPP) são redes supramoleculares iônicas, onde as cadeias de polifosfato são interconectadas por íons alumínio. Quando soluções aquosas de polifosfato de sódio e nitrato de alumínio são misturadas, três tipos de gel podem ser formados: (1) a mistura se torna opaca e logo em seguida transformada em gel; (2) a mistura é transparente à temperatura ambiente, permanecendo como líquido, que quando submetido a aquecimento torna-se opaco, levando à formação de gel, que é espontaneamente liquefeito com o resfriamento; e (3) a mistura é transparente à temperatura ambiente, e com o resfriamento, algumas partículas permanecem dispersas no líquido. A formação do gel ocorre juntamente com uma diminuição do pH

da solução, o qual atinge um valor de 0,5. As concentrações de P/Al nas quais os casos previamente descritos podem ser observados, estão representados na Figura 12.

A razão P/Al na qual a gelação ocorre à temperatura ambiente está compreendida entre 2 e 3, o que corresponde à equivalência entre as cargas dos íons alumínio (Al^{3+}) e polifosfato. Após a mistura das soluções precursoras, o gel recém precipitado é opaco. Sob centrifugação sofre sinérese, ou seja, a perda de água, o que acontece juntamente com uma contração das cadeias, tornando-se transparente. A transparência seguida da perda de água indica que a opacidade do gel é devida à dispersão entre um sistema bifásico, onde uma das fases é aquosa e a outra é rica em polifosfato de alumínio [57].

A formação do gel é associada à existência de uma rede eletricamente neutra, que consiste da equivalência entre as cargas de íons alumínio e polifosfato. Na Figura 13 tem-se uma representação esquemática da cadeia de polifosfato (Figura 13a), bem como uma ilustração das redes neutras do gel na fase opaca (Figura 13b), e depois de sofrer sinérese (Figura 13c), levando à formação do gel denso transparente [57].

Os géis de polifosfato de alumínio também são matrizes hospedeiras muito interessantes na obtenção de novos materiais híbridos [61,62]. Os polifosfatos metálicos não cristalinos podem ser obtidos com uma grande variedade de composições químicas, as quais apresentam diferentes morfologias (géis, nanopartículas, entre outras) todas sintetizadas á temperatura ambiente [57,59,60,61,63]. Essas características permitem o aprisionamento de compostos em condições de reação brandas, evitando sua degradação [61,62,64].

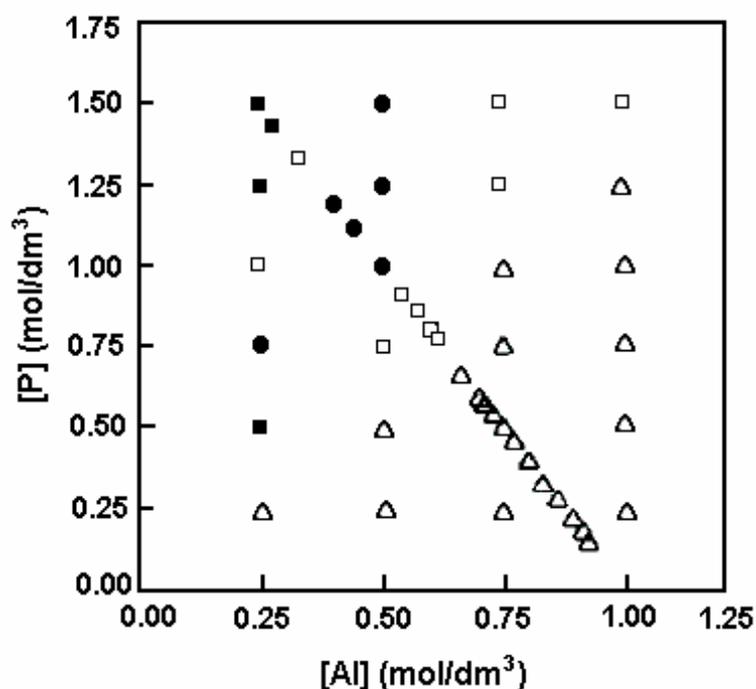


Figura 12: Diagrama de formação do gel de polifosfato de alumínio: Δ não ocorre a formação do gel; \square formação de géis termorreversíveis em temperaturas acima da temperatura ambiente; \bullet formação do gel em temperaturas ambiente; \blacksquare formação de gel termorreversível em temperaturas superiores à temperatura ambiente, com algumas partículas de gel residuais [57].

Os primeiros trabalhos a respeito de compósitos formados com o gel de polifosfato de alumínio foram recentemente publicados [61,62,64,65]. A. Galembeck e cols. [62] descreveram pela primeira vez a preparação e caracterização espectroscópica de criptatos de lantanídeos incorporados ao gel de polifosfato de alumínio (gel/Tbcriptato). O sucesso da incorporação pode ser confirmado visualmente, uma vez que as amostras apresentaram luminescência verde característica de íons

Tb^{3+} . Na Figura 14 temos uma ilustração de uma amostra do gel puro (transparente), bem como de amostras gel/Tbcriptato recém preparadas (rosa) e depois de duas semanas de envelhecimento (amarela). A ilustração presente na Figura 15 é referente às mesmas amostras iluminadas com luz UV [62].

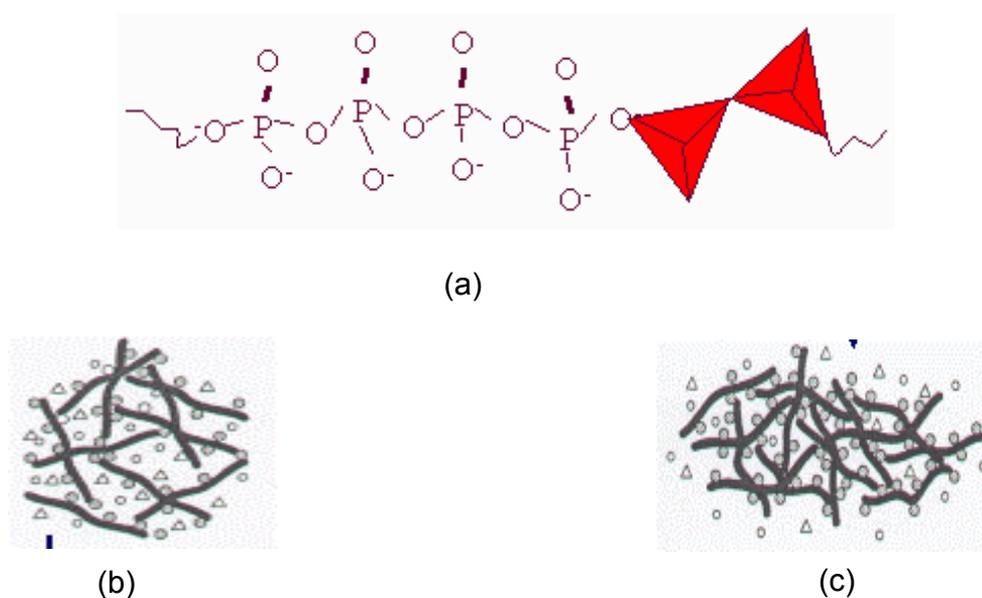


Figura 13: Representação esquemática das cadeias tridimensionais de polifosfato (a), e das interações existentes entre o polifosfato e os cátions alumínio no gel opaco (b) e no gel transparente (c). • representa os íons Al^{3+} , ○ representa moléculas de água, △ os íons nitrato e ~ as cadeias de polifosfato. [56]

Além disso, outros artigos recentemente publicados, descrevem o sucesso na obtenção de compósitos formados entre o gel de AIPP e indicadores alaranjado de metila [61] e verde de malaquita [64]. Essas amostras apresentaram-se sensíveis à vapores ácidos e básicos, ocorrendo mudança de coloração [64].

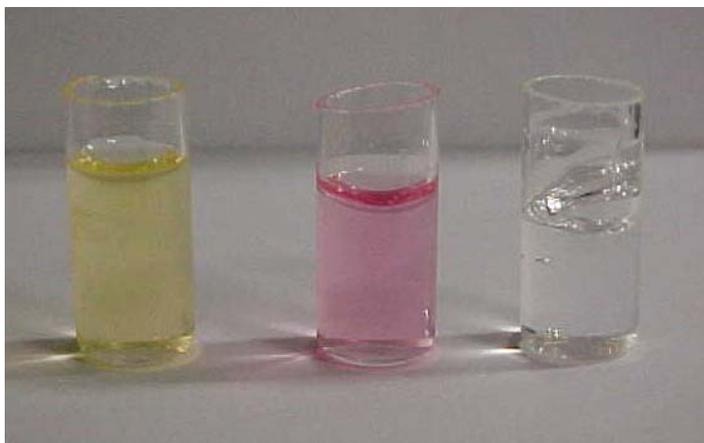


Figura 14: Amostra do gel de polifosfato de alumínio puro (transparente), bem como de amostras Tcriptato/gel recém preparadas (rosa) e depois de duas semanas de envelhecimento (amarela) [62].



Figura 15: Amostras presentes na Figura 15 irradiadas com luz UV [62].

O presente trabalho apresenta um estudo de rotas sintéticas visando a obtenção de materiais híbridos inéditos formados entre os polímeros condutores polipirrol e polianilina (fase orgânica) e o gel de AIPP (fase inorgânica), na tentativa de obtenção

de materiais que possam combinar as propriedades óticas e elétricas dos polímeros condutores com a transparência e maleabilidade do gel de polifosfato de alumínio.

Alguns sistemas formados por polímeros condutores e fosfatos têm sido descritos na literatura, principalmente com a utilização de diferentes fosfatos como dopantes para a polianilina. Por exemplo, a propriedade única da polianilina de se tornar condutora através da dopagem com ácidos de Brønsted ou Lewis, permite a introdução de um dopante que induza simultaneamente a condutividade e solubilidade do polímero [67]. Este tipo de fenômeno foi demonstrado pela primeira vez por Cao e col. [34,68], que descreveram o *doping* da polianilina com ácidos protônicos funcionalizados, levando à obtenção da polianilina na forma condutora e solúvel [34,68]. Dentre os agentes dopantes, aril e alquil fosfatos têm sido recentemente estudados justamente por induzir três efeitos sobre a polianilina, isto é, protonação, solubilização e maior estabilidade térmica [66-72]. Nesse sentido, muitos trabalhos têm sido publicados, onde são utilizados difenil-fosfato e alquilenofosfato como dopantes da polianilina [66,67,70-71].

2 - Objetivos

2.1 – Objetivos Gerais

Os objetivos gerais deste trabalho estão inseridos na proposta de pesquisa do Grupo de Química de Materiais de Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, cujos interesses estão centrados na síntese, caracterização e estudo de propriedades de varios tipos de nanomateriais, nanocompósitos e materiais híbridos envolvendo diferentes matrizes hospedeiras e polímeros condutores.

2.2 – Objetivos Específicos

Especificamente, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de rotas de síntese de materiais híbridos formados entre o gel de polifosfato de alumínio e os polímeros condutores polianilina e polipirrol, bem como a caracterização física e estrutural destes materiais. Para obtenção desses híbridos propõe-se duas rotas distintas, de acordo com os seguintes procedimentos experimentais:

1) incorporação do monômero sobre amostras do gel de AIPP já preparadas, seguido da tentativa de polimerização química dos mesmos;

2) síntese do híbrido em uma única etapa, onde as frações orgânica e inorgânica são obtidas conjuntamente.

As características dos materiais obtidos a partir das variações experimentais em cada uma das rotas descritas anteriormente (como quantidade e tipo de polímero formado, homogeneidade, interações polímero condutor/polifosfato, grau de coesão e transparência, estabilidade química e térmica, reprodutibilidade e propriedades óticas) serão estudadas através das seguintes técnicas: espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, espectroscopia Infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de EPR, análise termogravimétrica, ressonância magnética nuclear de ^{31}P e medidas de condutividade.

3 - Experimental

3.1 – Reagentes

A anilina e o pirrol foram bi-destilados antes de sua utilização. Todos os reagentes, de pureza analítica, foram utilizados sem tratamento prévio. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água desionizada (Milli-Q).

3.2 – Síntese do Gel de Polifosfato de Alumínio

Em um béquer de 100 mL foram misturados 4,0 mL de uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de alumínio (Reagen) com 5,0 mL de uma solução $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio (Nuclear), sob constante agitação por 30 minutos, à temperatura ambiente. Decorrido este tempo notou-se a formação de um sólido branco que foi submetido à centrifugação (3000 rpm) por 30 minutos, sofrendo sinérese, ou seja, perda de água. O sólido permaneceu aproximadamente 24 h. em repouso, tornando-se transparente após este período. O gel transparente foi espalhado sobre uma superfície plástica (polietileno) e prensado, para formação de filmes [31].

Também foram sintetizados géis contendo íons Cu^{2+} ou Fe^{3+} , obtidos dissolvendo volumes conhecidos de soluções de acetato de cobre ou nitrato de ferro de

diferentes concentrações (0,02 e 0,002 mol.L⁻¹), diretamente na solução de nitrato de alumínio.

3.3 – Síntese de híbridos AIPP/Polianilina – Método A

As primeiras tentativas de síntese dos materiais híbridos AIPP/Polianilina envolveram a impregnação do monômero no gel já preparado, seguido da tentativa de polimerização. Duas rotas foram testadas:

1 - através da imersão do gel no monômero, anilina. Neste caso, foi colocado um pedaço do filme do gel em um balão de 50 mL, o qual continha quantidade suficiente de monômero para que todo o gel ficasse submerso. Algumas amostras também foram obtidas mergulhando-se o gel em uma solução de anilina em HCl 2 mol.L⁻¹. Este procedimento experimental será tratado como “imersão”;

2 - através do contato com vapores do monômero. Para isto foi montado um sistema que consiste de dois balões de 50 mL conectados por uma junta de vidro. Em um dos balões foi colocado o monômero e no outro, o filme do gel, como mostra a Figura 17, a seguir. Estes procedimentos serão denominados “vapor”.

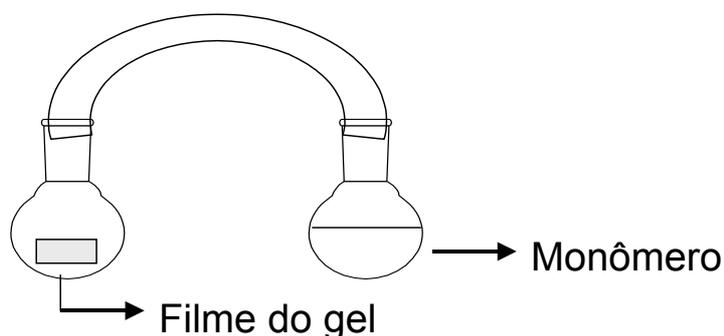


Figura 16: Sistema utilizado na tentativa de obtenção de híbridos AIPP/monômero.

As amostras, depois da reação com o monômero, foram mergulhadas em uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. As amostras obtidas nesta etapa estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições experimentais para obtenção das amostras AIPP/Polianilina.

Amostra	Matriz	Experimento	Tempo	Cor/aparência
AIPP/Cu/Ani-1	Gel/ Cu^{2+}	Vapor	72 h.	Esbranquiçada
AIPP/Cu/Ani-2	Gel/ Cu^{2+}	Imersão	72 h.	Não homogênea/ Pontos verdes
AIPP/Fe/Ani-1	Gel/ Fe^{3+}	Imersão	168 h.	Formação de pó amarelado
AIPP/Fe/Ani-2	Gel/ Fe^{3+}	Imersão Anilina + HCl	168 h.	Opaca, coloração escura
AIPP/Fe/Ani-3	Gel/ Fe^{3+}	Vapor	168 h.	Não homogênea/ Pontos verdes
AIPP/Ani-4	Gel puro	Vapor + Imersão $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	192 h.	Regiões verdes
AIPP/Ani-5	Gel puro	Imersão anilina + Imersão $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	15 min.	Não homogênea/ Pontos verdes

3.4 – Síntese de híbridos AIPP/Polianilina – Método B

Este método envolveu a síntese da polianilina e do gel de polifosfato de alumínio em uma única etapa, e foi realizada através da adição do monômero (anilina, Nuclear) a 5 mL de uma solução $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de polifosfato de sódio, e de persulfato de amônio a 4 mL de solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de alumínio, e posterior mistura destas soluções, seguindo o procedimento descrito para a síntese do gel puro. As quantidades de anilina e de persulfato de amônio adicionadas em cada solução foram variadas, de modo que várias amostras foram preparadas com diferentes razões monômero/oxidante. Essa relação foi controlada pelo parâmetro K, descrito na página 19. O tempo de reação na qual estas duas soluções ficaram em contato, sob agitação, foi variado, procurando-se otimizar o tempo necessário para o aparecimento de um sólido de coloração verde, característica da polianilina em sua forma condutora. Em seguida as amostras foram centrifugadas por 50 minutos, e o sólido foi deixado em repouso, por aproximadamente 24 horas. Após este período algumas amostras tornaram-se monolíticas e transparentes. Estas amostras foram espalhadas sobre uma superfície de polietileno e prensadas par a obtenção de filmes. Estes foram armazenados em recipientes com umidade controlada, em torno de 47%. Nesta etapa, foram obtidas também amostras na forma de pó, que correspondem àquelas onde maiores quantidades de anilina e persulfato foram adicionadas ao meio reacional. Algumas amostras foram sucessivamente lavadas com água destilada depois da etapa de centrifugação. As diferentes amostras obtidas de acordo com esta sistemática estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições experimentais para a obtenção das amostras AIPP/Polianilina.

Amostra	Anilina (μL)	Massa Persulfato (mg)	Tempo de reação (h)	Cor	Gel Transparente	K
AIPP/Pani-1	300	150	1,5	Marrom	Não	5
AIPP/Pani-2	40	48	5	Verde intenso	Não	5
AIPP/Pani-3	20	24	3	Verde	Não	5
AIPP/Pani-4	12,6	15	3	Verde	Sim	5
AIPP/Pani-5	10	2	3	Verde	Sim	30
AIPP/Pani-6	10	4	3	Verde claro	Sim	15
AIPP/Pani-7	10	9	3	Verde claro	Sim	7
*AIPP/Pani-8	10	9	3	Verde	Sim	7
*AIPP/Pani-9	250	228	3	Verde intenso	Não	7
*AIPP/Pani-10	510	456	3	Verde intenso	Não	7
*AIPP/Pani-11	5	4,5	3	Verde	Sim	7

*Amostras lavadas com água destilada depois da etapa de centrifugação

3.5 – Reação do híbrido AIPP/Polianilina com vapores de NH_3

A amostra AIPP/Pani-11 foi submetida a vapores de amônia, visando testar a reatividade química da polianilina inserida no material híbrido. Tal experimento foi realizado através de dois sistemas, onde se buscou submeter as amostras do híbrido à vapores de NH_3 :

1 - foi montado um sistema que consiste de dois balões conectados por uma junta de vidro (semelhante ao mostrado na Figura 17). Em um dos balões foi colocado um pedaço do filme do AIPP/Pani e no outro, uma solução de hidróxido de amônio (Ecibra) 16%;

2 - foi colocado dentro de um recipiente plástico, fechado, um béquer contendo a solução de hidróxido de amônio 16% e também um pedaço do filme do AIPP/Pani, sobre um vidro de relógio, durante aproximadamente 3 horas.

3.6 – Síntese de híbridos AIPP/Polipirrol

A síntese foi realizada de maneira análoga à utilizada na segunda tentativa de síntese com a polianilina, sendo realizada através da adição do monômero, pirrol (Aldrich), a 5 mL da solução de polifosfato de sódio $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, e de persulfato de amônio a 4 mL da solução de nitrato de alumínio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, seguindo a mistura destas soluções. As soluções permaneceram sob agitação constante por 40 minutos, e em seguida foram centrifugada durante aproximadamente 50 minutos.

Tabela 3: Condições experimentais para a obtenção das amostras AIPP/Polipirrol.

Amostra	Volume pirrol (μL)	Massa oxidante (mg)	Cor do produto final	Aspecto
AIPP/Ppi-1	10	0,0116	Preto	Gel
AIPP/Ppi-2	5	0,0058	Preto	Gel pouco transparente
AIPP/Ppi-3	40	0,456	Preto	Pó

3.7 – Secagem das amostras

Para algumas caracterizações, as amostras AIPP e AIPP/Pani na forma de gel depois de centrifugados, foram levados à linha de vácuo, onde permaneceram por aproximadamente 20 horas, até a secagem completas das mesmas. Depois de secas estas amostras foram trituradas e armazenadas em dessecador.

Já as amostras AIPP/Pani obtidas com maiores quantidades de anilina e persulfato (AIPP/Pani-9 e 10), às quais não levaram à formação de gel monolítico, depois de centrifugadas foram deixadas sobre a bancada por aproximadamente três dias. Depois de secas, estas amostras também foram trituradas utilizando-se um almofariz e armazenadas em dessecador.

3.8 – Tratamento térmico

O tratamento térmico das amostras foi realizado da seguinte maneira: cerca de 0,8 g de amostra foram acondicionados em cadinhos de alumina, colocados em uma mufla e aquecidos a diferentes temperaturas. A temperatura de aquecimento das amostras variou de 100°C a 850°C. As amostras foram colocadas na mufla a temperatura ambiente, sendo o tempo de permanência de duas horas na temperatura final.

3.9 - Métodos de caracterização física

3.9.1 – Espectroscopia vibracional no Infravermelho com transformada de Fourier

As análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-IR Bomem, modelo MB-100, operando na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 acumulações por espectro. As amostras foram analisadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr.

3.9.2 – Espectroscopia vibracional Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw Raman Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1,0 μm , tendo como fonte de excitação um laser de He-Ne emitindo em 632,8 nm, na região de 200 a 2000 cm^{-1} .

3.9.3 – Espectroscopia UV-Vis

Os espectros UV-Vis foram obtidos diretamente nos filmes das amostras, utilizando-se um espectrofotômetro Scinco S-1150, na região de 190 a 900 nm, utilizando o ar como referência.

Os espectros UV-Vis em modo refletância foram obtidos em um equipamento Shimadzu UV-2401 PC, na região de 190 a 900 nm para amostras sólidas, utilizando-se BaSO₄ como referência.

3.9.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (³¹P MAS-NMR)

Os espectros de ³¹P-MAS-NMR foram obtidos em um espectrômetro Varian UNITY plus 300, operando na frequência do fósforo (121,42 MHz). Os deslocamentos químicos são relativos ao H₃PO₄ 85%. As amostras foram analisadas no estado sólido.

3.9.5 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Espectros de EPR foram obtidos com as amostras no estado sólido à temperatura ambiente, em tubo de quartzo, utilizando um espectrofotômetro operando a uma frequência de 9,5 GHz (banda-X), com frequência de modulação de 100 kHz, amplitude de modulação de 10,145 G e potência de micro ondas de 2 mW.

Os cálculos da concentração aproximada de spins por grama foram realizados através da comparação da área do pico dos espectros (obtida através da deconvolução gaussiana do sinal, utilizando o programa WinEPR) com a área do pico do espectro do padrão “*strong pitch*”, que corresponde à $3,6 \times 10^{15}$ spin.cm⁻¹. Sabendo-se os valores correspondentes à massa e altura da amostra (no porta-amostras), foi possível converter o valor obtido de spin.cm⁻¹ para spin.g⁻¹.

3.9.6 – Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA, sendo a velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$. As análises foram realizadas à temperatura ambiente.

3.9.7 – Análise térmica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizada utilizando um equipamento Shimadzu 50-WS a uma taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de argônio. Aproximadamente 15 mg de cada amostra foram analisadas, sendo a taxa de temperatura utilizada foi de 20 a 1000°C .

Também foram realizadas medidas de análise termogravimétrica em um equipamento Netzsch STA 409, com taxa de aquecimento de $8^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob atmosfera de ar estático. Aproximadamente 15 mg de cada amostra foram analisadas, sendo a taxa de temperatura utilizada foi de 20 a 1000°C .

3.9.8 – Medidas de Condutividade

Levantamento das curvas IxV para determinação da condutividade dc: foram realizadas em pastilhas de 10 mm de diâmetro preparadas por prensagem em pó (5

ton). Utilizou-se o método de 2 pontos com eletrodos de ouro e uma fonte Keithley 237, variando-s a corrente entre 0,01 e 10 mA.

4 - Resultados e Discussão

4.1 – Gel de Polifosfato de Alumínio (AIPP)

Com base no diagrama de formação do gel de polifosfato de alumínio (mostrado na figura 13), podemos dizer que os mesmos são formados sob condições onde a carga total devida aos íons alumínio e polifosfato é igual a zero. Isso está de acordo com a idéia de que a formação do gel está associada à obtenção de uma rede iônica eletricamente neutra [58].

O gel de polifosfato de alumínio (AIPP) é formado através da interação entre ânions polifosfato de cadeia linear e íons alumínio Al^{3+} (ambos com alta conectividade) em solução aquosa, levando à formação de uma rede supramolecular. Esse tipo de interação confere a este material características únicas, sem precedentes em sistemas inorgânicos [57], onde as principais são maleabilidade, flexibilidade e transparência. A Figura 17 traz uma fotografia de um filme do AIPP, onde podemos observar a alta transparência deste material.

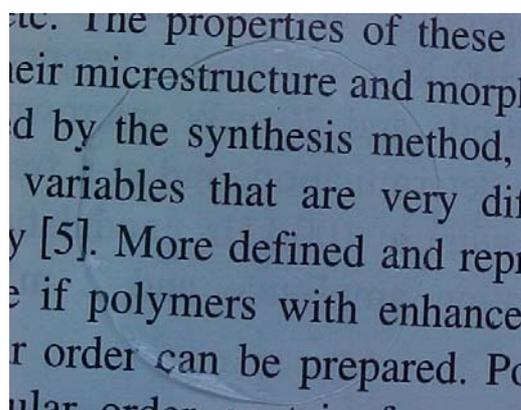


Figura 17: Imagem de um filme do AIPP de aproximadamente 1 mm de espessura.

O espectro de absorção do gel de AIPP foi obtido diretamente do filme do material ilustrado na Figura 18. Neste espectros podemos notar a ausência de bandas na região do visível, além de uma transmitância de aproximadamente 90%, Figura 18

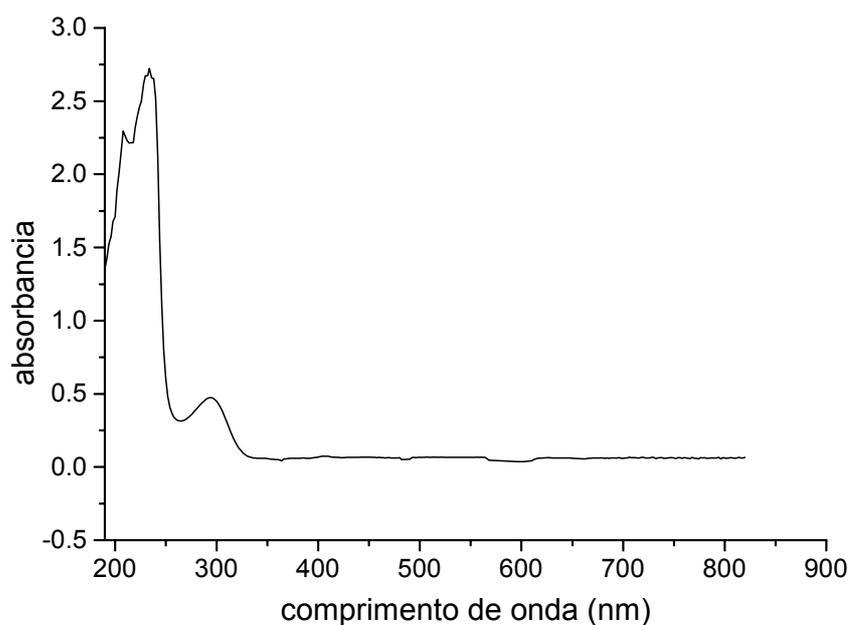


Figura 18: Espectro de absorção na região do UV-Vis de um filme (aproximadamente 1 mm de espessura) do AIPP.

O espectro FTIR do gel de AIPP, presente na Figura 19, é marcado pela presença de bandas compreendidas na região entre 1200 e 500 cm^{-1} , características dos modos vibracionais de grupamento fosfato. Podemos observar na Figura 19 a presença de duas bandas entre 1120 e 940 cm^{-1} , que são devidas à deformação angular de grupamentos PO_3 ; uma banda em 751 cm^{-1} devido ao estiramento das ligações P-O-P; uma banda em 2400 cm^{-1} característica de estiramento P-OH; a banda larga e intensa na região de 3400 a 3000 cm^{-1} é devida ao estiramento O-H perturbado

por pontes de hidrogênio; a banda observada em 1630 cm^{-1} é decorrente da deformação angular da água. Além disso, a banda intensa e estreita na região de 1383 cm^{-1} é atribuída à presença de íons nitrato, remanescentes da solução precursora de nitrato de alumínio [60,73,74]. Essas atribuições tentativa, feitas com base em sistemas semelhantes discutidos em vários trabalhos encontrados na literatura, encontram-se sumarizadas na Tabela 4.

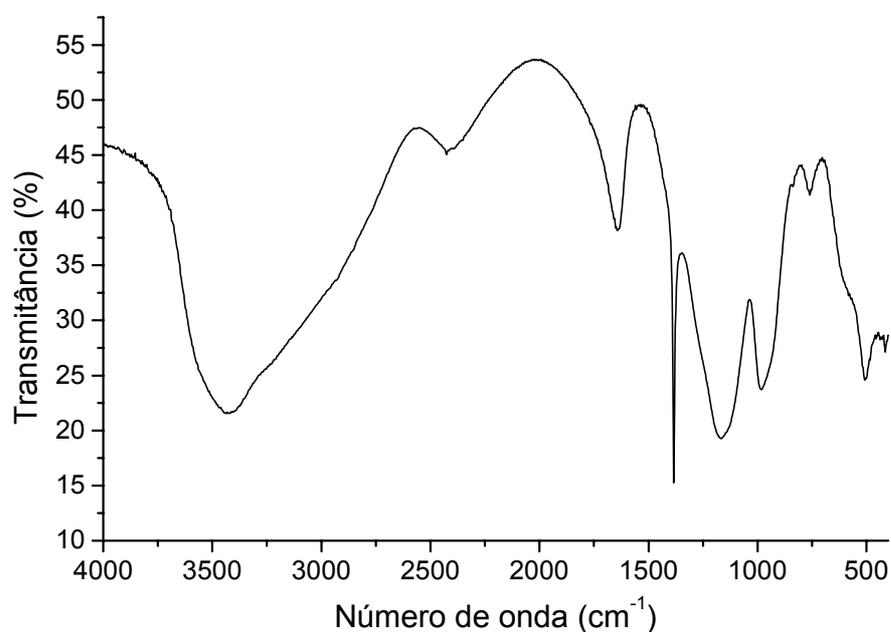


Figura 19: Espectro IV-FT do AIPP puro.

A discussão dos resultados obtidos através das técnicas utilizadas na caracterização do AIPP que serão apresentadas a seguir será relacionada com a classificação das unidades estruturais que constituem a rede de polifosfato. Neste caso, utiliza-se a notação Q^n , onde n corresponde ao número de oxigênios ligantes em grupo

fosfato [74]. Dessa maneira, podemos dizer que um grupo Q^3 representa um grupo fosfato (PO_4) que possui três átomos de oxigênio ligantes. Do mesmo modo, um grupo Q^2 apresenta dois átomos de oxigênio ligantes e dois não-ligantes. Grupos Q^1 possuem somente um átomo de oxigênio ligante, enquanto que grupos Q^0 representam grupos PO_4 isolados, onde todos os quatro átomos de oxigênio são não ligantes [74]. A representação esquemática dessas estruturas encontra-se na Figura 20.

Tabela 4: Atribuições tentativa das bandas presentes no espectro IV do AIPP puro

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
751	ν - P-O-P	60, 72
940	ν_s - PO_3	60,72,73,74
1120	ν_{as} - PO_3	60,72,73,74
1383	ν - NO_3	60
1630	δ - H_2O	60
2400	ν - PO-H	60
3400 - 3000	ν - OH em ponte de hidrogênio	60,72

ν = estiramento, ν_s = estiramento simétrico, ν_{as} = estiramento assimétrico, δ = deformação angular.

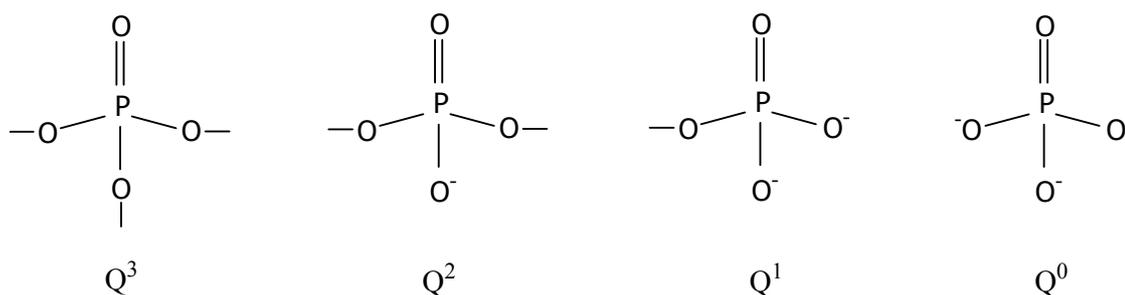


Figura 20: Representação esquemática dos diferentes sítio Q^n dos grupos fosfato.

No espectro Raman do AIPP, presente na Figura 21, podemos observar a presença de bandas características dos modos de estiramento das ligações P-O, as quais estão compreendidas entre 600 e 1400 cm^{-1} [75]. A banda na região de 380 cm^{-1} é devida ao modo de estiramento das cadeias de polifosfato. A banda em 925 cm^{-1} presente no espectro sugere a presença de tetraedros em sítios Q^0 , ou seja, a grupo ortofosfato livres. Esta banda é atribuída ao modo de estiramento antissimétrico dos oxigênios não ligantes nos grupos ortofosfato, de acordo com o observado por Mogus-Milonkovic e colaboradores [74]. A banda presente na região de 1060 cm^{-1} é devida ao estiramento simétrico dos oxigênios não ligantes em sítios Q^1 [75], enquanto que a banda em 1131 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação P-O em sítios Q^1 terminais [76]. A banda observada na região de 1330 cm^{-1} é referente ao estiramento do oxigênio terminal das ligações P=O. Na região de 1294 cm^{-1} é possível observar a presença de uma banda característica do modo de estiramento simétrico dos oxigênios terminais, não ligantes, em sítios Q^2 [75]. A atribuição tentativa das bandas observadas no espectro Raman do AIPP foi realizada de modo comparativo com sistemas similares [60,74-76], os quais tratam-se, em sua maioria, de vidros de polifosfato metálicos. Na Tabela 5, encontra-se um resumo dessas atribuições acima citadas.

A formação do polifosfato de alumínio pode ser também examinada através da análise do espectro de ^{31}P -RMN do gel. Os deslocamentos observados neste espectro também serão atribuídos com relação à notação Q^n . Os sítios Q^0 (ortofosfato), Q^1 (grupos fosfato terminais) e sítios Q^2 (grupos fosfato de meio de cadeia) são claramente observados, e aparecem em regiões distintas do espectro [60]. A Figura 22 mostra o espectro de ressonância de ^{31}P , à temperatura ambiente, do AIPP. A atribuição das

bandas presentes no espectro de ressonância do AIPP encontra-se na Tabela 6, as quais estão de acordo com o observado por F. Galembeck e cols. [58], num estudo detalhado do polifosfato de alumínio por ^{31}P -RMN e ^{27}Al -RMN.

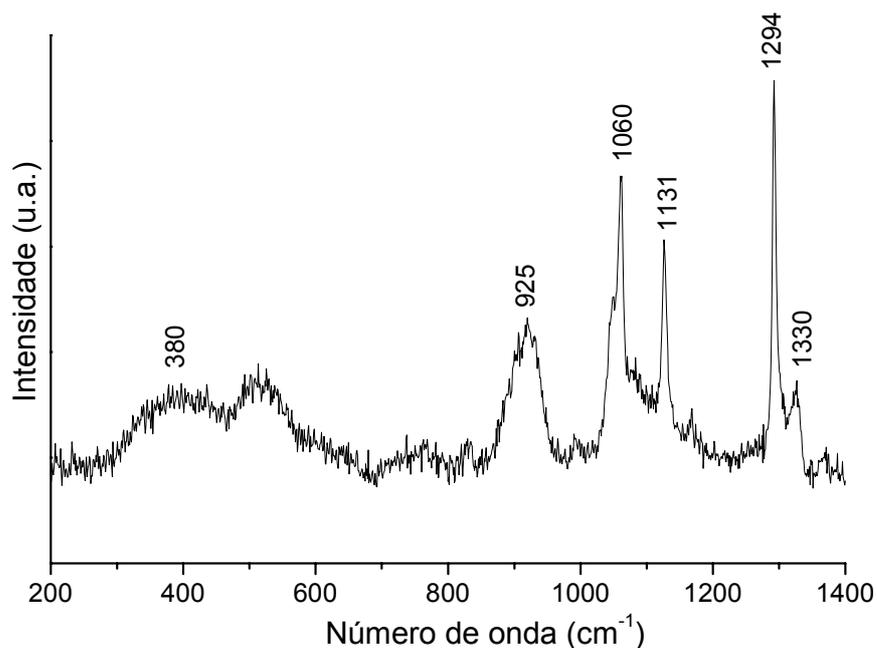


Figura 21: Espectro Raman do AIPP puro.

Tabela 5: Atribuições tentativa das bandas observadas no espectro do AIPP puro.

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
380	Deformação das cadeias de polifosfato	74
925	ν_s P-O de grupos fosfato em sítios Q^2	74
1060	ν_s P-O de grupos fosfato em sítio Q^1	74
1131	ν_s P-O terminal em sítio Q^2	76
1294	ν_{as} P-O terminal de grupos fosfato em sítios Q^2	74
1330	ν P-O terminal das ligações P=O	74

ν = estiramento, ν_s = estiramento simétrico, ν_{as} = estiramento assimétrico, δ = deformação angular.

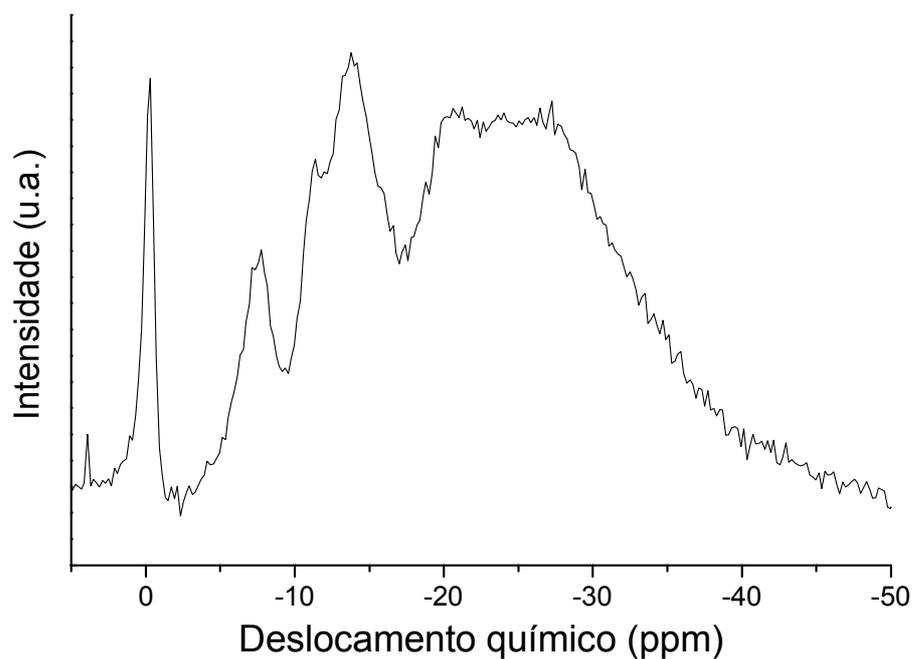


Figura 22: Espectro ^{31}P -RMN do gel AIPP.

Tabela 6: Atribuição das bandas observadas no espectro de ^{31}P – RMN do gel de AIPP.

Deslocamento (ppm)	Atribuição	Referência
0	Grupos ortofosfato livres, Q^0	58,60
-8	Grupo ortofosfato ligado à um íon Al^{3+} , sítios Q^0	58,60
-11,5	Grupos polifosfato dibentados ligados ao Al^{3+} em final de cadeia, em sítio Q^1	58,60
-14	Grupos fosfato bidentados terminais, (Q^2)	58,60
-18 a -22	Grupo polifosfato ligados à Al^{3+} monodentados em sítios Q^1	58,60
-25 a -28	Grupos fosfato bidentados, (Q^2) ligado a Al^{3+}	58,60

Outra técnica utilizada na caracterização do AIPP foi a análise termogravimétrica. Esta foi realizada em atmosfera de argônio, utilizando uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Na curva de TGA, presente na Figura 23, podemos observar a presença de três eventos de perda de massa. Estes estão relacionados com a perda de água, presente em grande quantidade na estrutura do gel. O primeiro evento ocorre entre a temperatura ambiente e 134°C, representando uma perda de 7%, aproximadamente; o segundo evento ocorre entre 134°C e 232°C, sendo a perda de massa correspondente à 14 % aproximadamente, e o terceiro evento é observado próximo a 600°C, 10% de perda. Com base nestas observações podemos chegar à um valor de perda total que corresponde à 31,5%.

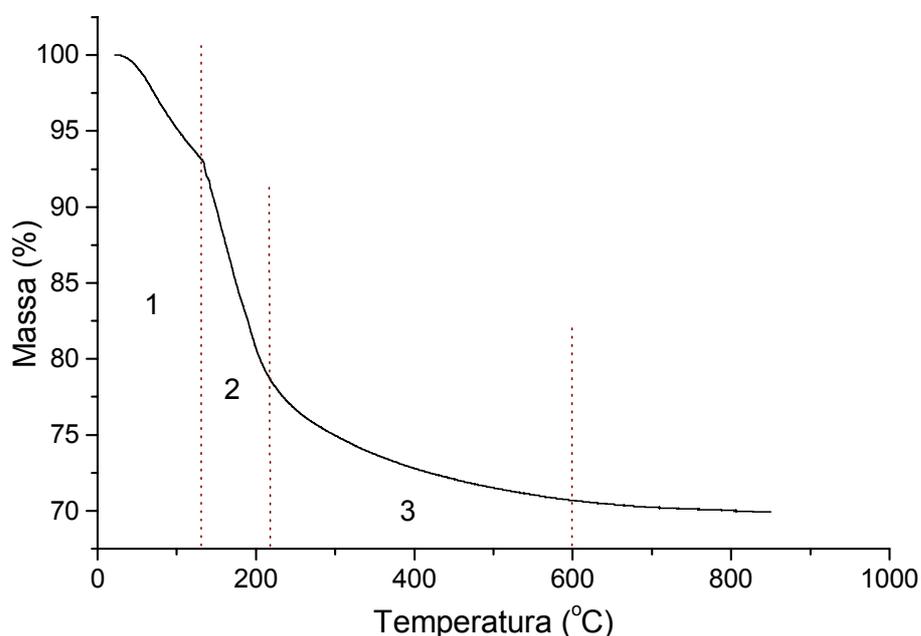


Figura 23: Termograma do AIPP puro.

4.2 – Híbridos AIPP/Polianilina (AIPP/Pani)

A primeira etapa deste trabalho consistiu de testes utilizando o AIPP puro e contendo íons Cu^{2+} e Fe^{3+} , na tentativa de obtenção de materiais híbridos com a polianilina. O presente trabalho diz respeito a um sistema inédito, e por essa razão não existiam dados na literatura que pudessem indicar um caminho para a obtenção desses materiais. Por esse motivo, uma série de experimentos foi realizada, onde as condições experimentais, bem como o método de síntese, foram variados, visando a obtenção dos híbridos propostos. As condições experimentais utilizadas na obtenção de cada amostra podem ser visualizadas na Tabela 1 (página 38). Nesta tabela, as amostras preparadas de acordo com a rota de síntese 1 (descrito no item 3.2) são referidas como experimento “imersão”, e aquelas obtidas de acordo com a segunda rota descrita são referenciadas como experimento “vapor”.

Os resultados obtidos nesta fase, embora promissores (uma vez que indicaram a viabilidade da proposta), não conduziram à amostras de qualidade. Estas amostras apresentaram-se quebradiças, heterogêneas e com baixa quantidade de polímero formada.

Tentou-se caracterizar estas amostras utilizando as técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e também espectroscopia UV-Vis. Entretanto, essa caracterização tornou-se difícil, uma vez que não foi possível detectar nenhuma alteração significativa dos espectros das amostras dos supostos híbridos, quando comparadas com os espectros do AIPP puro, indicando que a quantidade de polímero

presente (quando formado) nestas amostras era muito pequena, até mesmo para ser detectada pelas técnicas de caracterização utilizadas.

Visando então melhorar a qualidade das amostras, isto é, a obtenção de materiais com maior homogeneidade e contendo maior quantidade de polímero, foram propostas novas rotas de síntese destes materiais. Nesta segunda etapa, a síntese dos híbridos AIPP/Pani foi realizada adicionando-se a anilina e o agente oxidante (persulfato de amônio) diretamente nas soluções precursoras do gel de AIPP. A idéia consiste em formar o polímero juntamente com o AIPP, em uma única etapa, fazendo com que este permaneça disperso entre as cadeias de polifosfato. Uma vez que a gelação do AIPP ocorre em baixos valores de pH (aproximadamente 0,5), o ambiente propicia a formação da polianilina em sua forma protonada e condutora, o sal esmeraldina (SE).

Nesta etapa, também foi necessário realizar uma série de experimentos até a obtenção de amostras com as características desejadas. Deste modo, as quantidades de anilina e persulfato adicionados ao meio reacional foram variados, de modo que várias amostras foram obtidas com diferentes razões monômero/oxidante. Para todas essas amostras a razão monômero/oxidante foi controlada pelo parâmetro K, descrito na página 19. O tempo de reação na qual as soluções precursoras ficaram em contato, sob agitação, foi variado visando otimizar o tempo necessário para o parecimento da coloração verde característica do SE. Na Tabela 2 (página 40), estão descritas as condições de reação de cada amostra, bem como as quantidades de monômero e oxidante utilizados nas sínteses realizadas. Nesta tabela também estão descritas a cor do produto final, a formação ou não de gel transparente e monolítico para cada

amostra, bem como o valor de K. Algumas amostras, depois da etapa de centrifugação, foram lavadas várias vezes com água destilada e novamente centrifugadas.

A primeira amostra obtida utilizando este procedimento, AIPP/Pani-1, levou à formação de um sólido de coloração marrom escura. De acordo com o demonstrado na Figura 5, não existe nenhuma forma estrutural da polianilina relacionada à coloração marrom. Esta cor está associada a oligômeros de baixa massa molar, indicando que a polimerização não foi completa. Para corrigir este efeito, a próxima amostra foi preparada aumentando-se o tempo de reação e diminuindo-se consideravelmente as quantidades iniciais de anilina e persulfato (amostra AIPP/Pani-2). Neste caso, observou-se a formação de um sólido de coloração verde, que não levou à formação de gel monolítico. Assim, outras alterações nas condições de síntese ainda se faziam necessárias.

Uma vez que a formação do gel monolítico e transparente está associada à contração das cadeias de polifosfato, a adição de novas espécies ao sistema (anilina, persulfato, além de outros produtos remanescentes da polimerização) certamente influenciariam diretamente no comportamento do gel de AIPP, podendo interferir nas interações existentes entre as cadeias de polifosfato e os cátions alumínio. Com esses dados em mente, partiu-se para a síntese da amostra AIPP/Pani-3, onde as quantidades de anilina e persulfato adicionados ao meio racional foram novamente reduzidas a metade, (visando minimizar as perturbações causadas ao sistema) assim como o tempo de reação. A amostra AIPP/Pani-3 apresentou-se na forma de um sólido de coloração verde intenso, o que se tornou um forte indício da formação da polianilina na forma de sal esmeraldina. Entretanto, não ocorreu a formação do gel monolítico.

Esses resultados indicam que o tempo de reação, estabelecido em 3 horas, era suficiente para que o polímero aparentemente tivesse sido formado na forma desejada. Porém ainda não havia sido formado o material híbrido na forma de gel transparente, como inicialmente desejado. Para a próxima amostra, AIPP/Pani-4, reduziu-se ainda mais as quantidades de anilina e persulfato adicionados ao meio reacional, sendo o tempo de reação estabelecido em três horas. Neste caso finalmente foi possível obter o material híbrido com as características desejadas, sendo a amostra AIPP/Pani-4 obtida na forma de gel monolítico, transparente, maleável e de coloração verde, cor que caracteriza o SE. Com esse resultado temos a confirmação de que diminuindo as quantidades de interferentes, o sistema estabilizou-se e ocorreu novamente a formação da estrutura do gel de AIPP, com as cadeias de polianilina provavelmente dispersas em seu interior.

A partir desses dados, novas amostras foram preparadas, desta vez diminuindo-se ainda mais as quantidades de anilina e de persulfato adicionados, e aumentando o valor de K. As amostras AIPP/Pani-5 e AIPP/Pani-6, sintetizadas com menores quantidades de anilina e persulfato, apresentaram coloração verde mais clara, indicando que essa menor quantidade não foi suficiente para oxidar a anilina, sendo estes géis possivelmente formados com um excesso de monômero não polimerizado. Este fato pode ser confirmado quando a síntese da amostra AIPP/Pani-7 levou à formação de um híbrido que apresentou um significativo aumento na intensidade da coloração verde.

Todas essas amostras foram convertidas em filmes e acondicionadas em atmosfera com umidade controlada (47%). Decorridos alguns dias após a formação dos

géis, notou-se que os filmes inicialmente verdes começaram a apresentar bolhas e pequenas regiões amareladas, que aumentavam de tamanho com o decorrer dos dias, indicando que o material formado não era estável. Como esse comportamento foi muito mais pronunciado nas amostras AIPP/Pani-5 e AIPP/Pani-6, foi atribuído ao excesso de monômero não polimerizado, bem como a subprodutos da reação de polimerização. Num intervalo de tempo bastante superior, o mesmo efeito também foi observado na amostra AIPP/Pani-7. Desta maneira, realizou-se um experimento repetindo exatamente as condições empregadas na síntese da amostra AIPP/Pani-7 com a diferença de que, depois da etapa de centrifugação, o sólido foi lavado várias vezes com água destilada e novamente centrifugado. A etapa de lavagem foi realizada para eliminar todos os subprodutos da reação de polimerização (ânions amônio e sulfato decorrentes da redução do persulfato, ânions persulfato adicionados em excesso, monômeros não polimerizados, etc) anteriormente à formação do gel. O resultado foi a amostra AIPP/Pani-8 que apresentou-se na forma de um híbrido com as mesmas características da amostra AIPP/Pani-7, porém mesmo depois de decorridos mais de 60 dias da síntese, a amostra apresentou-se estável, sem a presença de regiões amareladas ou bolhas.

O material formado nas amostras AIPP/Pani-4, AIPP/Pani-5, AIPP/Pani-6, AIPP/Pani-7 e AIPP/Pani-8, quando prensados permitem a formação de filmes com alto grau de homogeneidade, maleabilidade e transparência. A coloração verde observada nestas amostras tornou-se o primeiro indício da formação da polianilina na sua forma condutora, o sal esmeraldina. Na Figura 24 estão presentes imagens das amostras do AIPP puro (a), e também do AIPP contendo polianilina (AIPP/Pani-8), (b) e (c). Nesta

figura podemos ter uma estimativa da transparência do híbrido (b), bem como da flexibilidade deste material (c).

Uma vez estabelecidas as condições ideais para a síntese das amostras (tempo de reação e relação monômero oxidante), foram realizadas duas novas sínteses, visando a obtenção de amostras contendo grandes quantidades de polímero. Para tal, as condições de tempo de reação e parâmetro K foram mantidas constantes, aumentando-se significativamente a quantidade inicial de monômero, resultando nas amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10. Como esperado, estas amostras foram obtidas na forma de pó de coloração verde intensa.

Devido às considerações traçadas anteriormente, a caracterização das amostras estará centrada naquelas obtidas na forma de géis maleáveis, transparentes e auto-suportados (AIPP/Pani-5,6,7 e 8, com maior ênfase na AIPP/Pani-8) e naquelas obtidas com maior quantidade de polímero, AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10.

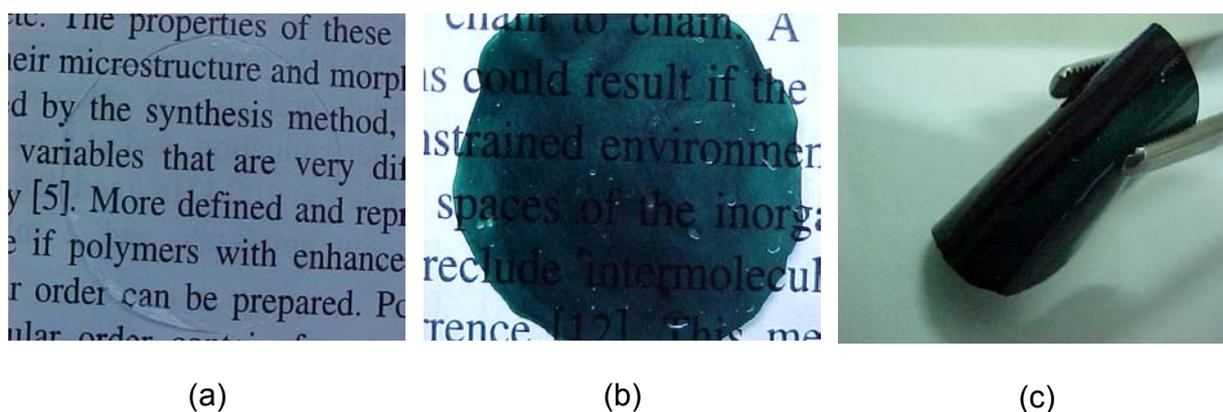


Figura 24: Imagem do AIPP puro (a) e da amostra AIPP/Pani-8 (b) e (c).

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras anteriormente citadas, bem como o espectro do AIPP puro, estão presentes nas Figuras 25 e 26. Os espectros das amostras transparentes (Figura 25) foram obtidos diretamente do filme, enquanto que os espectros das amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, presentes na Figura 26, foram obtidos em modo refletância. Podemos observar que os espectros das amostras dos híbridos transparentes são muito similares entre si. As novas bandas presentes no espectro eletrônico dos híbridos em 750, 430 e 348 nm, são características do sal esmeraldina, as quais podem ser atribuídas da seguinte maneira: i) a banda centrada em 348 nm (3,6 eV) é atribuída à uma transição $\pi-\pi^*$, ou seja à transição entre a banda de valência e a banda de condução, a qual corresponde à energia do *band gap*; ii) a banda em 430 nm (2,9 eV) é referente à presença do cátion radical e corresponde à uma transição pólaron- π^* , e iii) a banda na região de 750 nm (1,6 eV) pode ser atribuída à presença de pólaron localizados. Esta banda é referente à transição entre o topo da banda de valência e uma banda polarônica formada no *band gap* do material, ou seja, corresponde à uma transição π -pólaron [17,20,77,78-80].

Os espectros das amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, presentes na Figura 26, apresentam perfis similares aos descritos anteriormente. Entretanto, uma diferença significativa pode ser observada com relação à banda polarônica, que se desloca de ~750 nm nas amostras transparentes para ~830 nm na amostra AIPP/Pani-9 e 10. Além disso, esta banda parece apresentar uma continuidade para a região do IV, que não pode ser mensurada devido à faixa espectral do equipamento de medida, que permite um limite superior máximo de 900 nm. Este deslocamento da banda polarônica para o IV é decorrente de uma maior mobilidade dos portadores de carga, o que pode tornar-

se um indício de que nas amostras formadas com maiores quantidades iniciais de anilina, a polianilina encontra-se com as cadeias mais “estendidas” que no caso das amostras transparentes. O diagrama esquemático da estrutura de bandas do sal esmeraldina, indicando as principais transições eletrônicas, encontra-se na Figura 27.

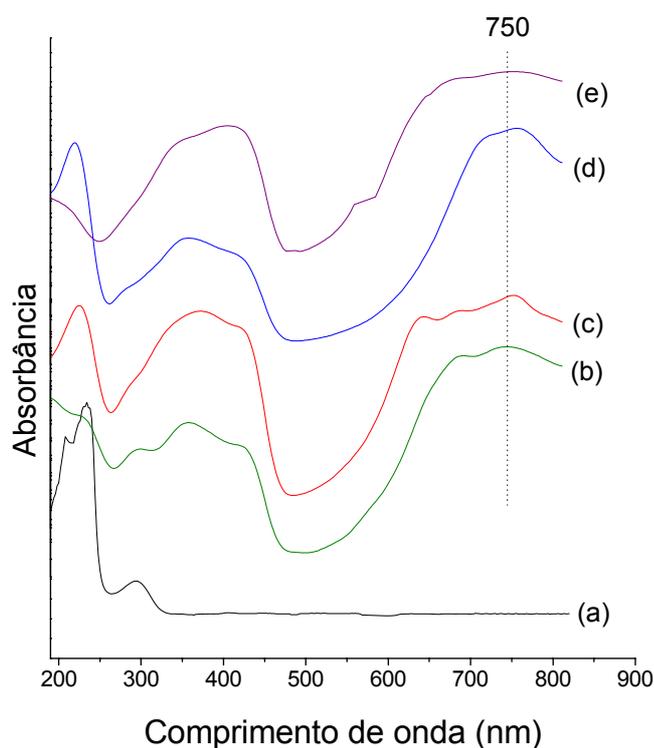


Figura 25: Espectros UV-Vis das amostras: AIPP puro (a), AIPP/Pani-5 (b), AIPP/Pani-6 (c), AIPP/Pani-7 (d), AIPP/Pani-8 (e). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

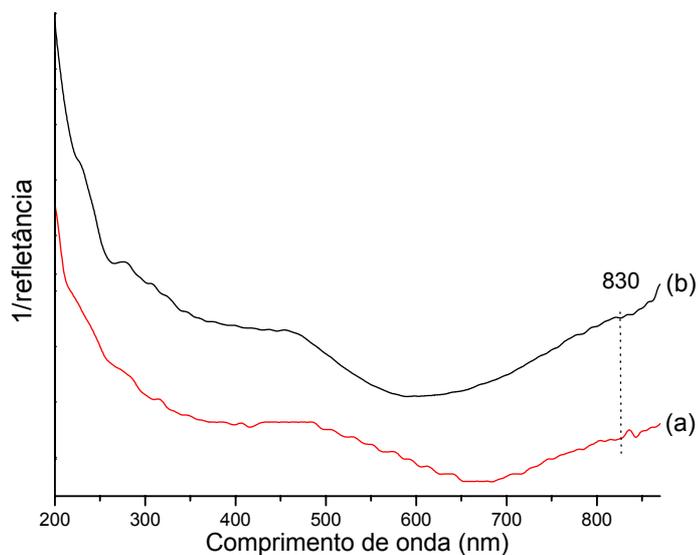


Figura 26: Espectros UV-Vis em modo refletância das amostras AIPP/Pani-9 (a) e AIPP/Pani-10 (b). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

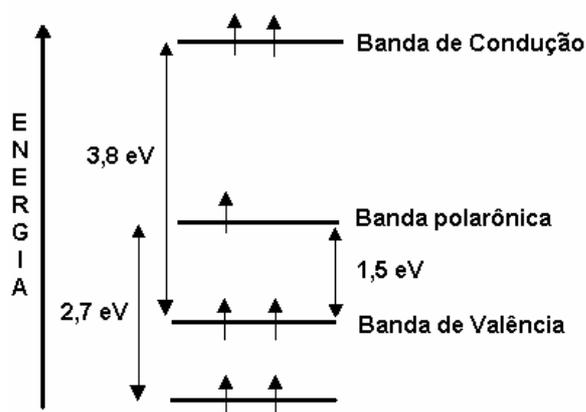


Figura 27: Diagrama esquemático de níveis de energia do sal esmeraldina.

Na Figura 28 estão presentes os espectros IV dessas amostras. Os espectros das amostras dos híbridos transparentes não apresentaram alterações quando

comparados com o do AIPP puro, devido à baixa quantidade de polímero presente no material. Entretanto, os espectros das amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, apresentam novas bandas quando comparadas com os espectros do AIPP, as quais aparecem mais claramente no espectro da amostra AIPP/Pani-10, onde a quantidade de anilina adicionada ao meio reacional foi maior. Estas novas bandas podem ser atribuídas à formação do sal esmeraldina, de acordo com a atribuição tentativa presente na Tabela 7. Um dado que merece atenção é a ausência ou diminuição significativa da banda referente aos íons NO_3^- (1382 cm^{-1}), nos espectros das amostras dos híbridos. Uma vez que essas amostras foram lavadas várias vezes com água destilada, provavelmente esses íons foram eliminados durante essa etapa. Esse fato é de extrema importância, uma vez que é um forte indício de que estes íons não estariam atuando como contra ânion do SE.

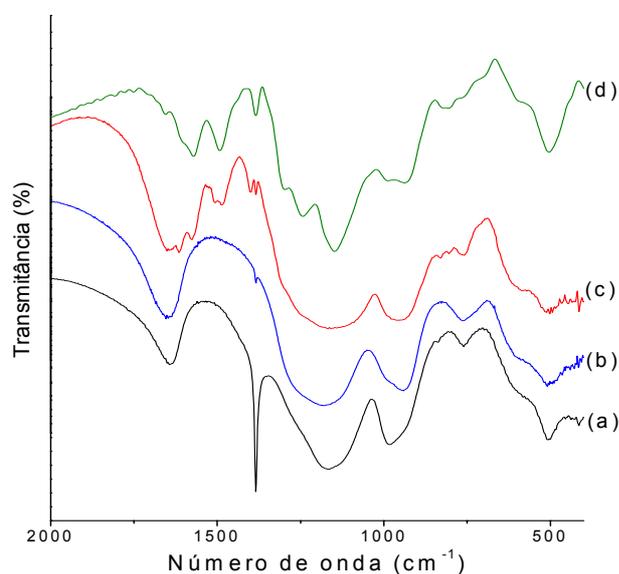


Figura 28: Espectros IV do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-8 (b), AIPP/Pani-9 (c) e AIPP/Pani-10 (d). Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

Tabela 7: Atribuição tentativa das bandas presentes no espectro IV das amostras AIPP/Pani-9 e 10.

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
500	δ C-C do anel quinônico (SE)	80,81
600	δ C-C do anel benzênico (SE)	80,81
720	δ C-C do anel benzênico e quinônico (SE)	80,81
810	δ C-H do anel benzênico fora do plano (SE)	80,81
1000	δ -PO ₃ do gel (AIPP)	60
1150	δ -PO ₃ do gel (AIPP)	60
1215	ν C-N ⁺ estrutura bipôlaron (SE)	81
1300	ν C-N aromático (SE)	80,81
1383	ν C-N estrutura Q=N-B (SE)	80,81
1490	ν C-N estrutura N-B-N (SE)	80,81
1560	ν C=N estrutura N=Q=N (SE)	80,81

Estas amostras também foram caracterizadas por espectroscopia Raman, Figura 29. As bandas presentes nestes espectros são características do sal esmeraldina [22,67,82-87], sendo que as respectivas atribuições tentativa dessas bandas estão na Tabela 8. A banda em 1170 cm⁻¹ é devida à deformação angular no plano do anel quinônico [20,84-86]; a banda em 1255 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação C-N do anel [85,86]; as bandas em 1318 e 1350 cm⁻¹ são características do cátion radical (estiramento C-NH⁺) que são as espécies portadoras de carga, responsáveis pela condutividade do SE [20,84]; a banda em 1482 cm⁻¹ pode ser atribuída ao modo acoplado dos estiramentos C=N e C=C do anel quinônico, indicando a presença de nitrogênio imina no polímero. A presença dessas duas bandas muito próximas é um

comportamento característico de polianilina apresentando doping primário, sendo esse comportamento bem conhecido e tem sido freqüentemente reportado [20,86], e a banda em 1579 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C-N, tendo os átomos de nitrogênio protonados [20].

Os espectros Raman dos híbridos não apresentam bandas provenientes do AIPP, devido ao seu baixo poder de espalhamento quando comparado com o polímero orgânico. Além disso, os espectros foram coletados com laser vermelho (emitindo em $632,8\text{ nm}$), que entra em ressonância com a polianilina fazendo com que a intensidade das bandas relativas ao polímero seja fortemente intensificada devido ao Efeito Raman Ressonante [88].

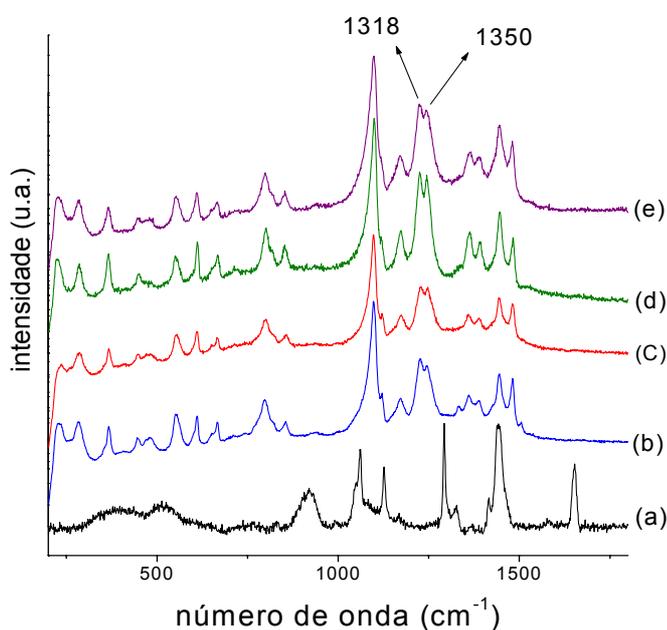


Figura 29: Espectros Raman do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-5 (b), AIPP/Pani-6 (c), AIPP/Pani-7 (d), AIPP/Pani-8 (e). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Tabela 8: Atribuição tentativa das bandas observadas nos espectros das amostras AIPP/Pani.

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
520	δ C-H no plano do anel benzênico	20,56,87
815	δ C-H no plano do anel benzênico	20,56,87
1170	δ C-H no plano do anel quinônico	20,56,87
1255	ν C-N do anel	20,56,87
1318	ν C-NH ⁺ do anel quinônico	20,56,87
1350	ν C-NH ⁺ do anel quinônico	20,56,87
1480	Acoplamento dos ν C=C e C=N do anel quinônico	20,56,87
1520	ν do anel benzênico	20,56,87
1579	ν C=N do átomo de N protonado	20,56,87
1620	ν C=C do anel benzênico	20,56,87

Na Figura 30 estão os espectros Raman das amostras AIPP/Pani-9 (Figura 30b) e 10 (Figura 30c), as quais foram obtidas na forma de pó, contendo maiores quantidades de polianilina, além do espectro da amostra transparente AIPP/Pani-3 (Figura 30a), para comparação. Estes espectros também apresentam todas as bandas características do SE descritas anteriormente. Um dado interessante observado nesses espectros, quando comparados com as amostras na forma de gel transparente, é o fato de que as bandas em 1318 e 1350 cm⁻¹, nos espectros das amostras transparentes e atribuídas à presença do cátion radical, coalescem em uma única banda, centrada em

1335 cm^{-1} , nas amostras na forma de pó. Pereira da Silva e col. [84], observaram comportamento similar em amostra de PANI–CSA tratada com m–cresol, num estudo realizado visando compreender o efeito do *doping* secundário sobre a polianilina. A coalescência dessas duas bandas em uma foi atribuída como um indicativo do aumento da concentração de portadores de carga livres nas amostras PANI–CSA depois de submetida ao m-cresol [84]. Sabe-se que o processo de *doping* secundário leva à formação de cadeias mais abertas, tendo uma conformação mais estendida. Como consequência da grande quantidade de segmentos cátions radical criada neste processo, tem-se uma mudança nas frequências vibracionais [22,84]. Por analogia, pode-se dizer que as amostras AIPP/Pani-9 e 10, contendo maiores quantidades de polianilina, foram formadas com uma conformação de cadeia similar à da polianilina em *doping* secundário, ou seja, uma conformação do tipo estendida, e que nas amostras AIPP/Pani transparentes e monolíticas, as cadeias de polianilina encontram-se enoveladas e contraídas. Esses indícios também foram observados nos espectros UV-Vis relatados anteriormente e em outras técnicas utilizadas na caracterização destes materiais que serão discutidas na seqüência, e trata-se de informações importantes para estabelecermos um modelo estrutural destes materiais.

Os dados obtidos por análise térmica das amostras AIPP, AIPP/Pani-8, AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10 estão na Figura 31. Podemos observar na curva do AIPP, uma pronunciada perda de massa até 600 °C relativa à saída de água, presente em grande quantidade na estrutura do gel, além de água formada através de reação de sinérese entre grupamentos P-OH (conforme já discutido anteriormente). Os termogramas das amostras AIPP/Pani apresentam comportamento similar, mas com um

evento adicional de perda de massa entre 450°C e 600°C, atribuído à decomposição do esqueleto da polianilina. A partir destes dados, pode-se estimar que a quantidade de polímero nas amostras AIPP/Pani-8, AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10 corresponde a aproximadamente 2,4 %, 15,0 % e 29,6 % em massa, respectivamente.

A Figura 32 apresenta os espectros de EPR das amostras AIPP/Pani-8, 9 e 10. O AIPP puro não apresenta sinal no EPR. Já nos espectros das amostras contendo o polímero, um sinal característico de elétrons desemparelhados em sistemas π estendidos é observado. Este sinal é atribuído à presença de pôlarons no material. Sabe-se que quanto maior a quantidade de espécies polarônicas, maior a intensidade do sinal de radical livre [89]. Esse comportamento é claramente observado na Figura 32, onde há um aumento na intensidade do sinal nas amostras com maiores quantidades de polímero, de acordo com o número de spins por grama do material estimado e apresentado na Tabela 9. Além disso, a largura do sinal aumenta significativamente com o aumento da quantidade de polímero presente na amostra (Tabela 9). Sabe-se que a largura do sinal de EPR está diretamente relacionada à mobilidade dos spins e às interações destes com o ambiente [90]. Por exemplo, para amostras mantidas ao ar, é bem conhecido que interações magnéticas de pôlarons com o estado triplete do oxigênio molecular resulta em um alargamento da linha no EPR [42]. Nesta direção, os resultados de EPR das amostras AIPP/Pani tornam-se mais uma evidência de que as cadeias de polianilina na amostra monolítica e transparente AIPP/Pani-8 estão com estrutura enovelada e compacta, apresentando largura de linha estreita. Por outro lado, com o aumento da quantidade de polianilina nas amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, as cadeias tornam-se mais estendidas, aumentando a

mobilidade do spin e sua interação com o ambiente, o que acarreta no alargamento da linha observada no EPR.

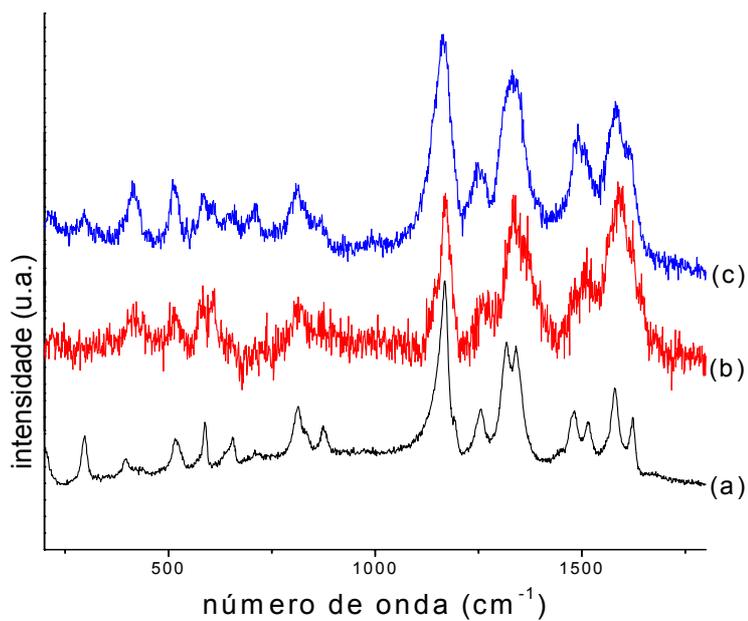


Figura 30: Espectro Raman das amostras AIPP/Pani-8 (a), AIPP/Pani-9 (b) e AIPP/Pani-10 (c). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

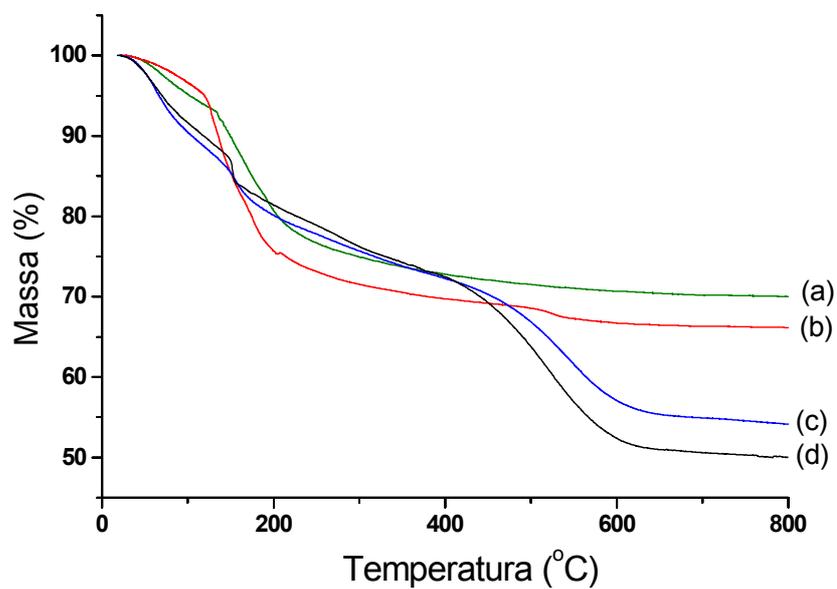


Figura 31: Termogramas do AIPP puro (a) e das amostras AIPP/Pani-8 (b), AIPP/Pani-9 (c) e AIPP/Pani-10 (d).

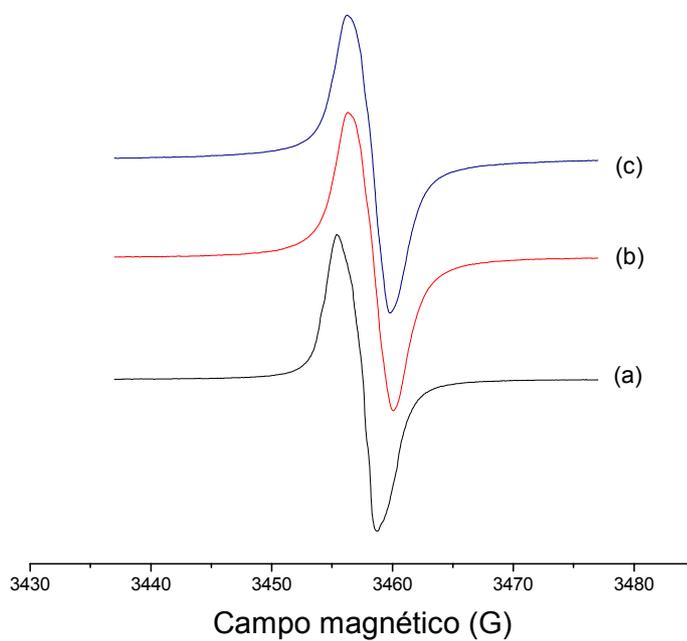


Figura 32: Espectros EPR das amostras AIPP/Pani-8 (c), 9 (b) e 10 (a).

Tabela 9: Fator g, largura de linha e quantidade de spin por grama estimados através dos espectros de EPR das amostras AIPP/Pani-8, AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10.

Amostra	Fator g	Largura (G)	Spin.g ⁻¹
AIPP/Pani-8	2,0028	2,174	8,000 x 10 ¹⁷
AIPP/Pani-9	2,0027	3,315	3,338 x 10 ¹⁸
AIPP/Pani-10	2,0028	3,750	4,446 x 10 ¹⁸

Os espectros ³¹P-CP-MAS-RMN das amostras AIPP, AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, obtidos com as amostras secas e na forma de pó, estão na Figura 33. O gel de AIPP puro apresenta quatro sinais característicos: (i) em $\delta = 0$ ppm, relacionado à íons PO₄³⁻ livres (sítio Q⁰); (ii) em $\delta = -6$ a -8 ppm relacionado à íons PO₄³⁻ ligados à Al³⁺ (sítio Q⁰); (iii) em $\delta = -10,0$ a $-17,0$ ppm, relacionados a fósforo terminal bidentado em cadeia de polifosfato, ligados à íons Al³⁺ (sítio Q²); (iv) um sinal largo em $\delta = -17$ a -36 ppm relacionados à fósforo em meio de cadeia de polifosfato (sítios Q²) e a fósforo em grupos terminais, monodentados, ligados a alumínio (sítio Q¹) [56]. O espectro da amostra transparente e monolítica AIPP/Pani-8 é similar ao do AIPP puro. Entretanto, nos espectros das amostras AIPP/Pani-9 (Figuras 33-b) e AIPP/Pani-10 (Figura 33-c), é possível observar claramente um aumento de intensidade da banda atribuída à presença de fosfato livre PO₄³⁻. Estes resultados indicam que maiores quantidades de polianilina na amostra promovem a quebra das cadeias de polifosfato, o que resulta em um aumento na quantidade de fosfato livre no meio. Este fato explica a não ocorrência da rede supramolecular que mantém a coesão do material, motivo pelo qual torna-se impossível a obtenção de materiais monolíticos e transparentes contendo grandes

quantidades de polímero. Outra observação importante é o fato de que não aparecerem novas bandas nos espectros das amostras contendo o polímero, não sendo possível detectar através desta técnica qualquer tipo de indício possível de interação entre a matriz inorgânica e o polímero condutor.

Medidas de condutividade elétrica dc foram realizadas para as amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10. A Figura 34 mostra as curvas I x V obtidas a partir de medidas realizadas em duplicata, com duas pastilhas de cada amostra. Os resultados mostraram reprodutibilidade. Os valores de condutividade de cada amostra, extraídos das curvas apresentadas na Figura 34, foram $2,0 \times 10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$ e $3,1 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-2}$ para as amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10 respectivamente, que são valores bastante apropriados. Nota-se que a condutividade da amostra AIPP/Pani-9 é maior que a da amostra AIPP/Pani-10, apesar desta última possuir uma maior quantidade de polianilina. Estudos mais detalhados serão necessários para esclarecer este ponto. Entretanto, deve-se levar em consideração que uma interpretação das medidas elétricas deste sistema não é trivial, uma vez que o próprio gel de AIPP é um excelente condutor iônico, e os materiais híbridos apresentam condutividade iônica e eletrônica.

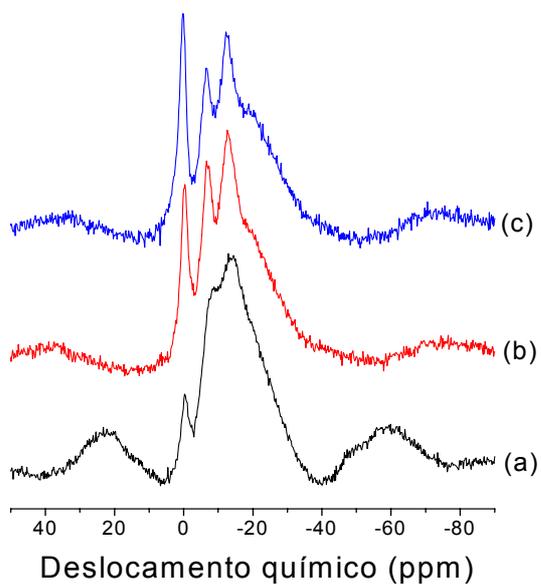


Figura 33: Espectro ^{31}P -CP-MAS-RMN do AIPP seco (a), e das amostras AIPP/Pani-9 (b) e AIPP/Pani-10 (c).

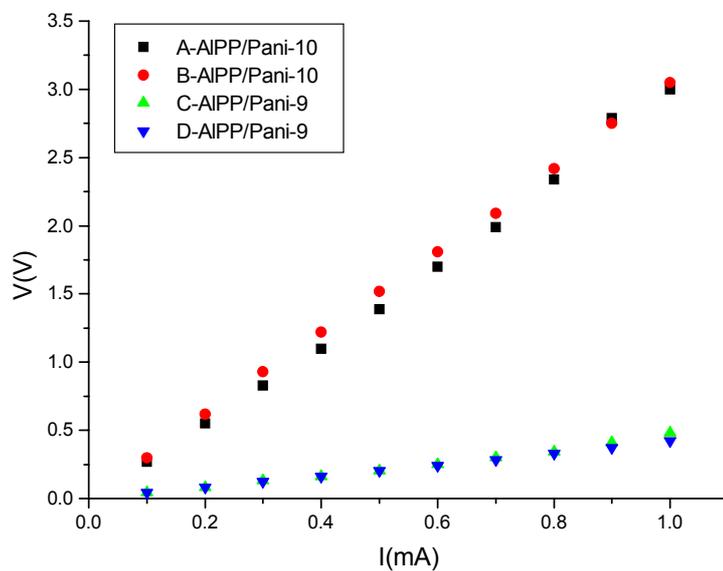


Figura 34: Medidas $I \times V$ das amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10.

4.2.1 – Reação do AIPP/Pani com vapores de NH₃

A amostra AIPP/Pani-11 foi submetida à reação com vapores de NH₃. Esta amostra, transparente e flexível, é similar à amostra AIPP/Pani-8, mas contendo quantidade ainda menor de polianilina (Tabela 8). O contato com a água, presente em grande quantidade no gel, leva a formação da espécie OH⁻, conforme a reação:



O contato com as espécies OH⁻ promove a desprotonação da sal esmeraldina (reação ácido/base), convertendo-a para a forma de base esmeraldina, de acordo com o ilustrado na Figura 4.

A amostra AIPP/Pani-11, inicialmente verde, depois de aproximadamente 3 horas de reação com vapores básicos, adquiriu a coloração azul, indicando a conversão do sal esmeraldina para a forma desprotonada, a base esmeraldina. Este indício foi confirmado através da técnica de espectroscopia UV-Vis, com o aparecimento de novas bandas características da base esmeraldina (580 e 312 nm) e o concomitante desaparecimento das bandas relativas ao SE, na Figura 35. A mudança de cor observada na amostra é reversível, e a cor verde pode ser re-estabelecida se as amostras forem submetidas a vapores ácidos. Estes resultados fazem deste material um candidato em potencial para aplicações em sensores óticos de NH₃ ou de pH, por exemplo.

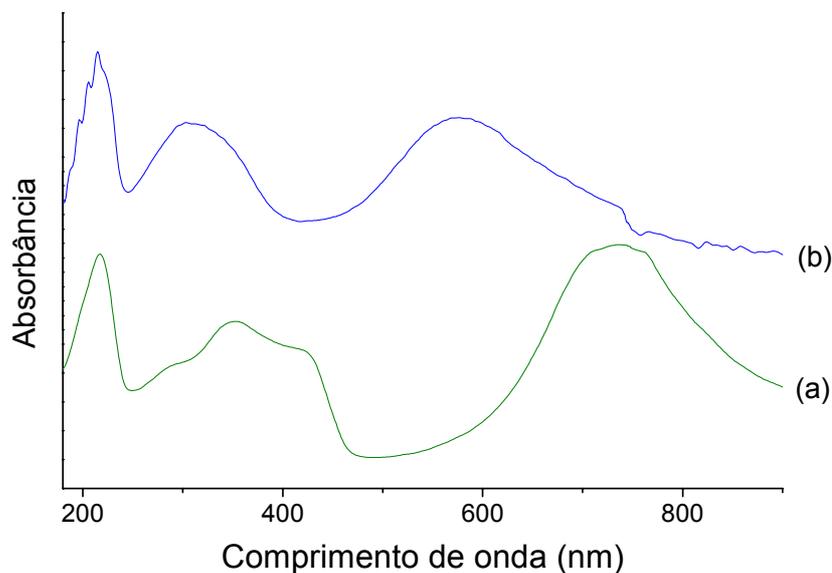


Figura 35: Espectros UV-Vis da amostra AIPP/Pani-11 (a), e da mesma amostra após a reação com vapores de NH_3 (b). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Os resultados apresentados até então confirmam a viabilidade inicial da proposta. Amostras híbridas transparentes, flexíveis e auto-suportadas puderam ser preparadas através do ajuste das quantidades totais de monômero e oxidante, bem como da relação estequiométrica existente entre eles. Por outro lado, amostras preparadas através da adição inicial de altas quantidades de monômero e oxidante, levaram à formação de materiais híbridos que não são possíveis de serem obtidos na forma de géis monolíticos e transparentes. Claramente, existe um limite máximo de polianilina que pode ser formado de modo a minimizar a quebra das cadeias de polifosfato que dão a coesão ao sistema, possibilitando assim amostras monolíticas e transparentes. Várias amostras não apresentadas e discutidas na Tabela 2 foram

preparadas, para que se pudesse estipular de modo empírico qual é este limite. Nas condições experimentais utilizadas (volume de solução de polifosfato de sódio de 5 mL, solução de nitrato de alumínio igual a 4 mL, tempo de reação de 3 horas e a temperatura ambiente) a máxima quantidade de anilina e persulfato que pode ser adicionada para manter a transparência de flexibilidade do sistema é 20 μL e 18 mg, respectivamente.

4.2.2 - Tratamento térmico das amostras

A amostra AIPP/Pani-10, bem como o AIPP puro (secos, na forma de pó) foram submetidos a tratamento térmico, visando obter informações sobre o comportamento destas amostras quando submetidas à diferentes temperaturas. Este tratamento térmico foi acompanhado pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho, difratometria de raios-X e EPR.

Na Figura 36 estão representados os difratogramas de raios-X do AIPP aquecido a diferentes temperaturas, sendo estas variando entre 100°C e 750°C. O difratograma de raios-X do AIPP puro, presente na Figura 39a, apresenta um grande halo amorfo, juntamente com picos estreitos indexados como sendo devidos ao nitrato de sódio. A presença desta fase cristalina é decorrente do processo de secagem do material, pois os íons Na^+ e NO_3^- que estavam originalmente “dissolvidos” cristalizaram após a retirada da água.

Observando os difratogramas, ilustrados na Figura 36 nota-se que os picos atribuídos à presença do nitrato de sódio desaparecem quando este material foi

aquecido à temperaturas superiores à 100°C, indicando que o nitrato de sódio presente originalmente na amostra seca desapareceu. Estes dados são condizentes com o desaparecimento da banda relacionada aos modos de estiramento do íon NO_3^- observado nos espectros IV destas amostras, a serem discutidos adiante. Podemos notar também que de 100 °C e até 550 °C o material apresenta-se amorfo, sendo os difratogramas muito similares entre si. Entretanto, o difratograma da amostra submetida à temperatura de 650°C, apresenta picos de difração bastante pronunciados, que são intensificados pelo aquecimento a 750 °C, indicando o surgimento de fases cristalinas no material. Entre essas fases foi possível identificar a presença de metafosfato de alumínio ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$), fosfato de alumínio (AlPO_4) e pirofosfato de sódio e alumínio (AlNaP_2O_7).

Na Figura 37 estão presentes os espectros IV do gel AIPP, nas diferentes temperaturas, onde é possível observar claramente a diminuição da banda atribuída aos modos de vibração das moléculas de água (3400 a 3200 e 1630 cm^{-1}) com o aquecimento, sendo que estas praticamente desaparecem a 350°C. Observa-se também que a banda na região de 1383 cm^{-1} , atribuída à presença do íon NO_3^- , diminui muito de intensidade e desaparece completamente quando a amostra foi aquecida a temperaturas superiores a 200°C. As bandas em 1120 e 950 cm^{-1} , associadas a grupos PO_3 terminais influenciadas pela ligação com o cátion Al^{3+} [51,64,65], também diminuem de intensidade com o aquecimento, sendo um forte indício de que esteja ocorrendo uma quebra das ligações P-O das cadeias de polifosfato, bem como das interações entre grupos fosfato e os íons alumínio.

Nesses espectros, observamos também o surgimento, a 350°C, de uma nova banda em 1280 cm^{-1} (Figura 38d). Esta banda pode ser atribuída ao modo de estiramento da ligação P=O em grupos metafosfato [51,64,65]. O motivo pelo qual essas bandas não eram observadas antes do aquecimento é o fato que as espécies PO_3 terminais eram predominantes, além de que possivelmente estas espécies estariam ligadas aos cátions alumínio bidentados, ou seja, um íon Al^{3+} sendo “compartilhado por duas cadeias de polifosfato. O espectro IV da amostra permanece praticamente inalterado entre 350°C e 750°C, temperatura onde ocorre a cristalização do material. Nesta temperatura, novas bandas características de espécies cristalinas produzidas são observadas, de acordo com a Figura 37h.

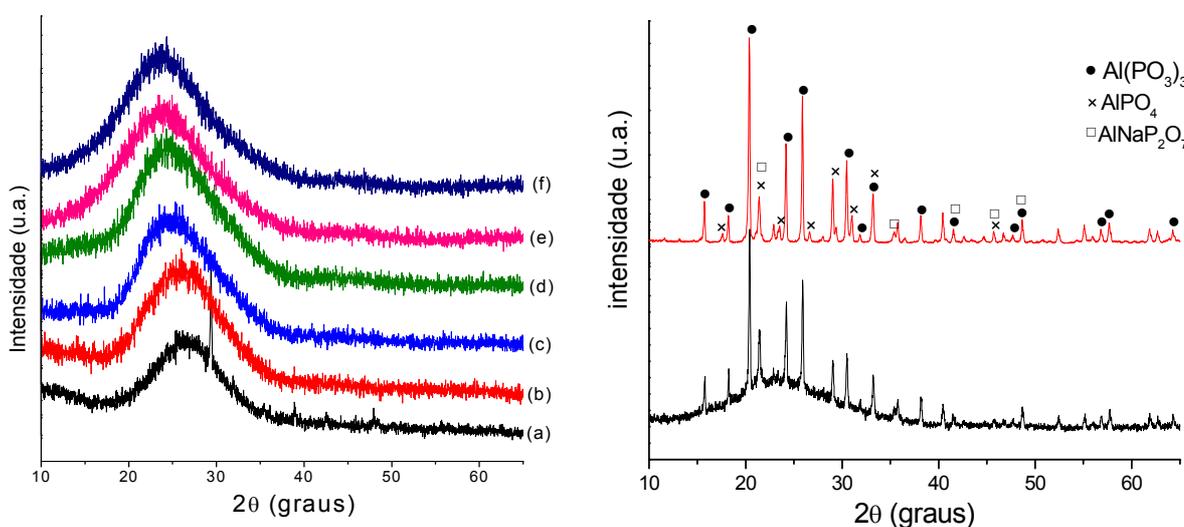


Figura 36: Difrátogramas de raios-X do AIPP à temperatura ambiente (a) e aquecido a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g) e 750°C (h).

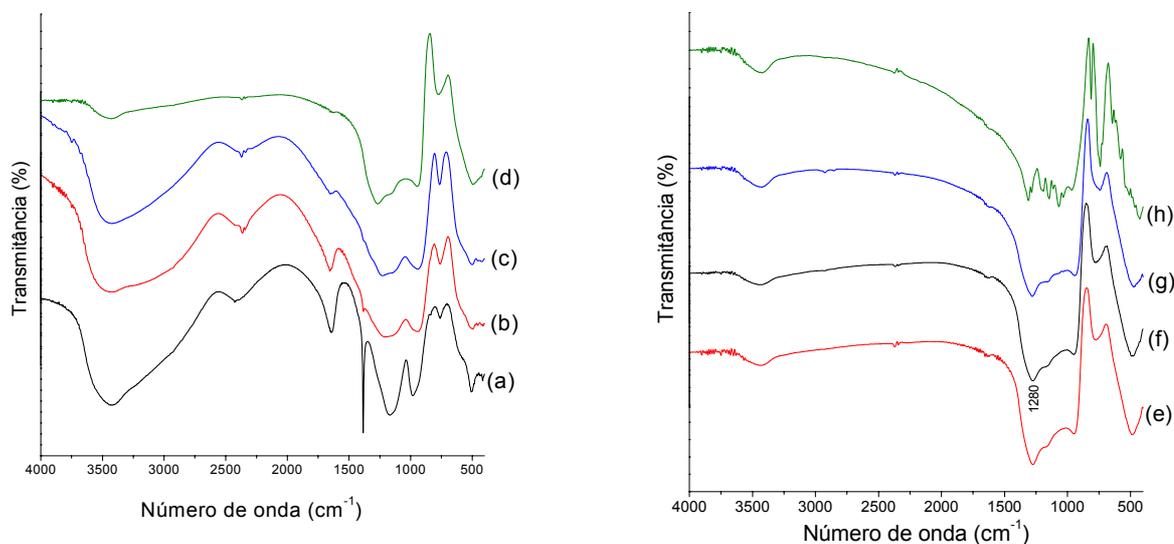


Figura 37: Espectros IV do AIPP aquecido à temperatura ambiente (a) e aquecido a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450 °C (e), 550°C (f), 650°C (g) e 750°C (h).

Um comportamento muito interessante nas amostras do AIPP puro, depois de submetidas à temperaturas superiores a 200°C, foi observado quando essas amostras foram irradiadas com raios-X (com $\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$). Observou-se o aparecimento de cor no local de incidência da radiação. A amostra aquecida a 200°C adquiriu uma coloração azul, e as amostras submetidas a temperaturas superiores apresentaram, todas, coloração rosa na região de incidência da radiação. Na tentativa de identificar a causa deste fenômeno, foram tirados espectros UV-Vis em modo refletância da amostra do AIPP à 200°C e 450°C, antes e depois de serem irradiadas. Estes espectros encontram-se na Figura 38 e 39 respectivamente. A amostra antes da irradiação não apresenta bandas no visível. Entretanto, após a irradiação, observa-se a presença de bandas, em 620 nm para a amostra aquecida a 200°C (azul), e em 530 nm para a

amostra aquecida a 450°C (rosa).

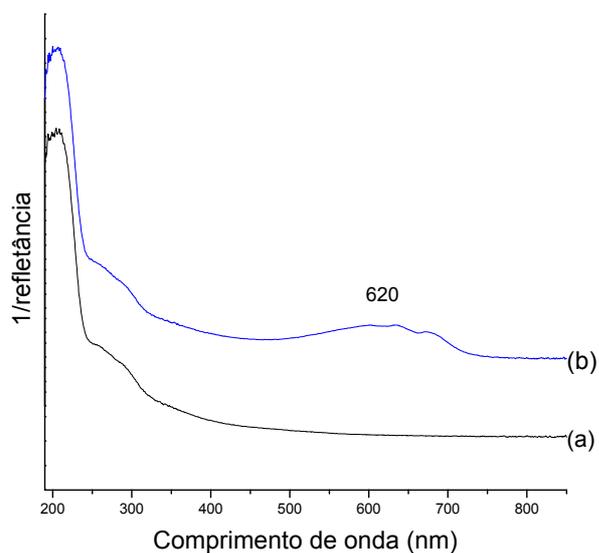


Figura 38: Espectros UV-Vis em modo refletância do AIPP aquecido a 200°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.

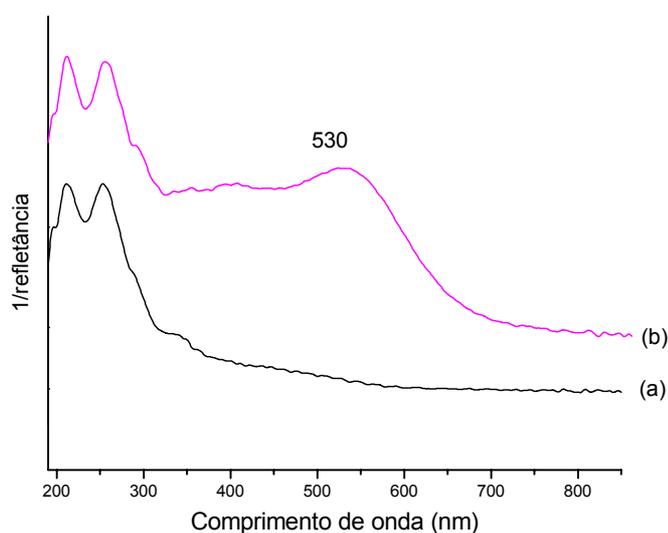


Figura 39: Espectros UV-Vis em modo refletância do AIPP aquecido a 450°C antes (a) e depois de e irradiado com raios-X (b).

Foram realizadas medidas de EPR do AIPP aquecido após a irradiação. A Figura

40a mostra o espectro de EPR do AIPP aquecido à 200°C, e a Figura 40b, o espectro do AIPP aquecido à 450°C. Uma vez que o AIPP antes de ser irradiado não apresenta sinal no EPR, esses sinais são devidos à formação de espécies paramagnéticas decorrentes da incidência da radiação. É importante ressaltar que a absorção no visível induzida pela da radiação só ocorre depois que a amostra foi submetida ao tratamento térmico, ou seja, é decorrente de mudanças estruturais causadas no gel de AIPP pelo aquecimento e depende também da temperatura a qual a amostra foi submetida.

O espectro do AIPP aquecido a 450°C apresenta-se como um dubleto com ΔH de 40 G, muito similar ao observado por Ebeling e cols. em vidros à base de fosfato [89]. O desdobramento das linhas de ressonância em espectros de EPR deve-se a interações do elétron desemparelhado com núcleos paramagnéticos vizinhos. No caso do AIPP, somente o ^{31}P tem núcleo que apresenta momento magnético ($I = 1/2$), e o número de linhas esperado através do desdobramento hiperfino devido à interações do elétron com um núcleo de ^{31}P é $(2I + 1) = 2$, exatamente como observado no espectro na Figura 40b. De maneira similar ao observado em vidros fosfato irradiados [89-92], este espectro pode ser atribuído à presença de elétrons desemparelhados em um ou dois átomos de oxigênio não-ligantes de grupamentos PO_4^- , de acordo com o esquema ilustrado na Figura 41, sendo esta espécie condizente com uma banda de absorção em 530 nm, exatamente como observado para o AIPP aquecido em temperaturas superiores à 300°C, após a irradiação com raios-X. Um dado interessante é que esta espécie depende de grupos $\text{P}=\text{O}$ em grupos metafosfato, e de acordo com os espectros IV discutidos anteriormente (Figura 37), estes grupos foram detectados neste material

após aquecimento a 350°C, fato confirmado pela presença da banda em 1280 cm⁻¹ no espectro IV desta amostra.

A espécie formada após a irradiação da amostra aquecida a 200°C ainda não foi identificada. O sinal observado no espectro de EPR dessa amostra não pode ser comparado com os observados em sistemas similares. Do mesmo modo, a banda observada no espectro UV-Vis em 620 nm também não foi reportada em sistemas já conhecidos. O espectro IV desta amostra (Figura 39b) é muito similar ao da amostra aquecida a 100°C, cujo efeito de formação de cor por irradiação não é observado, dificultando a compreensão de qualquer mudança estrutural ocorrida. É notório, entretanto, a ausência da banda em 1280 cm⁻¹ (ν P=O), que só aparece a 350°C. Estudos mais aprofundados, como por exemplo, o estudo das modificações estruturais deste material por espectroscopia Raman e ³¹P-CP-MAS-RMN, se farão necessários para elucidar esta questão.

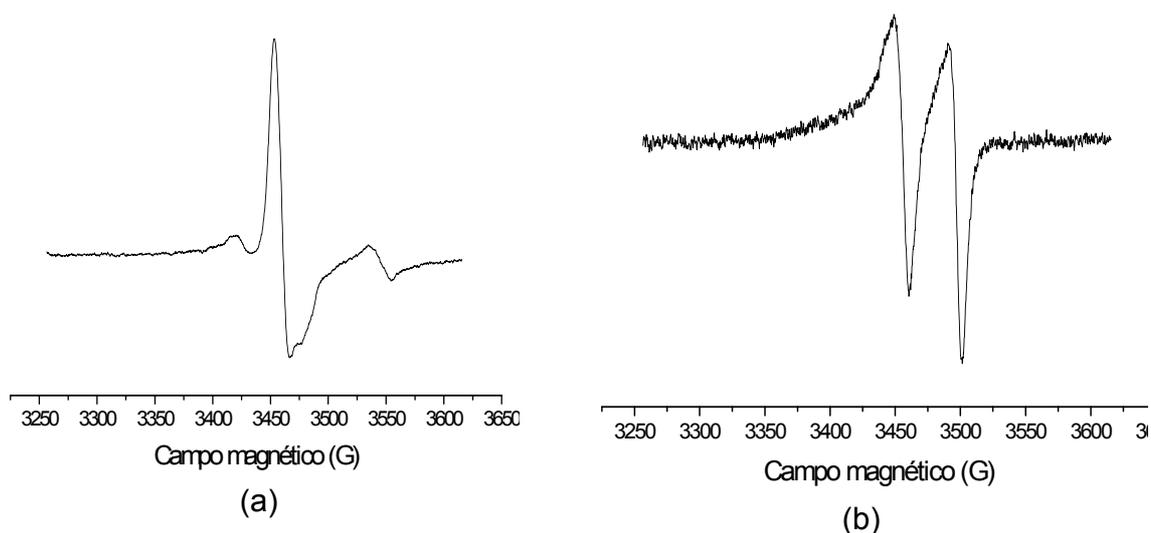


Figura 40: Espectros de EPR do AIPP aquecido a 200°C (a) e a 450°C (b), após a incidência de raios X.

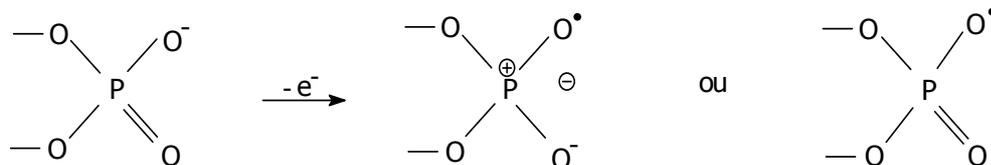


Figura 41: Representação esquemática da formação de elétrons desemparelhados em grupamentos PO_4^- .

O mesmo tratamento térmico descrito anteriormente para a amostra do AIPP puro foi realizado na amostra AIPP/Pani-10. Os difratogramas de raios-X da amostra AIPP/Pani-10, antes do aquecimento e também depois de aquecida nas diferentes temperaturas, estão presentes na Figura 42. Observamos que o difratograma da amostra seca à temperatura ambiente apresenta uma certa estruturação, o que é um indício de que a PANI pode apresentar em certo grau de “organização” neste material. Este fato estaria de acordo com os dados obtidos por espectroscopia UV-Vis, Raman e EPR, que indicam a presença de cadeias mais estendidas nesta amostra. Isso facilita uma maior organização entre as cadeias da polianilina. Além disso, neste caso a presença do nitrato de sódio não foi detectada. No difratograma da amostra aquecida a 100°C e 200°C, ainda é possível observar esses indícios de organização das cadeias da polianilina. A amostra se amorfiza por completo a partir de 350°C e cristaliza-se a 750°C, formando $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e AlPO_4 . A fase AlNaP_2O_7 , formada no AIPP aquecido a 650°C, não foi detectada nos produtos de cristalização do AIPP/Pani-10, confirmando que os íons Na^+ e NO_3^- são eliminados nas sucessivas etapas de lavagem do material híbrido. Outro fato interessante é que a cristalização no AIPP/Pani-10 inicia-se em temperaturas superiores (750°C) que no AIPP puro

(650°C), indicando que a presença da polianilina no material interfere na sua cristalização.

Na Figura 43 tem-se os espectros IV da amostra AIPP/Pani-10 aquecida às diferentes temperaturas. No espectro da amostra AIPP/Pani é possível observar a presença das bandas características da polianilina na forma de sal esmeraldina, marcadas com asterisco, e cujas atribuições já foram citadas anteriormente. Entretanto, com o aquecimento, observa-se uma diminuição da intensidade destas bandas. No espectro da amostra aquecida a 450°C observa-se a ocorrência de uma banda na região de 3200 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída á deformação axial da ligação N-H decorrente da formação de sais de amônio. Espectros no infravermelho de sais de aminas primárias apresentam também bandas múltiplas na região de 2800 a 2000 [93], como pode ser também observado no espectro da amostra a 450°C. O surgimento de novas bandas também é observado no espectro da amostra aquecida a 550°C, que aparecem na região de 2960, 2900, 1090 e 1040 cm^{-1} . Essas novas bandas podem ser decorrentes dos produtos intermediários formados no processo de decomposição da polianilina, o que estaria de acordo com os resultados obtidos por análise termogravimétrica, previamente discutidos, onde se observou que a decomposição da polianilina ocorre entre 450°C e 600°C. Acima de 600°C os espectros são similares aos observados para o AIPP nesta faixa de temperatura.

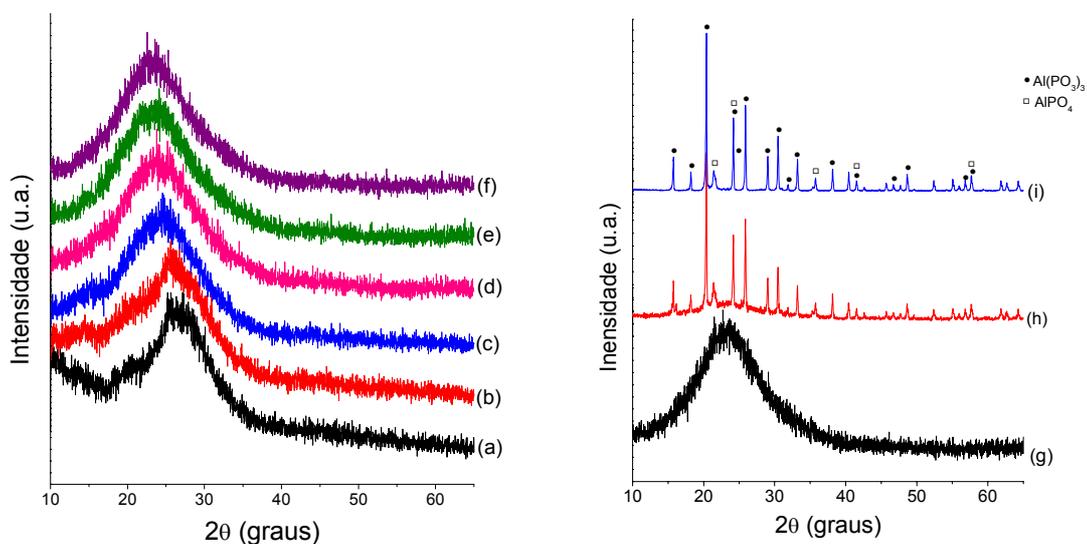


Figura 42: Difratogramas da amostra AIPP/Pani-10 a temperatura ambiente (a) e aquecido a 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g), 750°C (h) e 850°C (i). Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

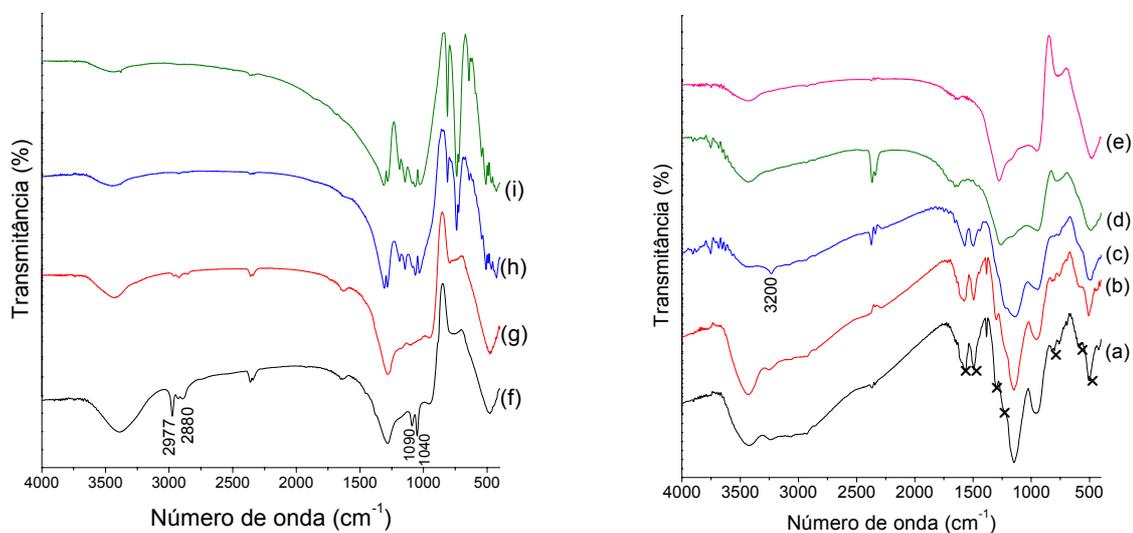


Figura 43: Espectros IV da amostra AIPP/Pani a temperatura ambiente (a) e aquecido à 100°C (b), 200°C (c), 350°C (d), 450°C (e), 550°C (f), 650°C (g), 750°C (h) e 850°C (i).

x indica as bandas da polianilina, SE.

Uma vez que as amostras do AIPP puro aquecidas apresentam efeitos induzidos pela incidência da radiação decorrentes de mudanças estruturais ocorridas depois do aquecimento, o mesmo estudo foi realizado para a amostra híbrida AIPP/Pani-10, no intuito de identificar possíveis efeitos da radiação nesta amostra depois de submetida ao tratamento térmico. Foram tirados espectros UV-Vis em modo refletância e também de EPR das amostras aquecidas a 200°C e 450°C antes e depois de serem irradiadas com raios-X. Os espectros UV-Vis em modo refletância dessas amostras encontram-se nas Figuras 44 e 45.

Podemos observar claramente que em ambos os casos, nenhuma alteração ocorre nos espectros depois da irradiação. Os espectros da amostra aquecida a 200°C ainda apresentam as bandas características do sal esmeraldina, confirmando que o polímero não sofreu deformação nesta temperatura (conforme esperado e observado na curva de TGA). Entretanto, nos espectros UV-Vis da amostra depois de aquecida a 450°C, estas bandas não estão presentes, indicando que a essa temperatura a polianilina já está sofrendo o processo de decomposição, conforme também observado pela análise termogravimétrica.

O espectro de EPR da amostra aquecida a 200°C apresenta um sinal onde é possível observar três valores de g : $g_1=2,0037$, $g_2=2,0021$ e $g_3=2,0029$. O desdobramento do sinal do radical nesta três linhas após o aquecimento, indica que o radical está presente em um ambiente anisotrópico de baixa simetria, resultando em três eixos de magnetização diferentes, o que acarreta nas três linhas observadas no espectro de EPR. Este efeito pode estar relacionado com uma maior estruturação das cadeias da polianilina decorrente do aquecimento. No sinal de EPR dessa amostra

depois de irradiada com raios-X, podemos observar a presença de três linhas adicionais. Esse fato pode ser um indício de uma possível localização do radical sobre, ou próximo do átomo de nitrogênio. Uma vez que o nitrogênio também tem spin nuclear, uma interação deste com o radical livre, acarreta no desdobramento das linhas, como o observado no detalhe da Figura 46b. É interessante notar que o efeito causado pela irradiação no AIPP puro não se observa na amostra AIPP/Pani-10, (ou seja, não foram observadas as bandas nos espectros UV-Vis e EPR), como seria esperado se as duas fases (cadeias de polifosfato e de polianilina) estivessem isoladas no material. Estes dados, juntamente com a estruturação observada no espectro de EPR discutido anteriormente, indicam que a polianilina e o polifosfato estão efetivamente interagindo no material aquecido a 200°C. Estudos mais aprofundados (^{31}P -RMN, Espectroscopia Raman, XPS) se farão necessários para identificar esta interação.

O espectro de EPR da amostra AIPP/Pani-10 aquecida a 450°C antes e de depois de ser irradiada apresenta somente em sinal de radical livre conforme observado na Figura 47, provavelmente devido à radicais formados no processo de decomposição da polianilina.

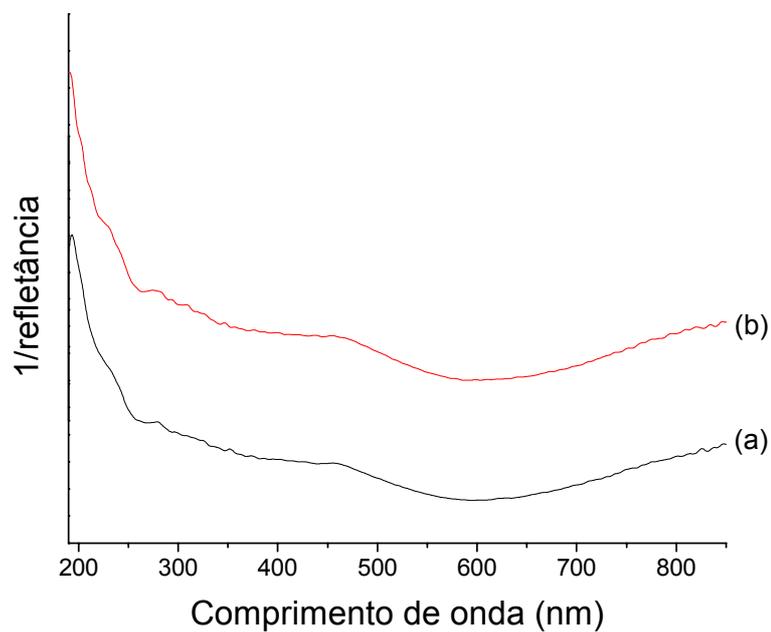


Figura 44: Espectros UV-Vis em modo refletância da amostra AIPP/Pani-10 aquecida a 200°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.

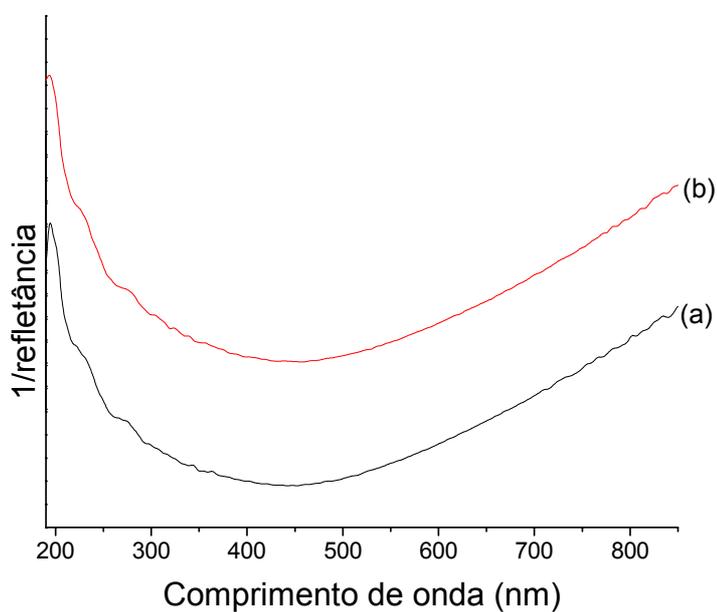


Figura 45: Espectros UV-Vis em modo refletância da amostra AIPP/Pani-10 aquecida a 450°C antes (a) e depois (b) da irradiação com raios-X.

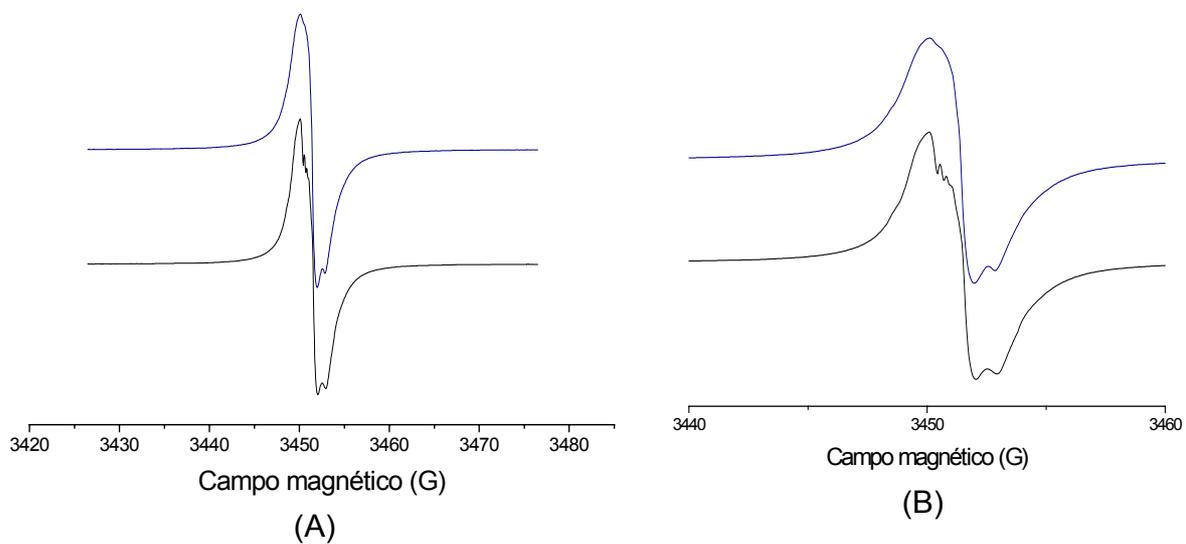


Figura 46: (A) Espectros EPR da amostra do híbrido aquecida à 200°C antes (a) e depois (b) de irradiada; (B) detalhe da região compreendida entre 380 e 600 G.

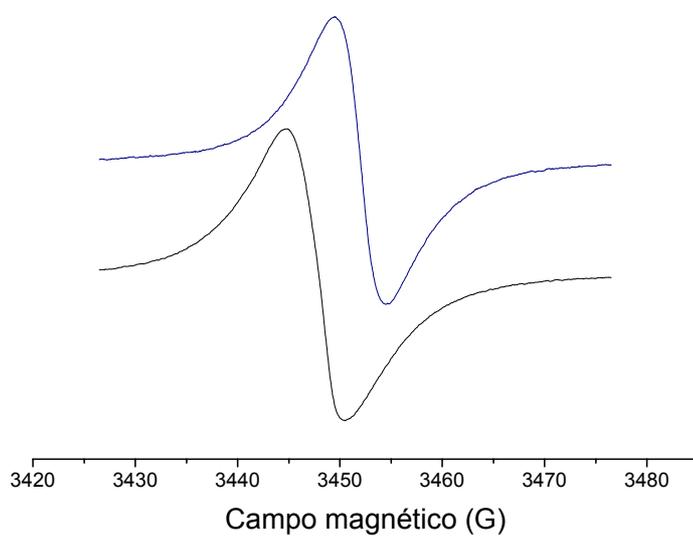


Figura 47: Espectros EPR da amostra do híbrido aquecida a 450°C antes (a) e depois (b) de irradiada.

4.2.3 – Modelos possíveis de interação entre as cadeias de polianilina e polifosfato

Os resultados experimentais descritos neste trabalho mostram que foi possível a obtenção de materiais híbridos AIPP/Pani altamente transparentes e homogêneos, onde a polianilina, que é insolúvel em água, encontra-se homogeneamente dispersa em um ambiente rico em água. Duas hipóteses poderiam explicar a transparência nestas amostras, esquematicamente ilustradas na Figura 48:

1 – os híbridos foram formados com as cargas negativas das cadeias de polifosfato atuando como contra-íons das cadeias positivamente carregadas do SE, em um arranjo supramolecular (Figura 48a);

2 – o polímero seria formado em pequenos domínios dispersos na matriz inorgânica, cujos tamanhos seriam menores que o comprimento de onda da luz visível (ou seja, suficientemente pequenos para não espalhar a luz visível, Figura 48b).

No primeiro caso, o poliânion inorgânico e o polímero orgânico estariam organizados em um arranjo supramolecular, e as cadeias de polianilina supostamente estariam em conformação mais estendida, com poucas interações intracadeias. No segundo caso, os híbridos atuariam como um verdadeiro nanocompósito, com as cadeias enoveladas em pequenas ilhas de polianilina. Os dados obtidos por espectroscopia UV-Vis, Raman e EPR indicam que as cadeias de polianilina nas amostras transparentes encontram-se com conformação enovelada, sendo, portanto, o segundo modelo mais adequado para estas amostras. Esta hipótese é bastante

consistente com o fato que a polianilina, por ser insolúvel em água, tende a minimizar sua interação com o ambiente rico em água do gel de AIPP, na forma de cadeias enoveladas.

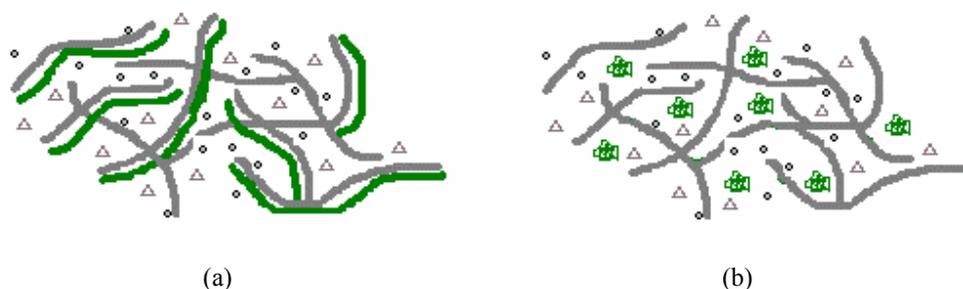


Figura 48: Representação esquemática dos modelos de interações propostos: (a) arranjo supramolecular com as cadeias de polifosfato atuando como contra ânion do sal esmeraldina; (b) Sal esmeraldina disperso na estrutura do gel na forma de pequenos domínios, onde  representa as cadeias de PP e  /  representam o sal esmeraldina.

As amostras AIPP/Pani-9 e AIPP/Pani-10, onde a quantidade de polianilina presente é muito superior (levando à formação das amostras na forma de pó), temos evidências por espectroscopia Raman, UV-Vis, EPR e por difratometria de raios-X, de que as cadeias do SE estão mais estendidas, o que pode ser decorrente da interação intercadeias devidas ao aumento significativo de polímero nas amostras, ou mesmo devido à interações com cadeias de polifosfato similares ao apresentado na Figura 48b. Entretanto, não temos nenhuma informação que nos permita afirmar com precisão a disposição da polianilina nestas amostras.

Para ambos os casos, em teoria, as cadeias de polifosfato, os íons nitrato e os íons fosfato livres poderiam estar atuando como contra-íons da polianilina. Entretanto, acredita-se que o mais provável é que os íons PO_4^{3-} estejam desempenhando este papel, devido às seguintes evidências: (i) as amostras contendo polianilina e que foram lavadas não apresentam a banda característica do íon NO_3^- nos espectros IV; (ii) a quantidade de íons PO_4^{3-} livres, detectadas por ^{31}P -RMN, aumenta com a quantidade de polianilina no material.

4.3 –Híbridos AIPP/Polipirrol

Tendo em vista o sucesso na obtenção dos materiais híbridos do AIPP com a polianilina, foram realizadas sínteses similares com o pirrol, onde as melhores condições empregadas na síntese dos híbridos AIPP/Pani foram utilizadas. Desta maneira, foram preparadas amostras mantendo-se as quantidades das soluções precursoras, a relação monômero/oxidante, bem como a quantidade (em mol) do monômero utilizada nas sínteses do AIPP/Pani.

Na síntese da amostra AIPP/Ppi-1, poucos minutos após a mistura das soluções precursoras, a solução resultante começou a adquirir tonalidade azulada, a qual foi aumentando de intensidade até atingir um tom de cinza escuro, sendo que em aproximadamente 10 minutos, adquiriu coloração preta. Depois de centrifugada, esta amostra foi deixada em repouso por 24 horas, obtendo-se assim a amostra na forma de gel, possibilitando a formação de filmes altamente homogêneos, maleáveis e

transparentes. Entretanto devido à alta intensidade da cor preta, não foi possível a obtenção de espectros UV-Vis do mesmo. Assim sendo, uma nova síntese foi proposta, desta vez diminuindo a quantidade de pirrol adicionado durante a etapa de síntese, levando à obtenção da amostra AIPP/Ppi-2. Esta amostra também possibilitou a formação de filmes homogêneos, maleáveis e transparentes. Uma imagem das amostras AIPP/Ppi-1 e 2 está presente na Figura 49.

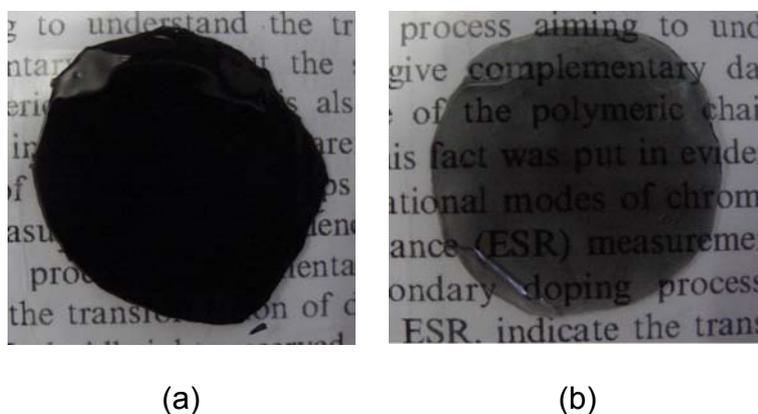


Figura 49: Imagem das amostras AIPP/Ppi-1 (a) e AIPP/Ppi-2 (b).

A intensa coloração preta das amostras tornou-se o primeiro indício da formação do polipirrol. Este indício pode ser confirmado através de espectroscopia UV-Vs. Na Figura 50, estão presentes os espectros do AIPP puro (a), bem como o espectro da amostra AIPP/Ppi-2 (b), que apresenta além das bandas do AIPP, uma banda na região de 460 nm (2,7 eV), que é característica do polipirrol com alto grau de oxidação [4], e uma outra banda centrada em 750 nm atribuída à absorção do pólaron, ou seja, à transição do estado fundamental para o nível polarônico no polipirrol [94,95].

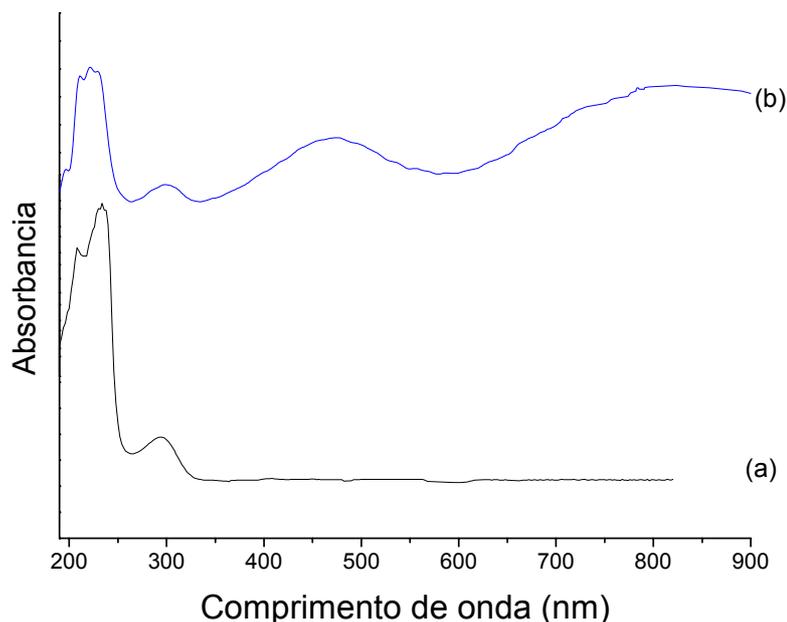


Figura 50: Espectro de absorção do AIPP puro (a) de da amostra AIPP/Ppi-2 (b). Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Essas amostras foram também caracterizadas utilizando a técnica de espectroscopia Raman. Na Figura 51 estão presentes o espectro do AIPP (a), bem como o espectro da amostra AIPP/Ppi-1 (b) e AIPP/Ppi-2 (c). As bandas presentes nestes espectros são características do polipirrol no seu estado oxidado [96], onde a atribuição das principais bandas pode ser realizada da seguinte maneira: a banda centrada em 1609 cm^{-1} é devida ao modo de estiramento C=C; a banda em 1500 cm^{-1} é devida ao estiramento C-N simétrico; a banda em 1362 pode ser atribuída ao estiramento C-N assimétrico; a banda em 1244 cm^{-1} é devida à deformação C-H assimétrica no plano; as bandas em 1090 e 1054 cm^{-1} correspondem à deformações C-H; a banda em 981

cm^{-1} é atribuída à deformação do anel associado ao dicátion (bipôlaron), e a banda em 932 cm^{-1} associada ao radical cátion (pôlaron) [20,96-99].

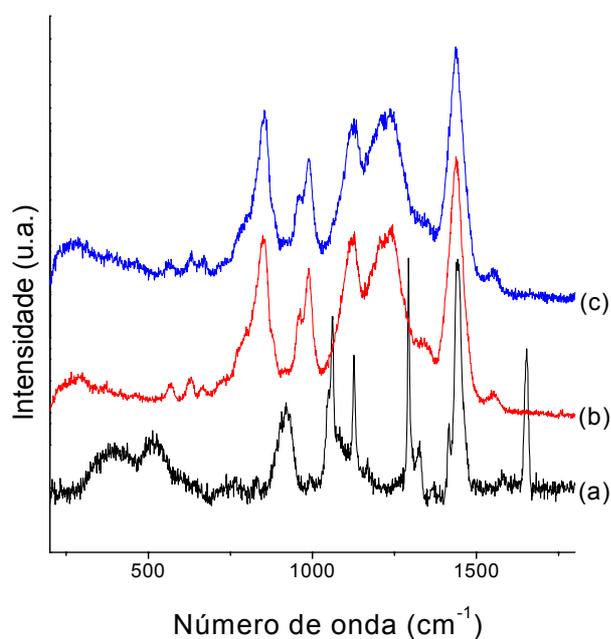


Figura 51: Espectros Raman do AIPP (a), da amostra AIPP/Ppi-1 (b) e AIPP/Ppi-2 (c).

Tabela 10: Atribuições tentativa das bandas dos espectros Raman dos híbridos AIPP/Ppi.

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Referência
932	Banda polarônica	20,96-99
981	Deformação do anel associado ao bipôlaron	20,96-99
1054	δ C-H	20,96-99
1090	δ C-H	20,96-99
1244	δ C-H assimétrica no plano do anel	20,96-99
1362	ν assimétrico C-N	20,96-99
1500	ν simétrico C-N	20,96-99
1609	ν simétrico C=C	20,96-99

A amostra AIPP/Ppi-3, sintetizada adicionando-se maiores quantidades de pirrol ao meio reacional, foi obtida na forma de um pó preto. Como já mencionado anteriormente, na discussão das amostras AIPP/Pani-9 e 10, a maior quantidade de polímero presente na amostra, interfere na coesão das cadeias de polifosfato, que é o que dá as características do material na forma de gel monolítico e transparente. Comportamento similar foi observado para os materiais híbridos com o polipirrol.

Essas amostras foram também caracterizadas por espectroscopia IV. Os espectros das amostras AIPP/Ppi-1 e AIPP/Ppi-3 encontram-se na Figura 52, onde podemos observar claramente o surgimento de novas bandas no espectro da amostra AIPP/Ppi-3, Figura 52c, as quais são atribuídas ao polipirrol presente em maior quantidade nesta amostra. As atribuições tentativas das principais bandas que caracterizam o polipirrol no estado oxidado estão relacionadas na Tabela 11.

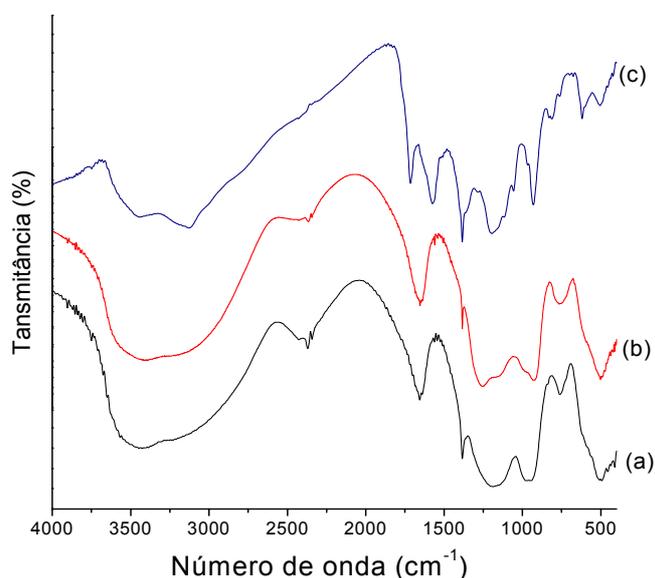


Figura 52: Espectro IV do Alpp puro (a) e das amostras AIPP/Ppi-1 (b) e AIPP/Ppi-3 (c).

Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Tabela 11: Atribuições tentativa das bandas presentes nas nos espectros da amostra AIPP/Ppi-3.

Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3440	Estiramento N-H, no Ppi oxidado	99
1550	Estiramento C-C	99
1270	δ N-H no plano	99
1090	δ C-H no plano	99

O termograma da amostra AIPP/Ppi-3, bem como do AIPP, realizado sob atmosfera de ar, encontra-se na Figura 53. Nota-se, na amostra do híbrido, uma pronunciada perda de massa entre 110°C e 540°C, não observada no AIPP puro, atribuída á decomposição do polipirrol. De acordo com estes dados, estima-se a quantidade de 43 % de polipirrol, em massa, nesta amostra.

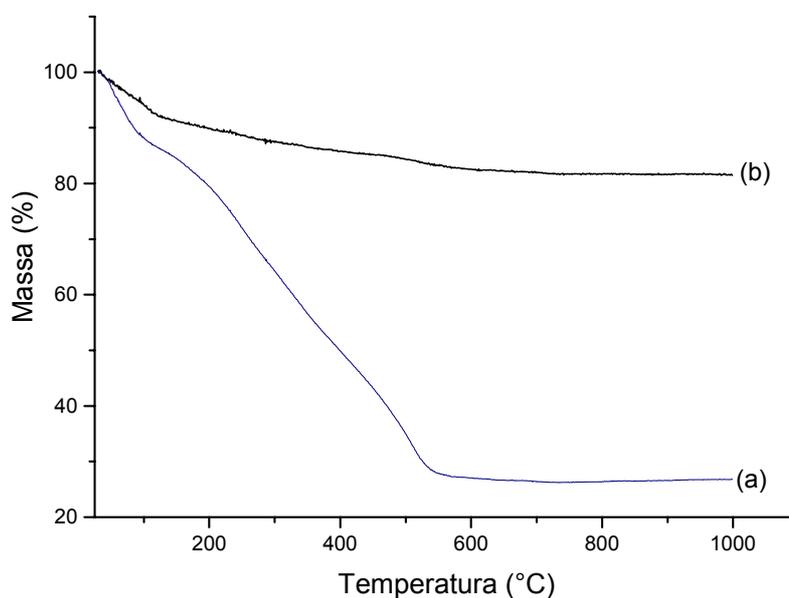


Figura 53: Termograma da amostra AIPP/Ppi-3 (a) e do AIPP puro (b).

A presença de espécies pôlarônicas nos materiais híbridos AIPP/Ppi foi também confirmada por EPR. Os espectros presentes na Figura 54 apresentam sinal característico de radical livre. Podemos observar que a intensidade do sinal da amostra AIPP/Ppi-2 é muito maior quando comparado com o sinal da amostra AIPP/Ppi-1. Esse fato já era esperado uma vez que a amostra AIPP/Ppi-2 foi sintetizada com maiores quantidades de pirrol adicionadas ao meio reacional. Comportamento similar foi observado para a amostra AIPP/Ppi-3 em comparação à AIPP/Ppi-2. O número de spin por grama bem como o valor do fator g de cada uma das amostras dos híbridos AIPP/Ppi encontram-se na Tabela 12.

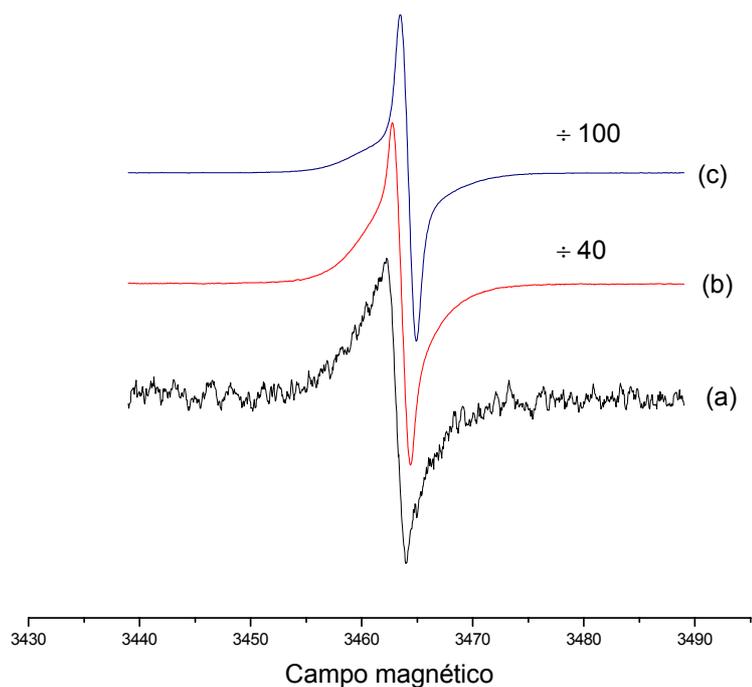


Figura 54: Espectros EPR das amostras AIPP/Ppi-2 (a), AIPP/Ppi-1 (b) e AIPP/Ppi-3 (c).

Tabela 12: Concentração spin/g presente nas amostras dos híbridos AIPP/Ppi.

Amostra	Spin/g	Fator g
AIPP/Ppi-1	$4,7 \times 10^{12}$	2,0027
AIPP/Ppi-2	$7,9 \times 10^{15}$	2,0027
AIPP/Ppi-3	$2,7 \times 10^{17}$	2,0027

Os resultados apresentados anteriormente indicam que, assim como no sistema AIPP/Pani, o objetivo de se obter híbridos formados entre o AIPP e o polipirrol foi atingido com sucesso, uma vez que esses materiais apresentam-se na forma de géis monolíticos, maleáveis, transparentes e com alto grau de homogeneidade. Novamente em concordância com o observado para o sistema AIPP/Pani, a obtenção de amostras transparentes e monolíticas dependem fundamentalmente da quantidade inicial de precursores do polímero, indicando quem como esperado, este é um comportamento geral para híbridos com estas características. Os resultados apresentados neste trabalho envolvendo os híbridos AIPP/Pani e AIPP/Ppi abrem excelentes perspectivas para aplicações práticas destes materiais, assim como fornecem subsídios experimentais para a obtenção de um grande número de novos materiais híbridos formados entre o AIPP e diferentes polímeros, condutores ou não.

5 - Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho dizem respeito à um sistema inédito, o qual apresenta grande possibilidade de aplicação em um série de dispositivos. Como não existiam dados que indicassem um caminho para a obtenção desses híbridos, a realização de uma série de experimentos empíricos no início do trabalho foi de extrema importância, uma vez que possibilitaram a otimização das condições de síntese dos materiais híbridos formados entre o gel de polifosfato de alumínio e a polianilina e o polipirrol.

A principal conclusão resultante deste trabalho é que os híbridos AIPP/Polianilina e AIPP/Plipirrol podem ser obtidos na forma de filmes transparentes, maleáveis e auto-suportados através de reações em uma única etapa, onde tanto o AIPP como o polímero condutor são sintetizados conjuntamente. Os fatores determinantes para o sucesso deste procedimento estão relacionados com o controle adequado da relação monômero/oxidante, das quantidades iniciais de monômero e do oxidante (em relação às quantidades de precursores do gel de AIPP) e do tempo de reação. Como a estrutura monolítica do gel de AIPP depende de forças supramoleculares de interação entre as cadeias de polifosfato e os cátions Al^{3+} , existe uma quantidade mínima de polímero capaz de se incorporar ao sistema sem destruição desta força de coesão. De acordo com os dados espectroscópicos, foi possível propor um modelo destes materiais, onde as cadeias de polímero estariam dispersas pela estrutura do gel na forma de pequenas ilhas em dimensões nanométricas.

Híbridos AIPP/Pani e AIPP/Ppi também podem ser formados com quantidades elevadas de polímero. Nestes casos, o sistema é obtido na forma de pó, apresentando características totalmente distintas das observadas nas amostras monolíticas. A formação destes materiais, sua caracterização física e a caracterização dos materiais formados por seu tratamento térmico auxiliaram na compreensão do sistema. Além disso, estas amostras podem apresentar, também, propriedades bastante interessantes, haja vista seus valores consideráveis de condutividade.

O aparecimento de cor nas amostras de AIPP aquecido, após a incidência de radiação de raios-X, foi um resultado bastante inesperado e bastante interessante, principalmente pela possibilidade de utilização destes materiais como dosímetros ou detectores de radiação. Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, embora ainda inconclusivos (no que diz respeito a um melhor conhecimento das modificações estruturais causadas no material), abrem um grande leque de possibilidades de exploração deste sistema, principalmente se levarmos em conta a diferença no comportamento observado na amostra de AIPP e AIPP/Polianilina.

Com base nos estudos apresentados neste trabalho, podemos destacar, de maneira mais específica, as seguintes conclusões:

1 – os materiais híbridos formados com a polianilina e o polipirrol foram obtidos com alto grau de homogeneidade, formando géis monolíticos, transparentes e maleáveis, com ambos os polímeros sendo formados em sua forma mais condutora;

2 – foi possível determinar um limite para a quantidade de polímero formada no híbrido, de modo a manter as características do gel monolítico e transparente;

3 – as amostras obtidas com maiores quantidades de polímero, obtidas na forma de pó apresentaram características diferenciadas, com as cadeias do polímero em conformação aparentemente mais estendidas que aquelas formadas no gel monolítico;

4 – o tratamento térmico do AIPP acarreta em mudanças estruturais que possibilitam a formação de “centros de cor” no material após irradiação com raios-X;

5 – o tratamento térmico do AIPP/Pani-10 a 200°C acarreta em mudanças nas disposições das cadeias de polianilina no material, formando, aparentemente, uma distribuição anisotrópica dos spins. A irradiação desta amostra com raios-X causa modificações na disposição dos spins, que ainda não foram compreendidas.

7 - Etapas Futuras

Como proposta de continuidade deste trabalho, podemos citar os seguintes itens:

i) estudo das modificações estruturais causadas nas amostras AIPP e AIPP/Polianilina com o aquecimento, através das técnicas de ^{31}P -CP-MAS-RMN, espectroscopia Raman e XPS;

ii) estudo eletroquímico das amostras AIPP/Polianilina e AIPP/Polipirrol, principalmente por voltametria cíclica;

iii) síntese e caracterização de novas amostras AIPP/Polianilina e AIPP/Polipirrol, aumentando-se ainda mais as quantidades de polímero;

iv) estudo do comportamento elétrico das amostras AIPP/polímero, principalmente a partir de medidas de impedância complexa.

Referências Bibliográficas

- [1] – Chujo, Y.; Organic-inorganic hybrid materials. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v.1, p. 806-811, 1996.
- [2] – MacLachlan, M. J.; Manners I.; Ozin, G. A.. NeW (Inter)Faces: polymers and inorganic materials. **Advanced Materials**, 12, p 675-681, 2000.
- [3] – Pyun, J.; Matyjaszewski, K.. Synthesis of nanocomposites organic/inorganic hybrids materials using controlled “living” radical. **Chemistry of Materials**, v.13, p. 3436-3448, 2001.
- [4] – Castelvetro V.; De Vita, C.. Nanostructured hybrids materials from aqueous polymer dispersion. **Advances in Colloid and Interface Science**, *in press*, 2004.
- [5] – Guizard C.; Bac, A.; Barboiu, M.; Hovnanian, N.. Hybrids organic-inorganic membranes with specific transport properties. Applications in separation and sensor technologies. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 167-180, 2001.
- [6] – Sharp, K. G.. Inorganic/organic hybrids materials. **Advanced Materials**, v.10, p.1243-1248, 1998.
- [7] – Messori, M.; Toselli, M.; Pilati, F.; Mascia, L.; Tonelli, C.. Synthesis and characterization of silica hybrids based on poly(ϵ -caprolactone-b-perfluoropolyether-b- ϵ -caprolactone). **European Polymer Journal**, v.38, p.1129-1136, 2002.
- [8] – Frings, S.; Meinema, H. A.; Nostrum, C. F. van; Linde, R. van der.. Organic-inorganic hybrids coatings for coil coating application based on polyesters and tetraethoxyusilane. **Progress in Organic Coatings**, v.33, p.126-130, 1998.

- [9] – Sanches, C.; Soller-Illia, G. J. de A. A.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V.. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3061-3083, 2001.
- [10] – Maia, D.; De Paoli, M-A.; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S.. Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras. **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- [11] – Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. **Química Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- [12] – Livage, J.; Gangulli, D.. Sol-gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 68, p. 365-381, 2001.
- [13] – Wen, J.; Wilkes, G. L.. Organic/Inorganic hybrids network materials by the sol-gel approach. **Chemistry of Materials**, v. 8, p.1667-1681, 1996.
- [14] – Schottner, G.. Hybrids sol-gel derived polymers: applications of multifunctional materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3422-3435, 2001.
- [15] – Kanatzidis, M. C.. Conductive polymers. **Chem. Eng. News**, v. 3, p. 36-54, 1990.
- [16] – Pron, A.; Ronnou, P.. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. **Progress in Polymers Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [17] – Schnitzler, D. C.. “Síntese, caracterização e propriedades de híbridos orgânicos/inorgânicos formados entre a polianilina e nanopartículas de diferentes óxidos de titânio obtidos pelo método sol-gel”, Dissertação de Mestrado, DQ-UFPR, 2003.

- [18] – Kumar, D.; Sharma, R. C.. Advances in conductive Polymers. **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1053-1060, 1998.
- [19] – Zarbin, A. J. G.; De Paoli, M-A.; Alves, O. L.. Nanocomposites glass/conductive polymers. **Synthetic Metals**, v. 99, p. 227-235, 1999.
- [20] – Zarbin, A. J. Z.. “Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros condutores com Vidros Porosos”, Tese de Doutorado, IQ-Unicamp, 1997.
- [21] – Bredas, J. L.; Street, G. B.. Polarons, bipolarons and solitons in conductive polymers. **Acc. Chem. Res**, v.18, p.309-315, 1985.
- [22] – Nascimento, G. M.; Silva, J. E. P.; Torresi, S. I. C.; Temperini, M. L. A.. Comparison of Secondary Doping and Thermal Treatment in Poly(diphenylamine) and Polyaniline Monitored by Resonance Raman Spectroscopy. **Macromolecules**, v. 36, p. 121-125, 2002.
- [23] – Engert, C.; Umapathy S.; Kiefer, W.; Hamaguchi, H.. Dynamic structure of charge carrier in polyaniline by near-infrared excited resonance Raman spectroscopy. **Chemical Physics Letters**, v. 218, p. 87-92, 1994.
- [24] – Geniès, E. M.; Boyle, A.; Lapkowski, M.; Tsintavis.. Polyaniline: a historical survey. **Synthetic Metals**, v. 36, p. 139-182, 1990.
- [25] – Syed, A. A., Dineson, M. K.. Polyaniline: a novel polymeric material. **Talanta**, v. 38, p.815-837, 1991.
- [26] – MacDiarmid, A. G.. Polyaniline and polypyrrole: where are we headed? **Synthetic Metals**, v.84, p. 27-34,1997

- [27] – Mattoso, L. H.. Polianilinas: Síntese Estrutura e Propriedades. **Química Nova**, v.19, p. 388-399, 1996.
- [28] – Rodrigues, M. A.; De Paoli, M-A.. Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline). **Synthetic Metals**, v. 41-43, p. 2957-2962,1991.
- [29] – Sariciftci, N. S.; Bartoneck, M.; Kuzmany, H. Analysis of various doping mechanisms in polyaniline by optical, FTIR and Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 29, p. E193-E202, 1989.
- [30] – Gospodinova, N.; Terlemezyan, L.. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline. **Progress in Polymers science**. V. 23, p. 1443-1484, 1998.
- [31] – Stejskal, J.; Gilbert, R. G.. Polyaniline. preparation of a conducting polymer. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 857-867, 2002.
- [32] - Wei, Y.; Jang, G-W.; Chan, C-C, Hsueh, K. F.;Hariharan, R.; Patel, S. A.;Whitecar, C. K.. Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives. **Journal of Physical Chemistry**, v.94, p. 7716-7721, 1990.
- [33] – MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J.. Secondary doping in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 85-92, 1995.
- [34] – Cao, Y.; Heeger, A. J.. Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate). **Synthetic Metals**, v. 52, p. 193-200, 1992.
- [35] – Xie, H-Q.; Ma, Y-M.; Guo, J-S.. Secondary doping phenomena of two conductive polyaniline composites. **Synthetic Metals**, v. 123, p. 47-52, 2001.

- [36] - Kahol, P. K., Kumar, K. K. S.; Geetha, S.; Trivedi, D. C.. Effect of dopants on electron localization length in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 139, p. 191-200, 2003.
- [37] – Wang, L-X.; Li, X-G.; Yang, Y-L.. Preparation, properties and applications of Polypyrrole. **Reactive & Functional Polymers**, v. 47, p. 125-139, 2001.
- [38] – Song, K. T., Lee, J. Y.; Kim, H. D.; Kim, D. Y.; Kim, S. Y.; Kim, C. Y.. Solvent effects on the characteristics of soluble polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 110, p. 57-63, 2000.
- [39] – Bart, A.; Dunsch, L.; Naarmann, H.; Schmeißer, D.; Göpel, W.. ESR studies of polypyrrole films with a two-dimensional microstructure. **Synthetic Metals**, v. 61, p.167-170, 1993.
- [40] – Sutton, S. J.; Vaughan, A. S.. Morphology and molecular ordering in films of Polypyrrole p-Toluene sulfonate. **Polymer**, v. 37, p. 5367-5374, 1996.
- [41] - Lee, J. Y.; Kim, D. Y.; Kim, C. Y.. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents. **Synthetic Metals**, v. 74, p. 103-106, 1995.
- [42] – Gonçalves, A., B.; Mangrich, A. S.; Zarbin, A. J. G.. Polymerization of pyrrole between the layers of α -Tin(IV) bis(hydrogenphosphate). **Synthetic Metals**, v.114, p.119-124, 2000.
- [43] – Chen, F.; Shi, G.; Fu, M.; Qu, L.; Hong, X.. Raman spectroscopy evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film. **Synthetic Metals**, v. 132, p. 125-132, 2003.
- [44] – Scott, C.; Pfluger, P.; Krounbi, M. T.; Street, G. B.. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of organic-inorganic hybrids resins. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1932-1942, 2001.

[45] – Brédas, J. L.; Scott, J. C.; Yakushi, K.; Street, G. B.. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. **Physical Reviews B**, v. 30, n. 2, p. 1023-1025, 1984.

[46] – Deronzier, A.; Moutet, J-C.. Polypyrrole films containing metal complex: syntheses and application. **Coordination Chemistry Reviews**. V.147, p. 339-371, 1996.

[47] - Gómez-Romero, P.; Casan-Pastor, N.; Lira-Cantú, M.. Chemical polymerization of aniline and pyrrole by phosphomolibdic acid. **Solid State Chemistry**, v. 101-103, p. 875-880, 1997.

[48] – Jang, S. H.; Ham, M. G.; Im, S. S.. Preparation and characterization of conductive polyaniline/silica hybrid composites prepared by sol-gel process. **Synthetic Metals**, v. 110, p. 17-23, 2000.

[49] – Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P.. The polyaniline- V_2O_5 system: improvement as insertion electrode in lithium batteries. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 1, p. 111-116, 1999.

[50] – Lira-Cantú, M.; Gómez-Romero, P.. Synthesis and characterization of intercalate phases in the organic-inorganic polyaniline- V_2O_5 systems. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 147, p.601-608, 1999.

[51] – Huguenin, F.; Torresi, R. M.; Buttry, D. A.; Silva, J. E. P.; Torresi, S. I. C.. Electrochemical and Raman studies on a hybrid organic-inorganic nanocomposite of vanadium oxide and a sulfonated polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3555-3562, 2001.

- [52] - Deng, J.; Zhang, W.; Peng, Y.; Wang, J.; Long, J.; Li, P. Chan, A. S. C.. Carbon nanotube-polyaniline hybrids materials. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 2497-2501, 2002.
- [53] – Sotomayor, P. T.; Raimundo, I. M.; Zarbin, A. J. G.; Rohwedder, J. J. R.; Neto, G. O.; Alves O. L.. Construction and evaluation of a optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite. **Sensor and Actuators B: Chemical**, v. 1-3, n. 74, p. 157-162, 2001
- [54] – Beleze, F. A.; Zarbin, A. J. G.. Sintesis and characterization of organic-inorganic hybrids formed between conductive polymers and crystalline antimononic acid. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 12, n 4, p. 542-547, 2001.
- [55] - Schnitzler, D. C.; Meruvia, M. S.; Hümmelgen, I. A.; Zarbin, A. J. G.. Preparation and characterization of novel hybrid materials formed from (Ti,Sn)O₂ nanoparticles and polyaniline. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 4658-4665, 2003.
- [56] - Oliveira, M. M.; Zanchet. Ugarte, D.; Zarbin, A.J.G.. Synthesis and characterization of silver nanoparticles/polyaniline nanocomposites. **Progress in Colloid and Polymer Science**, no prelo, 2004.
- [57] – Lima, E. C. de O.; Galembeck, F.. Thermoreversible gel formation form aqueous aluminum polyphosphate solution. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 166, p. 309-315, 1994.
- [58] – Lima, E. C. de O.; Neto, J. M. M.; Fujiwara, F. Y.; Galembeck, F.. Aluminum polyphosphate thermoreversible gels: a Study by ³¹P and ²⁷Al NMR spectroscopy. **Jounal of Colloid and Interface Science**, v. 176, p. 388-396, 1995.

- [59] – Mason, n. C.; Souza, E. F.; Galembeck, F.. Calcium and iron (III) polyphosphate gel formation and aging. **Colloids and Interfaces a: Physicochemical and Engeneering Aspects**, v.121, p. 247-255, 1997.
- [60] – Montagne, L.; Palavit, G.; Draoui, M.. Mechanism of polyphosphate gel formation in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ systems. **Journal of Non Crystalline Solids**, v. 155, p. 115-121, 1993.
- [61] – Galembeck, A.; Silva, S.B.C.; Silva, J.A.P.; Del Nero, J.. Polyphosphate gel/methyl orange supramolecular composites. **Optical Material**, v.24, p. 637-641, 2004.
- [62] – Galembeck, A.; Amorim, M.S.; Bazin, H.; Mathis, G.; Donegá, C. M.; Sá, G. F.; Alves Júnior, S.. Lanthanides crypatates entrapment in aluminum polyphosphate gels. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 37, p. 267-274, 2002.
- [63] - Monteiro, V.A.R.; Souza, E.F.; Azevedo, M.M.M.; Galembeck, F.. Aluminum polyphosphate nanoparticles: preparation, partcle size determination, and microchemistry. **Journal of Colloid and Infrface science**, v. 217, p. 237-248, 1999.
- [64] - Del Nero, J.; Silva, S. B. C.; Galembeck, A.. Malachite green/polyphosphate gel hybrids materials: synthesis and optical properties. **Synthetic Metals**, v. 135-136, p. 157-158, 2003.
- [65] - Castro, E. G.; Zarbin, A. J. G.; Galembeck, A.. Novel, flexible, freestanding and transparent organi/inorganic hybrids materials formed between polyaniline and polyphosphate gel. **Synthetic Metals**, no prelo.

- [66] – Luzny, W.; Kaniowski, Prón, A.. Structural and transport properties of thermal processable conducting polymers: polyaniline protonated with diphenyl phosphate. **Polymer**, v. 39, n. 2, p. 475-483, 1998.
- [67] – Laska, J.. Protonation/platicization Competitions in Polyaniline Doped with bis(2-ethylhexy) Hydrogen Phosphate. **Synthetic Metals**, v. 129, p. 229-233, 2002.
- [68] – Cao, Y.; Smith, P; Heeger, A.J.. Counterion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers. **Synthetic Metals**. V. 48, p. 91-97, 1992.
- [69] – Chang, T.C.; Shen, W. Y.; Ho, S.Y.. Oxidative polymerization of aniline in zirconium phosphate sulfophenylphosphate. **Microporous Materials**, v. 34, p. 335-343, 1995.
- [70] – Kuo, C-T.; Chen, C-H.. Characterization of polyaniline doped with diphenyl phosphate. **Synthetic Metals**, v. 99, p. 163-167, 1999.
- [71] – Kulszewscz-Bejer, I.; Sobczak, J.; Hasih, M.; Pretula, J.. Spectroscopic studies of polyaniline protonation wiyh poly(alkylene phosphate). **Polymer**, v. 37, n. 1, p. 25-30, 1996.
- [72] – Ilieva, D.; Jivov, B.; Bogachev, G.; Petkov, C.; Penkov, I.; Dimitriev, Y.. Infrared and Raman spectra of $Ga_2O_3-P_2O_5$ glasses. **Journal of non Crystalline Solids**, v.283, p.195-202, 2001.
- [73] – Moustafa, Y. M.; El-Egili, K.. Infrared spectra os sodium phosphate glasses. **Journal of non Crystalline Solids**, v.240, p. 144-153, 1998.

- [74] – Mongus-Milankovic, A.; Gajovic, A.; Snaitic, A.; Day, D. E.. Structure of sodium phosphate glasses coating Al_2O_3 and/or Fe_2O_3 . Part I. **Journal of non Crystalline Solids**, v. 289, p. 204-213, 2001.
- [75] - Jager, H-J, Prinsloo, L. C.. The dehydration of phosphates monitored by DSC/TGA and in situ Raman spectroscopy. **Thermochimica Acta**, v. 376, p. 187-196, 2001.
- [76] - Brow, K. r.; Tallant, D. R.; Meyers, S. T.; Phifer, C. C.. The short-range structure of zinc polyphosphate glass. **Journal of non Crystalline Solids**, v. 191, p. 45-55, 1995.
- [77] – Nekrasov, A. A.; Ivanov, V. F.; Vannikov, A. V.. Analysis of the structure of polyaniline absorption spectra based on spectroelectrochemical data. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 482, p.11-17, 2000.
- [78] – Kim, Y. H.; Foster, C.; Chiang, J.; Heeger, A. J.. Photoinduced localized charged excitations in polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 26, p. 49-59, 1988.
- [79] – Ho, K-S.. Effect of phenolic based polymeric secondary dopants on polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 126, p. 151-158, 2002.
- [80] - Trchova, M.; Stejska; Prokes,J.; **Synthetic Metals**.; 101 (1999) 840.
- [81] – Coulonban,; Gruger, A.; Novak, A., Regis, A.. **Journal of Molecular Structure**; 317 (1994) 261.
- [82] – Gugot-Le, A.; Bernard, M. C.. Protonation and oxidation process in polyaniline thin films studied by optical multichannel analysis and in situ Raman spectroscopy. **Synthetic Metals**, v. 60, p. 115-131, 1993.
- [83] – Bernard, M-C.; Torresi, S. C.; Goff, A. H-L.. In situ Raman study of sulfonate-doped polyaniline. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 1989-1997, 1999.

- [84] – Silva, J. E. P.; Temperini, M. L. A.; Torresi, S. I. C.. Secondary doping of polyaniline studies by resonance Raman spectroscopy. **Electrochimica Acta**, v. 44, p.1887-1891, 1999.
- [85] – Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y.; Harada, I.. Vibrational spectra of polyaniline and its ¹⁵N- and ²H-substituted derivative in as-polymerized, alkali-treated and reduced states. **Synthetic Metals**, v. 16, p. 189-199,1986.
- [86] – Quillard, S.; Berrada, K.; Louarn, G.; Lefrant, S.. In situ Raman spectroscopic studies of the electrochemical behavior of polyaniline. **New Journal of Chemistry**, v. 19, p. 365-374, 1995.
- [87] – Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F.. Vibrational spectra and structure of polianiline and related compounds. **Synthetic Metals**, v. 29, p. 1303-1312, 1989.
- [88] – Sala, O.; Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho; Editora UNESP, 1995, São Paulo – SP
- [89] – Ebeling. P.; Eht, D.; Manfred F.. X-ray induced effects in phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 20, p. 101-111, 2002.
- [90] – Ebendorff-Heidepriem, H.; Eht, D.. Effect of Tb³⁺ ions on X-ray Induced defect formation in phosphate coating glasses. **Optical Materials**, v. 18, p. 419-430, 2002.
- [91] - Ebendorff-Heidepriem, H.; Eht, D.. Effect of europium ions on X-ray induced defect formation in phosphate coating glasses. **Optical Materials**, v. 19, p. 351-363, 2002.
- [92] – Hosono, H.; Abe, Y.; Kawazoe, H.. ESR study of radiation induced paramagnetic defect centers localized on a phosphorus binary phosphate glasses. **Journal of non-Crystalline Solids**, v. 71, p. 261-267, 1985.

- [93] - Silverstein, R., M.; Webster, F.,X.; **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. p 94-95, 6^a edição.
- [94] – Yakushi, K.; Lauchlan, L. J.; Clarke, T. C.; Street, G. B.. Optical study of polypyrrole perchlorate. **Journal of Chemistry and Physics**, v. 79, n. 10, p. 4774-4778, 1983.
- [95] – Kim, D. Y., Lee, J. Y.; Moon, D. K.; Kim, C. Y.. Stability of reduced polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 69, p. 471-174, 1995.
- [96] – Ghosh, S.; Bowmaker, A.B.; Seakins, C.J.M.. Infrared and Raman spectroscopic studies of the electrochemical oxidative degradation of polypyrrole. **Synthetic Metals**, v. 95, p. 63-67, 1998.
- [97] – Liu, Y-C.; Hwang, B-J.; Jian, W-J.; Santhanam. R.. In situ cyclic voltametry-surface-enhanced Raman spectroscopy: studies on the dopin-undoping of polypirrole film. **Thin Solid Films**, v. 374, p. 85-91, 2000.
- [98] – Le, H. N. T.; Bernard, M. C.; Garcia-Renaud, B.; Deslouis, C.. Raman spectroscopy analysis of polypirrole films as protective coatings on iron. **Synthetic Metals**, v 140, p. 287-293,2004.
- [99] – Wang, J.; Neoh, K. G.; Kang, E. T.. Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films. **Thin Solid Films**, v. 446, p. 205-217, 2004.