

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA



**Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de
Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com
Vidros Porosos**

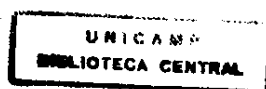


Aldo José Gorgatti Zarbin
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

1997

9306152



AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves, pela oportunidade de trabalhar em seu laboratório, pela orientação, dedicação, amizade e respeito;
- À Prof^a Dr^a Maria Domingues Vargas, pela colaboração, discussões e conselhos em todos os aspectos relacionados com compostos organometálicos presentes nesta tese;
- Ao Prof. Dr. Marco-Aurélio de Paoli, pelas discussões e conselhos sobre os nanocompósitos formados com os polímeros condutores;
- Ao Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo, pelas dicas relacionadas à espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho;
- Ao colega Daltamir Justino Maia, pela ajuda nos primeiros resultados envolvendo o polipirrol, e pela realização da voltametria cíclica;
- Ao Dr. Carlos Leite, pelas medidas de microscopia eletrônica de transmissão;
- Ao pessoal do Laboratório de Espectroscopia Molecular, do IQ-USP, pela excelente receptividade quando da realização das medidas de espectroscopia Raman;
- À sra. Maria Helena Almeida da Silva e srta. Raquel Elaine Miller, pelos difratogramas de raios-X em modo *step*; à sra. Lucia Helena dos Santos Carvalho, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura; à sra. Manoela Teixeira, pelas análises de CHN, porosimetria, densidade e área superficial; à sra. Sônia Crisóstemo, pelos espectros de RMN, e à sra. Deuma, pelo tratamento dos solventes;
- Aos colegas de laboratório: André, Iara, Ralpho, Pompeu, Zé Márcio, Ledjane, Aranha, Carla, Carlos e Rogério pelo agradável ambiente de trabalho, pelas discussões, apoio e amizade;

- A todos os amigos da UNICAMP, pelos insubstituíveis momentos de lazer;
- Ao CNPq e ao FAEP-UNICAMP, pelo auxílio financeiro;
- Aos meus pais, Arlindo e Leyle, únicos responsáveis por eu ter chegado até aqui, pela confiança que sempre depositaram em mim, pelo amor e por todos os esforços que possibilitaram a minha formação;
- À Marcela, pelo companheirismo, amizade, apoio, dedicação, amor, e principalmente pela paciência durante o período de elaboração desta tese.

À memória de minha avó,
Júlia Bottesini Gorgatti,
dedico este trabalho.

ÍNDICE

Abreviaturas.....	iii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas.....	xi
Resumo.....	xii
Abstract.....	xiv
 CAPÍTULO 1 - Introdução.....	 1
1.1 - Preliminares.....	1
1.2 - Efeito de confinamento quântico em semicondutores e metais.....	2
1.3 - Métodos de obtenção de nanomateriais.....	8
1.4 - Polímeros intrinsecamente condutores.....	13
1.5 - Compósitos e nanocompósitos.....	29
1.6 - Vidros porosos tipo Vycor (PVG).....	30
1.7 - Clusters organometálicos $[M_3(CO)_{12}]$ (M = Fe, Ru, Os).....	38
 CAPÍTULO 2 - Objetivos.....	 41
 CAPÍTULO 3 - Parte Experimental.....	 43
3.1 - Preparação das amostras.....	43
3.1.1 - Tratamento do PVG.....	43
3.1.2 - Incorporação de $[M_3(CO)_{12}]$	44
3.1.3 - Síntese do $Cd(SeC_6H_5)_2$	44
3.1.4 - Incorporação do $Cd(SeC_6H_5)_2$	45
3.1.5 - Tratamento térmico.....	46
3.1.6 - Polimerização do pirrol.....	46
3.1.7 - Polimerização da anilina.....	46
3.1.8 - Tratamento do nanocompósito PVG/polianilina com HF.....	47
3.2 - Métodos físicos de caracterização.....	47

3.2.1 - Espectroscopia infravermelho.....	47
3.2.2 - Espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR.....	48
3.2.3 - Difratometria de raios-X.....	48
3.2.4 - Análises térmicas.....	49
3.2.5 - Ressonância magnética nuclear.....	49
3.2.6 - Espectroscopia Raman.....	49
3.2.7 - Porosimetria, densidade, área superficial e análise CHN.....	49
3.2.8 - Microscopia eletrônica de varredura.....	50
3.2.9 - Microscopia eletrônica de transmissão.....	50
3.2.10 - Voltametria cíclica.....	50
3.2.11 - Medidas de condutividade.....	51
CAPÍTULO 4 - Resultados e Discussão.....	52
4.1 - Caracterização do PVG.....	52
4.2 - Incorporação de $[M_3(CO)_{12}]$	59
4.2.1 - PVG/ $[Fe_3(CO)_{12}]$	63
4.2.2 - PVG/ $[Ru_3(CO)_{12}]$	68
4.2.3 - PVG/ $[Os_3(CO)_{12}]$	76
4.2.4 - Decomposição térmica sob atmosfera deficiente de oxigênio.....	79
4.3 - Síntese e decomposição térmica do $Cd(SeC_6H_5)_2$	81
4.4 - Obtenção de nanocompósitos PVG/polímeros condutores.....	86
4.4.1 - PVG/polipirrol.....	86
4.4.2 - PVG/polianilina.....	96
CAPÍTULO 5 - Conclusões.....	110
CAPÍTULO 6 - Trabalhos Futuros.....	113
CAPÍTULO 7 - Bibliografia.....	115

ABREVIATURAS

Å = angström

ATG = análise termogravimétrica

ATD = análise térmica diferencial

ATM = análise termomecânica

BC = banda de condução

BE = base esmeraldina

bpi = 2,2'-bipiridina

BV = banda de valência

^{13}C -CP-MAS-RMN = ressonância magnética nuclear de ^{13}C com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada

$^{\circ}\text{C}$ = graus Celsius

CdSP-1 = produto obtido na síntese proposta para a formação de $\text{Cd}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$

cm = centímetros

col. = colaboradores

ECS = eletrodo de calomelano saturado

EELS = espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron energy loss spectroscopy*)

E_g = energia do *band gap*

eV = elétron-Volts

EXAFS = *extended X-ray absorption fine structure*

g = gramas

IV = infravermelho

J = Joule

K = kelvin

KV = kilovolts

L = litros

m = metros

M = mol/litro

mA = miliampere

MET = microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

min = minutos

MOCVD = *metal organic chemical vapour deposition*

nm = nanometros

PANI = polianilina

PC = polímeros condutores

PP = polifosfato

PPi = polipirrol

ppm = partes por milhão

PVA = álcool polivinílico

PVG = vidros porosos tipo Vycor (*porous vycor glass*)

PVG/Ani = material formado pela incorporação da anilina no PVG

PVG/Cu = PVG submetido a troca iônica com íons Cu^{2+}

PVG/Fe = material obtido pela incorporação do cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG

PVG/Os = material obtido pela incorporação do cluster $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG

PVG/PANI = nanocompósito formado entre o PVG e a polianilina

PVG/PPi = nanocompósito formado entre o PVG e o polipirrol

PVG/Ru = material obtido pela incorporação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG

RD-IV reflectância difusa no infravermelho

s = segundos

SANS = espalhamento de neutrões em baixo angulo (*small angle neutron scattering*)

SAXS = espalhamento de raios-X em baixo angulo (*small angle X-ray scattering*)

SE = sal esmeraldina

^{29}Si -CP-MAS-RMN = ressonância magnética nuclear de ^{29}Si com rotação em angulo mágico e polarização cruzada

T_g = temperatura de transição vítrea

V = volts

TI = troca iônica

μm = micrometros

λ = comprimento de onda

ν = frequência

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de bandas: (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes. A parte escura representa uma ocupação por elétrons.....4
- Figura 2 - Variação da energia do *band-gap* de alguns semicondutores em função do tamanho da partícula. A linha sólida horizontal representa o *band-gap* do *bulk* de cada material.....6
- Figura 3 - Efeito do confinamento quântico no espectro óptico do CdSe.....7
- Figura 4 - Espectros de absorção de partículas confinadas de PbS na presença de polifosfato de sódio (PbS-PP) e álcool polivinílico (PbS-PVA), utilizados como agentes estabilizantes.....10
- Figura 5 - Estrutura de polímeros condutores, em sua forma neutra.....13
- Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica contendo um pôlaron.....16
- Figura 7 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas de um polímero condutor: (a) formação de dois pôlarons; (b) formação de um bipôlaron.....17
- Figura 8 - Estrutura do polipirrol dopado: (a) baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron; (b) alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron.....18
- Figura 9 - Formas de ressonância: (a) poliacetileno; (b) polipirrol.....19
- Figura 10 - Evolução da estrutura de bandas do polipirrol, em função do grau de dopagem. (a) não dopado, (b) baixo grau de dopagem, formação de pôlarons, (c) nível moderado de dopagem, formação de bipôlaron, (d) alto grau de dopagem, formação de bandas bipolarônicas.....19

Figura 11 - Espectro de absorção óptica do PPI dopado com ânions ClO_4^- , em função da concentração do dopante. O nível de dopagem aumenta de baixo (PPI puro) para cima da curva (33% em mol de dopagem).....	20
Figura 12 - Esquema de interconversão entre as diferentes formas da polianilina.....	22
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos da PANI: (a) PANI com um bom grau de organização entre as cadeias; (b) PANI apresentando reticulações.....	24
Figura 14 - Estrutura de defeitos do polipirrol.....	25
Figura 15 - Condutividade das fibrilas de PPI sintetizadas no interior dos poros da membrana Nucleopore, em função do diâmetro das fibras.....	26
Figura 16 - Estrutura de uma cadeia de PPI encapsulada no zeólito Y.....	28
Figura 17 - Representação esquemática do PVG, e de seu comportamento térmico.....	34
Figura 18 - Estruturas dos clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$: (a) $\text{M} = \text{Fe}$; (b) $\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$	38
Figura 19 - Espectros de absorção e de transmissão do PVG.....	53
Figura 20 - Comportamento térmico do PVG: (a) curva de TMA; (b) curva de DTA.....	54
Figura 21 - Espectros IV: (a) PVG; (b) PVG/consolidado. No destaque, o espectro do PVG na região de 4000 a 2500 cm^{-1} , obtido com pastilha muito concentrada.....	55
Figura 22- Espectros Raman: (a) PVG; (b) PVG consolidado.....	56
Figura 23 - Espectros ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) PVG consolidado.....	58
Figura 24 - Microscopia Eletrônica de Transmissão do PVG: (a) aumento de 140.000 vezes; (b) aumento de 250.000 vezes.....	59

Figura 25 - Espectros de absorção: (a) PVG, (b) PVG/ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, (c) PVG/ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (d) PVG/ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	60
Figura 26 - Espectros RD-IV: (a) PVG não corrigido, (b) PVG corrigido, (c) PVG/ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ corrigido.....	61
Figura 27 - Espectros RD-IV do PVG impregnado com: (a) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, (b) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e (c) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	62
Figura 28 - Variação da absorbância da banda a 602 nm, no espectro eletrônico do PVG/Fe, em função do tempo.....	64
Figura 29 - PVG/Fe aquecido a várias temperaturas.....	64
Figura 30 - Espectros de absorção do PVG/Fe (a), e deste aquecido à várias temperaturas: (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 600°C.....	65
Figura 31 - Fotomicrografia obtida em um microscópio óptico, com um aumento de 200 vezes, do PVG/Fe consolidado.....	66
Figura 32- Espectro micro-Raman de um domínio superficial do PVG/Fe consolidado.....	66
Figura 33- Difratoograma de raios-X do PVG/Fe consolidado.....	67
Figura 34 - Espectros de absorção UV-Vis-NIR do PVG/Ru (a), e deste aquecido à 65°C (b), 170°C (c) e 1200°C (d).....	68
Figura 35 - Espectros RD-IV do PVG/Ru (a), e deste aquecido a 65°C (b), 130°C (c), 170°C (d) e 250°C (e).....	69
Figura 36 - Estrutura do $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OSiH}_3)]$ (I).....	70

Figura 37 - Difratoograma de raios-X, em modo step, do PVG/Ru consolidado.....	71
Figura 38 - Espectro Raman do PVG/Ru consolidado.....	72
Figura 39- Microscopia eletrônica de transmissão do PVG/Ru consolidado.....	73
Figura 40 - Histogramas de distribuição de tamanho do RuO ₂ no PVG/Ru consolidado: (a) distribuição inicial; (b) após uma hora de exposição ao feixe de elétrons.....	73
Figura 41 - Imagem EELS do Ru (M _{4,5}) para a amostra PVG/Ru consolidado.....	75
Figura 42 - Espectros de absorção: (a) PVG/Os, (b) PVG/Os 110°C, (c) PVG/Os 200°C e (d) PVG/Os 300°C e (e) PVG/Os 400°C.....	76
Figura 43 - Espectros RD-IV: (a) PVG/Os, (b) PVG/Os 80°C, (c) PVG/Os 110°C, (d) PVG/Os 200°C e (e) PVG/Os 300°C.....	77
Figura 44 - Fotografias das amostras PVG/Fe, PVG/Ru e PVG/Os aquecidas a 300°C: (a), (b) e (c) em atmosfera ambiente, respectivamente, (d), (e) e (f) sob vácuo, respectivamente.....	79
Figura 45 - Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Fe aquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.....	80
Figura 46 - Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Ruaquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.....	80
Figura 47- Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Os aquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.....	81
Figura 48 - Difratoogramas de raios-X: (a) produto insolúvel obtido pela adição de tolueno ao meio reacional do Cd(SePh) ₂ ; (b) idem após sucessivas lavagens com H ₂ O (CdSP-1).....	82

Figura 49 - Difratoogramas de raios-X do composto CdSP-1 (a), e deste aquecido a 200°C (b), 300°C (c) e 400°C, em ampola evacuada (d).....	83
Figura 50 - Espectros de absorção: (a) CdSP-1 em DMF, (b) PVG/CdSP1.....	84
Figura 51 - Espectro IV do CdSP-1.....	85
Figura 52 - Variação do espectro Vis-NIR em função do tempo de polimerização do pirrol no PVG.....	88
Figura 53- Curva de $F(R)^2$ em função da energia para o PVG/PPi.....	90
Figura 54 - Espectros RD-IV: (a) PVG; (b) PVG/PPi.....	91
Figura 55 - Espectros Raman do PVG/PPi. (a) laser de 632,8 nm; (b) laser de 514 nm.....	92
Figura 56 - Espectro de ^{13}C -CP-MAS-RMN do PVG/PPi.....	95
Figura 57 - Representação esquemática do PPi confinado na estrutura porosa do PVG.....	95
Figura 58 - Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra formada pela imersão do PVG/Cu em anilina.....	96
Figura 59 - Espectros IV em pastilhas de KBr. (a) PVG; (b) PVG/Ani.....	98
Figura 60 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR do PVG/PANI.....	98
Figura 61 - Diagrama esquemático dos níveis de energia da PANI. (a) SE; (b)BE.....	99
Figura 62 - Espectros Raman: (a) Polianilina, sal esmeraldina; (b) PVG/PANI.....	100

Figura 63 - Espectros ^{29}Si -CP-CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) PVG/Ani; (c) PVG/PANI.....	102
Figura 64 - Evolução dos espectros de absorção do PVG/PANI em solução NH_4OH 1M, em função do tempo.....	103
Figura 65 - Evolução dos espectros de absorção do PVG/PANI tratado com solução de NH_4OH , em solução HCl 1M, em função do tempo.....	104
Figura 66 - Espectros IV: (a) material proveniente do tratamento do PVG/PANI com HF ; (b) PANI-SE convencionalmente preparada.....	105
Figura 67 - Espectros Raman: (a) material proveniente do tratamento do PVG/PANI com HF ; (b) PANI-SE convencionalmente preparada.....	105
Figura 68 - Voltamograma cíclico da PANI extraída do PVG/PANI com HF	106
Figura 69 - Variação do espectro Vis-NIR da PANI extraída do PVG/PANI em função do aumento do potencial aplicado.....	107
Figura 70 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da PANI extraída do PVG/PANI com HF	108
Figura 71 - Fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do PVG/PANI..	109

LISTA DE TABELAS

TABELA I - Exemplos de estruturas hospedeiras em uma (1D), duas (2D) e três (3D) dimensões.....	12
TABELA II - Características físicas do PVG.....	53
TABELA III - Número de onda e atribuições tentativas dos espectros IV e Raman do PVG.....	57
TABELA IV - Ocorrências observadas nos espectros UV-Vis-NIR e RD-IV das amostras de PVG impregnado com $[M_3(CO)_{12}]$	63
TABELA V - Ocorrências observadas nos espectros Raman do PVG/PPi e atribuições tentativas.....	93

RESUMO

Neste trabalho o vidro poroso do tipo Vycor (Porous Vycor Glass - PVG) foi utilizado como matriz na obtenção de nanocompósitos do tipo vidro/semicondutores, vidro/metais e vidro/polímeros condutores. Trata-se de um vidro composto basicamente por SiO_2 , cuja estrutura é formada por poros, de diâmetro médio de 64 Å, interconectados e distribuídos aleatoriamente pela matriz. A superfície destes poros é formada por grupamentos silanóis, que sofrem reações de condensação à temperatura de 1200°C, fazendo com que o vidro perca sua estrutura porosa, consolidando-se.

As características químicas da superfície interna dos poros do PVG fazem com que espécies neutras e catiônicas possam ser impregnadas neste vidro. A decomposição térmica de precursores pré-incorporados ao PVG pode levar à obtenção de materiais vítreos dopados com nanopartículas de semicondutores e metais. Desta maneira, clusters da família $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ e Os) foram impregnados, e a decomposição térmica destes materiais no interior do PVG foi acompanhada por espectroscopias de reflectância difusa no infravermelho e de absorção UV-Vis-NIR. Além disso, os materiais resultantes da consolidação dos vidros impregnados foram caracterizados por espectroscopia Raman, difratometria de raios-X em modo *step*, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de perda de energia de elétrons. Os resultados obtidos indicaram que para $\text{M} = \text{Fe}$ o cluster é instável, e a consolidação do material causa sua devitrificação, levando à formação de aglomerados de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e α - cristobalita. Para $\text{M} = \text{Ru}$ e Os , o material formado é estável, e os clusters sofrem etapas de decomposição térmica similares, em diferentes faixas de temperatura: numa primeira etapa de aquecimento, ocorre uma adição oxidativa dos grupos silanóis do PVG à ligação M-M do cluster, formando a espécie $[\text{HM}_3(\text{CO})_{10}(\text{OSi})]$. Aquecimentos em temperaturas superiores levam à quebra da ligação M-M, formando espécies de M^{2+} , representadas por $[\text{M}(\text{CO})_x(\text{OSi})_2]$. Para $\text{M} = \text{Os}$, aquecimentos à temperaturas maiores de 500°C produzem o composto OsO_4 , que sublima. Para $\text{M} = \text{Ru}$, o aquecimento acima de 250°C até a temperatura de consolidação, produz partículas de RuO_2 , com diâmetro médio de 17 Å, embebidas na matriz vítrea, formando um nanocompósito vidro/ RuO_2 com alta transparência e homogeneidade. Os aquecimentos destes vidros impregnados em atmosfera deficiente de oxigênio produzem materiais com características diferenciadas, com evidências de formação de nanopartículas metálicas.

A estrutura porosa do PVG também foi utilizada na obtenção de nanocompósitos entre este vidro e polímeros condutores. Estes nanocompósitos foram formados pela polimerização *in situ* do pirrol e da anilina no interior dos poros do vidro. A polimerização do pirrol foi realizada através de íons Cu^{2+} , pré-impregnados no PVG, e a polimerização da anilina foi realizada pelo tratamento de um vidro impregnado com o monômero com uma solução ácida de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Tais nanocompósitos foram caracterizados por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho, espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR, análise termogravimétrica, espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{13}C e ^{29}Si , com polarização cruzada e rotação em ângulo mágico, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura, voltametria cíclica e medidas de condutividade. O conjunto de resultados obtidos a partir destas técnicas indicaram que ambos os polímeros se formam em seu estado oxidado (condutor), com os grupamentos SiO^- da estrutura vítrea atuando como contra-ânion. A alta organização das moléculas, e a ausência de reticulação confirmam a formação de fios poliméricos ao nível molecular, dispersos na matriz vítrea.

ABSTRACT

This thesis describes the use of Porous Vycor Glass (PVG) as host matrix to obtain nanocomposites. PVG glass is composed by SiO_2 , and its structure is formed by interconnecting pores, with a pore volume of the order of 26% and a pore diameter of 64 Å. This unique microstructure contains porous superficial groups Si-O-H ($\text{pK}_a = 9$), and can be consolidated when heated at 1200°C , *via* Si-O-H groups condensation.

The chemical characteristics of the porous surface of the PVG allows the impregnation of neutral and cationic species. Thermal decomposition of the precursors, incorporated inside the porous structure of PVG, can produce glassy materials doped with semiconductors and metals nanoparticles. Thus, clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ and Os) were impregnated, and their thermal decomposition inside the PVG porous was followed by diffuse reflectance infrared spectroscopy and UV-Vis-NIR absorption spectroscopy. In addition, the materials obtained from the consolidation of these impregnated materials were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. The results showed that the iron cluster is not stable. In this case, the consolidation produces devitrification, with the formation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-cristoballite}$. In the case of $\text{M} = \text{Ru}$ and Os the impregnated materials obtained are stable, and the thermal decomposition of the two clusters occur through similar steps, but at different temperatures: the first heating step leads to the oxidative addition of a PVG silanol group to one of the M-M bonds, to form $[\text{HM}_3(\text{CO})_{10}(\text{OSiH})]$. Increasing the temperature leads to cluster breakdown and formation of M^{2+} species of the type $[\text{M}(\text{CO})_x(\text{OSiH})_2]$, $x = 2$ or 3 . In the case of $\text{M} = \text{Os}$, heating above 500°C produces OsO_4 , that sublimates. In the case of $\text{M} = \text{Ru}$, heating above 250°C produce RuO_2 particles, of average diameter 17 Å. A $\text{RuO}_2/\text{glass}$ nanocomposite exhibiting high transparency and homogeneity is thus obtained.

Heating these impregnated glasses under an oxygen deficient atmosphere produces different materials, with evidence of metal nanoparticles formation.

The porous structure of PVG was also used to obtain glass/conducting polymer nanocomposites. These materials were formed from *in situ* polymerization of pyrrol and aniline inside the porous of PVG. The polymerization of pyrrol was obtained by the Cu^{2+} cations, that were pre-impregnated in the PVG. The polymerization of aniline was undertaken by treating the glass impregnated with monomer, with a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ acid solution. These nanocomposites were characterized by diffuse reflectance infrared spectroscopy, UV-Vis-NIR absorption spectroscopy,

thermogravimetric analysis, Raman spectroscopy, ^{13}C e ^{29}Si nuclear magnetic resonance with magic angle spinning and cross polarization, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, cyclic voltametry and conductivity measurements. The results showed that both polymers are formed inside the pores, in their oxidized state (conductor), with the Si-O⁻ groups of the glass structure acting as counter-anions. The small dimensions of the pores of the glass preclude crosslink of the polymers, allowing only linear chains. The results suggest the formation of molecular polymeric wires in the bulk of the glass substrate.

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 - Preliminares

Na reunião anual da Sociedade Americana de Física, em 1959, o físico do Caltech, Richard Feynman, chamou a atenção do mundo científico, pela primeira vez, sobre a possibilidade de desenvolvimento de componentes de alta tecnologia com tamanhos muito pequenos, na escala de átomos e moléculas [1]. Inspirado no sistema biológico de armazenar informações em pequena escala, Feynman previu, em sua palestra intitulada *“There’s Plenty of Room at the Bottom”*, que apesar de não saber como seria possível manipular e controlar coisas em tão reduzidas dimensões, poder-se-ia diminuir o tamanho das máquinas, e conseqüentemente aumentar a velocidade de processamento de informações através da redução dos componentes à escalas atômicas [2]. Previu, ainda, que as propriedades da matéria nestas condições deveriam ser diferentes das propriedades da matéria em grande escala. De acordo com suas próprias palavras: “(...) no nível atômico estamos trabalhando com leis diferentes, e devemos esperar coisas diferentes(...). Teremos novos tipos de forças, novos tipos de efeitos e novos tipos de possibilidades”[2].

Passados mais de 30 anos de sua palestra visionária, pesquisas envolvendo “nanopartículas” têm se tornado muito populares em vários campos da química, da física e da ciência dos materiais. O termo “nanoquímica” tem sido incorporado à literatura como uma subdisciplina da química do

estado sólido que enfatiza a síntese, caracterização e propriedades de partículas em escala nanométrica, em uma, duas e três dimensões [3]. Como consequência de seu tamanho finito, novas propriedades eletrônicas, ópticas, de transporte, fotoquímicas, magnéticas, eletroquímicas e catalíticas são esperadas. Assim sendo, as propriedades físicas e químicas de um nanomaterial diferem drasticamente daquelas do mesmo material enquanto sólido estendido (*bulk*), possibilitando potencial aplicação em vários campos tecnológicos. Um relato dos diferentes aspectos relacionados com a química de nanomateriais será realizado neste Capítulo.

1.2 - Efeito de Confinamento Quântico em Semicondutores e Metais

Dentre os nanomateriais, os semicondutores (orgânicos e inorgânicos) e os metais têm sido os mais estudados, devido, principalmente, ao chamado efeito de confinamento quântico, característico destes materiais quando encontram-se em escala nanométrica.

A estrutura de bandas em um sólido não é apenas uma característica atômica ou molecular, mas é função de um arranjo periódico de um grande número de átomos em um sólido estendido. Segundo a teoria de bandas, a presença de infinitas espécies no retículo cristalino, característico de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies, todos em princípio possuindo a mesma energia, interajam entre si, desdobrando-se e separando-se por pequenas quantidades de energia, formando assim grandes aglomerados de níveis que recebem o nome de banda [4]. A banda de maior energia ocupada por elétrons é conhecida como banda de valência (BV), e a banda vazia de menor energia é denominada banda de condução (BC), analogamente aos orbitais HOMO e LUMO na teoria de orbitais moleculares. A diferença de energia existente entre a banda de valência e a banda de condução dá-se o nome de *gap* de energia, ou simplesmente *band gap*. As propriedades ópticas e eletrônicas de um sólido dependem da natureza das bandas formadas, no que diz respeito à largura, número de elétrons e separação entre elas (magnitude do *band gap*). A largura das bandas depende do grau de sobreposição dos orbitais que interagem para originá-las [5]. Qualquer sólido que possua um arranjo de átomos, íons ou moléculas que produzam bandas parcialmente ocupadas, ou então um valor nulo para o *band gap*, vai apresentar as propriedades de um metal, e será classificado como um sólido condutor [4-6]. O sódio metálico, por exemplo, possui a banda de valência formada pela interação dos orbitais 3s dos átomos de sódio individuais que formam o retículo. Como a capacidade de ocupação dos orbitais 3s está pela metade (somente um elétron por orbital), a banda formada estará somente 50% ocupada, em relação à sua capacidade máxima. Isso

faz com que os elétrons possuam liberdade de movimento, caracterizando as propriedades condutoras (metálicas) do sódio. Seguindo o mesmo raciocínio, a banda de valência do magnésio metálico será também formada pela interação dos orbitais 3s dos átomos individuais de magnésio que formam o retículo. Neste caso, entretanto, cada orbital possui 2 elétrons, fazendo com que a banda formada esteja totalmente ocupada. Entretanto, o magnésio apresenta propriedades condutoras devido ao fato de que a banda de valência encontra-se em recobrimento com a banda de condução (formada pela interação entre os orbitais 3p dos átomos de magnésio), ou seja, possui um valor de *band gap* igual a zero [4-6].

Se o sólido possui uma banda de valência completamente ocupada por elétrons, e uma banda de condução totalmente vazia, e se a separação energética entre elas possuir um valor alto (tipicamente maior que 5 eV), este sólido será considerado um isolante. Sólidos com estrutura de bandas similar à dos isolantes, porém com menores valores de *band gap* ($0 < E_g < 5$ eV, sendo E_g = energia do *band gap*) são considerados sólidos semicondutores. O silício, por exemplo, é um material semicondutor, e cristaliza-se com a mesma estrutura do diamante, que é um isolante. As estruturas de bandas destes dois compostos são muito similares. As diferenças devem-se ao fato de que os orbitais atômicos do silício possuem energias maiores do que aqueles do carbono, além de serem mais difusos. Estes fatores fazem com que as bandas do silício sejam mais largas, e com uma menor separação [6]. Em sólidos semicondutores, como o silício, a temperatura ambiente fornece energia térmica suficiente para promover elétrons do topo da banda de valência para a banda de condução. Estes elétrons, e os espaços vazios deixados por eles na banda de valência (chamados de buracos), dão origem à moderada condutividade apresentada pelos semicondutores. Quanto menor o valor do *band gap* e maior a temperatura, maior o número de elétrons que podem ser excitados para a banda de condução, e maior a condutividade apresentada pelo sólido [5]. Uma representação esquemática do diagrama de bandas para as três classes de sólidos citadas anteriormente está ilustrada na Figura 1.

Como foi dito anteriormente, a formação de bandas em um sólido deve-se às interações dos orbitais atômicos de todas as espécies presentes no retículo. Entretanto, pode-se considerar a questão: quantos átomos são necessários para produzir-se uma banda de valência e uma banda de condução? Qual o tamanho mínimo do cristal para que os orbitais de cada espécie deixem de representar níveis discretos de energia, para dar origem aos aglomerados de níveis conhecidos como banda? Pesquisas realizadas na última década, no campo das nanopartículas, têm mostrado que os nanocristais, da ordem de 10 a 200 Å de diâmetro, estão em um estado de transição, apresentando propriedades intermediárias entre a “molécula” e o retículo cristalino característico de

substâncias sólidas (*bulk*) [7-10]. Estas nanopartículas já possuem a geometria interna do sólido *bulk* (mesma unidade de cela e comprimento de ligação), mas apresentam propriedades ópticas e eletrônicas diferentes [9, 11], de tal maneira que esta nova classe de materiais, intermediária entre o sólido e a molécula, tem sido descrita ultimamente como sendo um novo estado da matéria [12].

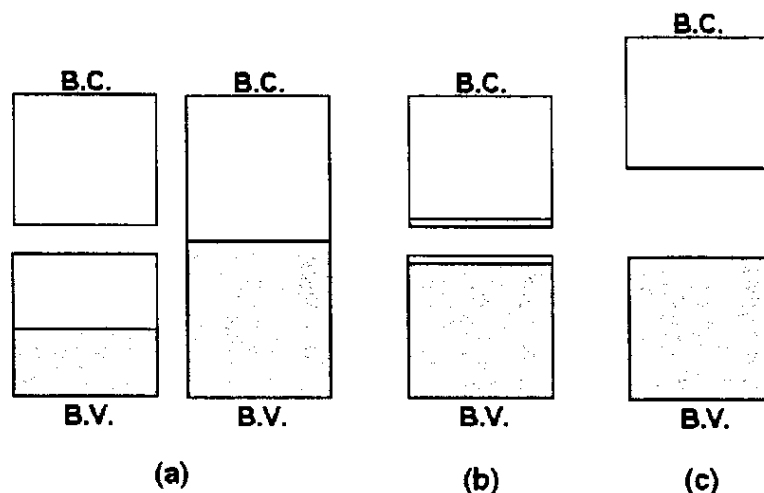


Figura 1 - Representação esquemática do diagrama de bandas: (a) metais, (b) semicondutores e (c) isolantes. A parte escura representa uma ocupação por elétrons.

As razões para o comportamento citado anteriormente podem ser resumidas a dois tipos de fenômenos básicos. O primeiro deles está relacionado com a superfície da nanopartícula: em tamanhos nanométricos, a contribuição devida à superfície é muito grande, ou seja, o número de átomos presente na superfície do cristal é comparável ao número daqueles que estão localizados no “interior” do mesmo. Isto faz com que as propriedades físicas e químicas, que são convencionalmente controladas pelo *bulk*, tornem-se dominadas pela estrutura de defeitos da superfície [12,13]. Por exemplo, a presença de defeitos superficiais nestes sistemas pode fazer com que elétrons e/ou buracos possam ficar presos nas “armadilhas” (*traps*), após excitação óptica, modificando totalmente as propriedades do nanomaterial [14].

O segundo fenômeno está diretamente relacionado com as variações das propriedades ópticas e eletrônicas de um nanomaterial, principalmente aquelas que possuem propriedades metálicas e semicondutoras. Às variações das características ópticas e eletrônicas de metais e semicondutores, quando estes encontram-se em dimensões nanométricas, dá-se o nome de efeito de confinamento quântico ou efeito quântico de tamanho, podendo ser explicado pelo modelo quântico da partícula na caixa. Em um semicondutor, quando o elétron é excitado da BV para a

BC, este deixa um buraco na BV, que é tratado como sendo um carregador, de carga positiva. Elétrons e buracos estão sujeitos à uma atração Coulômbica, formando um par elétron-buraco (tipo hidrogenóide), ao qual é dado o nome de exciton. Em sólidos estendidos, o exciton deslocaliza-se por todo o retículo cristalino [13,14]. O efeito de confinamento quântico ocorre quando o tamanho do cristal torna-se comparável ao comprimento de onda de De Broglie do exciton. Nestas condições, os carregadores são tratados quanticamente como partículas na caixa, onde o tamanho da caixa é dado pelas dimensões do cristal [11-15]. Isto significa que o exciton, que em um sólido estendido deslocaliza-se por todo o retículo, fica confinado às dimensões reduzidas do material em escala nanométrica. Como consequência deste confinamento, as bandas, características de sólidos estendidos, estruturam-se em níveis eletrônicos discretos, com o espaço entre estes níveis (*band gap*) aumentando de uma maneira proporcional ao decréscimo da partícula [11-17]. Em outras palavras, partículas semicondutoras com diâmetros menores do que o comprimento de onda de De Broglie do exciton ainda não possuem uma estrutura de bandas definida, apesar de possuírem os mesmos parâmetros de cela e comprimentos de ligação do sólido *bulk*. Isto significa que o número de átomos presentes em partículas de tão reduzidas dimensões é muito pequeno (3000 a 4000 átomos para partículas de CdS com aproximadamente 50 Å de diâmetro [14]), sendo suficiente para que a interação dos vários orbitais atômicos gere um grande número de estados, mas ainda insuficiente para gerar as bandas características do *bulk* [12]. Nesta situação, a energia necessária para excitar um elétron e criar um buraco (*band-gap*) é maior do que para o mesmo material *bulk*. Este efeito é proporcional ao tamanho da partícula, ou seja, quanto menor o seu diâmetro, maior o desdobramento observado entre os níveis, e maior será o valor do *band gap*. O maior tamanho de partícula para que ainda se observe o efeito de confinamento quântico é característico de cada composto, de acordo com o comprimento de onda de De Broglie do exciton de cada material. Por exemplo, CdS apresenta efeito de confinamento quântico para partículas com diâmetros menores que 60 Å [18], enquanto que PbS para partículas menores que 180 Å [14]. A variação da energia do *band-gap* de alguns semicondutores em função do tamanho da partícula está ilustrado na Figura 2.

Vários termos foram propostos para designar metais e semicondutores sob efeito de confinamento quântico, como partículas-Q, partículas confinadas, nanocristais, clusters, partículas coloidais, etc. [13-15]. De uma maneira mais específica, foram definidos termos para diferenciar nanomateriais que podem confinar o exciton em uma, duas ou três dimensões. Assim sendo, estruturas cujo exciton está confinado em uma única dimensão, como por exemplo, uma única molécula de poliacetileno, são chamadas de fios quânticos (*quantum wires*); estruturas cujo exciton está confinado em duas dimensões, como filmes de materiais semicondutores com poucos angströms

de espessura, são chamadas de poços quânticos (*quantum wells*), e estruturas cujo exciton está confinado em três dimensões, como nanopartículas semicondutoras, são chamadas de pontos ou caixas quânticas (*quantum dots* ou *quantum boxes*) [13-15].

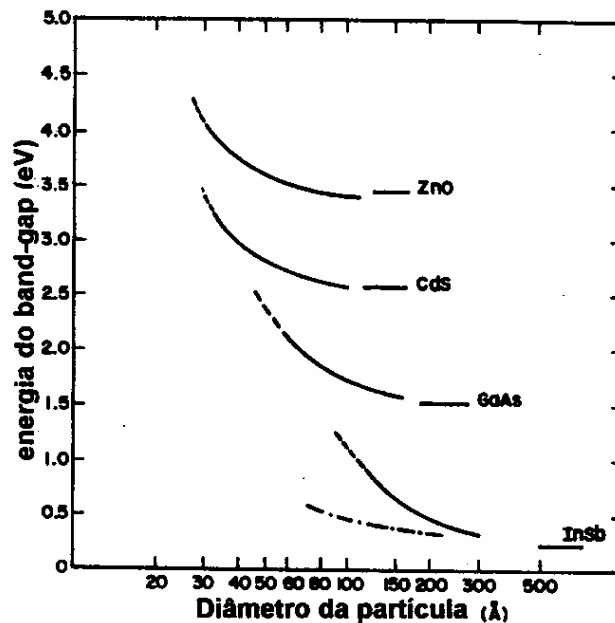


Figura 2 - Variação da energia do *band-gap* de alguns semicondutores em função do tamanho da partícula. A linha sólida horizontal representa o *band-gap* do *bulk* de cada material [referência 17].

A principal manifestação do efeito de confinamento quântico em um nanomaterial se dá em seu espectro de absorção. Em um semicondutor, os elétrons podem ser excitados da BV para a BC através de absorção de radiação, desde que a energia do fóton da radiação incidente seja maior ou igual à energia do *band gap* (E_g). Desta maneira, ocorre absorção de luz por um semicondutor quando a energia de um quantum ($h\nu$) torna-se igual a E_g [19]:

$$E_g = h\nu = hc/\lambda = (6,662 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}) \cdot (2,998 \cdot 10^{17} \text{ nm.s}^{-1}) / \lambda$$

$$E_g = 1,986 \cdot 10^{-16} / \lambda \quad \text{[equação 1]}$$

$E_g = \text{J}$, $\lambda = \text{nm}$. Considerando-se $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, temos:

$$E_g = 1240 / \lambda \quad \text{[equação 2]}$$

$$E_g = \text{eV}, \lambda = \text{nm}$$

A energia do *band gap* de um semiconductor, portanto, corresponde ao ponto onde existe uma variação abrupta na inclinação da curva de absorbância em função de λ para este material. Para partículas confinadas, existe um aumento na magnitude do *band-gap* em relação ao *bulk*, que se reflete num deslocamento desta variação, no espectro de absorção, para regiões de maiores energias (menores λ) [20]. Como consequência deste deslocamento ipsocrômico (*blue-shift*) observado para partículas metálicas e semicondutoras confinadas, pode-se obter um mesmo material com as mais diferentes variações de cores, bastando para isto controlar o tamanho das partículas [21]. Um bom exemplo disto é o fosfeto de cádmio, Cd_3P_2 , um material preto com um *band-gap* de 0,5 eV, que pode ser obtido em todas as cores do espectro visível, variando-se o tamanho de suas partículas entre 20 e 200 Å [22]. A variação do espectro de absorção óptica do CdSe em função do tamanho de suas partículas está representada na Figura 3.

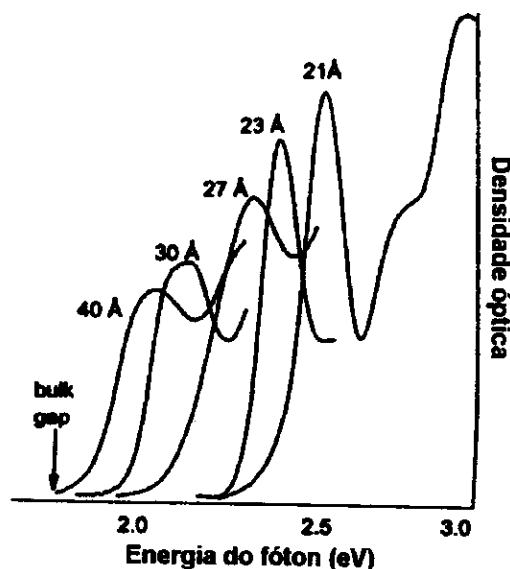


Figura 3 - Efeito do confinamento quântico no espectro óptico do CdSe [referência 23].

As propriedades ópticas, elétricas, químicas e magnéticas não usuais das nanopartículas têm feito com que esta classe de materiais tenha grandes possibilidades de aplicações em campos como óptica não-linear [24-26], fotocatalise [25-28], fotônica [29], armazenamento de informações [30] etc. Por exemplo, variando-se o diâmetro de um *quantum dot* pode-se fazer com que este absorva e emita luz em qualquer λ desejado. Esta propriedade faz com que seja possível a construção de nanolasers [31,32]. A possibilidade de um nanomaterial confinado capturar um único elétron em um dado tempo abre a possibilidade de fabricação de circuitos integrados e dispositivos para armazenar informações baseado na presença ou ausência de elétrons individuais [32]. Nos dias de hoje já

existem estruturas baseadas em efeito de confinamento quântico sendo utilizadas como transistores em satélites receptores de microondas, laser em sistemas de comunicação por fibra óptica e aparelhos de *compact-disk* [33].

1.3 - Métodos de Obtenção de Nanomateriais

Nanomateriais podem ser obtidos através de métodos físicos ou químicos. Os métodos físicos são conhecidos na literatura como métodos *bulk down*, ou seja, obtém-se um nanomaterial manipulando o material já existente na forma de *bulk* [3]. Por exemplo, usando-se combinações das técnicas de MOCVD (*metal organic chemical vapour deposition*) e MBE (*molecular beam epitaxy*), pode-se construir objetos nanométricos com a arquitetura desejada [3]. Através da utilização de nanotipos de sondas microscópicas foi possível escrever-se o logotipo IBM com átomos individuais de xenônio adsorvidos em uma superfície resfriada de níquel [34], como também transferir átomos individuais de Si, Ge, S e Se de um sítio para outro em superfícies de Si, Ge, MoS₂ e WS₂, respectivamente [35].

Os métodos químicos de obtenção de nanomateriais, entretanto, são os preferidos, por tratarem-se de métodos mais simples e eficazes, além de possibilitarem um maior controle sobre o processo. Estes são conhecidos como *atom up*, ou seja, os nanomateriais são construídos e organizados átomo a átomo, o que possibilita uma maior reprodutibilidade, além de permitir a obtenção de materiais com maior controle de forma e tamanho [3].

Os métodos químicos de obtenção de partículas coloidais estão todos baseados no conceito de que as partículas do material de interesse devem ser formadas a partir de uma reação química, utilizando-se meios que impeçam que estas partículas agreguem-se e cresçam. Os caminhos mais simples consistem na precipitação controlada do material de interesse a partir de soluções contendo os precursores adequados. Em alguns poucos casos, o próprio solvente atua como agente estabilizante das nanopartículas, prevenindo sua agregação. Por exemplo, a obtenção de ZnO em solventes alcóolicos através da hidrólise de soluções de sais de zinco produz uma dispersão coloidal altamente transparente e luminescente [36]. Entretanto, a dispersão é instável e ocorre crescimento das partículas com o passar do tempo. Nanopartículas de PbI₂ [37], BiI₃ [37] e HgI₂ [38] também foram obtidas desta maneira, através da reação entre soluções, em acetonitrila, de KI com Pb(CH₃COO)₂, Bi(NO₃)₃.5H₂O e HgCl₂, respectivamente.

O mais comum, nestes casos, é a utilização de um agente estabilizante (como surfactantes poliméricos, por exemplo), previamente adicionado ao meio reacional. Tais agentes fixam-se na superfície do nanomaterial, impedindo a agregação e o crescimento das nanopartículas [39]. Partículas coloidais de CdS foram sintetizadas a partir da reação de soluções de CdSO_4 com $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, contendo 0,1% em massa de um copolímero formado entre o estireno e o anidrido maleico, como agente estabilizante [20]. HgSe e PbSe foram obtidos pelas reações de H_2Se com soluções, em acetonitrila, de HgCl_2 e $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, respectivamente, na presença de Nafion (ácido poliperfluoro-etileno-sulfônico), que também atua como agente estabilizante [40]. Um dos estabilizantes mais utilizados é o polifosfato de sódio, $(\text{NaPO}_3)_6$. Nanopartículas de CdS [39], CdTe [41], ZnTe [41], entre outras, foram obtidas na presença deste surfactante. Partículas coloidais de alguns metais também foram sintetizadas por este método: ouro, paládio e platina são formados pela redução de soluções aquosas diluídas de HAuCl_4 , H_2PdCl_4 e H_2PtCl_6 , respectivamente. As partículas são formadas na presença de $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$ e $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, os quais atuam como agentes estabilizantes [42].

Os tipos de interações existentes entre as estruturas de superfície das partículas e os agentes estabilizantes são muito pouco conhecidos. Sabe-se, entretanto, que estas interações influenciam a cinética de crescimento, isto é, a forma e a distribuição de tamanho finais do nanomaterial [21]. Um exemplo típico desta influência pode ser observado na Figura 4, onde estão presentes espectros de Q-PbS, preparadas de maneira idêntica, e utilizando-se polifosfato de sódio (PbS-PP, Fig.4) ou álcool polivinílico (PbS-PVA, Fig.4) como estabilizantes. Em ambos os casos obtém-se partículas com efeito de confinamento. Contudo, no caso do polifosfato, o espectro do PbS não é estruturado, como no caso do álcool. Isto deve-se ao fato de que, neste último, a distribuição de tamanho das partículas é mais homogênea [21]. A estruturação do espectro de partículas confinadas é devida a transições entre níveis excitônicos, que, em semicondutores *bulk* só são observadas a temperaturas muito baixas, mas que em semicondutores confinados podem facilmente ser observadas à temperatura ambiente, quando a distribuição de tamanho das partículas do material é bastante uniforme [43].

Uma outra maneira de controlar o crescimento das partículas, conceitualmente similar aos métodos descritos anteriormente, consiste na utilização de micelas. Neste caso, o nanomaterial é precipitado no interior de uma região micelar. O reagente micelar adsorve-se na superfície da partícula, impedindo seu crescimento. Soluções aquosas de fosfato de dihexadecil [44, 45] e cloreto de dioctadecildimetilamônio [30] podem gerar micelas com diâmetro da ordem de 150-300 nm. A dissolução de Cd^{2+} ou Zn^{2+} nestas micelas, seguida de precipitação com H_2S , leva à formação de

clusters semicondutores dentro da região micelar, da ordem de 50 Å de diâmetro. Partículas coloidais em regiões micelares são estáveis por meses [30]. Micelas inversas também são utilizadas, como por exemplo a dissolução de sais de bis(2-etil-hexil) sulfossuccinato (AOT) em heptano, levando à formação de micelas inversas com pequenas quantidades de água (regiões com raios menores que 100 Å). A incorporação de íons metálicos, seguida do tratamento com fontes de calcogenetos, leva à precipitação de clusters semicondutores nestas regiões aquosas [45, 46].

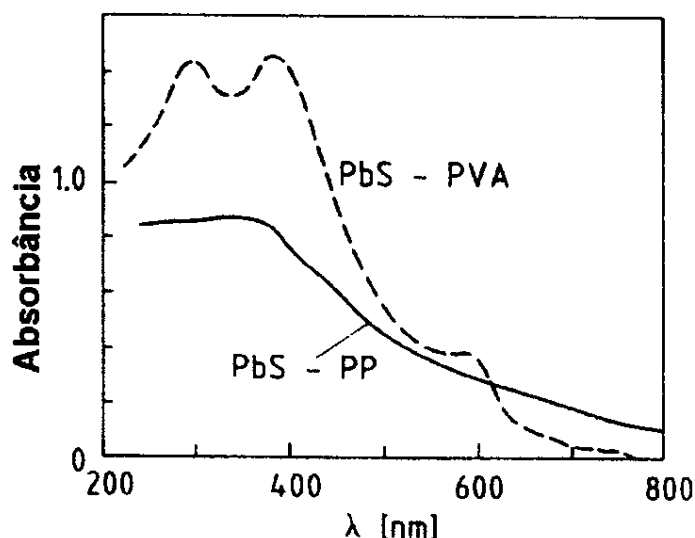


Figura 4 - Espectros de absorção de partículas confinadas de PbS na presença de polifosfato de sódio (PbS-PP) e álcool polivinílico (PbS-PVA), utilizados como agentes estabilizantes [ref. 21].

Uma variação importante do método das micelas inversas é a utilização de reagentes capazes de ligarem-se covalentemente à superfície da nanopartícula, protegendo-a contra agregações, fazendo com que a proteção micelar seja substituída por uma camada química permanente [48-50].

As técnicas de preparação discutidas anteriormente apresentam vários problemas, principalmente relacionados à reprodutibilidade, instabilidade das partículas e dificuldades em estabelecer-se a verdadeira natureza do nanomaterial obtido [39]. Muitos destes problemas podem ser resolvidos através da síntese dos nanomateriais no interior de matrizes sólidas, como vidros ou polímeros, que atuam como estabilizantes. Por exemplo, CdS foi sintetizado em Nafion [51], e PbS em Surllyn (copolímero polietileno-ácido polimetacrílico) [52]. Yue e col. [53] desenvolveram um método para a obtenção de nanopartículas em copolímeros bloco, que consiste na captura de íons metálicos em nanodomínios do copolímero. Tais domínios, carregados de íons metálicos, atuam

como sítios específicos para a reação de formação da nanopartícula, tendo sido denominados por “nano-reatores”. O “aprisionamento” dos íons metálicos pode se dar *via* troca iônica de sais em solução, ou através de permeação de um composto organometálico. Tanto o grupo de Yue [53] como o de Kane [54] obtiveram nanopartículas de PbS por este método, utilizando um copolímero bloco contendo grupamentos ácidos, que teriam a função de nano-reator. Nanopartículas de ferro metálico foram também obtidas em polímeros, através da decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, previamente incorporado ao polímero, na presença de CO e H_2 [55].

Nanopartículas de $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ e $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}$ em vidros silicatos [56, 57] e germanatos [58] também foram obtidas pelo método tradicional de obtenção de vidros. As fontes de Cd, Se, S e Te são adicionadas à mistura reacional e fundidas a altas temperaturas. Após o resfriamento, o vidro é recozido na temperatura menor que a T_g , e pequenas partículas do semicondutor são formadas, embebidas na matriz vítrea. Este método de obtenção é muito limitado, devido ao fato de que poucos semicondutores conseguem resistir às altas temperaturas e condições oxidantes presentes na fusão do vidro. De fato, somente aqueles das famílias I-VII e II-VI são obtidos por esta *via* [39]. Uma alternativa para a obtenção de diferentes vidros dopados com materiais semicondutores consiste na utilização de vidros porosos, cujos detalhes serão apresentados posteriormente (seção 1.6). Outro caminho possível é a utilização de vidros obtidos pelo método sol-gel, onde os semicondutores de interesse são introduzidos à mistura reacional, antes da etapa de secagem, ficando incorporados ao vidro final obtido. Vidros dopados com CdS, CdSe, Bi_2S_3 , PbS, HgSe, In_2Se_3 e AgI foram obtidos por este método [59].

Ainda dentro da utilização de matrizes sólidas como agentes estabilizantes, o método de obtenção de nanopartículas mais interessante e usado consiste na utilização de canais, lamelas ou cavidades de estruturas hospedeiras para realizar a síntese do nanomaterial no seu interior. Neste caso, o tamanho e o formato do nanomaterial obtido será determinado pela morfologia e textura dos espaços vazios presentes na matriz hospedeira [3, 27, 39]. Trata-se, portanto, de uma química de inclusão hospedeiro/convidado, cujo princípio baseia-se na síntese e auto-organização em regiões vazias pré-existentes em substratos, com dimensões restritas à escala nanométrica. A estratégia envolve uma cuidadosa seleção do material hospedeiro, e dos precursores adequados à obtenção do nanomaterial (convidado) de interesse. Uma grande variedade de materiais hospedeiros são conhecidos. Estes podem ser orgânicos, inorgânicos ou organometálicos, com espaços vazios unidimensionais (como túneis), bidimensionais (lamelas) ou tridimensionais (cavidades), e podem apresentar propriedades isolantes, semicondutoras, metálicas ou supercondutoras [3]. Os espaços vazios destes hospedeiros podem variar em tamanho, distância de

separação, perfeição e homogeneidade. São encontrados hospedeiros que possuem canais cujas dimensões variam entre 5-10000 Å, espaços interlamelares que variam entre 3-50 Å, e diâmetros de cavidades entre 6-10000 Å [3]. Alguns exemplos de estruturas hospedeiras com espaços vazios em uma, duas e três dimensões encontram-se na Tabela I.

As reações de troca iônica (TI) são uma ferramenta importante na obtenção de nanomateriais no interior de matrizes hospedeiras. Por exemplo, partículas de CdS foram preparadas no espaço interlamelar de argilas, como a laponita, por Liu e Thomas [60], através de uma reação de TI entre os íons Na^+ presentes na laponita, com íons Cd^{2+} , seguida de reação do material com uma solução alcóolica de Na_2S . Mallouk e col. [25] obtiveram partículas Q de ZnSe, PbS, CdS e CdSe no espaço interlamelar do composto $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$, através da troca iônica com soluções de íons M^{2+} ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pb}$ e Cd), seguida da reação com fluxo de H_2S ou H_2Se . Nanopartículas de CdS e PbS também foram obtidas no interior de cavidades zeolíticas, através da TI com íons Cd^{2+} ou Pb^{2+} , seguida da reação com os respectivos calcogenetos de hidrogênio [61]. Reagentes usados em MOCVD também foram utilizados na obtenção de GaP [28], ZnS, ZnSe, CdS e CdSe [62], no interior das cavidades do zeólito Y. As cavidades nanométricas do ácido antimônico cristalino ($\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) também foram utilizadas na obtenção de partículas confinadas de CdS e PbS, via TI seguida de reação com H_2S [63].

TABELA I - Exemplos de estruturas hospedeiras em uma (1D), duas (2D) e três (3D) dimensões.

1D	2D	3D
tubos de grafite	argilas	argilas pilarizadas
membranas porosas	grafite	vidros porosos
canais da uréia	óxidos/haletos lamelares	zeólitos
zeólitos	filmes LB	gaiolas de proteínas

Espaços vazios de estruturas hospedeiras também têm sido utilizados para sintetizar nanofibrilas de polímeros, principalmente polímeros intrinsecamente condutores, como poliacetileno, polipirrol, politiofeno e polianilina. As características destes materiais serão tratadas na seção 1.4.

A utilização de matrizes hospedeiras na obtenção de nanopartículas oferece ainda, além das vantagens discutidas anteriormente, a possibilidade de obtenção de novos materiais compósitos, ou

nanocompósitos, com propriedades únicas, que diferem daquelas dos seus componentes individuais. Algumas propriedades e interesses destes nanocompósitos serão tratados na seção 1.5.

1.4 - Polímeros Intrinsecamente Condutores

Uma das principais propriedades dos polímeros, e que lhes confere o maior número de aplicações, consiste na sua incapacidade em conduzir a corrente elétrica. Nos últimos 20 anos, entretanto, uma nova classe de polímeros orgânicos vem sendo desenvolvida, cuja principal característica reside no fato de que são condutores de eletricidade. [64]. Os membros desta nova classe de materiais, chamados de “metais sintéticos”, possuem uma característica em comum: longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Todavia, a conjugação, por si só, não é suficiente para produzir uma condutividade considerável, uma vez que também é necessária uma variação parcial de carga, ou seja, uma oxidação parcial do polímero, que pode ser realizada por *via* química ou eletroquímica [65]. Na Figura 5 estão representadas as estruturas dos quatro polímeros condutores (PC) mais estudados, em sua forma neutra.

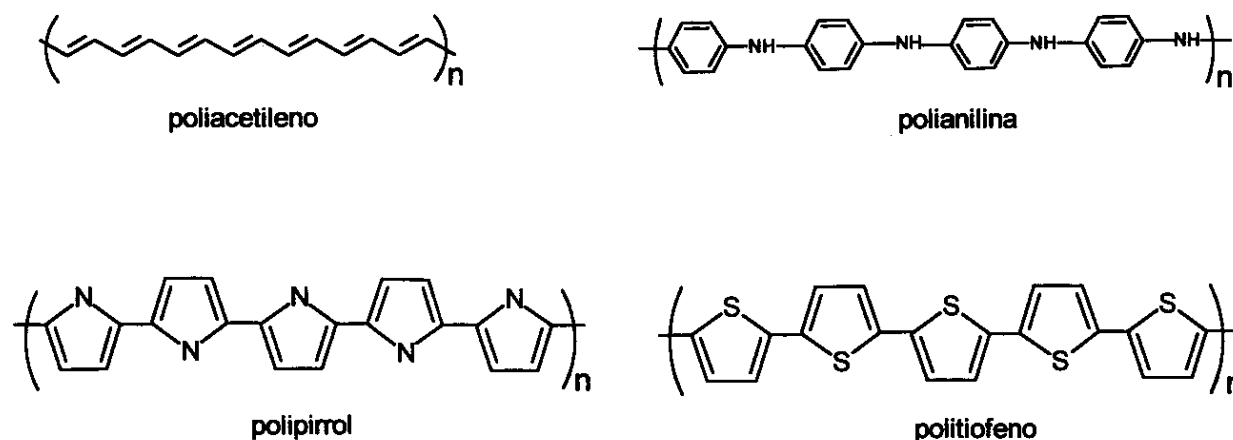
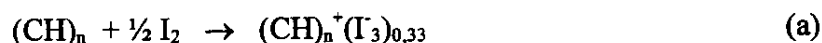


Figura 5 - Estrutura de polímeros condutores, em sua forma neutra.

A descoberta de que polímeros orgânicos poderiam tornar-se bons condutores deu-se em 1977, quando MacDiarmid e col. observaram que a oxidação parcial do poliacetileno com iodo tornavam o material 10^9 vezes mais condutor do que o original [66-68]. Ao processo de transformação de um polímero à sua forma condutora, *via* oxidação ou redução, foi dado o nome de *doping*, por analogia ao processo de dopagem em semicondutores inorgânicos [64,69], tais

como a dopagem de silício por As, P ou B. Desta maneira, a forma condutora do poliacetileno é chamada de “dopada”, e a forma não condutora de “não-dopada”. O termo *doping*, entretanto, tem causado uma grande controvérsia entre os cientistas, que entendem tratar-se de um termo inadequado, pelos seguintes motivos: i) o dopante nos polímeros condutores tem a função de neutralizar as cargas criadas pela remoção ou adição de elétrons na cadeia polimérica, função esta que não apresenta nenhuma similaridade com os dopantes presentes em semicondutores inorgânicos; ii) em materiais inorgânicos, os dopantes são adicionados em níveis de ppm, enquanto que nos polímeros condutores os contra-ânions representam algo em torno de 10 a 50% em massa da composição do material [70]. Entretanto, o termo *doping* foi adotado, principalmente para auxiliar a demonstrar as similaridades existentes entre os semicondutores inorgânicos e os polímeros condutores [70].

O processo de dopagem que transforma o poliacetileno em um bom condutor de eletricidade é uma oxidação convencional, representada pela reação abaixo:



Dopagens redutoras também são possíveis, através da utilização, por exemplo, de metais alcalinos:



este tipo de dopagem, entretanto, não é explorada, devido ao fato de que o material obtido é muito mais sensível ao ar do que o polímero não dopado [64].

Na forma dopada, a cadeia polimérica torna-se positivamente carregada, sendo que a neutralidade das cargas é compensada pelos contra-íons (ou dopantes), como o I_3 no caso do poliacetileno. Polímeros condutores podem tornar-se dopados ou não dopados aplicando-se um potencial elétrico, que faz com que os íons dopantes difundam-se para dentro ou para fora da estrutura polimérica.

A simplicidade da estrutura *quasi*-unidimensional do poliacetileno fez com que este material se tornasse um composto-modelo, sendo caracterizado através de um verdadeiro arsenal de técnicas, que possibilitaram a formação de modelos para explicar suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas [69]. Incluindo-se pequenas modificações, os conceitos teóricos envolvidos para o poliacetileno tornaram-se válidos para toda a classe de polímeros condutores.

Além do poliacetileno, os outros polímeros condutores que têm sido extensivamente estudados são o polipirrol (PPI), o politiofeno e a polianilina (PANI). A primeira descrição de obtenção do PPI deu-se em 1916, por Angeli [71], que obteve um precipitado preto a partir de soluções ácidas de pirrol e peróxido de hidrogênio. Ao produto obtido foi dado o nome de “preto de pirrol” (*pyrrole black*). Outras descrições deste produto foram feitas em 1963, por MacNeill e col. [72], e em 1968, por Dall’Olio e col. [73]. Entretanto, o trabalho que despertou o grande interesse neste composto foi realizado em 1979, por Diaz e col. [74], que obtiveram filmes de PPI através da oxidação eletroquímica do pirrol em acetonitrila, com excelentes propriedades mecânicas e elétricas.

De maneira similar ao poliacetileno, o PPI precisa estar em sua forma oxidada para conduzir a corrente elétrica, necessitando, portanto, da presença de dopantes (ou contra-íons), para que haja a neutralidade das cargas. Contra-ânions como Cl^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , bem como vários ânions complexos contendo metais de transição, têm sido descritos na literatura [65]. O PPI pode ser obtido através da oxidação química (utilizando-se FeCl_3 ou $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, por exemplo, como agentes oxidantes) ou eletroquímica do pirrol, e apresenta várias características diferentes em relação ao poliacetileno: uma delas é que o PPI é altamente estável ao ar [64]; a outra, e mais importante, é que o PPI já é sintetizado em sua forma oxidada, desde que existam espécies que atuem como contra-ânions no meio reacional [64, 65]. Isto deve-se ao fato de que o potencial de oxidação do PPI é menor do que o potencial de oxidação do monômero [75], fazendo com que o polímero recém formado seja simultaneamente oxidado durante o processo de polimerização. Conseqüentemente, os contra-ânions presentes no meio reacional já são incorporados ao polímero em crescimento, garantindo sua neutralidade elétrica.

A condutividade em polímeros condutores não pode ser totalmente explicada pela teoria de bandas convencional. Como foi visto anteriormente (seção 1.2), a condutividade em sólidos deve-se basicamente à presença de bandas parcialmente ocupadas, ou seja, a BC parcialmente ocupada por elétrons, ou a BV parcialmente desocupada por elétrons, ou um valor de *band-gap* igual a zero. Os polímeros condutores apresentam características peculiares, pois conduzem a corrente sem possuir uma BV parcialmente vazia ou uma BC parcialmente ocupada, além de apresentarem valores de *band gap* na faixa dos materiais isolantes [64, 76]. Além disso, a teoria de bandas convencional não pode explicar porque os carregadores de carga, usualmente elétrons ou buracos, não possuem spin no poliacetileno e no polipirrol [64]. Para explicar os fenômenos eletrônicos nestes polímeros orgânicos, foi lançado mão de alguns conceitos familiares aos físicos, e que até então eram novidade para os químicos, como sólitons, pôlarons e bipôlarons.

Quando um elétron é removido do topo da BV de um polímero condutor, como o poliacetileno ou o polipirrol, uma vacância é criada. Este cátion radical, entretanto, não deslocaliza-se completamente pela cadeia do polímero, como seria esperado pela teoria de bandas clássica. Ao contrário, ocorre somente uma deslocalização parcial, que estende-se por algumas unidades monoméricas, causando uma deformação estrutural local. O nível de energia associado a este radical cátion encontra-se acima do topo da BV, ou seja, localiza-se no *band gap*, de acordo com o esquema representado na Figura 6. Na terminologia da física do estado sólido, um cátion radical que está parcialmente deslocalizado por alguns segmentos monoméricos, associado a uma deformação local de retículo, é chamado de pôlaron. Possui este nome porque estabiliza-se polarizando o meio ao seu redor (daí a deformação de retículo associada), e possui um valor de spin igual a $\frac{1}{2}$.

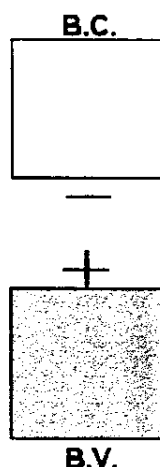


Figura 6 - Representação esquemática da estrutura de bandas de uma cadeia polimérica contendo um pôlaron [adaptado da ref. 76].

Se outro elétron é removido do polímero já oxidado contendo um pôlaron, duas situações podem acontecer: este elétron pode ser retirado de um outro segmento da cadeia, criando um segundo pôlaron independente, ou o elétron pode ser retirado do primeiro nível polarônico (remoção do elétron desemparelhado, Fig. 6) para criar um dicátion, que em física do estado sólido é chamado de bipôlaron. Um bipôlaron é definido como um par de cargas iguais (neste caso um dicátion), associado a uma forte distorção local no retículo [76]. As duas cargas positivas no bipôlaron não são independentes, mas atuam como um par, de maneira análoga ao par de Cooper na teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer da supercondutividade [77], que consiste em dois elétrons acoplados a uma vibração do retículo, ou seja, um fônon.

A formação do bipôlaron indica que a energia ganha na interação com o retículo é muito maior que a repulsão coulômbica entre as duas cargas de mesmo sinal confinadas na mesma região do espaço [76]. O efeito da repulsão coulômbica é também fortemente reduzido pela presença dos contra-ânions. O spin associado a um bipôlaron é igual a zero.

Comparando-se a energia para a criação de um bipôlaron àquela necessária para a formação de dois pôlarons independentes conclui-se que as energias de distorções dos retículos associadas aos dois processos são aproximadamente iguais [75]. Contudo, no caso da formação de bipôlarons, ocorre uma grande diminuição no valor da energia de ionização do polímero, quando comparado com a situação de formação de dois pôlarons, motivo pelo qual um bipôlaron é termodinamicamente mais estável do que dois pôlarons. Os diagramas esquemáticos da estrutura de bandas de um polímero contendo dois pôlarons, e aquele contendo um bipôlaron estão representados na Figura 7.

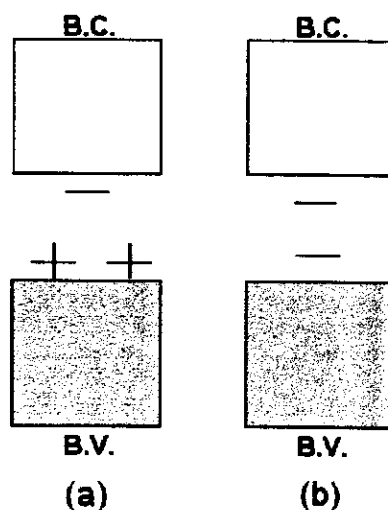


Figura 7 - Diagrama esquemático da estrutura de bandas de um polímero condutor: (a) formação de dois pôlarons; (b) formação de um bipôlaron.

Nos polímeros condutores, baixas concentrações de dopantes levam à criação de pôlarons, que, de acordo com o aumento no grau de dopagem (ou seja, de acordo com o aumento no grau de oxidação), convertem-se em bipôlarons. No caso específico do PPI, estes estendem-se por quatro anéis pirrólicos. A Figura 8 mostra a representação de um pôlaron e de um bipôlaron no polipirrol.

Como dito anteriormente, a presença de pôlarons e bipôlarons está associada à uma deformação local no retículo polimérico. Como pode ser observado na Fig. 8, no caso do PPI esta deformação é representada pela adoção de uma geometria do tipo quinoidal, pelas quatro unidades monoméricas nas quais o pôlaron ou o bipôlaron estão deslocalizados, em detrimento da forma

aromática observada para o PPI em seu estado reduzido. Para o PPI, assim como para o politiofeno e o polifenileno, as duas formas de ressonância possíveis, aromática e quinoidal, não são energeticamente equivalentes (a energia da forma quinoidal é cerca de 0,4 eV maior, por anel, que a forma aromática [78]), como pode ser observado na Figura 9. Estes polímeros, portanto, são ditos não-degenerados. Em polímeros com estados fundamentais não-degenerados o mecanismo de condução se dá *via* pôlarons e bipôlarons, uma vez que estes são móveis, podendo caminhar pela cadeia através de rearranjos de ligações duplas e simples [64, 76]. O poliacetileno atua de forma diferente, uma vez que este polímero apresenta um estado fundamental degenerado, com duas formas de ressonância energeticamente equivalentes (Fig. 9). Neste caso, as duas cargas formadas no bipôlaron dissociam-se em dois cátions independentes, que possuem spin igual a zero, e são chamados de sólitons [76]. As estruturas de ressonância do poliacetileno e do polipirrol estão representadas na Figura 9.

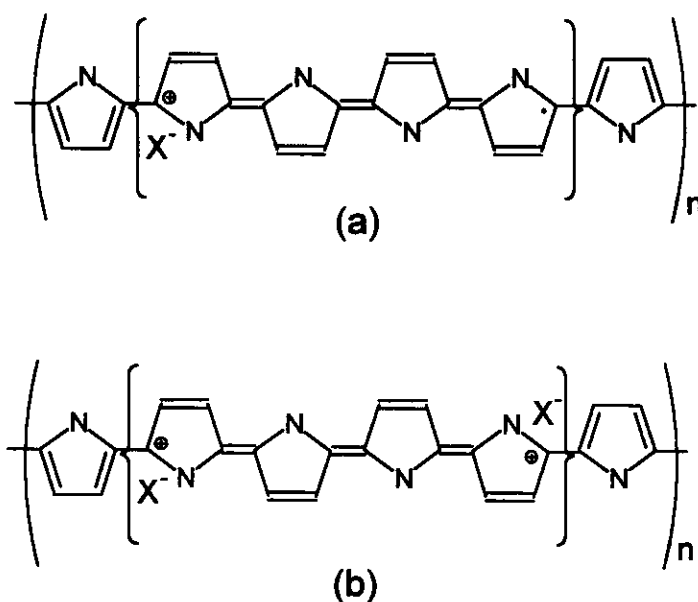


Figura 8 - Estrutura do polipirrol dopado: (a) baixo grau de dopagem, formação de um pôlaron; (b) alto grau de dopagem, formação de um bipôlaron.

A estrutura de bandas do polipirrol em todos os seus estados possíveis de dopagem está presente na Figura 10. Pode-se notar, pela figura, a evolução do grau de dopagem do polipirrol, com a formação de pôlarons (Fig. 10-b) e bipôlarons (Fig. 10-c e 10-d). No caso da representação presente na Fig. 10-d, o alto grau de dopagem leva à formação de um grande número de bipôlarons, fazendo com que a energia de seus níveis se sobreponham, formando bandas estreitas no interior do *band gap* [76].

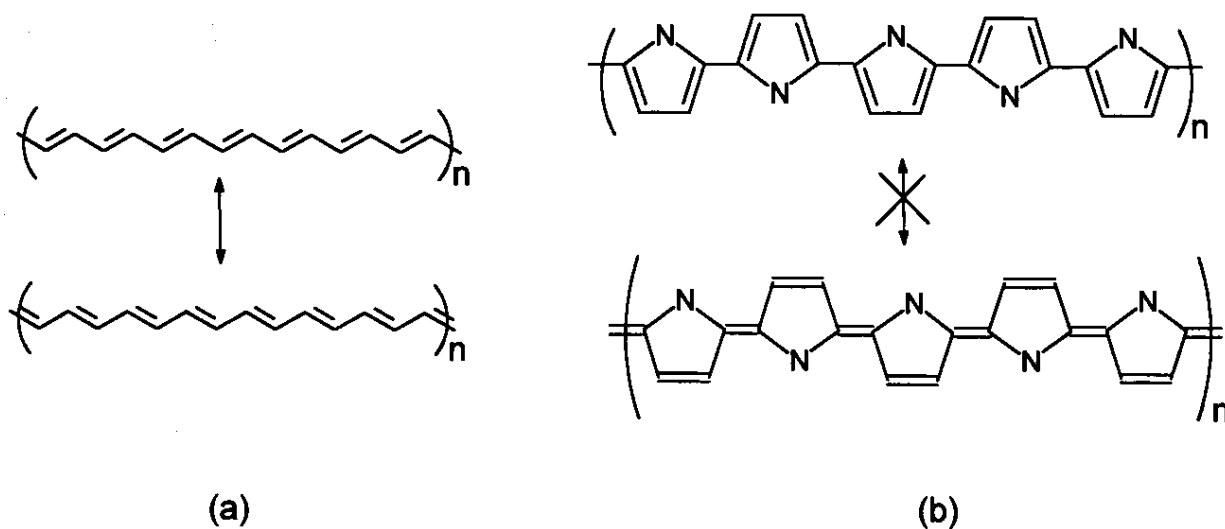


Figura 9 - Formas de ressonância: (a) poliacetileno; (b) polipirrol.

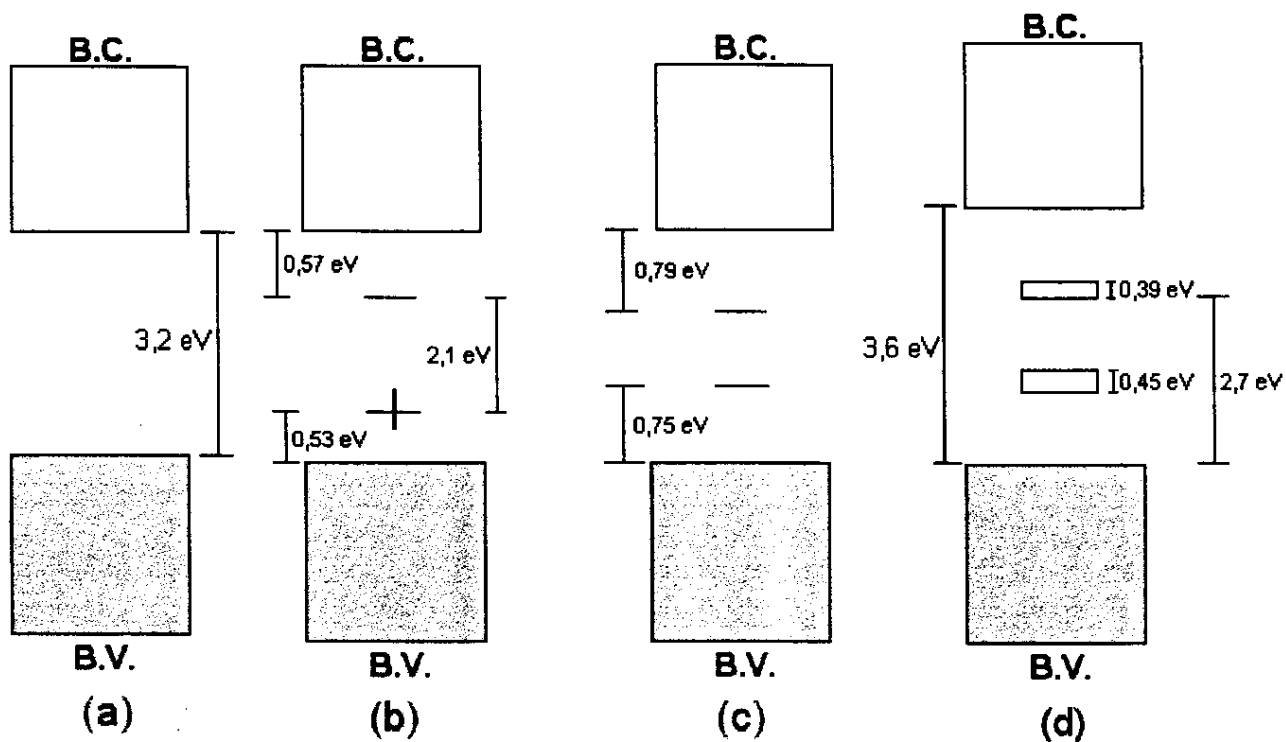


Figura 10 - Evolução da estrutura de bandas do polipirrol, em função do grau de dopagem. (a) não dopado, (b) baixo grau de dopagem, formação de pôlarons, (c) nível moderado de dopagem, formação de bipôlaron, (d) alto grau de dopagem (33% em mol), formação de bandas bipolarônicas [adaptado da ref. 76].

A evolução da estrutura de bandas está em ótima concordância com a evolução do espectro óptico do PPI em função da dopagem com ânions ClO_4^- , presente na Figura 11 [80]. Para baixos níveis de dopagem, observam-se bandas a 0,7, 1,4 e 2,1 eV, atribuídas à presença de pôlarons, e uma banda a 3,2 eV, relativa ao *band-gap*. Com o aumento do grau de dopagem, observam-se duas bandas, centradas em 1,0 e 2,7 eV, relativas às bandas bipolarônicas (Fig. 10). A transição devida ao *band gap* foi deslocada para 3,6 eV, de acordo com os valores calculados e esquematizados na Fig. 10.

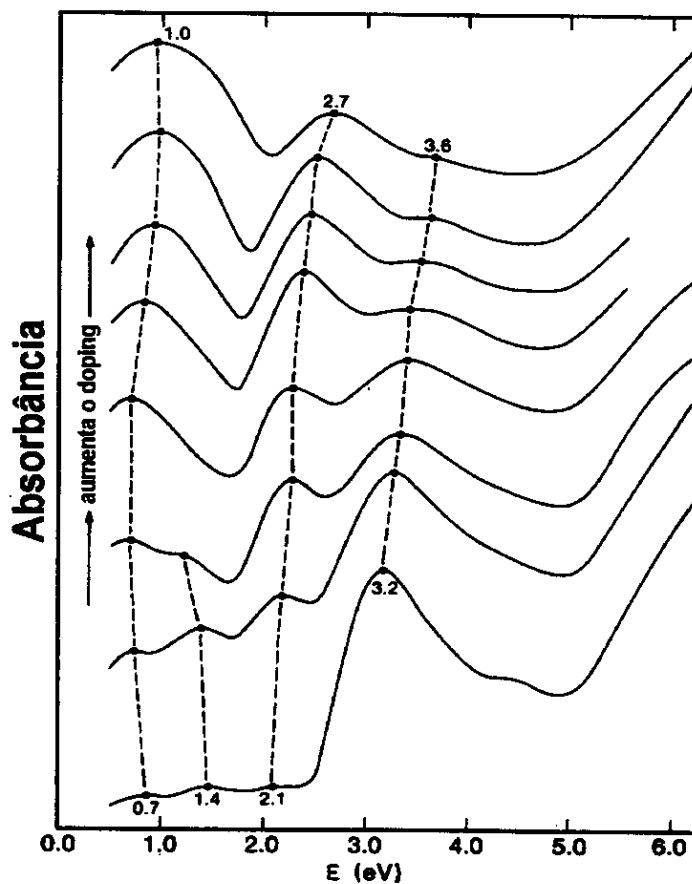


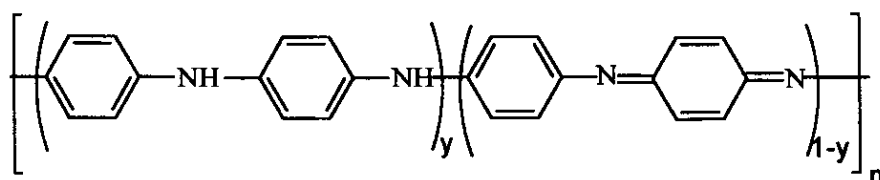
Figura 11 - Espectro de absorção óptica do PPI dopado com ânions ClO_4^- , em função da concentração do dopante. O nível de dopagem aumenta de baixo (PPI puro) para cima da curva (33% em mol de dopagem) [ref. 80].

Dentre todos os polímeros condutores conhecidos, a polianilina (PANI) é o mais antigo, sendo primeiramente descrito em 1835 como *aniline black*, um composto formado pela oxidação da anilina [70]. Durante os anos que se passaram, um grande número de trabalhos foram publicados relacionados ao estudo dos produtos obtidos pela sua oxidação química e eletroquímica [81]. Entretanto, a grande explosão se deu a partir da década de 80, com os trabalhos de Brad e col.

[82], MacDiarmid e col. [83] e Genies e col. [84], que esforçaram-se em solucionar muitos dos problemas relativos aos polímeros condutores.

A PANI tem recebido muita atenção nos últimos anos devido principalmente à sua alta estabilidade química ao ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem, baixo custo e propriedades não-usuais. Estas vantagens viabilizam um grande número de aplicações tecnológicas, que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive industrialmente [85].

Várias tentativas foram realizadas para determinar-se a estrutura da PANI. Um grande número de formulações e estruturas foram propostas, assim como algumas modificações na nomenclatura [70]. Atualmente é consenso que o termo polianilina representa uma família de compostos com a seguinte fórmula geral:



onde y representa a fração de unidades reduzidas, e $1-y$ representa a fração de unidades oxidadas [85,86]. A princípio, y pode variar de 0 até 1, mas duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura [87]: a forma totalmente reduzida ($y = 1$), chamada de leucoesmeraldina; a forma totalmente oxidada ($y = 0$), chamada de pernigranilina, e a forma parcialmente oxidada ($y = 0,5$), chamada esmeraldina. Deve-se também levar em consideração o fato de que a fórmula geral mostra somente as formas básicas da PANI. Entretanto, devido à presença de sítios básicos (os átomos de nitrogênio amina e imina), a polianilina pode também ser protonada, na presença de ácidos fortes, necessitando, desta maneira, de um contra-ânion para neutralizar as cargas. As formas não protonadas da PANI são conhecidas como bases, e as formas protonadas são tratadas como sais.

De todas as formas possíveis da PANI, o sal esmeraldina (SE), de coloração verde, é a única condutora [88]. Através de reações de oxidação e redução, bem como de tratamentos com ácidos e bases, é possível, reversivelmente, converter a PANI em suas diferentes formas, o que confere um grande potencial de aplicação tecnológica para este material [70]. Uma representação esquemática da interconversão da PANI em suas diferentes formas é mostrada na Figura 12.

A PANI, assim como o PPI, pode ser sintetizada *via* oxidação química ou eletroquímica da anilina [70, 81]. A síntese eletroquímica é realizada através da oxidação anódica da anilina em um eletrodo inerte, onde ocorre a deposição de um filme do polímero [70, 81]. O composto é obtido em sua forma condutora (SE), e o balanço das cargas é realizado por contra-ânions provenientes

do eletrólito presente na solução, que são incorporados ao filme polimérico. Vários contra-ânions, como F^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , entre outros, têm sido descritos na literatura [70].

A síntese química da PANI é realizada introduzindo-se uma solução ácida de um agente oxidante (como $(NH_4)_2S_2O_8$ ou $K_2Cr_2O_7$) à solução aquosa ácida do monômero [70, 81]. Esta rota também produz o polímero em sua forma condutora, na forma de um precipitado de coloração verde escura. Os contra-ânions responsáveis pelo balanço das cargas são provenientes do ácido, presente no meio reacional. Alguns parâmetros afetam o curso desta reação, e consequentemente, a natureza do produto final. Dentre os mais importantes, podemos citar: i) a relação existente entre o número de mols do monômero e o número de mols do oxidante; ii) o tempo de reação, e iii) a temperatura do meio [70]. Rodrigues e De Paoli [89] demonstraram a importância da relação oxidante/monômero no rendimento da reação e na condutividade do material obtido. Estes autores demonstraram também que as propriedades eletroquímicas da PANI sintetizada quimicamente são muito similares àsquelas apresentadas pelo material obtido *via* oxidação eletroquímica.

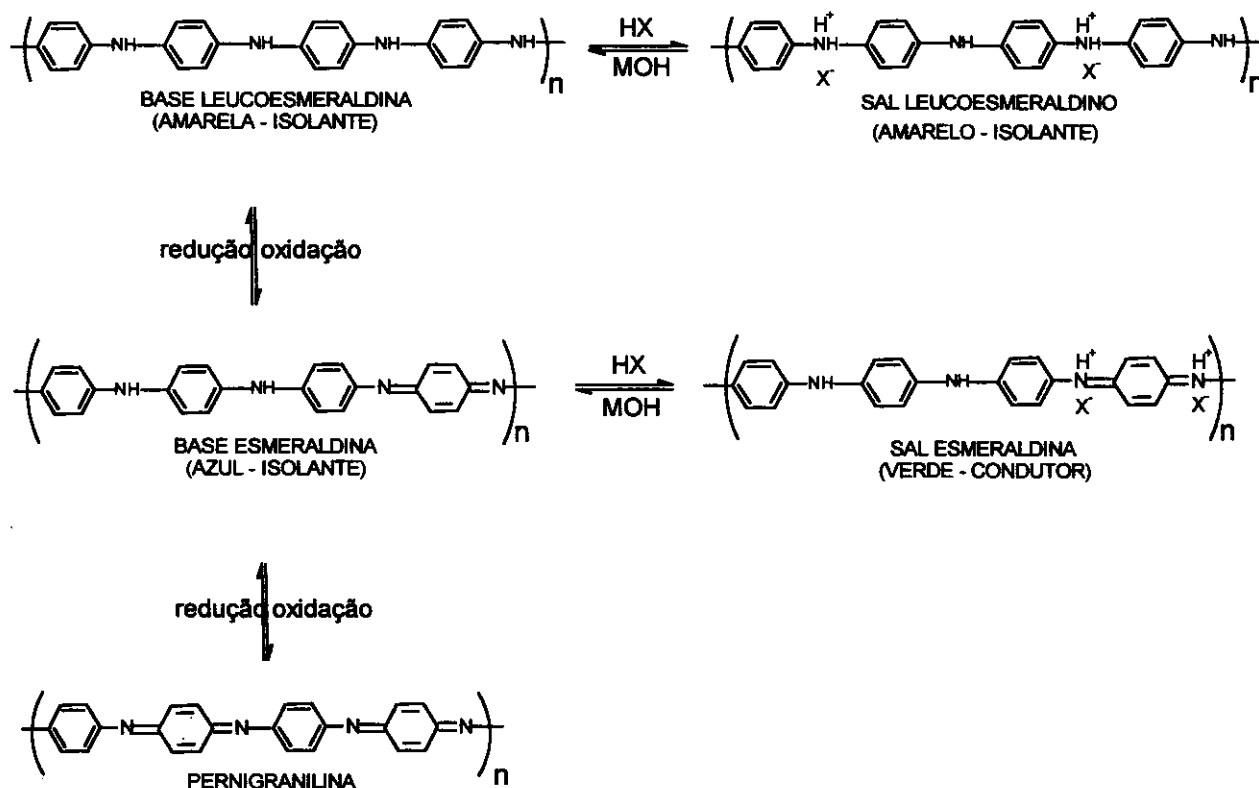


Figura 12 - Esquema de interconversão entre as diferentes formas da polianilina.

A PANI apresenta uma característica que difere drasticamente dos outros polímeros condutores conhecidos, que é justamente o fato de que não basta que esta se apresente em sua

forma oxidada para que haja condução. A base esmeraldina (BE), por exemplo, é um composto isolante, que não necessita de oxidação ou redução parcial para tornar-se dopada. Uma fase altamente condutora é obtida através de uma simples protonação dos átomos de nitrogênio imina presentes em sua estrutura [88], sem que haja variação do número total de elétrons presente no polímero. Trata-se de um novo conceito no que diz respeito às dopagens em polímeros condutores. A protonação da base esmeraldina, azul, pode ser realizada em solução aquosa de HCl 1,0 M. O sal esmeraldina formado, de coloração verde, irá conter íons Cl^- como contra-ânions. Neste caso, diz-se que a PANI está dopada com HCl. A desprotonação pode ocorrer, de modo reversível, por tratamento semelhante em solução aquosa alcalina (NH_4OH 1,0 M), retornando o material à coloração azul característica da BE [85]. Como a dopagem na PANI ocorre *via* protonação dos átomos de nitrogênio imina, a condutividade do material é dramaticamente sensível às variações do pH. Por exemplo, variando-se o pH pelo qual a base esmeraldina é tratada, de 0 até 6, ocorre uma diminuição na condutividade elétrica na faixa de 6 ordens de grandeza [70]. O tipo de dopante utilizado também tem influencia decisiva nas estruturas e propriedades (solubilidade, cristalinidade, condutividade, resistência mecânica, etc.) das polianilinas [85].

Os mecanismos pelos quais ocorre a condutividade na PANI ainda são motivo de grande controvérsia na literatura [70, 81, 85]. Um mecanismo de condução via pôlarons tem sido aceito. Deve-se lembrar, entretanto, que todas as teorias envolvendo mecanismos de condutividade em polianilinas ainda são bastante inconclusivas.

Vários estudos têm sido realizados para investigar o comportamento eletroquímico da PANI e seus derivados [81, 85-89], em função dos estados de oxidação e protonação, visando aplicações em baterias recarregáveis e dispositivos eletrocromáticos. O voltamograma cíclico característico da PANI em solução de HCl 1,0 M está representado na Figura 13-a, assim como a variação aproximada da cor do material em função do potencial aplicado [87]. Esta resposta eletroquímica é idêntica para a PANI sintetizada química ou eletroquimicamente, apresentando dois pares redox (P1 e P2) na faixa de -200 a 1000 mV (*versus* ECS). No entanto, se o polímero apresentar-se degradado, ou com um alto grau de reticulação, um pico adicional intermediário surge entre estes pares redox [70, 85, 90], como pode ser observado na Figura 13-b. A ausência deste terceiro pico redox é uma indicação de que o polímero apresenta-se com uma boa orientação de cadeias, e com baixo grau de reticulação.

Um grande número de aplicações tecnológicas tem sido desenvolvido envolvendo polímeros condutores [64,65,81,85]. Sua capacidade e reversibilidade em aceitar e doar cargas elétricas é utilizada para a construção de baterias recarregáveis; as diferentes cores adotadas pela PANI e pelo

PPI, de acordo com o estado de oxidação, podem ser exploradas para produzir dispositivos eletrocromicos, assim como as chamadas janelas inteligentes (*smart windows*); a condutividade de vários polímeros condutores é sensível a gases e vapores, o que os tornam candidatos a atuar como sensores. Recentemente, a Neotronics comercializou um sensor à base de PPI, para ser usado no controle de qualidade de cervejas; várias outras aplicações em diodos emissores de luz (LED's), blindagem eletromagnética, sensores de pH, proteção contra corrosão de aço, capacitores eletrolíticos, dispositivos eletrônicos moleculares, músculos artificiais, células fotovoltaicas, dispositivos para óptica não-linear, etc., têm sido reportadas para estes materiais. Várias indústrias como a Matsushita, UNIAX, AMERICHEN, IBM, Milliken, Neotronics, Ciba-Geigy, BASF, DELCO, Polaroid Corp., 3M, Toyota, GM, Mitsubishi, etc., entraram no mercado com produtos à base de polímeros condutores. Entretanto, um dos maiores desafios para garantir e melhorar a performance destes materiais consiste na busca de polímeros com maior homogeneidade, estabilidade, e principalmente, maiores condutividades.

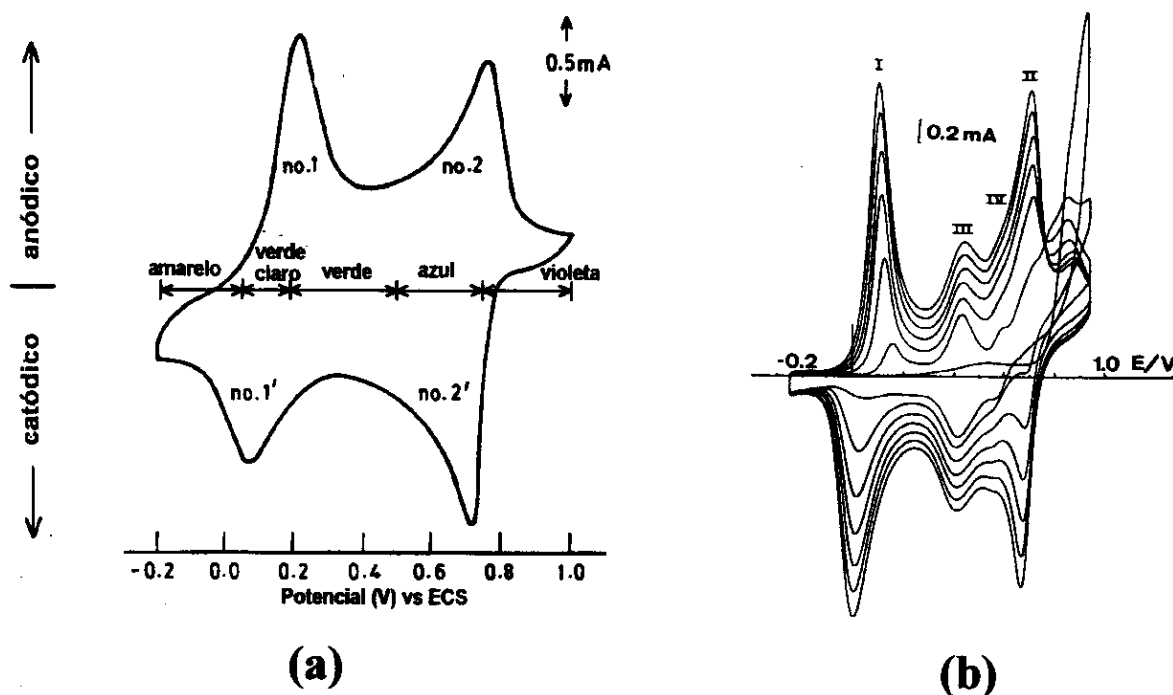


Figura 13 - Voltamogramas cíclicos da PANI: (a) PANI com um bom grau de organização entre as cadeias [ref. 87]; (b) PANI apresentando reticulações [ref. 90].

No que diz respeito à condutividade, a estratégia baseia-se na premissa de que a condutividade em um sólido é produto de dois fatores: o número de carregadores (elétrons/buracos) e a mobilidade destes carregadores, ou seja, a facilidade com que se movem

através do material. A condutividade elétrica de muitos dos polímeros condutores está na mesma faixa de grandeza da maioria dos semicondutores inorgânicos. Estes últimos possuem um baixo número de carregadores (na ordem de 10^{16} a $10^{18}/\text{cm}^3$), mas possuem altas mobilidades (10^2 a $10^5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Esta alta mobilidade é devida ao alto grau de cristalinidade e pureza destes materiais, bem como ao relativamente baixo número de defeitos presente em sua estrutura [64]. Os polímeros condutores, por outro lado, possuem um grande número de carregadores (10^{21} a $10^{23}/\text{cm}^3$), mas uma baixíssima mobilidade (10^{-4} a $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$), devido, principalmente, ao grande número de defeitos estruturais, reticulação e desordenação das cadeias. Por exemplo, para o PPI, um crescimento ideal para suas cadeias consiste em acoplamentos nas posições dos átomos de carbono 2 e 5 do anel pirrólico, situação onde a conjugação entre as ligações duplas e simples é maximizada. Entretanto, um grande número de acoplamentos em outros átomos de carbono do anel é verificado, diminuindo a mobilidade dos carregadores. Estima-se que cerca de 30% das ligações C-C entre os anéis pirrólicos não são do tipo ideal 2-5 [64]. Uma representação esquemática dos vários tipos de defeitos possíveis de serem encontrados no PPI é apresentado na Figura 14.

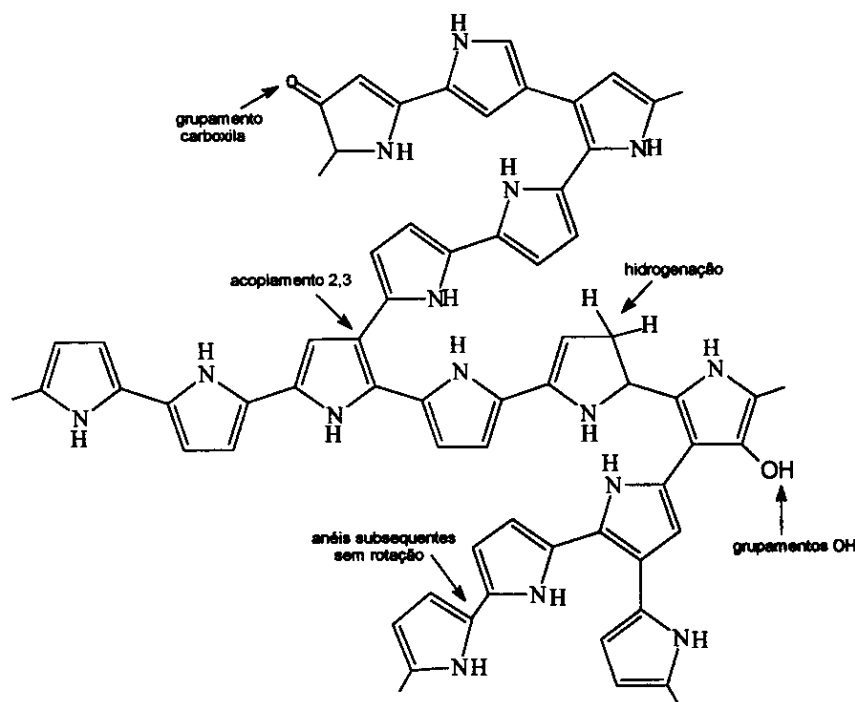


Figura 14 - Estrutura de defeitos do polipirrol.

Desta maneira, a obtenção de polímeros condutores com maiores condutividades está diretamente relacionada com o aumento da mobilidade dos carregadores, que pode ser viabilizado através da obtenção de materiais mais cristalinos, com melhor orientação das cadeias, livre de

reticulações e de defeitos. Vários métodos têm sido propostos na literatura com esta finalidade [64, 85], por exemplo, passando-se uma solução de politiofeno por um campo magnético, e extraíndo-se o solvente, para garantir um alto grau de alinhamento das cadeias, entre outros.

Todavia, um dos métodos mais promissores na obtenção de polímeros condutores com as características citadas anteriormente consiste no encapsulamento das cadeias poliméricas no interior de espaços vazios de estruturas hospedeiras, através da polimerização *in-situ* no interior de tais espaços. A matriz hospedeira deve propiciar um ambiente que obrigue o polímero a orientar-se. Além disso, uma vez que a polimerização ocorre em ambiente restrito, deve-se esperar um baixo número de defeitos na cadeia, como reticulações, por exemplo. Trata-se, por conseguinte, de métodos nanoquímicos de síntese de polímeros condutores, bem ao estilo de alguns exemplos citados na seção 1.3 deste Capítulo.

Martin e col., em uma série de artigos [91-96], têm utilizado um método que chamaram de *template synthesis*, para obter fibrilas extremamente uniformes e alinhadas de poliacetileno, politiofeno, PPI e PANI. Este método baseia-se na polimerização química ou eletroquímica no interior dos microporos de membranas comerciais Nucleopore (a base de policarbonato) e Anopore (a base de alumina). As cadeias de polímeros formadas no interior destas membranas são várias ordens de grandeza mais condutoras que os respectivos polímeros convencionais. Um dado interessante é que quanto menor o diâmetro do poro da membrana, e conseqüentemente menor o diâmetro da fibrila polimérica formada no interior deste poro, maior a condutividade do material. Tal resultado é ilustrado na Figura 15, onde vemos a dependência da condutividade da fibrila com o diâmetro. Trabalho similar foi realizado por Bruford e Tongtan, que obtiveram fibrilas de PPI também com elevado grau de orientação das cadeias [97].

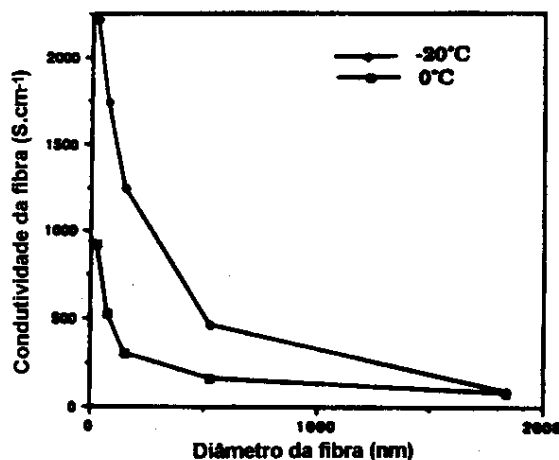


Figura 15 - Condutividade das fibrilas de PPI sintetizadas no interior dos poros da membrana Nucleopore, em função do diâmetro das fibras [referência 95].

Em 1987, Kanatzidis e col. [98] descreveram o primeiro exemplo de obtenção de um polímero condutor no interior do espaço lamelar de um material bidimensional. Estes autores polimerizaram o pirrol no interior das lamelas do FeOCl, formando um composto cuja estequiometria poderia ser representada por $(\text{PPI})_{0,34}\text{FeOCl}$. A reação foi realizada entre o FeOCl e o pirrol puro, e a polimerização ocorre *via* redução dos átomos de Fe^{+3} . Um aumento na distância interlamelar, de 7,98 para 13, 21 Å foi observado, devido à presença do polímero. Estes mesmos autores também realizaram a polimerização do tiofeno [99] e da anilina [100] em FeOCl. Nesta mesma direção, a polianilina foi intercalada em V_2O_5 [101, 102], WO_3 [103], MoO_3 [104, 105], $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ [106], VOPO_4 [107], $\text{H}_2\text{UO}_2\text{PO}_4$ [108], hidróxidos duplos lamelares [109] e MoS_2 [110].

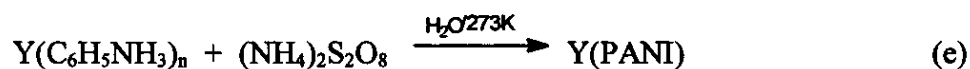
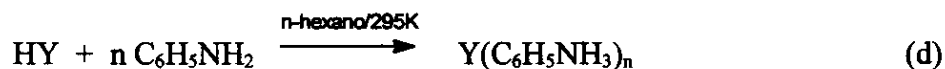
Cavidades zeolíticas também têm sido utilizadas para encapsular polímeros condutores. Neste caso, as dimensões das cavidades são suficientes para acomodar somente uma cadeia polimérica, ou seja, as cadeias poliméricas formadas no interior do espaço zeolítico não podem interagir umas com as outras. O isolamento de moléculas individuais de polímeros condutores abre uma grande perspectiva para sua utilização como componente integral, ou seja, “fios moleculares”, em futuros dispositivos eletrônicos moleculares. Este conceito baseia-se no fato de que circuitos eletrônicos mais rápidos e menores só poderão ser obtidos com a utilização de moléculas individuais como elementos lógicos de chaveamento e amplificação, sendo os polímeros condutores, além das nanopartículas de materiais semicondutores descritos na seção 1.2, os mais fortes candidatos para este propósito [111-113].

A primeira descrição da obtenção de PPI como potencial “fio molecular”, no interior do zeólito Y e modernita, foi feita por Bein e Enzel, em 1989 [114]. A polimerização foi realizada através de íons Cu^{2+} , que foram previamente trocados com os íons Na^+ presentes no zeólito, de acordo com a representação abaixo:



A Figura 16 representa a formação de “fios moleculares” de PPI no interior das cavidades do zeólito Y. Uma vez que os íons Cu^{2+} estão alocados no interior dos canais do zeólito, não houve deposição do polímero na superfície externa do cristal, fato confirmado por microscopia eletrônica de varredura.

Seguindo o mesmo caminho, foram também obtidos “fios moleculares” de politiofeno [115] e polianilina [116, 117]. No último caso, foi utilizado o zeólito em sua forma ácida, e a PANI foi obtida seguindo de acordo com o esquema abaixo:



De maneira similar, foram obtidos fios de PANI encapsulados em hospedeiros aluminosilicatos conhecidos como MCM-41 [118, 119].

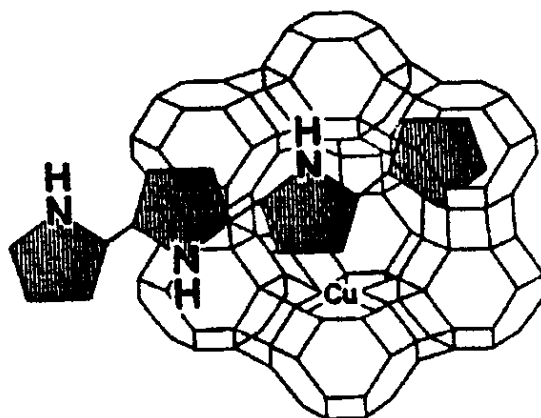


Figura 16 - Estrutura de uma cadeia de PPI encapsulada no zeólito Y [ref. 114].

Vidros porosos obtidos pelo processo sol-gel também foram utilizados como matrizes para encapsulamento de polímeros condutores. Mehrotra e col. [120] obtiveram polipirrol no interior de sílica porosa, obtida através da adição de uma pequena porcentagem de CuCl_2 à reação de hidrólise do tetra-etóxi-silano. Desta maneira, o vidro resultante já continha os íons Cu^{2+} que promovem a polimerização do pirrol. A PANI também foi preparada eletroquimicamente no interior de um filme poroso obtido pelo método sol-gel na superfície de uma placa de vidro dopada com ITO [121].

A utilização de materiais hospedeiros para a obtenção de fibrilas de polímeros condutores, além das vantagens citadas anteriormente, abre um caminho para a obtenção de novos materiais híbridos orgânico/inorgânicos. Nos casos citados, tais materiais são tratados como nanocompósitos, devido ao fato de que um dos constituintes (no caso o polímero) apresenta-se em dimensões nanométricas.

1.5 - Compósitos e Nanocompósitos

Um compósito pode ser definido como um material formado por dois ou mais constituintes diferentes, que oferece propriedades que não são possíveis de se obter a partir dos seus componentes individuais [122, 123]. Um nanocompósito, por outro lado, constitui uma nova fase de materiais bifásicos, onde uma das fases possui dimensões em escala nanométrica [122-124]. Desta maneira, é óbvio que as propriedades destes materiais não são resultantes da soma das propriedades individuais dos componentes de cada fase.

Um bom exemplo de um nanocompósito é um vidro dopado com pequenas partículas metálicas. As dimensões das partículas são da ordem de centenas de angströms. As propriedades deste nanocompósito são totalmente diferentes daquelas dos seus constituintes: o vidro não absorve no espectro visível, enquanto que o metal é altamente absorvedor e reflexivo nesta faixa espectral. O nanocompósito, entretanto, é um material colorido e altamente transparente, que exibe uma única banda de absorção no visível. Uma vez que pela própria definição de nanocompósitos as dimensões e o espaçamento entre os grãos da nanofase devem ser muito menores que o comprimento de onda da luz visível, pode-se obter materiais opticamente transparentes, como o exemplo citado anteriormente, com propriedades que seriam inimagináveis de se obter em outros materiais [123, 125].

Um nanocompósito pode ser formado entre duas fases orgânicas, duas fases inorgânicas ou entre uma fase orgânica e outra inorgânica. Os nanocompósitos formados entre nanopartículas de metais e semicondutores, descritos na seção 1.3, são em sua grande maioria do tipo inorgânico/inorgânico, embora alguns exemplos de nanocompósitos orgânico/inorgânico tenham sido citados. Os exemplos de obtenção de filamentos de polímeros condutores em matrizes hospedeiras, citados anteriormente, são nanocompósitos do tipo orgânico/inorgânico.

A possibilidade de se combinar propriedades de compostos orgânicos e inorgânicos em um único material é um desafio antigo. Talvez o híbrido sintético orgânico/inorgânico mais famoso conhecido é originário das indústrias de tintas, onde pigmentos inorgânicos (TiO_2) são suspensos em misturas orgânicas (solventes, surfactantes, etc.). O termo “híbrido” nunca foi utilizado para descrever este tipo de material. De fato, o conceito de materiais híbridos orgânico/inorgânicos emergiu muito recentemente, com pesquisas em materiais mais sofisticados, com altos valores agregados [124]. O estudo de nanocompósitos orgânico/inorgânicos expandiu este campo de investigação [124].

Geralmente, os materiais orgânicos são “frágeis”, e sua estabilidade térmica está limitada a 250°C. Isto faz com que seja impossível a obtenção de qualquer tipo de material híbrido através de processos que envolvam altas temperaturas, o que explicaria o pequeno número de novos materiais com estas características [124]. Contudo, dois processos tornaram-se importantes para reverter este quadro: i) o processo sol-gel, que produz materiais inorgânicos à temperatura ambiente a partir de soluções de precursores metalo-orgânicos. Neste caso, a fase orgânica poderia ser introduzida à solução precursora original, ficando incorporada ao material inorgânico obtido no final do processo; ii) a polimerização *in situ* no interior de espaços vazios de materiais inorgânicos hospedeiros, conforme relatado na seção 1.4.

Além dos nanocompósitos citados na seção 1.3 e 1.4, um grande número de outros materiais com estas características têm sido descritos na literatura [122-134], envolvendo os mais diferentes tipos de constituintes e as mais variadas possibilidades de aplicações: lasers, sensores químicos/biomédicos, catalisadores, adesivos, materiais elétricos, materiais para óptica não-linear, biomateriais, materiais foto e eletroativos, materiais com propriedades mecânicas especiais etc. A síntese e estudo das propriedades de novos nanocompósitos é uma área recente e emergente, com perspectivas fascinantes no campo das ciências dos materiais.

1.6 - Vidros Porosos tipo Vycor (PVG)

Um material hospedeiro que pode ser utilizado como matriz na obtenção de nanomateriais é o vidro poroso tipo Vycor (Porous Vycor Glass - PVG). Trata-se de um vidro produzido pela Corning (cod. 7930) pelo método de fusão de óxidos, a partir da seguinte composição molar: 75% SiO₂, 20% B₂O₃ e os 5% restantes formados por Na₂O, K₂O e Al₂O₃ [135]. Quando o vidro resultante da fusão e resfriamento da mistura é recozido, sob condições controladas, ocorre uma separação de fases do tipo espinoidal [136, 137], sendo uma fase formada por SiO₂ e outra formada por B₂O₃, Na₂O, K₂O e Al₂O₃. Após o recozimento do vidro, esta última fase, solúvel em HCl, é lixiviada através da imersão do material em HCl a 100°C. O resultado deste lixiviamento ácido é a obtenção de uma matriz formada basicamente por SiO₂, com uma rede aleatória de poros tridimensionais, interconectados entre si [138].

A composição do material poroso final é de aproximadamente 96,5% de SiO₂, 3% de B₂O₃, e 0,5% de Na₂O, K₂O e Al₂O₃ [138]. O volume dos poros representa 28% do volume total do material, o que lhe confere altos valores de área superficial (150-200 m²/g) [138]. Entretanto, uma

das propriedades mais interessantes do PVG são os baixíssimos diâmetros dos poros obtidos, na faixa de 10 a 200 Å [138]. Dentre outras características, o PVG apresenta alta estabilidade térmica, alta resistência a choques térmicos, altas transmitâncias da luz visível, propriedades mecânicas superiores aos vidros convencionais, e grande resistência a ataques químicos [13]. O PVG é altamente estável em soluções ácidas, mesmo que a quente (exceção feita para os ácidos fosfórico e fluorídrico). Sua resistência a hidróxidos é inigualável, quando comparado com outros vidros silicatos [138].

O PVG é muitas vezes tratado, na literatura, como um vidro sedento (*thirsty glass*), devido à sua alta capacidade em absorver umidade, que pode chegar a 25% de sua massa seca [138, 139]. Desta maneira, os poros do PVG estão repletos de água adsorvida. A superfície interna dos poros do PVG é formada por grupamentos Si-O-H, de maneira similar à superfície da sílica [136,137,140,141]. Os grupos silanóis do PVG são ácidos ($pK_a = 9$) [136], o que possibilita a utilização deste vidro como trocador catiônico. Uma das principais diferenças encontradas entre a superfície dos poros do PVG e a da superfície da sílica gel está no fato de que a superfície do PVG possui a presença de B_2O_3 , que atua como um ácido de Lewis [136, 140-14], além de grupamentos B-O-H [140, 14]. Apesar que pouca quantidade de B_2O_3 consegue resistir ao lixiviamento ácido que dá origem aos poros do PVG, restando apenas 3% deste composto em sua composição final, Fan e Gafney [142] estimaram que a totalidade do B_2O_3 restante no PVG está localizado na superfície dos poros do material, o que faz com que algo entre 20 e 35% desta superfície seja formada por B_2O_3 .

Além da possibilidade da troca iônica, que permite o aprisionamento de qualquer espécie catiônica no interior dos poros do PVG, moléculas neutras também podem ser adsorvidas por este vidro, através de um processo de difusão gasosa ou em solução. Vários modelos para descrever a difusão de moléculas neutras nos poros do PVG foram propostos em uma série de trabalhos reportados na literatura [143-145]. As propriedades dinâmicas e termodinâmicas de sistemas moleculares são seriamente modificadas quando as moléculas tornam-se confinadas em pequenos espaços [143]. As conexões existentes entre geometria, conectividade e propriedades de transporte destes espaços e o comportamento molecular são muito difíceis de serem estabelecidas. No caso do PVG, a difusão de moléculas neutras foi estudada por diferentes técnicas, e os resultados ainda são controversos.

Através de uma técnica denominada espalhamento Rayleigh forçado, Dozier e col. [144] estudaram a difusão de azobenzeno nos poros do PVG. Relataram que o coeficiente de difusão desta molécula nos poros do PVG é cerca de duas ordens de magnitude menor do que em solução,

e este resultado foi interpretado devido à uma estrutura fractal adotada pelos poros do PVG. Drake e Klafter [143], em um trabalho subsequente, relataram que o espalhamento Rayleigh observado para o PVG não é condizente com uma estrutura fractal, alegando que o comportamento observado para a difusão do azobenzeno não poderia ser explicado desta maneira.

Recentemente, Guo e col. [145] estudaram a difusão do poliestireno no PVG, através de medidas de espalhamento dinâmico de luz. Eles descobriram que esta difusão é governada pela lei de difusão de Fick, estando em concordância com um modelo de poros caoticamente conectados. O coeficiente de difusão observado para o poliestireno é cerca de uma ordem de grandeza maior do que aquele observado por Doziel e col. para o azobenzeno. Os autores atribuíram a baixa difusão do azobenzeno, relatada por Doziel e col., à presença dos grupos silanóis da superfície interna dos poros do PVG, que estariam interagindo quimicamente com as moléculas do azobenzeno, retardando sua difusão. Aliás, este é um dos problemas mais freqüentes e complicados no estudo de difusão em sistemas porosos, ou seja, neutralizar a superfície dos poros, para impedir que interações entre a molécula que está se difundindo interfiram no processo de medida. Para resolver este problema no estudo da difusão do poliestireno, Guo e col. silanizaram a superfície dos poros do PVG, antes de realizarem as medidas.

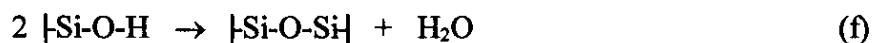
As contradições existentes na tentativa de descrever modelos difusionais de moléculas no PVG devem-se principalmente à falta de informações estruturais detalhadas do seu sistema poroso. De fato, existe uma grande controvérsia na literatura sobre este assunto. Even e col. [146], em 1984, utilizando técnicas espectroscópicas com resolução temporal da ordem de picosegundos, estudaram as curvas de decaimento fluorescente da rhodamina B e do verde de malaquita incorporados ao PVG. Através desta técnica, que pode relacionar a transferência de energia eletrônica de uma molécula excitada para uma matriz, os autores sugeriram que os poros do PVG estão organizados em uma estrutura tipo fractal, com dimensão fractal $d = 1,74$. A presença de uma estrutura fractal estaria diretamente relacionada com um processo de percolação tridimensional, durante a separação de fases do PVG [146, 147].

A defesa de uma estrutura fractal também foi realizada por Kopelman e col. [147], em 1986, graças aos resultados obtidos em suas medidas de cinética de aniquilação de exciton em naftaleno embebido em PVG. Entretanto, a dimensão fractal encontrada por estes autores não estava de acordo com aquela reportada anteriormente. Estes mesmos autores, em dois artigos subsequentes, reinterpretaram seus dados, e descreveram os poros do PVG com topologia não fractal, e com propriedades unidimensionais [148, 149].

Em 1987, Schaefer e col. [150], através de dados obtidos por espalhamento de raios-X e de nêutrons em baixo ângulo (SAXS e SANS, respectivamente), bem como por microscopia eletrônica de transmissão, demonstraram que a estrutura fractal é incompatível com este material. A interpretação dada para os resultados observados é que a estrutura porosa do PVG é remanescente de um processo de decomposição espinoidal, com poros tridimensionais caoticamente conectados.

Estes resultados não foram suficientes para convencer Even e col., que mantiveram seus dados relacionando os poros do PVG a uma estrutura fractal, e atribuíram os resultados obtidos por SAXS e SANS como estando “mascarados” por espalhamentos devidos às moléculas de água presentes nos poros [151]. Entretanto, novos estudos realizados de SAXS, SANS, microscopia eletrônica de transmissão e absorção molecular [135-137, 152] confirmam a impossibilidade do modelo fractal, admitindo uma estrutura porosa resultante de separação de fases do tipo espinoidal. Este tem sido o modelo aceito, ultimamente, para descrever este material.

O comportamento do PVG frente ao aumento da temperatura foi estudado por Elmer [153]. Foi observada uma perda de massa significativa até 150°C, devida à eliminação de água adsorvida nos poros. O material continua perdendo água, em menores quantidades, com aquecimentos até 1000°C. Tal fato foi atribuído às reações de condensação entre grupos silanóis vizinhos (também conhecidas como reações de sinérise), com eliminação de água:



a representação $\text{---} \text{Si}$ significa um átomo de silício ligado à rede vítrea.

Aquecimentos até 900°C não causam variações significativas na área superficial do material. Porém, acima de 950°C, ocorre uma abrupta diminuição da área do PVG, chegando a aproximadamente zero em 1200°C. A diminuição da área está associada a uma significativa contração de volume observada à $T \geq 1000^\circ\text{C}$, acompanhada também pela perda da capacidade do material em absorver vapores de água. Estes resultados foram interpretados como devidos ao colapso da estrutura porosa do PVG, e estão representados esquematicamente na Figura 17. Um aquecimento do material até 900°C leva à condensação de grupos silanóis vizinhos, com respectiva perda de água. A ausência de variação na área superficial do material até esta temperatura, a grande capacidade em absorver vapores de água e a contração desprezível observada indicam que os poros continuam abertos. À temperaturas acima de 900°C começa o processo de consolidação do material ou seja, o fechamento dos poros, transformando o PVG em um material denso. Este processo completa-se a 1200°C, e é realizado através das interações dos grupos siloxanos presentes em

paredes adjacentes dos poros, conforme esquematizado na Figura 17. Como foi dito anteriormente, o PVG apresenta 28% de seu volume devido aos poros. O processo de consolidação leva à uma grande contração do material (da ordem de 28% do volume), assim como a uma grande diminuição no valor de sua área superficial, conforme observado por Elmer [153].

As características do PVG apresentadas anteriormente tornam este material uma excelente matriz na obtenção de nanocompósitos, principalmente devido à sua alta transparência à luz visível, o que faz com que nanocompósitos à base deste vidro tenham um grande potencial de aplicação em sistemas e dispositivos ópticos.

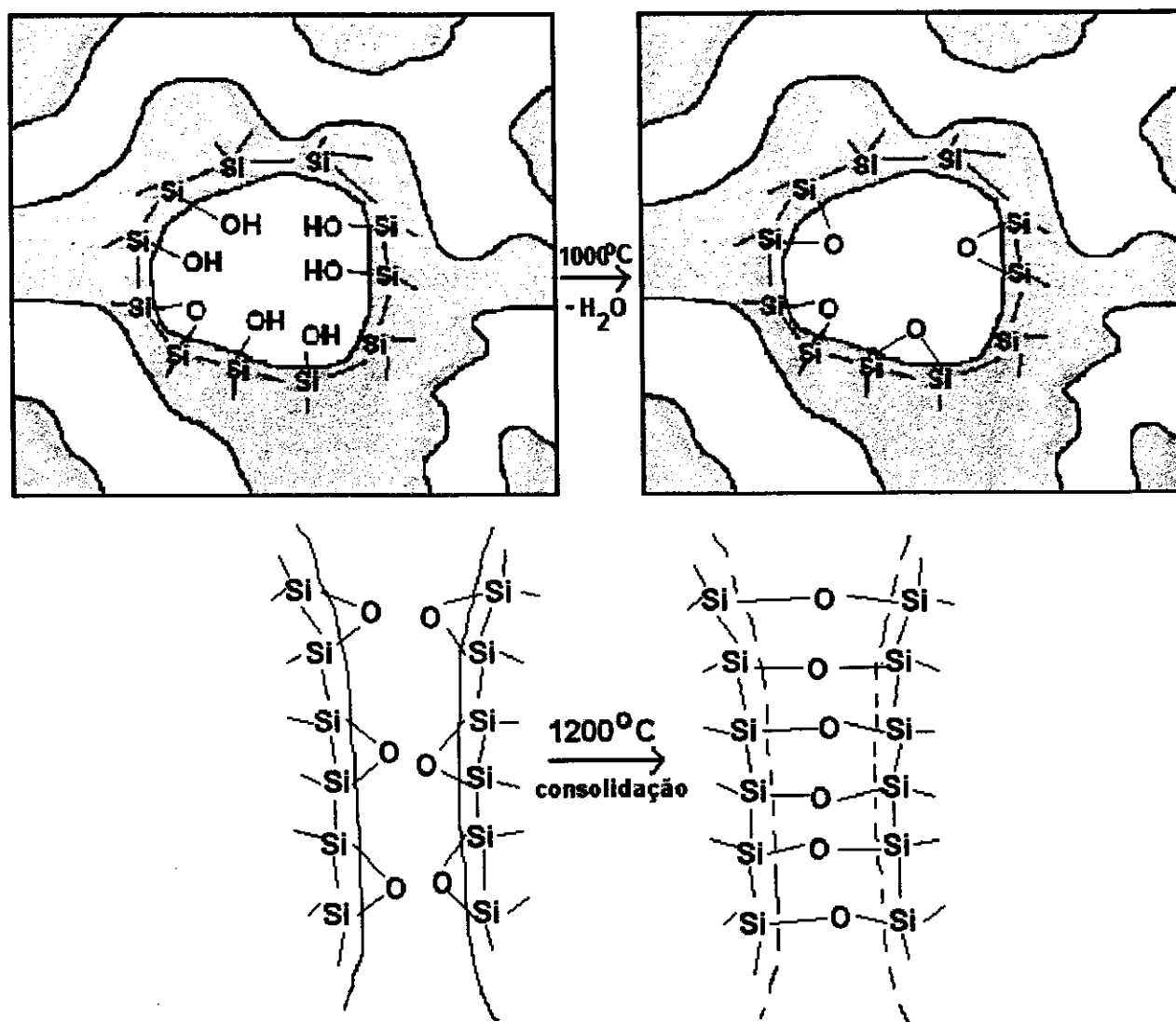


Figura 17 - Representação esquemática do PVG, e de seu comportamento térmico [adaptado da ref. 153].

Vários semicondutores foram obtidos no interior dos poros do PVG. Huber e Huber obtiveram PVG dopado com silício e telúrio através de técnicas de impregnação por pressão [154].

Luong obteve nanopartículas de ZnS, CdS, HgS, PbS, MoS₂, WS₂, bem como dos respectivos selenetos, e observou efeito de confinamento quântico em alguns destes materiais. Os nanocompósitos foram obtidos a partir de uma reação de troca iônica para impregnar o metal ao vidro. A fonte de íons calcogeneto derivou-se de calcogeneto de hidrogênio gasoso, ou da decomposição térmica de um composto calcogeno-uréia co-impregnado no PVG [155]. A obtenção de CdS foi também reportada por Kuczynski e Thomas [156] e Stramel e col. [157].

Justos e col. realizaram o primeiro estudo de propriedades de óptica não linear (ONL) de semicondutores III-V depositados em PVG [158]. Os autores obtiveram nanocristalitos de GaAs impregnando o vidro com vapores de Ga(CH₃)₃, seguido da exposição à AsH₃ e aumento da temperatura. O vidro apresentou espectro de absorção característico de partícula confinada. O tamanho médio das partículas foi estimado pela lei de Scherrer em 50 Å. As propriedades de óptica não-linear foram determinadas usando-se o método Z-scan e comparadas às do GaAs *bulk*. Obteve-se um índice de refração não linear com uma ordem de magnitude maior que o observado para o *bulk*. A síntese de Q-InP também foi descrita, através de método similar, pela reação de In(CH₃)₃ com PH₃ [159]. As propriedades de óptica não-linear deste material foram recentemente relatadas [160], indicando um grande aumento da refração não-linear, em comparação ao InP *bulk*. Os materiais formados pela incorporação de semicondutores III-V em PVG são candidatos em potencial para aplicações em guias de onda e chaveamento óptico [158-160].

Recentemente, Yamashita e col. [161] descreveram a degradação fotocatalítica do 1-octanol através do nanocompósito formado por TiO₂ e PVG. Este material foi obtido pela reação de TiCl₄ com os grupamentos OH presentes na superfície dos poros do PVG, seguido de tratamento com vapor de H₂O para hidrolisar o TiCl₄, e aquecimento à 773K em atmosfera de O₂, para a formação do TiO₂. Óxidos de ferro e níquel, bem como óxidos mistos de Ni/Al, Ni/Fe, Mg/Al/Fe e Fe/Al também foram obtidos no PVG, visando a formação de vidros coloridos [162]. Os óxidos foram formados pela impregnação do(s) íon(s) metálico(s) ao PVG, *via* reação de troca iônica, seguida de aumento da temperatura para consolidação.

A aplicação mais recente de nanocompósitos à base de PVG foi reportada em 1996, por Huston e col. [163], que desenvolveram um dosímetro para monitoramento de radiação, acoplado à fibra-ótica, à base de PVG contendo nanocristalitos de ZnS, e pequenas quantidades de íons Cu¹⁺ e Nd³⁺, com grandes vantagens em relação aos dosímetros comerciais disponíveis no mercado.

Os trabalhos descritos na literatura utilizando o PVG, na sua grande maioria, utiliza a incorporação de compostos organometálicos, principalmente os carbonilos metálicos. Borrelli e Morse [164] obtiveram significativas variações de índice de refração e de densidade óptica (alta

resolução) através da incorporação de compostos organometálicos fotosensíveis no PVG. Após a impregnação, uma porção da amostra é exposta à luz, cujo comprimento de onda varia de acordo com o tipo de composto organometálico utilizado. A fotólise faz com que ocorram quebras de ligações no composto organometálico, formando espécies insaturadas que reagem com os grupamentos hidroxila presentes na superfície do vidro. Um aquecimento do material, após a exposição à luz, leva à sublimação do composto organometálico presente na região da amostra que não foi irradiada, enquanto que o fotoproduto, formalmente ligado à superfície do vidro, não volatiliza, sendo convertido à óxido pelo aquecimento. O vidro pode então ser consolidado, e apresentará regiões com diferentes índices de refração, devido à presença ou ausência do óxido formado. Este método permite que se obtenha materiais com o padrão óptico desejado, através da utilização de máscaras que permitem selecionar a região da amostra a ser fotolisada, podendo-se, portanto, produzir circuitos ópticos onde a luz pode ser guiada devido à diferença dos índices de refração.

Um dos compostos utilizados com esta finalidade foi o $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. A fotólise deste composto impregnado ao PVG leva à formação da espécie $[\text{H-Fe}(\text{CO})_4\text{-O-Si}]$, com eliminação de uma molécula de CO [165]. O aquecimento leva à formação de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com fortes propriedades magnéticas [166]. Além do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, outros organometálicos utilizados foram $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$), $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) e $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$. O método descrito anteriormente foi patenteado pelos autores, assim como algumas modificações e aplicações, como sua utilização na construção de dispositivos ópticos integrados [167, 168].

Os produtos formados pela fotólise de compostos organometálicos impregnados no PVG também foram muito estudados visando sua aplicação em catálise heterogênea. Os compostos $[\text{M}(\text{CO})_6]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) foram incorporados via soluções em hexano, seguido de remoção do solvente a vácuo [169]. A fotólise destes materiais a 312 nm leva à evolução de uma molécula de CO, fazendo com que o organometálico possa ser representado por $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$, sendo que o ligante L pode ser um grupo silanol ou H_2O que estava adsorvida no PVG. A exposição deste material a vários ligantes, como 1-penteno ou 2,2'-bipiridina (bpi), na forma de gases ou em solução, leva à substituição do ligante, com formação quantitativa de $[\text{M}(\text{CO})_5(1\text{-penteno})]$ e $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bpi})]$ [169, 170].

A fotoquímica do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ adsorvido no PVG foi exaustivamente estudada por Gafney e col. [165, 171-173]. Segundo estes autores, a fotólise no UV, a vácuo, produz ferro tetracarbonil, que rapidamente reage com a superfície do PVG e com moléculas de H_2O adsorvidas, formando $[\text{H-Fe}(\text{CO})_4\text{-O-Si}]$ e $[\text{H-Fe}(\text{CO})_4\text{-O-H}]$. De acordo com a concentração inicial de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$,

etapas posteriores de fotólise levam à seguidas descarbonilações, para amostras com baixas concentrações iniciais, resultando na formação final de Fe elementar. Para amostras contendo altas concentrações iniciais ($>10^{-6}$ mol $[\text{Fe}(\text{CO})_5]/\text{g}$ PVG), etapas posteriores de fotólise formam $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ como produto final [165]. As etapas de fotólise do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ impregnado no PVG foram comparadas àquelas obtidas por este composto impregnado em xerogéis. Os resultados mostraram-se idênticos, o que pode ser um indicativo de que os grupamentos B_2O_3 superficiais no PVG não têm participação efetiva nestes processos.

Um resultado surpreendente observado para este sistema é o encontrado na fotólise do $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ impregnado no PVG realizada ao ar. Dados de espectroscopia Mössbauer e de EXAFS [172, 173] indicaram que o produto formado na etapa final da fotólise apresentava átomos de ferro em dois ambientes químicos diferentes. Um deles, relativo à formação de Fe_2O_3 , como era esperado, e o outro devido à presença de ferro elementar. Após a fotólise ao ar, 53 a 65% do ferro presente nestas amostras estão na forma de ferro elementar, sendo que este continua presente, mesmo com o aquecimento posterior da amostra ao ar. Um aquecimento do material a 650°C reduz em 15% a quantidade de Fe^0 , enquanto que a consolidação a 1200°C reduz em aproximadamente 25% a fração de ferro metálico, em relação à quantidade presente logo após a fotólise [172, 173]. A ocorrência de ferro elementar neste sistema foi atribuída à incapacidade do O_2 difundir-se pela totalidade da estrutura porosa do PVG [172].

A incorporação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG foi recentemente reportada por Gafney e col. [174], que descreveram a isomerização fotocatalítica do 1-penteno, realizada por este material. Segundo os autores, a fotólise no UV do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ adsorvido leva à formação de um produto de adição oxidativa $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$. Este reage com o 1-penteno para formar o aduto $[\text{Hru}_3(\text{CO})_{10}(\text{1-penteno})]$, e a fotólise deste aduto leva à obtenção de 2-penteno. Nenhum relato sobre os produtos obtidos nas etapas finais de fotólise, bem como em etapas de tratamento térmico, do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ou qualquer outro cluster organometálico da família $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$), impregnados em PVG, foi descrito na literatura. A incorporação, seguida de decomposição térmica destes compostos no PVG pode tornar-se uma boa rota de obtenção de óxidos e/ou metais em dimensões nanométricas, bem como de nanocompósitos com propriedades interessantes. Alguns detalhes da química destes clusters carbonílicos serão tratados na próxima seção.

1.7 - Clusters Organometálicos $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$)

Os compostos $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$) têm sido muito estudados nos últimos anos, devido às suas propriedades catalíticas e por tratarem-se de precursores para a obtenção de um grande número de outros clusters organometálicos e de catalisadores [175-178]. Trata-se de uma família onde os três átomos metálicos estão ligados entre si, formando um triângulo. Os ligantes carbonilos, entretanto, adotam dois tipos de arranjos diferentes para estes compostos. $[Ru_3(CO)_{12}]$ e $[Os_3(CO)_{12}]$ são isoestruturais. Os átomos metálicos formam arranjo triangular, estando cada um deles ligado a quatro grupamentos CO: dois na posição axial e dois na posição equatorial [175]. As unidades $M(CO)_4$ têm simetria local C_{2v} , enquanto que o cluster como um todo apresenta simetria D_{3h} [175]. Esta estrutura molecular é idêntica para estes clusters, tanto em solução como no estado sólido. A estrutura dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ para $M = Ru$ e Os está representada na Figura 18-a.

A estrutura molecular do $[Fe_3(CO)_{12}]$, no estado sólido, apresenta dois ligantes CO em ponte, em um único lado do triângulo metálico, e está representada na Figura 18-b. O cluster tem simetria C_{2v} , e pode ser considerado como sendo um cluster Fe_3 rodeado por um icosaedro de ligantes CO [176]. Sua geometria em solução é diferente daquela adotada no estado sólido, apresentando ligantes CO em ponte de maneira não usual [176]. De acordo com o solvente utilizado, várias estruturas de $[Fe_3(CO)_{12}]$ em solução são encontradas [176].

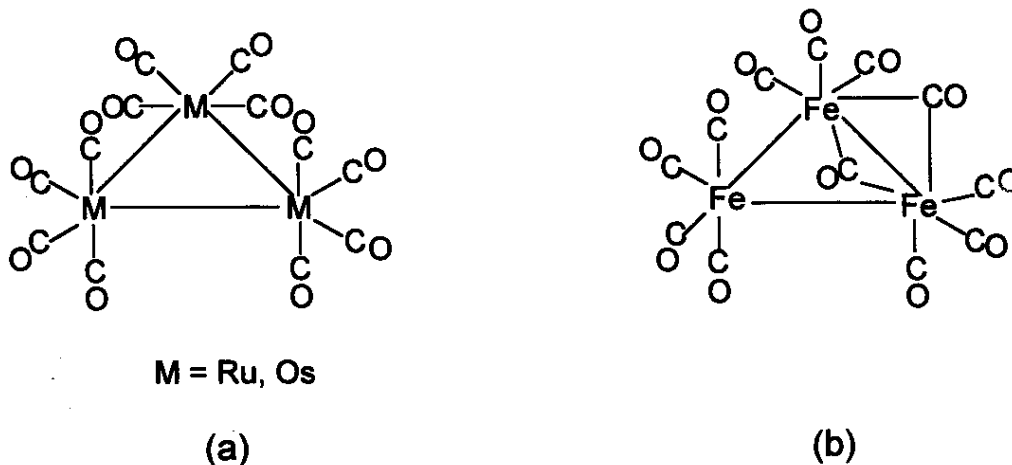


Figura 18 - Estruturas dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$: (a) $M = Ru, Os$; (b) $M = Fe$.

Os átomos metálicos presentes nos clusters referidos anteriormente possuem estado de oxidação formal igual a zero. A ligação entre o metal e o ligante CO é realizada a partir de uma

retrodoação de elétrons de orbitais d ocupados do metal aos orbitais antiligantes π^* do CO, bem como através de doação σ de um par de elétrons do CO para orbitais vazios do metal [179]. Desta maneira, a regra dos 18 elétrons pode ser aplicada aos clusters $[M_3(CO)_{12}]$. Cada centro metálico possui 4 ligantes CO, que contribuem com 2 elétrons cada. Estes 8 elétrons, somados aos 8 elétrons do metal resultam em 16. A presença de duas ligações metal-metal completa a configuração estável de 18 elétrons [176].

Os clusters $[M_3(CO)_{12}]$, assim como a grande maioria dos clusters organometálicos, possuem coloração intensa, resultante de uma forte banda de absorção na região visível. Compostos análogos formados por elementos metálicos pertencentes à mesma família da Tabela Periódica tornam-se menos coloridos com o aumento do período em que o átomo metálico está localizado. Na série Fe, Ru e Os, os compostos $[M_3(CO)_{12}]$ apresentam uma coloração verde-escura para $M = Fe$, laranja para $M = Ru$ e amarela clara para $M = Os$. Isto deve-se ao fato de que um aumento no período no qual o metal está localizado acarreta em ligações metal-metal mais fortes, resultando em um aumento na separação entre os orbitais HOMO e LUMO do composto, levando a absorção do composto em direção a menores comprimentos de onda [177]. De fato, as energias de ligações metal-metal nos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ foram calculadas como 67, 117 e 130 KJ/mol para as ligações Fe-Fe, Ru-Ru e Os-Os, respectivamente [177].

Uma das principais técnicas utilizadas na caracterização destes compostos é a espectroscopia infravermelho (IV), na maioria das vezes limitada somente à região espectral dos estiramentos das ligações CO [175]. Isto deve-se ao fato de que os diferentes grupamentos CO são muito fáceis de serem distinguidos a partir de seus espectros IV. Os números de onda atribuídos aos estiramentos CO nos clusters carbonílicos aparecem em duas regiões diferentes: na faixa entre $2150\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$, característica de grupamentos CO terminais, e na região de $1950\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, devido à ligantes CO em ponte. As bandas que aparecem na região de $650\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ são relativas aos estiramentos da ligação M-C [175, 177]. Os espectros IV dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Ru, Os$) em solução são muito bem estabelecidos. No caso de $M = Fe$, como foi mencionado anteriormente, este apresenta estrutura molecular diferente em diferentes solventes, implicando em diferenças no espectro IV [175, 177]. Os espectros destes compostos no estado sólido também foram estudados. Observou-se que o acoplamento vibracional resultante da organização no estado sólido leva a um desdobramento das bandas na região de estiramentos CO, quando comparadas com o espectro do cluster em solução, nesta mesma região [180,181].

Nos últimos anos tem surgido na literatura um grande interesse na obtenção de catalisadores a partir de clusters $[M_3(CO)_{12}]$ suportados em óxidos inorgânicos [175-178], devido ao fato de ter

sido demonstrado que estes materiais desenvolvem propriedades catalíticas únicas e não convencionais [175-178]. Devido a este interesse, vários trabalhos foram realizados no estudo das interações existentes entre tais clusters e óxidos como Al_2O_3 , MgO e SiO_2 . No caso da utilização da sílica, todas as etapas de decomposição térmica e fotoquímica foram estudadas, sendo as interações destes clusters com o suporte, em cada uma delas, esclarecidas.

Com uma única exceção [174], não existem dados sobre a incorporação destes clusters no PVG. A incorporação dos compostos $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG, seguida do tratamento térmico em condições controladas, pode vir a ser uma excelente rota de obtenção de nanocompósitos vidro/óxidos metálicos ou vidro/metálico. As etapas de decomposição do cluster no interior do PVG podem ser comparadas àquelas observadas na superfície da sílica, uma vez que a natureza química destas superfícies são muito similares. Adicionalmente, a obtenção de nanopartículas de óxidos e/ou metais a partir da decomposição térmica de $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ incorporado ao PVG pode levar a uma vantagem adicional: o nanomaterial é obtido a partir de um único precursor molecular, não necessitando passar por reações químicas entre dois ou mais reagentes para que seja formado. Esta consideração está baseada em um novo método de obtenção de materiais, conhecido como *single source precursors*, cujo material de interesse é formado a partir da decomposição térmica de precursores moleculares contendo todos os elementos de interesse presentes na molécula. Este método pode produzir materiais com controle de fase cristalina, pureza e estequiometria [182], e tem sido muito utilizado na obtenção de semicondutores, principalmente em reações do tipo MOCVD. Apesar das inúmeras vantagens do método, e na sua crescente utilização na obtenção de materiais *bulk*, poucos trabalhos de obtenção de nanomateriais a partir de um único precursor molecular têm sido descritos, excetuando-se a obtenção de nanocristais de CdSe , em solução, a partir dos precursores $[(\text{CH}_3)_2\text{CdSe}_2\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ [183] e $\text{Cd}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ [184], e da obtenção de nanoclusters de germânio “embebidos” em xerogéis, a partir do precursor $(\text{CH}_3)_3\text{GeS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ [29].

CAPÍTULO 2

Objetivos

Os objetivos gerais deste trabalho foram centrados em uma proposta abrangente do Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), que nos últimos anos tem se preocupado com o estudo de diversos materiais hospedeiros (vidros, materiais lamelares, etc.) dopados com nanopartículas de semicondutores, a procura de novos materiais visando aplicação em eletrônica e fotônica. Neste contexto, este trabalho visou a utilização do PVG como matriz hospedeira para a obtenção de novos nanocompósitos vidro/semicondutores, vidro/metais e vidro/polímeros condutores.

A primeira classe de nanocompósitos, formados entre vidro/semicondutores e vidro/metais, foi obtida a partir da pré-incorporação de precursores organometálicos ao PVG. A decomposição térmica destes precursores, em condições controladas, levou à formação de nanomateriais de interesse, embebidos na matriz vítrea. As etapas de decomposição térmica e as interações destes precursores com a matriz foram estudadas por técnicas como Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR, Espectroscopia Infravermelho por Reflectância Difusa, Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si no Estado Sólido com Polarização Cruzada, Medidas de Densidade Absoluta, Porosimetria de Mercúrio, etc. Estas técnicas, bem como Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia Raman e Difractometria de Raios-X, também foram utilizadas na caracterização dos nanocompósitos formados na etapa final da decomposição do precursor, bem como após a consolidação do PVG.

Os compostos organometálicos escolhidos para a realização desta etapa do trabalho foram os membros da família $[M_3(CO)_{12}]$, $M = Fe, Ru$ e Os . A decomposição térmica destes clusters incorporados pode levar à formação de óxidos, quando realizada em condições ambientes, bem como à obtenção dos respectivos metais, quando realizada em atmosfera deficiente de O_2 . As interações destes compostos com a superfície do PVG, foram comparadas àquelas observadas em sílica.

Além da utilização da família $[M_3(CO)_{12}]$, foi proposta uma nova rota de síntese do composto $Cd(SeC_6H_5)_2$, visando a obtenção de nanocompósitos PVG/CdSe, através da incorporação e decomposição térmica deste material.

A outra classe de nanocompósitos que objetivou-se estudar nesta tese é aquela formada entre vidro e polímeros condutores. Neste caso, utilizou-se a polimerização *in situ* do pirrol e da anilina nos poros do PVG, tendo em vista a obtenção de novos materiais híbridos orgânico/inorgânicos, bem como à formação de cadeias poliméricas orientadas e livres de defeitos estruturais. Objetivou-se, ainda, definir uma metodologia de síntese destes polímeros nos poros do PVG, considerando agentes oxidantes, meio reacional, níveis de oxidação/dopagem do polímero obtido, etc.

As interações existentes entre o polímero e o PVG, bem como a natureza do polímero formado, foram estudadas pelas técnicas citadas anteriormente.

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

A parte experimental deste trabalho está dividida em dois grandes blocos: 3.1) preparação das amostras, e 3.2) métodos físicos de caracterização.

3.1 - Preparação das Amostras

Todos os solventes utilizados nos experimentos descritos a seguir foram tratados e purificados, de acordo com procedimentos padrões.

3.1.1 - Tratamento do PVG

Amostras de PVG foram cortadas na forma de placas, com dimensões de 10x10x1 mm, utilizando-se uma cortadora modelo Isomet, da Buchler, e em seguida polidas em politriz Panambra, utilizando-se lixa 0,25. As amostras foram então tratadas, de acordo com as especificações do fabricante, com uma solução de HCl 2M por 30 minutos, lavadas várias vezes com água destilada e mergulhadas em acetona P.A. (Merck) por 30 minutos. Posteriormente foram aquecidas em mufla, a

550°C, por 72 horas. Decorrido este período, as amostras foram acondicionadas em dessecador até sua utilização.

3.1.2 - Incorporação dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ (M = Fe, Ru e Os)

A impregnação do PVG com $[Fe_3(CO)_{12}]$ e $[Ru_3(CO)_{12}]$ (ambos da marca Aldrich) foi realizada imergindo-se uma placa de PVG em um béquer contendo 20 mL de uma solução 10^{-3} M do cluster, em hexano (Merck), por oito horas, à temperatura ambiente. Após este período o vidro foi retirado da solução, lavado várias vezes com hexano para eliminar o cluster adsorvido na superfície externa da placa de vidro, e seco sob pressão reduzida ($P < 10^{-2}$ torr), por aproximadamente 3 horas, para que o solvente que foi incorporado juntamente com o cluster fosse eliminado. Estas impregnações também foram realizadas em atmosfera de argônio seco. Neste caso, a solução de $[M_3(CO)_{12}]$ foi transferida de um frasco tipo *Schlenk* para outro contendo a amostra do vidro. Decorridas 8 horas, a solução foi retirada, o vidro foi lavado várias vezes com hexano, seco sob pressão reduzida e acondicionado sob atmosfera de argônio.

A impregnação do $[Os_3(CO)_{12}]$ (Aldrich) foi realizada somente em atmosfera ambiente, de acordo com os mesmos procedimentos utilizados para os compostos de Fe e Ru. As diferenças envolveram o solvente utilizado, no caso acetonitrila (Merck), e a temperatura e o tempo da impregnação, que foi realizada à 80°C, por 24 horas. A incorporação do $[Os_3(CO)_{12}]$ foi realizada a 80°C para que houvesse um aumento na solubilidade do cluster em acetonitrila. Os períodos de tempo e as temperaturas utilizados nos processos de incorporação foram otimizados, dentro de uma série de experiências realizadas, visando a obtenção de produtos finais com um máximo de cluster incorporado. A determinação da quantidade incorporada foi realizada medindo-se a absorbância da solução do cluster antes e depois da incorporação, nos comprimentos de onda de 606, 392 e 385 nm, para os clusters onde M = Fe, Ru e Os, respectivamente. Esta última etapa foi determinante na escolha da concentração da solução do cluster utilizada para a impregnação.

3.1.3 - Síntese do $Cd(SeC_6H_5)_2$

A síntese do $Cd(SeC_6H_5)_2$ foi realizada em frascos tipo *Schlenk*, sob atmosfera de argônio. A vidraria utilizada foi aquecida, sob vácuo, com jato de ar quente, para garantir a total ausência de umidade no sistema.

Em um *Schlenk* contendo 2,6g (8,3 mmol) de Ph_2Se_2 , de marca Aldrich, ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, fenil), foi adicionada dimetilformamida (DMF, Merck) suficiente para dissolver todo o composto (aproximadamente 3 mL). Em outro *Schlenk* preparou-se uma suspensão de 0,43g (17 mmol) de NaH 95% (Aldrich) em DMF. A solução de Ph_2Se_2 foi adicionada, através de uma cânula, à suspensão de NaH, e deixada sob agitação magnética por 90 minutos, à temperatura ambiente. Durante o decorrer da reação nota-se um desprendimento de H_2 e um escurecimento da solução, que de laranja passa para vermelho-escuro. Estes resultados são indicativos da formação da espécie solúvel PhSeNa . Terminada a reação, a solução foi transferida, através de uma cânula, para um *Schlenk* contendo uma dispersão formada por 1g (5,48 mmol) de CdCl_2 em 10 mL de DMF. A relação $\text{Ph}_2\text{Se}_2/\text{CdCl}_2$ utilizada foi de 1,5/1 (em mol), para garantir que ocorresse a reação de todo CdCl_2 . Após a adição a mistura inicialmente ficou límpida, e logo em seguida detectou-se um turvamento. Deixou-se reagir por 90 minutos. Após este tempo, um sólido insolúvel (NaCl) foi separado por centrifugação. A solução resultante é alaranjada, devido à presença do excesso inicial de Ph_2Se_2 . À esta solução foram adicionados, vagarosamente, 50 mL de tolueno, para precipitar o composto de interesse. Ocorreu a precipitação de um sólido branco. O sistema foi mantido em um freezer por 72 horas, para garantir que todo o produto se precipitasse. A purificação do sólido final obtido foi realizada de várias maneiras diferentes: i) o sólido foi separado por decantação, lavado várias vezes com tolueno, para eliminar o Ph_2Se_2 , e seco sob pressão reduzida; ii) após o tratamento realizado em i), o sólido foi lavado com água. Observou-se que este tornou-se ligeiramente amarelado, sendo então lavado novamente com tolueno. Após a lavagem, o sólido voltou à coloração branca inicial, e a água de lavagem apresentou-se amarelada; iii) o sólido foi separado por decantação, lavado várias vezes com etanol, e seco sob pressão reduzida; iv) o solvente foi eliminado sob pressão reduzida. O material resultante foi lavado com tolueno, até a obtenção de um sólido branco.

3.1.4 - Incorporação do $\text{Cd}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$

Em um béquer de 25 mL foram adicionados 0,015g de $\text{Cd}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$ e 5 mL de DMF. Formou-se uma solução, que ficou sob agitação, à temperatura de 40°C . A esta mistura foi deixada uma placa de PVG, por 24 horas. O vidro foi então retirado, lavado várias vezes com DMF e seco sob pressão reduzida.

3.1.5 - Tratamento Térmico

As amostras, em cadinhos de alumina, foram colocadas em uma mufla, previamente estabilizada na temperatura de aquecimento, que variou de 50 a 1000°C. Após uma hora de aquecimento, as amostras foram retiradas e transferidas para um dessecador, onde permaneceram até atingirem o equilíbrio térmico. A variação na temperatura do aquecimento foi de 3°C para $T < 300^{\circ}\text{C}$ e de 5°C para $T > 300^{\circ}\text{C}$.

A consolidação das amostras foi realizada em um forno acoplado a um controlador de velocidade de aquecimento, aquecendo-se as amostras a uma velocidade de 10°C/min, até a temperatura de 1200°C, mantendo-as nesta temperatura por 30 minutos, e resfriando-as na velocidade natural do forno (aproximadamente 25°C/min).

O tratamento térmico sob atmosfera deficiente de oxigênio foi realizado da seguinte maneira: as amostras foram colocadas em ampolas de vidro e foram submetidas à vácuo dinâmico por um período de 6 horas. A ampola foi então selada, sob vácuo, e introduzida em uma mufla, previamente estabilizada na temperatura de aquecimento, pelo período de duas horas.

3.1.6 - Polimerização do Pirrol

Uma placa de PVG foi introduzida em um béquer contendo 25 mL de uma solução 0,1M de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Vetec), por 2 ou 24 horas. Após este período, o vidro, apresentando uma coloração ligeiramente azulada (PVG/Cu), foi retirado da solução, lavado várias vezes com água destilada, e seco sob pressão reduzida. Esta amostra foi então colocada em um béquer contendo 10 mL de pirrol recém-destillado (Aldrich), por uma hora. A amostra tornou-se preta após este período, e foi seca sobre papel de filtro, e posteriormente sob pressão reduzida por 6 horas. A massa do material inicial, após a reação com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ e após a reação com pirrol foi determinada em balança analítica

3.1.7 - Polimerização da Anilina

A tentativa de polimerizar a anilina no PVG foi realizada utilizando-se vários procedimentos, apresentados a seguir:

i) tentou-se polimerizar a anilina de maneira similar à realizada para o pirrol, adicionando-se o PVG/Cu à anilina recém destilada. Obteve-se um vidro de coloração marrom;

ii) o PVG/Cu foi adicionado a 5 mL de uma solução 1M de HCl (Merck), contendo 0,1 mL de anilina (Aldrich), por 30 minutos. Após este período o vidro estava incolor;

iii) em 20 mL de uma solução 2M de HCl, foram adicionados 7 mL de anilina recém destilada. Uma placa de PVG foi colocada nesta solução, por um período que variou de 10 minutos a 24 horas. Após este período o vidro foi lavado várias vezes com água destilada, e então transferido para um béquer contendo 0,15g (0,65 mmol) de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck) em HCl 2M, por uma hora. A amostra, de coloração verde, foi então lavada com água destilada e seca sob pressão reduzida;

iv) a uma solução formada por 0,15g (0,37 mmol) de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Chemie) em 10 mL de H_2O , foi adicionada uma placa de PVG, de massa previamente conhecida, por 3 horas. Decorrido este período, o vidro foi retirado da solução, lavado com água destilada e seco sob vácuo por 4 horas. A seguir, a placa (coloração marrom claro) foi imersa em um béquer contendo 10 mL de uma solução 2M de HCl e 7 mL de anilina, pelo período de uma hora. O vidro, de coloração verde, foi então lavado com água destilada e seco de acordo com os procedimentos já descritos.

3.1.8 - Tratamento do Nanocompósito PVG/Polianilina com HF

A amostra obtida a partir do método iii) descrito anteriormente foi mergulhada em um béquer de polycarbonato contendo 15 mL de solução de HF 49% em massa (J.T. Baker). Observa-se a dissolução da parte vítrea do nanocompósito, e a obtenção de um material particulado, insolúvel, de coloração verde. Após 24 horas o sólido verde foi separado por centrifugação (Centrifugador Excelsa 2, modelo 205 N, Fanen), lavado várias vezes com água destilada e colocado para secar ao ar à temperatura ambiente.

3.2 - Métodos Físicos de Caracterização

3.2.1 - Espectroscopia Infravermelho

Os espectros infravermelho foram obtidos em um aparelho Perkin-Elmer 1600 FTIR, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se a técnica de pastilha de KBr, com 64 acumulações por espectro.

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos no aparelho Perkin-Elmer 1600 FTIR e no aparelho Nicolet 520, com amostras puras trituradas, utilizando-se um acessório DR-81 Japan Spectroscopy, com 256 acumulações por espectro. As transformações de Kubelka-Munk e as subtrações espectrais foram realizadas utilizando-se o *software* de rotina dos equipamentos.

3.2.2 - Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção na região do ultravioleta/visível/infravermelho próximo foram obtidos em um espectrofotômetro Hitachi U-2000, na região de 190 a 1100 nm, com as amostras em formas de placas, tendo o ar como referência.

O acompanhamento da polimerização do pirrol foi realizado em um espectrofotômetro HP 8452A, na faixa de 470-1100 nm. Uma placa de PVG/Cu foi colocada dentro de uma cubeta, perpendicularmente ao feixe de radiação. A esta cubeta foi adicionado pirrol ($t = 0$), e começou-se a coletar espectros a cada 5 segundos, pelo período de uma hora, utilizando-se pirrol como referência.

O comportamento do nanocompósito PVG/polianilina frente a soluções básicas foi estudado colocando-se o material obtido pelo método iii) descrito no item 3.1.7 em uma cubeta contendo uma solução de NH_4OH 1 M. Foram obtidos espectros a cada 2 minutos, pelo período de uma hora, tendo uma solução de NH_4OH como referência. O mesmo procedimento foi realizado com o vidro resultante do tratamento anterior em uma solução de HCl 1 M.

Os espectros de reflectância difusa na região de 360 a 720 nm das placas foram obtidos em um aparelho Macbeth Color-Eye.

3.2.3 - Difractometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um aparelho Shimadzu XD-3-A, composto de um goniômetro modelo VG-108 R e um tubo gerador de raios-X modelo A-40 Cu. A radiação utilizada foi a $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtrada por filtro de níquel, utilizando-se voltagem de 35 KV, corrente de 25 mA e velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ em 2θ .

Os difratogramas obtidos em modo *step* foram coletados em um difratômetro Carl Zeiss URD-6, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), filtrada por filtro de níquel, utilizando-se voltagem de 30 KV, corrente de 20 mA e velocidade de varredura de $0,1^\circ/300$ segundos em 2θ .

Em ambos os casos utilizou-se Si metálico como padrão de calibração de 2θ .

3.2.4 - Análises Térmicas

As medidas de análise termogravimétrica (ATG), análise térmica diferencial (ATD) e análise termomecânica (ATM) foram obtidas em um aparelho de análises térmicas Shimadzu, modelos TGA-50, DTA-50 e TMA-50, com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$, sob fluxo de argônio.

3.2.5 - Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidas com amostras sólidas trituradas, em um aparelho Bruker AC 300/P, com rotação em ângulo mágico e polarização cruzada (CP-MAS), a uma frequência de 75,5 MHz para espectros de ^{13}C e 59,6 MHz para ^{29}Si , utilizando-se TMS como padrão interno. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.6 - Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . Utilizou-se um laser de He-Ne, emitindo em 632,8 nm, e um laser de argônio, emitindo em 514 nm ou 488 nm, com potências de incidência na amostra variando de 0,07 a 8 mW, de acordo com a amostra. Os espectros foram obtidos com as amostras na forma de placas, na região de 100 a 2000 cm^{-1} , com acumulações espectrais variando de 2 a 28.

3.2.7 - Porosimetria, Densidade, Área Superficial, Análise CHN

As medidas de porosimetria foram obtidas em um porosímetro de mercúrio Poresizer 9320, da Micromeritics. Os dados de densidade foram obtidos em um picnômetro de absorção de Hélio 1305, da Micromeritics, enquanto que as medidas de área superficial, no aparelho Flowsorb II 2300, Micromeritics. As análises elementares CHN foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer 2400.

3.2.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado um microscópio Jeol, modelo JSM T-300, com as amostras dispersas em fita dupla face sobre o porta amostras, contendo uma camada superficial de ouro, depositado por *sputtering*, através de uma metalizadora Bal-Tec MED 020. Foram utilizados aumentos de 5000 e 10000 vezes.

3.2.9 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi utilizado um microscópio Zeiss EM 902, com 80 KV no filamento. As amostras foram clivadas em almofariz, colocadas em uma dispersão com água, deixadas em repouso por 15 minutos e retiradas com uma pipeta Pasteur para serem depositadas sobre telinhas porta-amostras recobertas com um filme fino de parlódio. Sobre as amostras foi depositada, por *sputtering*, uma camada de carbono, utilizando-se a metalizadora Bal-Tec MED 020.

Os dados de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) foram obtidos através de um espectrômetro magnético tipo Castaing-Henry-Ottensmeyer, com a imagem coletada por uma câmara SIT 66, a partir de elétrons com perda de energia de 279 eV, característica da linha $M_{4,5}$ do rutênio. A correção do *background* foi realizada pelo software IBAS 2,0.

3.2.10 - Voltametria Cíclica

Os voltamogramas foram obtidos em um potenciostato Omnimetra PG-05, interfaceado a um microcomputador através de um sistema analógico digital, utilizando-se uma solução $\text{HClO}_4/\text{LiClO}_4$ 0,1 M como eletrólito, um fio de platina como contra-eletrodo, a uma velocidade de 9,82 mV/s, corrente de 2mA, na faixa de potencial de -300 a 1000 mV. O eletrodo de trabalho foi preparado da seguinte maneira: a amostra obtida pelo método iii) do item 3.1.7 foi colocada em solução 49% de HF por 24 horas. A mistura resultante foi centrifugada, e lavada várias vezes com água destilada. Ao sólido verde resultante foram adicionadas algumas gotas de água destilada, formando uma suspensão, que foi gotejada sobre uma lâmina de vidro recoberta por um filme de óxido de estanho e índio (ITO). Após 24 horas secando à atmosfera ambiente, obteve-se a formação de um filme homogêneo.

O sistema descrito anteriormente foi acoplado à um espectrofotômetro HP 8452, que coletou espectros eletrônicos do material, *in situ*, durante a varredura de potencial, na faixa de 470-1100 nm.

3.2.11 - Medidas de Condutividade

As medidas de condutividade das amostras em forma de placas foram realizadas em um aparelho 4 pontas Alessi, acoplado a um sistema Keithley 236.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização do PVG

As amostras comerciais de PVG são amarelas e opacas, devido à presença de fungos e espécies orgânicas adsorvidas. O tratamento prévio com HCl, acetona e aquecimento é realizado para eliminar-se esta contaminação. Após o tratamento, o vidro apresenta-se incolor e altamente transparente, transmitindo aproximadamente 80% da luz visível, conforme pode ser observado nos espectros presentes na Figura 19.

Os dados de densidade, área superficial, volume total dos poros e diâmetro médio dos poros obtidos para as amostras de PVG utilizadas neste trabalho estão presentes na Tabela II, juntamente com os valores apresentados na literatura (138). Pode-se observar que os valores obtidos estão em excelente concordância com aqueles descritos, exceção feita ao valor da densidade, que não está presente na Tabela, mas apresentou valores mais elevados do que o esperado. Isto pode ser explicado levando-se em conta que o gás Hélio, utilizado no picnômetro no qual as medidas foram realizadas, fica adsorvido no interior dos poros do PVG, levando a valores de densidade não realísticos. Esta afirmação é corroborada pelo fato de que as várias medidas realizadas levaram a valores diferentes entre si, sem nenhuma reprodutibilidade. Uma consideração importante é que os valores das grandezas presentes na Tabela II podem variar de acordo com o lote de fabricação do material, embora estas variações não sejam demasiadamente grandes. Entretanto, para garantir a

confiabilidade dos resultados obtidos, todos os experimentos presentes neste trabalho foram realizados com amostras provenientes do mesmo lote de fabricação (740111).

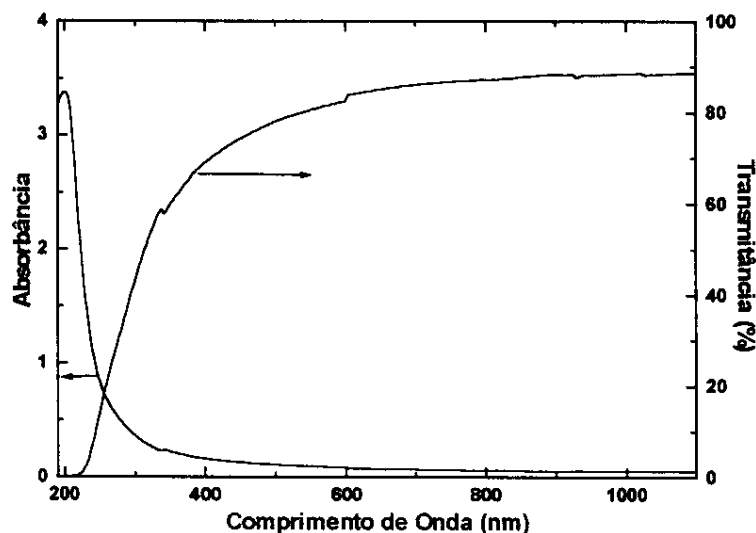


Figura 19 - Espectros de absorção e de transmissão do PVG.

TABELA II - Características físicas do PVG.

	Literatura [138]	Experimental
Área Superficial	150-200 m ² /g	166 ± 5 m ² /g
Volume dos Poros	28%	26%
Diâmetro médio dos poros	10 a 200 Å	64 Å
Densidade	1,45 g/cm ³	*

*vide texto

Todas as características relativas à presença de poros no PVG desaparecem quando este é aquecido a 1200°C, temperatura na qual o material consolida-se. A área superficial, por exemplo, diminui de 166 ± 5 m²/g para valores próximos de zero. O comportamento térmico do PVG pode ser compreendido analisando-se a Figura 20, onde estão representadas as curvas de análise termomecânica (ATM) e de análise térmica diferencial (ATD) deste material. Pode-se notar, pela curva de ATM (Fig. 19-a), que o material praticamente não apresenta contração ou dilatação até 1000°C. A partir desta temperatura ocorre uma queda abrupta na curva, indicando uma forte contração do material, que culmina na temperatura de 1188°C, onde a curva sofre uma nova inflexão. Esta contração, observada na curva de ATM, está em concordância com um evento

endotérmico, observado na curva de ATD (Fig. 20-b). Ambas as manifestações são relativas ao colapso da estrutura porosa do PVG (de acordo com o esquema representado na Figura 17, seção 1.6), levando à consolidação do vidro. Como o PVG é formado por 26% do seu volume por poros, sua consolidação deve levar à contração do material, conforme detectado na Fig. 20-a.

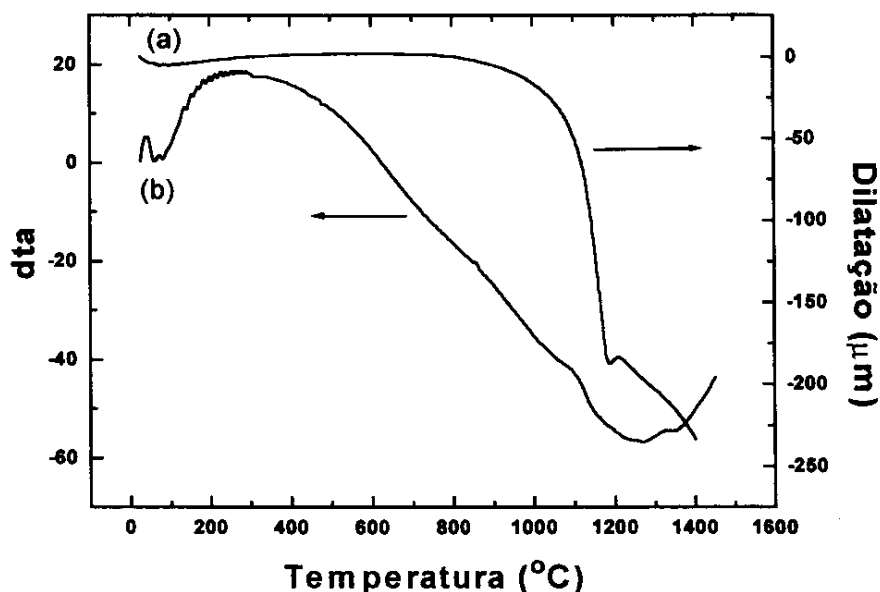


Figura 20 - Comportamento térmico do PVG: (a) curva de TMA; (b) curva de DTA.

Os espectros infravermelho do PVG e do PVG consolidado, obtidos em pastilhas de KBr, estão presentes na Figura 21. Podemos notar que os espectros são idênticos, com exceção de uma banda larga, centrada em 3475 cm^{-1} e uma banda em 1640 cm^{-1} , presentes no PVG (Fig. 21-a) e ausentes no PVG consolidado (Fig. 21-b). A primeira banda refere-se aos estiramentos O-H (provenientes dos grupos Si-OH e H_2O) e a segunda à deformação angular das moléculas de água adsorvidas no PVG. A ausência destas duas bandas no PVG consolidado era esperada, uma vez que o colapso da estrutura porosa se dá *via* condensação de grupos silanóis, com eliminação de água, formando grupamentos Si-O-Si.

Uma análise detalhada da banda centrada em 3475 cm^{-1} indica uma certa assimetria em seu perfil, com um ombro presente na região de maior número de onda. Este ombro está localizado em 3640 cm^{-1} . O destaque da Figura 21 representa o espectro IV do PVG, na região de 4000 a 2000 cm^{-1} , obtido utilizando-se pastilhas de KBr altamente concentradas. Pode-se notar que o ombro supra-citado apresenta-se bem definido, com a presença de duas bandas a 3735 e 3660 cm^{-1} , já descritas na literatura e atribuídas às vibrações de hidroxilas livres (isto é, grupamentos Si-O-H que

não interagem com os vizinhos) e associadas (grupamentos Si-O-H que sofrem interações fracas com os vizinhos), respectivamente [136, 140, 142]. Estas bandas estão ainda mais bem resolvidas em espectros obtidos através de reflectância difusa, conforme será mencionado posteriormente (seção 4.2).

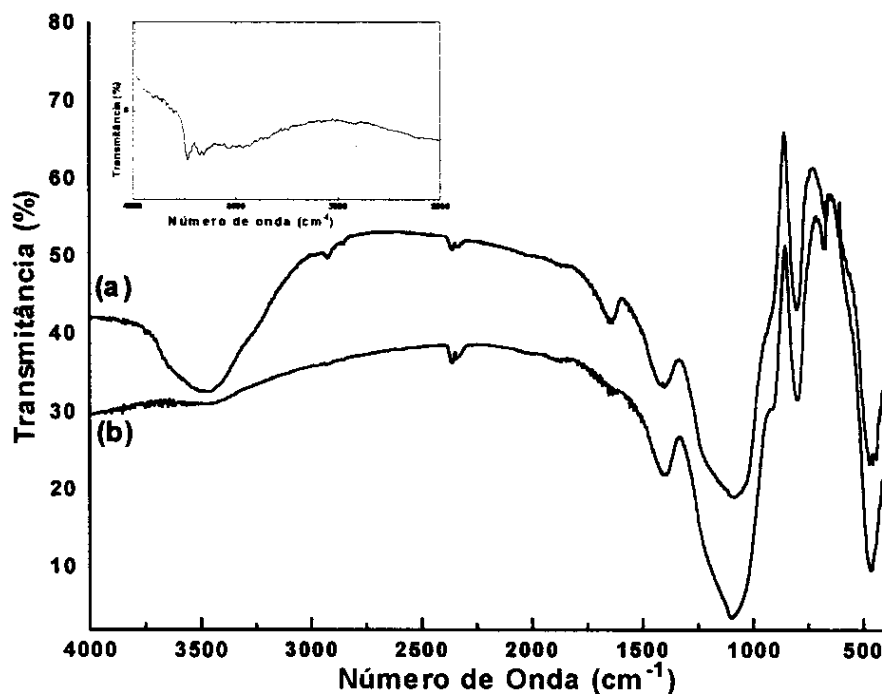


Figura 21 - Espectros IV: (a) PVG; (b) PVG/consolidado. No destaque, o espectro do PVG na região de 4000 a 2500 cm^{-1} , obtido com pastilha muito concentrada..

Na região abaixo de 1500 cm^{-1} podemos notar a presença de três bandas que são características de compostos à base de SiO_2 : uma banda larga e assimétrica, centrada em 1094 cm^{-1} , devida a estiramentos da ligação Si-O; uma banda estreita, centrada em 794 cm^{-1} , atribuída à deformação angular Si-O-Si; e uma terceira banda em 467 cm^{-1} devido ao *rocking* da ligação Si-O-Si [185]. Nota-se, ainda, outras três bandas de menor intensidade, em 1401, 915 e 668 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas à presença de B_2O_3 no vidro, e estão concordantes com resultados descritos na literatura, correspondendo respectivamente aos estiramentos B-O, Si-O-B e deformação angular Si-O-B [186].

Os espectros Raman do PVG e do PVG consolidado estão apresentados na Figura 22. A baixa qualidade dos espectros é devida à forte fluorescência resultante destes materiais, conforme descrito em vários trabalhos da literatura [185, 187-189]. Os espectros obtidos, contudo, estão em concordância com aqueles reportados para o PVG [187] e para vários tipos de sílica amorfa [185].

Os espectros Raman destas amostras caracterizam-se pela presença de bandas de baixa intensidade em altos números de onda ($600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) e bandas intensas em números de ondas menores que 500 cm^{-1} . Apesar do grande número de trabalhos envolvendo espectroscopia Raman de vidros silicatos e sílica, sua interpretação ainda é controversa e ambígua. As bandas pouco intensas em 133 e 182 cm^{-1} (Fig. 22-a) foram também observadas para o PVG e para a sílica gel [187]. A banda larga e intensa a 442 cm^{-1} foi atribuída ao *rocking* da ligação Si-O-Si, analogamente à banda presente em 467 cm^{-1} no espectro IV. A banda fina a 496 cm^{-1} estaria ligada à estiramentos das ligações entre o silício e átomos de oxigênio terminais (*non-bridging*). No caso do PVG, esta vibração pode estar relacionada com grupamentos Si-O-H. A banda presente em 600 cm^{-1} , bem como aquela presente em 976 cm^{-1} , não são atribuídas nos trabalhos descritos na literatura [185, 187]. Tais bandas podem ser relativas, respectivamente, à deformação angular da ligação Si-O-B e aos estiramentos Si-O-B, por analogia às bandas observadas em 668 e 915 cm^{-1} no espectro IV. A banda presente em 800 cm^{-1} é análoga à banda em 794 cm^{-1} do espectro IV (deformação angular Si-O-Si), enquanto que a banda muito fraca em 1067 cm^{-1} é análoga à banda de estiramento Si-O-Si que ocorre em 1094 cm^{-1} no espectro IV [187]. Os dados dos espectros IV e Raman do PVG, bem como suas atribuições tentativas, estão sumarizadas na Tabela III.

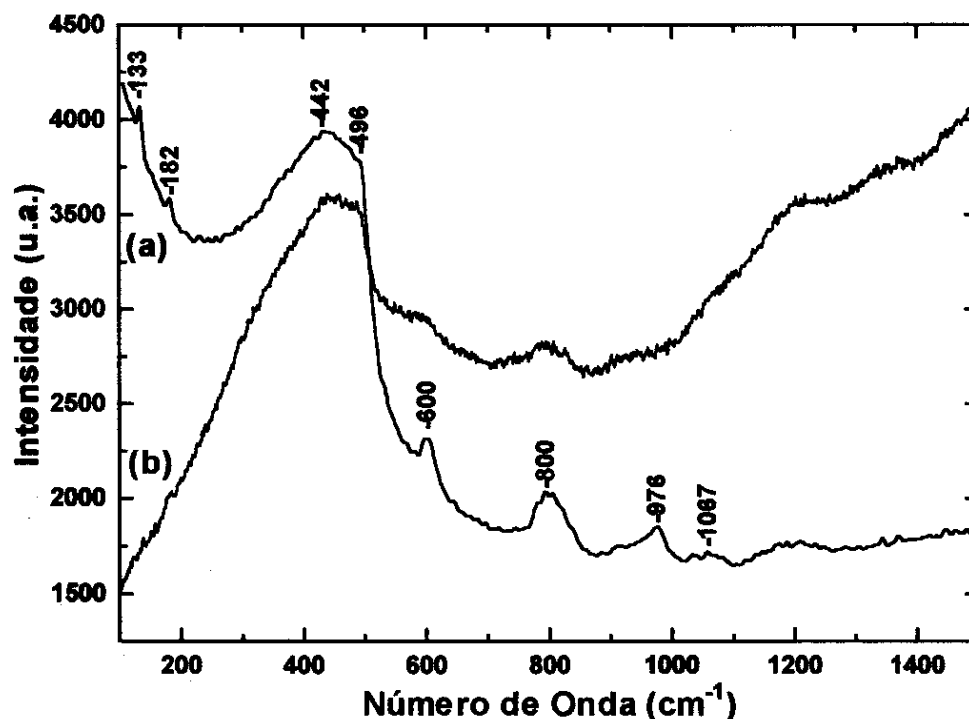


Figura 22- Espectros Raman: (a) PVG; (b) PVG consolidado.

TABELA III - Número de onda e atribuições tentativas dos espectros IV e Raman do PVG.

Infravermelho (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Atribuição Tentativa
3735	-	ν O-H (Si-O-H livres)
3660	-	ν O-H (Si-O-H perturbado)
3475	-	ν O-H (H_2O)
1640	-	δ H-O-H
1401	-	ν B-O
1094	-	ν Si-O-Si
-	1067	ν Si-O-Si
915	-	ν Si-O-B
	976	ν Si-O-B (?) ^a
794	800	δ Si-O-Si
668		δ Si-O-B
-	600	δ Si-O-B (?)
-	496	ν Si-OH ou ν Si-O ⁻ (?)
470	-	ρ Si-O-Si
-	442	ρ Si-O-Si
-	182	(?)
-	133	(?)

(a) O símbolo (?) significa que a atribuição dada é duvidosa ou desconhecida

Uma técnica que se mostrou bastante interessante na caracterização do PVG foi a ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico de ^{29}Si , com polarização cruzada (^{29}Si -CP-MAS-RMN). Os espectros obtidos para o PVG, antes e depois da consolidação, estão presentes na Figura 23.

O espectro do PVG (Fig. 23-a) é característico, com um perfil similar aos espectros de várias sílicas amorfas [190, 191]. O espectro é formado por três picos distintos, que foram atribuídos a átomos de Si em três ambientes químicos diferentes: um pico em -90 ppm, relativo a átomos de Si de superfície, ligados diretamente a duas hidroxilas ($\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$); um pico em -100,5 ppm, relativo a átomos de Si de superfície ligados a uma hidroxila (O_3SiOH), e um pico em -108 ppm, relativo a átomos de Si não superficiais (Si *bulk*), ligados, portanto, a quatro átomos de oxigênio (SiO_4). Os deslocamentos químicos apresentados são relativos ao TMS, utilizado como

padrão interno. Pode-se notar, na Fig. 23, que quando o PVG é consolidado (Fig. 23-b), somente o pico a -108 ppm, relativo aos átomos de Si *bulk* (que não estão na superfície), permanece no espectro, indicando que a totalidade dos átomos de Si estão agora em ambiente químico semelhante.

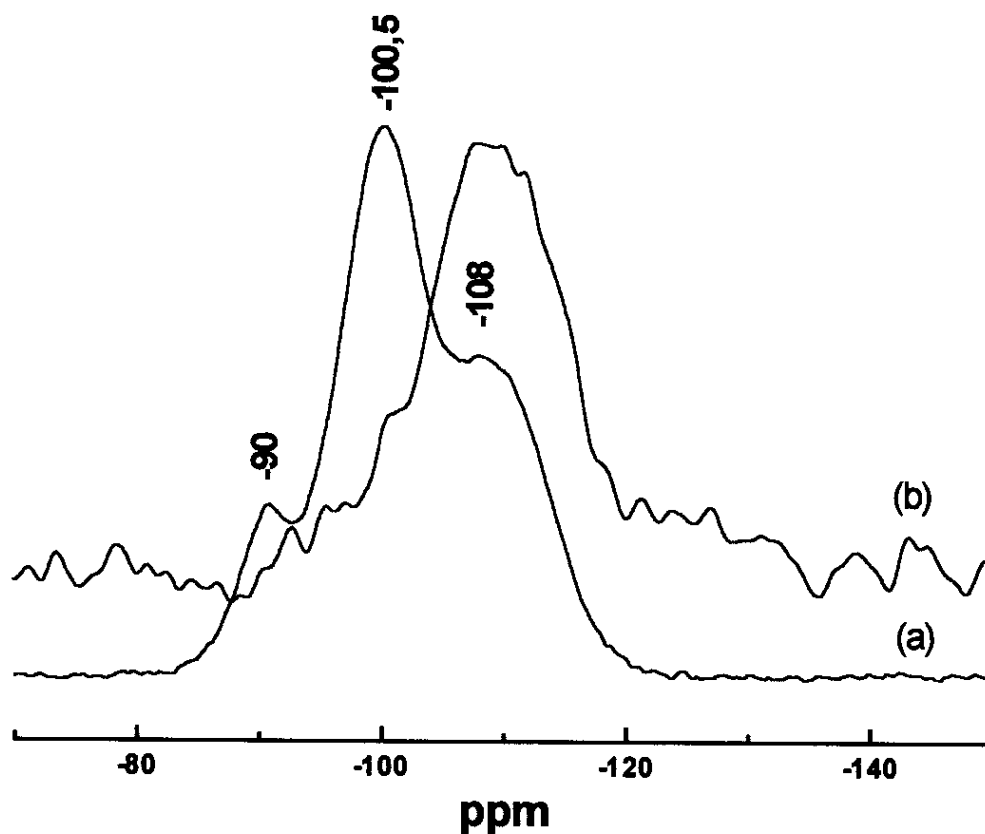


Figura 23 - Espectros ^{29}Si -CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) PVG consolidado.

A morfologia do PVG pode ser observada na fotomicrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão, presente na Figura 24. Na fotomicrografia da Figura 24-a, realizada com um aumento de 140.000 vezes, o PVG apresenta-se como uma massa disforme, formada por grandes aglomerados sem forma definida. A presença dos poros não foi possível ser detectada por MET, mesmo com aumentos maiores, na ordem de 250.000 vezes (Fig. 24-b). Tal fato deve-se à insignificante diferença de contraste, além, é claro, da dificuldade em obter-se secções planas e uniformes da amostra, para serem analisadas no microscópio. A morfologia do PVG consolidado é completamente diferente, apresentando-se como uma massa compacta e uniforme.

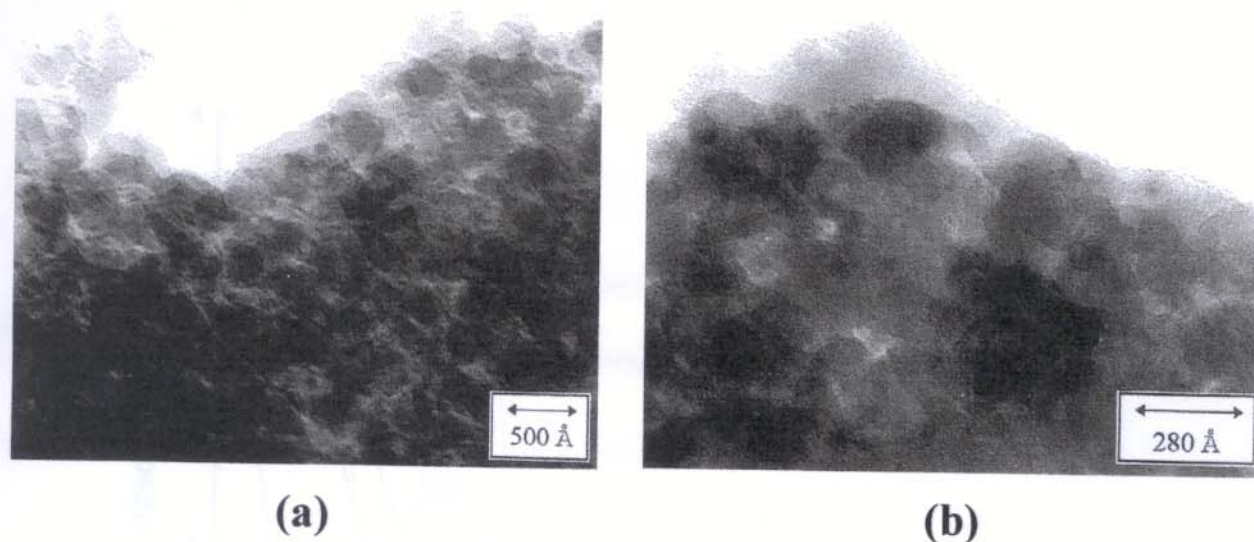


Figura 24 - Microscopia Eletrônica de Transmissão do PVG: (a) aumento de 140.000 vezes; (b) aumento de 250.000 vezes.

4.2 - Incorporação dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$

Ao introduzir-se a placa de PVG a uma solução de $[M_3(CO)_{12}]$, ocorre difusão do cluster para o interior dos poros do vidro, através de um processo de capilaridade. O solvente, também incorporado no processo, é eliminado através do tratamento do material a vácuo.

Durante o processo de incorporação, o vidro vai adquirindo as mesmas colorações das soluções, as quais permanecem após a eliminação do solvente. Desta maneira, o PVG incorporado com $[M_3(CO)_{12}]$ é verde para $M = Fe$, amarelo para $M = Ru$ e amarelo limão para $M = Os$. Um dado interessante é que os espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR dos clusters incorporados ao PVG são idênticos àqueles dos clusters em solução. Resultados semelhantes também foram observados para outros compostos organometálicos incorporados no PVG [165, 169-173]. Isto significa que o cluster incorporado comporta-se como se estivesse solvatado pelo vidro, mantendo uma primeira “esfera de solvatação” de maneira similar àquela que ocorre em solução [165, 169-173]. Os espectros de absorção das amostras de PVG impregnadas com $[M_3(CO)_{12}]$ estão apresentados na Figura 25.

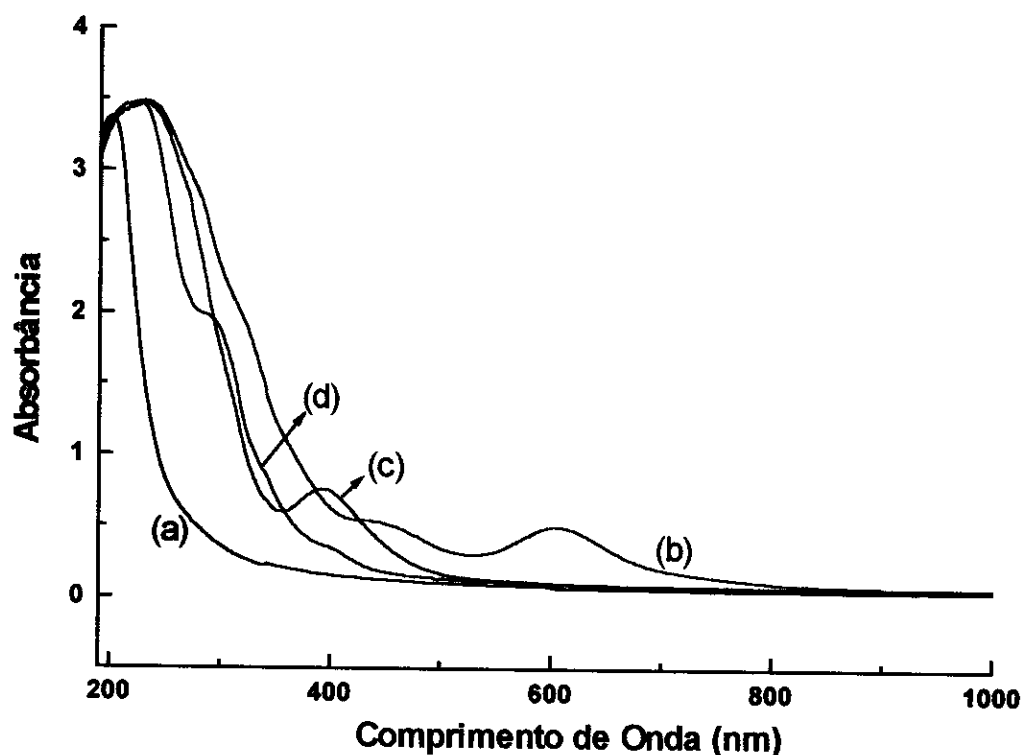


Figura 25 - Espectros de absorção: (a) PVG, (b) PVG/ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, (c) PVG/ $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (d) PVG/ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

A quantidade do cluster incorporada pode ser determinada pela diferença anotada na absorbância da solução antes e depois da impregnação. No caso dos clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, obtém-se um máximo de 1 a 2%, em massa, do cluster, no material final. Esta baixa quantidade de material incorporado faz com que sua caracterização fique dificultada. Os espectros IV, por exemplo, quando obtidos pelo método de pastilhas de KBr ou emulsões em Nujol, são fortemente dominados pelo espectro do vidro puro. Tentativas de obtenção dos espectros na região dos modos vibracionais do CO, foram infrutíferas pela utilização destas técnicas, devido à baixa concentração do cluster no vidro. Além desta dificuldade, não é possível analisar a placa diretamente, pois esta absorve no IV. A solução encontrada para “driblar” este problema foi a utilização da técnica de reflectância difusa (RD-IV). Os espectros foram obtidos a partir de amostras triturdadas, e corrigidos pela função Kubelka-Munk.

Na Figura 26 estão mostrados os espectros de RD-IV do PVG, sem a correção espectral (Fig. 26-a), e após a correção Kubelka-Munk (Fig. 26-b), bem como o espectro RD-IV do PVG

impregnado com $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, após a correção (Fig. 26-c). Pode-se notar que as bandas em 3735 e 3369 cm^{-1} , relativas à presença de hidroxilas livres e associadas, são facilmente detectadas a partir da técnica de RD-IV, provavelmente devido ao fato de tratar-se de uma técnica com boa resolução para superfícies.

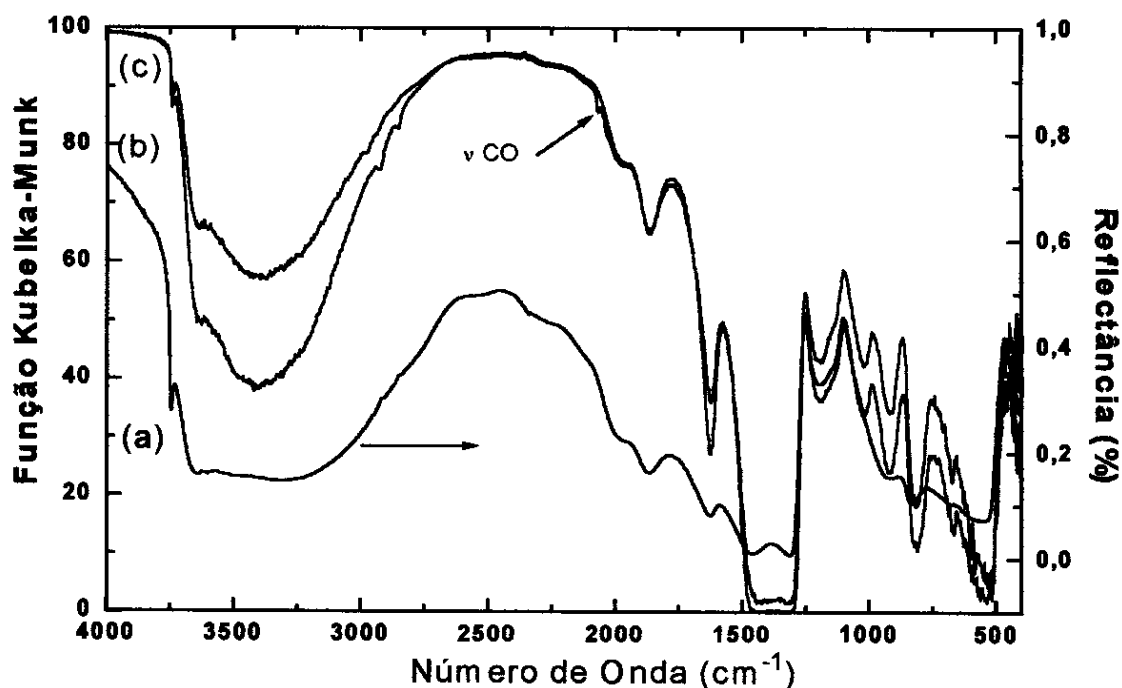


Figura 26 - Espectros RD-IV: (a) PVG não corrigido, (b) PVG corrigido, (c) PVG/ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ corrigido.

Uma análise atenta da Fig. 26-c indica que foi possível detectar-se os sinais relativos aos modos vibracionais do CO, na região de 2200 a 1900 cm^{-1} (indicados por uma seta na Fig. 26-c), porém ainda com baixa intensidade. O aumento de intensidade e resolução para estas bandas foi possível graças a realização de subtração computacional entre os espectros do PVG impregnado e o espectro do PVG puro. Assim sendo, para analisar-se com clareza a presença do cluster impregnado no vidro, através dos modos vibracionais do CO no IV, foi necessária a realização dos seguintes passos: i) aquisição dos espectros de RD-IV das amostras puras e moídas; ii) transformação através da função Kubelka-Munk; e iii) realização da diferença computacional dos espectros. Este procedimento só foi possível devido ao fato de que, na região das vibrações do CO, que serve de sonda para o sistema, as amostras do PVG puro e moído apresentam uma absorção muito fraca. Todos os espectros de RD-IV na região de estiramentos do CO que serão

apresentados nesta seção foram obtidos utilizando o procedimento descrito. A Figura 27 mostra tais espectros para o PVG impregnado com $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ (Fig. 27-a), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (Fig. 27-b) e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ (Fig. 27-c). Os espectros de RD-IV dos clusters impregnados no PVG são idênticos àqueles dos clusters em solução [192, 194], de modo semelhante ao que foi observado para os espectros eletrônicos destes materiais, corroborando a idéia de que a impregnação não acarreta em ligações químicas formais entre o cluster e o vidro e que, sobretudo, não ocorrem significativas mudanças na geometria molecular.

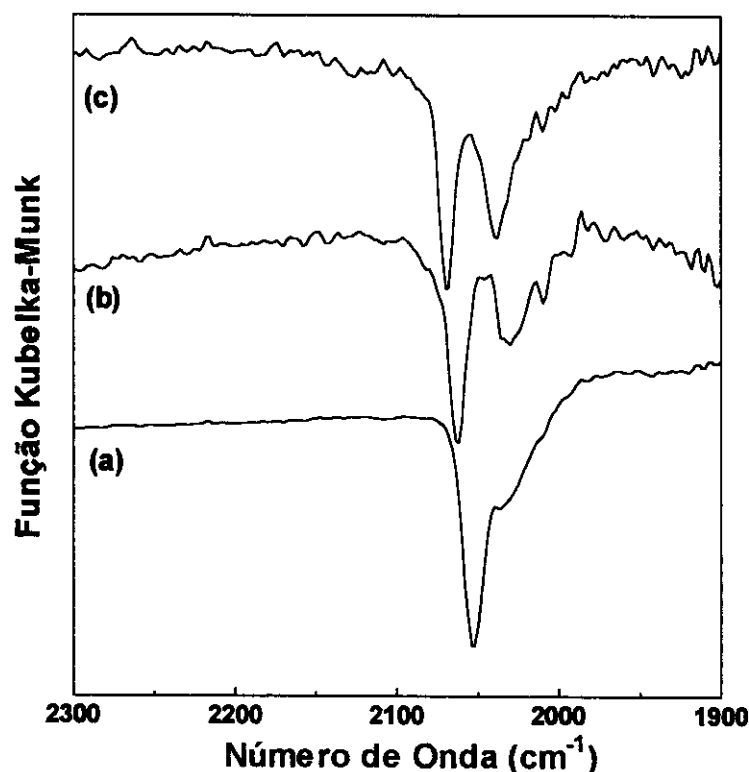


Figura 27 - Espectros RD-IV do PVG impregnado com: (a) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, (b) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e (c) $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

Os resultados dos espectros UV-Vis-NIR e RD-IV das amostras de PVG impregnadas com os clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, assim como as atribuições tentativas, estão sumarizadas na Tabela IV. As decomposições térmicas dos clusters impregnados serão tratadas individualmente nos itens subsequentes.

As amostras de PVG impregnadas com $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ serão denominadas PVG/Fe, PVG/Ru e PVG/Os, respectivamente.

TABELA IV - Ocorrências observadas nos espectros UV-Vis-NIR e RD-IV das amostras de PVG impregnado com os clusters $[M_3(CO)_{12}]$

Cluster	Espectro Absorção (nm)	Atribuição [195]	ν CO (cm^{-1})
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$	606	$\sigma^* \rightarrow \sigma^*$	2052
	436	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	2034
	360	TCML ^a	
	310	TCML	
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	392	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	2062
	270	TCML	2030
	238	TCML	2009
$[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$	385	$\sigma^* \rightarrow \sigma^*$	2068
	328	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	2038
	280	TCML	2026
	240	TCML	

(a) TCML = Transferência de carga metal-ligante

4.2.1 - PVG/ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$

A amostra PVG/Fe é instável, uma vez que na presença de ar o cluster decompõe-se em poucas horas. A instabilidade do cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG foi monitorada através da intensidade da absorbância da banda a 602 nm, em função do tempo. O resultado é apresentado na Figura 28. A instabilidade deste cluster revela-se também quando todas as etapas de reação e armazenamento são realizadas em atmosfera inerte. Este resultado sugere que um ataque aos átomos de ferro do cluster, pelos sítios básicos de Lewis dos oxigênios dos poros do vidro, pode estar ocorrendo.

O aquecimento do PVG/Fe em diferentes temperaturas leva à obtenção de vidros com diferentes colorações, conforme pode ser observado na fotografia presente na Figura 29. Os espectros de absorção de amostras do PVG/Fe aquecidas a várias temperaturas estão ilustradas na Figura 30. A partir de 600°C o vidro torna-se praticamente incolor, mas apresenta teste positivo com KSCN, indicando a presença de íons de ferro no sistema, que podem, em princípio, estar interagindo formalmente com a rede vítrea.

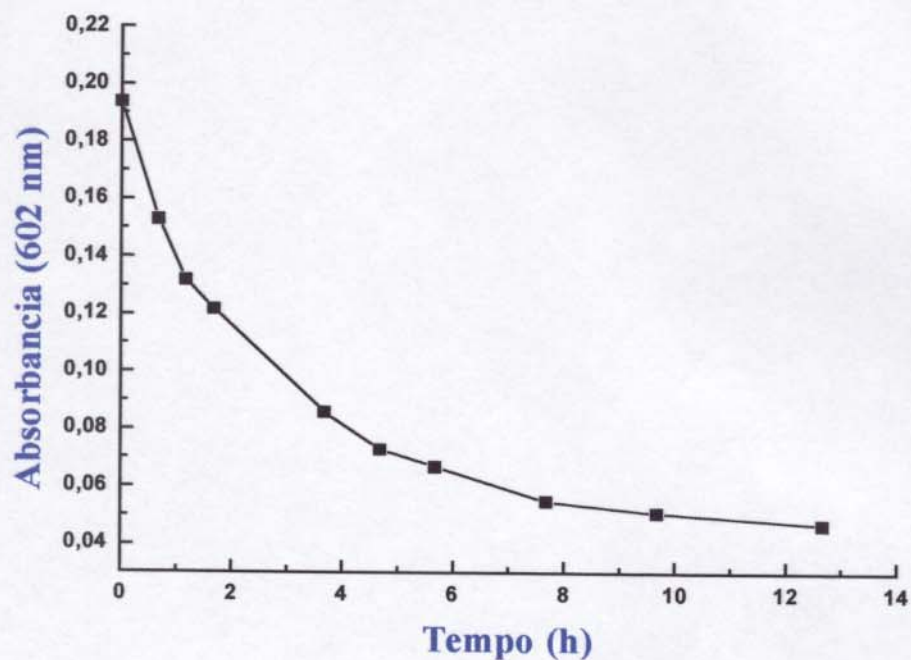


Figura 28 - Variação da absorbância da banda a 602 nm, no espectro eletrônico do PVG/Fe, em função do tempo.

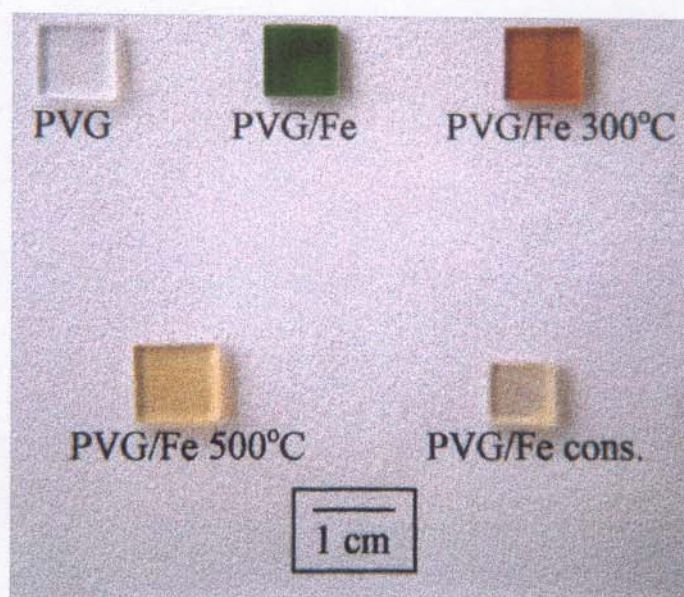


Figura 29 - PVG/Fe aquecido a várias temperaturas.

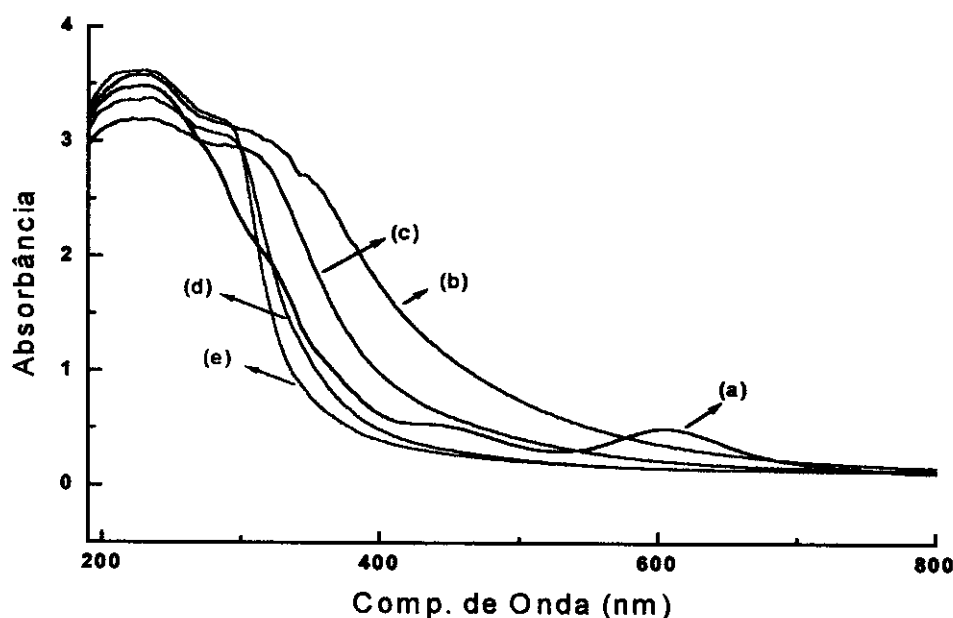


Figura 30 - Espectros de absorção do PVG/Fe (a), e deste aquecido a várias temperaturas: (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 600°C.

Aquecendo o PVG/Fe a 1200°C, temperatura de consolidação do vidro, a amostra perde sua homogeneidade, apresentando pequenos domínios de coloração marrom-avermelhada sobre a superfície da placa de vidro. Este resultado é observado, em maior ou menor quantidade, para quaisquer quantidades de $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ impregnado. A Figura 31 apresenta uma fotomicrografia, obtida em um microscópio óptico, da amostra PVG/Fe consolidada, com 200 vezes de aumento. Pode-se notar claramente que a amostra é bastante heterogênea. O espectro micro-Raman de um destes domínios, obtido utilizando-se uma resolução espacial da ordem de 1 micron, é mostrado na Figura 32. Este espectro é característico da espécie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [196].

O difratograma de raios-X (DRX) da amostra PVG/Fe consolidado, mostrado na Figura 33, apresenta picos relativos à α -cristobalita, a qual é o principal produto oriundo da cristalização de vidros silicato. Estes resultados indicam que a consolidação do PVG/Fe leva à cristalização do vidro, com formação de α -cristobalita, juntamente com $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Entretanto, este último não fica na forma de nanopartículas, embebidas na matriz vítrea, mas forma agregados dispostos na superfície da placa do vidro. A formação do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na superfície externa do vidro, e não no seu interior, indica que o ferro é um elemento indesejável, sendo expelido para a superfície quando os poros são colapsados.

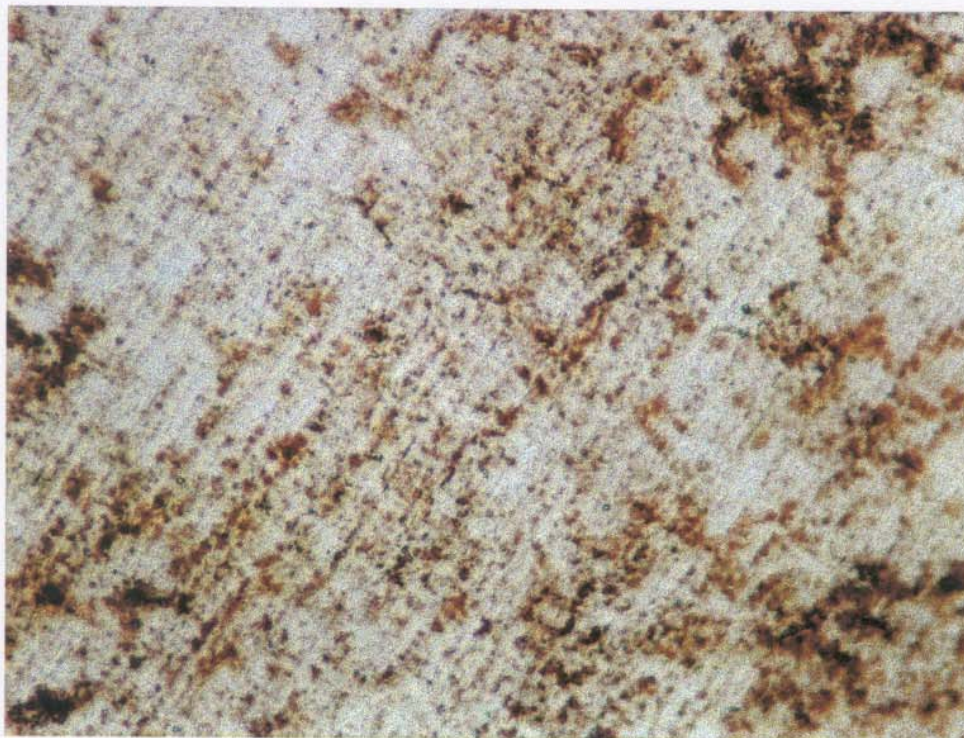


Figura 31 - Micrografia obtida em um microscópio óptico, com um aumento de 200 vezes, do PVG/Fe consolidado.

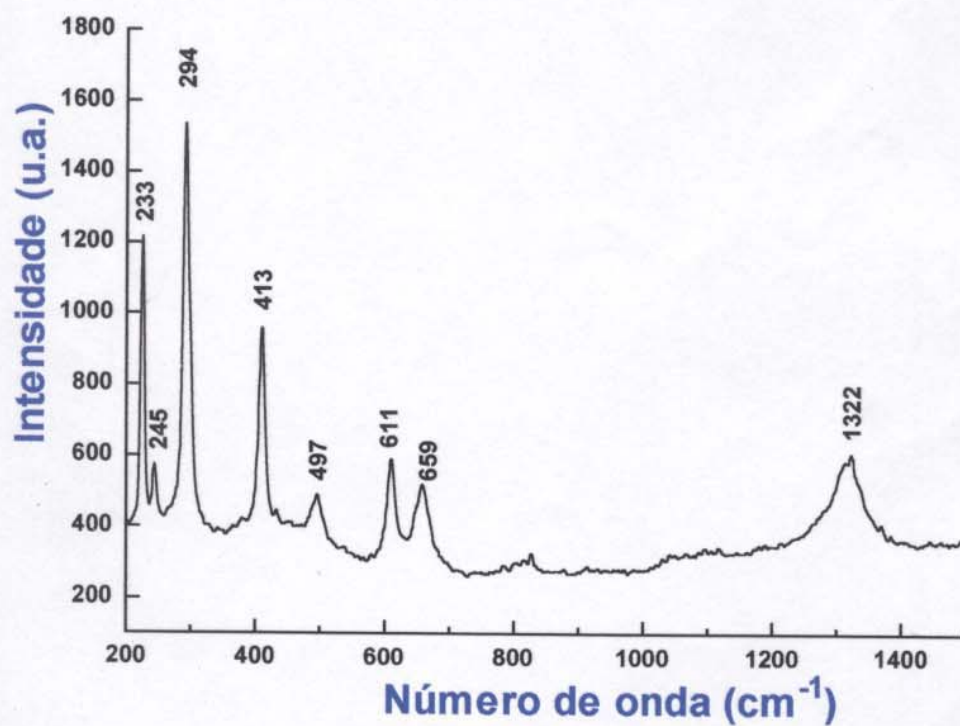


Figura 32- Espectro micro-Raman de um domínio superficial do PVG/Fe consolidado.

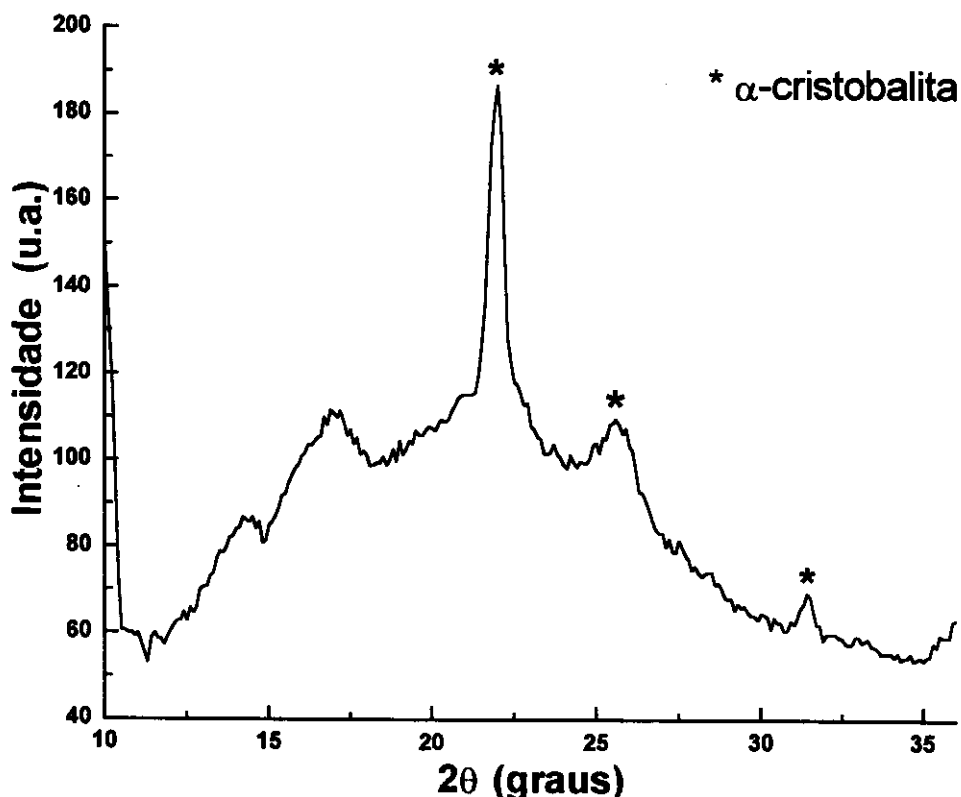


Figura 33- Difratoograma de raios-X do PVG/Fe consolidado.

A devitrificação do material pode ser explicada levando-se em consideração o fato de que o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ atua como agente nucleador na formação de α -cristobalita [162]. Desta maneira, quando o PVG/Fe é aquecido à temperatura de consolidação, a presença do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ promove a cristalização da α -cristobalita, que migra para a superfície, juntamente com o óxido de ferro. Resultados similares foram obtidos por Elmer e Holand [162], quando da consolidação de placas de PVG previamente submetidas à troca iônica com íons Fe^{3+} .

É interessante frisar que tal comportamento não é observado quando é realizada a consolidação do material obtido pela fotólise do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ impregnado no PVG, conforme mencionado na seção 1.6. Neste caso, obtém-se um material homogêneo, com nanopartículas de óxido de ferro [164-166, 171-173]. Deve-se considerar, entretanto, que neste caso o produto obtido é o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este polimorfo não leva à devitrificação do PVG, pois não é agente nucleador para a formação da α -cristobalita.

O fato de que a decomposição térmica do PVG/Fe produz a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, em detrimento da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, faz com que ocorra devitrificação, acarretando a não obtenção de nanocompósitos do tipo PVG/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4.2.2 - PVG/[Ru₃(CO)₁₂]

Diferentemente do material formado pela impregnação do [Fe₃(CO)₁₂], o PVG/Ru é razoavelmente estável. Mantém-se durante dias à atmosfera ambiente, e meses quando estocado em atmosfera de argônio, sem aparente decomposição.

Dada a complementaridade entre a espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR e a espectroscopia RD-IV foi possível se determinar todas as etapas da decomposição térmica do [Ru₃(CO)₁₂] impregnado no PVG. As figuras 34 e 35 representam as evoluções dos espectros de absorção e de RD-IV, respectivamente, em função do aquecimento da amostra PVG/Ru em várias temperaturas.

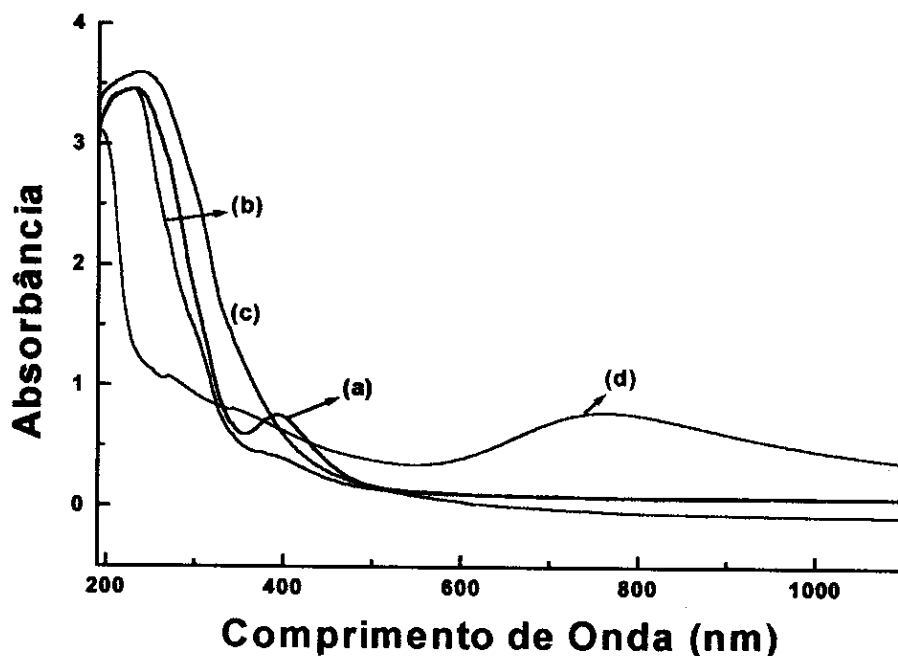


Figura 34 - Espectros de absorção UV-Vis-NIR do PVG/Ru (a), e deste aquecido à 65°C (b), 170°C (c) e 1200°C (d).

Conforme foi mencionado na Tabela IV, o espectro eletrônico do PVG/Ru (Fig. 34-a) apresenta uma banda a 392 nm, atribuída à transição d-d (devida à presença de ligações Ru-Ru), e outras duas bandas a 270 e 238 nm, associadas às transferências de carga Ru-CO. Com o aquecimento do PVG/Ru a 65°C, a amostra torna-se amarela. O espectro de absorção de tal amostra (Fig. 34-b) ainda contém todas as bandas, embora a banda a 392 nm seja observada com

menor intensidade. O espectro RD-IV (Fig. 35-b), entretanto, apresenta-se diferente do espectro do PVG/Ru sem aquecimento (Fig. 35-a), com o aparecimento de novas bandas a 2111 (fraca), 2083 (forte), 2077 (forte), 2064 (forte), 2031 (média, larga) e 2017 (média) cm^{-1} . Estas bandas foram também observadas como resultante do aquecimento do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ ancorado na superfície de sílica gel [175, 194], bem como para o fotoproduto do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ incorporado ao PVG [174]. Tais bandas são características de produtos formados pela adição oxidativa à ligação M-M de clusters do tipo $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, levando à formação de complexos de fórmula geral $[\text{HM}_3(\text{CO})_{10}\text{L}]$, onde L pode ser SC_2H_5 , NO, etc. [175]. No caso do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ nas condições citadas anteriormente, os processos empregados promoveram um ataque nucleofílico dos grupos silanóis superficiais à ligação Ru-Ru, levando à formação da espécie $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{OSi})]$ (I), cuja estrutura está esquematizada na Figura 36. O complexo é formado com eliminação de CO, e contém um hidrogênio em ponte entre dois metais, numa ligação do tipo 3-centros-2-elétrons [177].

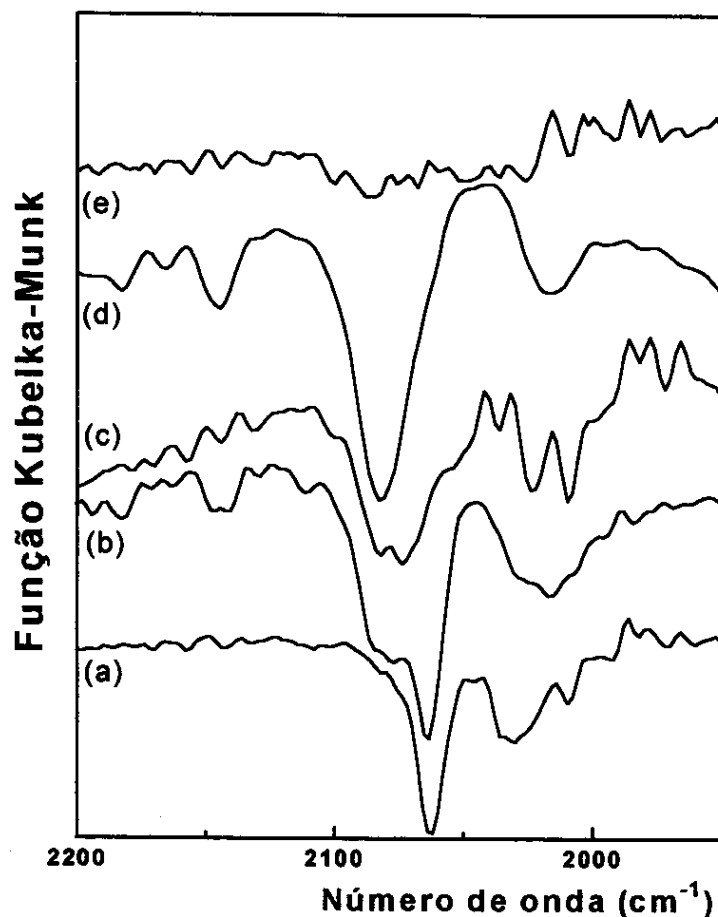


Figura 35 - Espectros RD-IV do PVG/Ru (a), e deste aquecido a 65°C (b), 130°C (c), 170°C (d) e 250°C (e).

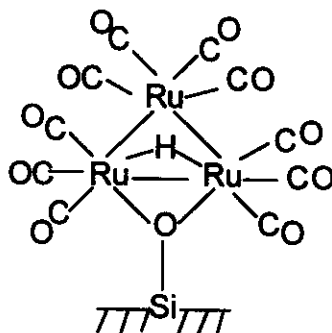
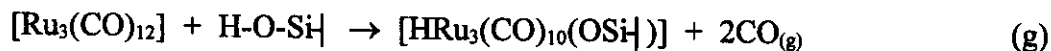


Figura 36 - Estrutura do $[HRu_3(CO)_{10}(OSi-)]$ (I)

O espectro apresentado na Fig. 35-b indica que a espécie (I) também é formada pelo aquecimento do PVG/Ru a 65°C, uma vez que, conforme relatado anteriormente, os modos vibracionais do CO nestes sistemas são conclusivos para sua caracterização. Além disso, a presença da banda a 392 nm, no espectro de absorção (Fig 34-b), com a intensidade diminuída, é um dado adicional importante nesta direção.

A reação de adição dos grupos silanóis do PVG ao cluster adsorvido, formando a espécie (I) quimicamente ligada à estrutura do vidro, pode ser representada da seguinte maneira:



À temperatura de 130°C ainda podemos notar no espectro de RD-IV algumas bandas relativas à espécie (I) (Fig. 35-c), e o aparecimento de uma banda a 2082 cm^{-1} , que se mantém a 170°C, juntamente com duas novas bandas a 2143 e 2018 cm^{-1} (Fig. 35-d). Tais bandas também foram detectadas na decomposição térmica do $[Ru_3(CO)_{12}]$ adsorvido em sílica gel [175, 194], e foram atribuídas à presença de compostos de Ru^{II} , formado pelo rompimento das ligações Ru-Ru do cluster. Estas espécies apresentam-se quimicamente ligadas à superfície, sendo representadas por $[Ru(CO)_n(OSi-)]_2$, com $n = 2$ e/ou 3 [175, 195]. Novamente, neste caso, podemos inferir que tal espécie também se forma pelo aquecimento do PVG/Ru a 170°C. Esta conclusão é corroborada pelo espectro de absorção do material (Fig. 34-c), onde nota-se o desaparecimento da banda a 392 nm, indicando que as ligações Ru-Ru foram rompidas. Todavia, observa-se, ainda, a presença das bandas típicas de transferência de carga Ru-CO.

Aquecendo-se o material a 250°C, as bandas relativas aos estiramentos CO praticamente desaparecem (Fig. 35-e). A amostra é verde nesta temperatura, coloração esta que se mantém até a consolidação do vidro (1200°C). Nesta ampla faixa de temperatura os espectros de absorção das

amostras são semelhantes na posição das absorções e nas intensidades. Isto indica que a espécie formada pelo aquecimento do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ impregnado no PVG, a 250°C , mantém-se estável até 1200°C . O espectro de absorção do PVG/Ru consolidado é apresentado na Fig. 34-d.

O produto final da decomposição do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG foi identificado pelas técnicas de DRX e de espectroscopia Raman. A Figura 37 representa o DRX do PVG/Ru consolidado, obtido em modo *step*. O difratograma deste material, obtido de maneira convencional, apresenta-se com halo típico de material amorfo. Entretanto, quando este foi obtido em modo *step*, com acumulações de 300 segundos a cada $0,1^\circ$ (em 2θ), foi possível detectar-se pequenos picos reproduzíveis em valores de $2\theta = 3,17$ e $2,24$, conforme pode ser observado na Fig. 37. Estes picos podem ser indexados como devidos ao composto RuO_2 , com estrutura tetragonal do tipo Rutilo [197].

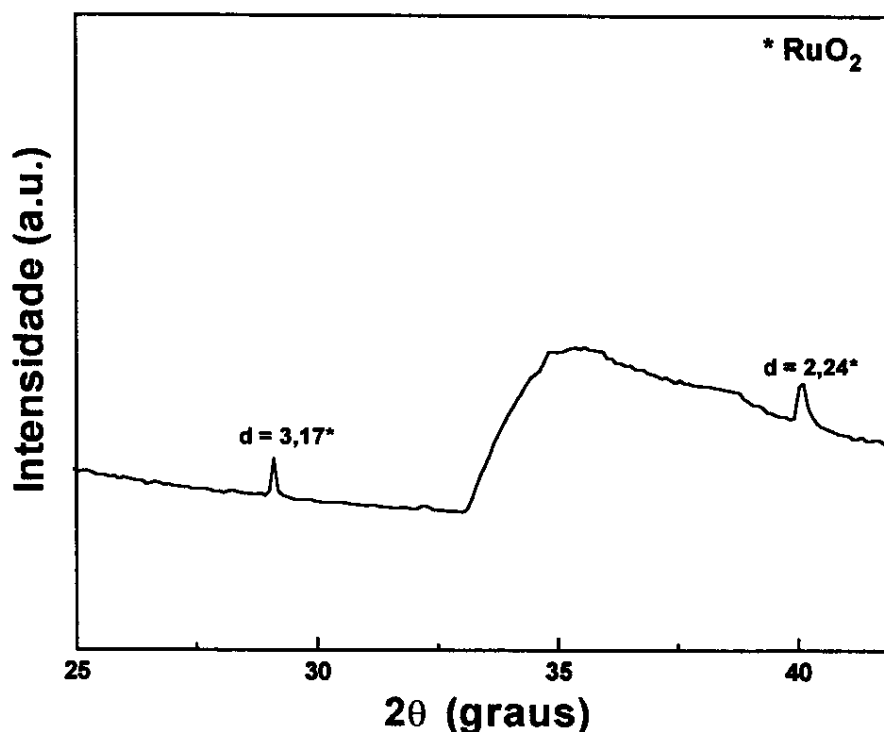


Figura 37 - Difratograma de raios-X, em modo *step*, do PVG/Ru consolidado.

O espectro Raman do PVG/Ru consolidado também comprova a formação de RuO_2 . Como pode ser notado pela Figura 38, o espectro apresenta, além das bandas do vidro (destacadas por um asterisco na Fig. 38), quatro novas bandas em 100 , 522 , 642 e 709 cm^{-1} . Estas bandas foram atribuídas ao RuO_2 , por analogia às bandas em 97 , 528 , 646 e 716 cm^{-1} descritas para este óxido em sua forma policristalina [198]. Estas mesmas bandas são observadas também no espectro Raman do PVG/Ru aquecido a 250°C , indicando que o óxido já estava formado nesta temperatura.

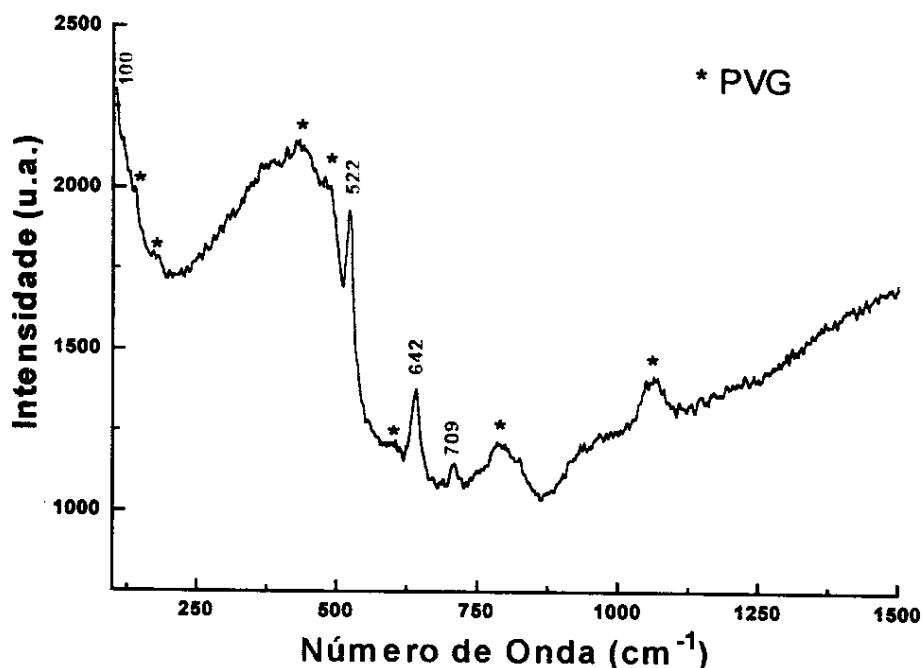


Figura 38 - Espectro Raman do PVG/Ru consolidado.

O tamanho médio das partículas de um material pode ser estimado a partir do seu difratograma de raios-X, através da lei de Scherrer [199]:

$$D = k \cdot \lambda / B \cdot \cos \theta \quad \text{[equação 3]}$$

onde:

D = diâmetro médio das partículas;

B = largura à meia altura do pico de maior intensidade;

θ = ângulo do máximo do pico de maior intensidade

K = constante, cujo valor depende do formato das partículas.

Aplicando-se a lei de Scherrer ao difratograma do PVG/Ru consolidado (Fig. 37), e usando-se valor de $k = 0,9$, que é o valor adotado para partículas com formato esférico, obtém-se um diâmetro médio de 15 Å para as partículas do RuO_2 embebidas no PVG. Este resultado está em excelente concordância com os valores observados por microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 39 representa a fotomicrografia, obtida com aumento de 250.000 vezes, do PVG/Ru consolidado. Pode-se observar que o material é formado por pequenas partículas de RuO_2 , com formato esférico e distribuição de tamanho bastante uniforme, embebidas na matriz vítrea. O diâmetro médio destas partículas é de 17 Å, próximo ao valor calculado pela lei de Scherrer.

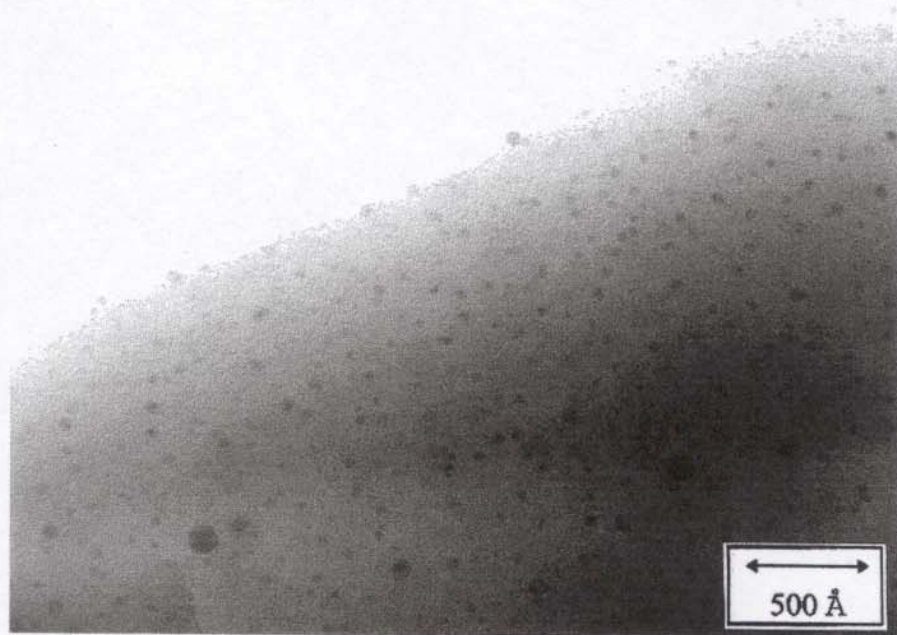
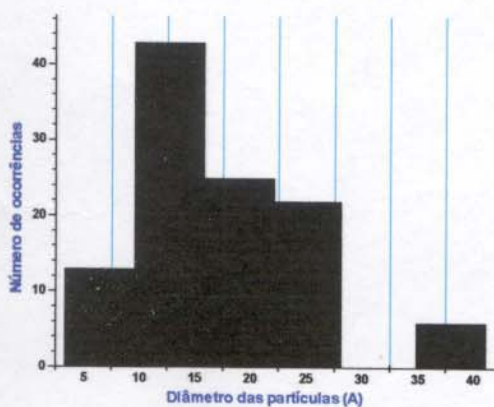
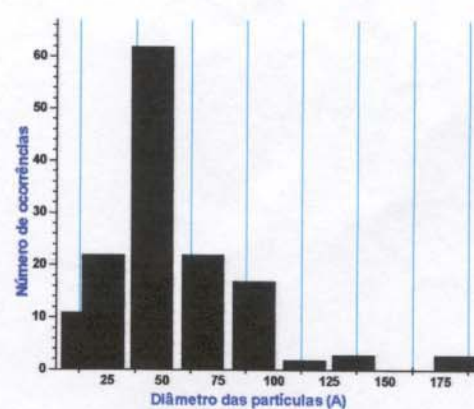


Figura 39- Microscopia eletrônica de transmissão do PVG/Ru consolidado.

Na Figura 40-a está representado o histograma de distribuição de tamanho de partículas de RuO_2 no PVG/Ru consolidado. Um resultado interessante observado para esta amostra é que, durante as medidas, no microscópio eletrônico de transmissão, a alta energia do feixe de elétrons fez com que as partículas sofressem agregação, levando a um aumento do seu tamanho. A Figura 40-b mostra o histograma de distribuição do tamanho das partículas do óxido após uma hora de exposição ao feixe do microscópio. O formato gaussiano deste histograma é típico de processos que ocorrem através dos fenômenos de nucleação e crescimento



(a)



(b)

Figura 40 - Histogramas de distribuição de tamanho do RuO_2 no PVG/Ru consolidado: (a) distribuição inicial; (b) após uma hora de exposição ao feixe de elétrons.

A evidência definitiva de que as partículas observadas na Figura 39 são relativas ao óxido de rutênio foi fornecida analisando-se a amostra por espectroscopia de perda de energia de elétrons (*electron energy loss spectroscopy* - EELS). Antes de discutir os resultados obtidos, serão apresentados alguns aspectos relacionados a esta técnica.

A técnica de EELS estuda a distribuição de energia de elétrons que foram transmitidos por uma amostra de baixa espessura. Quando um feixe de elétrons com energia E_0 interage com um átomo de determinado elemento presente em uma amostra, certa parcela da energia do elétron incidente pode ser transferida para alguma camada a ser ionizada deste átomo. Considerando-se que a energia de ionização deste átomo seja igual a E_i , o elétron incidente, após atravessar a amostra, possuirá uma energia total igual a $(E_0 - E_i)$. A quantidade de energia perdida pelo elétron incidente, E_i , é igual a energia necessária para ionizar uma camada específica dos átomos de um determinado elemento presente na amostra. Como esta energia E_i é uma propriedade intrínseca do elemento que está sofrendo interação com o elétron incidente, e da camada eletrônica que está sendo ionizada, a medida desta grandeza é suficiente para identificar o átomo sem ambigüidade, ou seja, os diferentes elementos presentes na amostra possuem valores característicos de E_i [200].

Em um espectro EELS, o feixe de elétrons, após atravessar a amostra, passa por um espectrômetro, constituído de um campo eletromagnético, que dispersa o feixe de elétrons em seus vários componentes de energia, de maneira análoga ao efeito de um prisma em relação à luz branca. O espectro EELS, ou seja, a relação entre a intensidade do sinal transmitido pela amostra em função da perda de energia do feixe incidente, é obtido utilizando-se um detector de posição. Os valores de energia onde existem máximos de intensidade correspondem às energias de ionização (E_i) dos átomos presentes na amostra [200].

A combinação entre EELS e MET permite a obtenção de imagens, que indicam regiões onde existem concentrações de determinados elementos na amostra. Neste caso, estabelecido um campo visual no MET, coletam-se somente elétrons com uma única perda de energia específica, E_i , característica do elemento de interesse. O espectrômetro funciona como um filtro, e é usado para formar a imagem somente com elétrons possuindo a perda de energia previamente selecionada, resultando em um mapeamento elementar da amostra. Os pontos claros observados na imagem correspondem às regiões onde o elemento de interesse está presente [200].

Na Figura 41 encontra-se uma imagem EELS da amostra PVG/Ru consolidada. A perda de energia selecionada para a obtenção desta imagem foi de 279 eV, característica da linha $M_{4,5}$ do rutênio. Nota-se claramente que as partículas presentes na borda da amostra apresentam-se muito brilhantes, indicando a presença de rutênio nestas partículas. A baixa qualidade da imagem obtida

deve-se basicamente a dois fatores. Primeiro, para se obter boas imagens EELS, a amostra deve ser muito fina, e de espessura homogênea. Para o PVG/Ru, é impossível preparar amostras com estas características, o que leva à perda de qualidade das imagens obtidas. Este é o motivo pelo qual somente as partículas presentes na borda da amostra foram detectadas, pois trata-se da região mais fina da amostra, decorrente da clivagem devido ao método de amostragem para o MET. Em segundo lugar, a resolução espacial da técnica varia de 20 a 100 Å [200]. A foto presente na Figura 40 foi obtida com aumento de 250.000 vezes, e as partículas possuem a distribuição de tamanho ilustrada na Figura 40. A imagem foi obtida nas condições limites do aparelho, podendo ser considerada satisfatória frente às dificuldades experimentais encontradas.



Figura 41 - Imagem EELS do Ru ($M_{4,5}$) para a amostra PVG/Ru consolidado.

Os resultados apresentados para a amostra PVG/Ru indicam que a incorporação e decomposição térmica do $[Ru_3(CO)_{12}]$ no PVG leva à obtenção de um material vítreo dopado com nanopartículas de RuO_2 . Trata-se de um nanocompósito extremamente uniforme, transparente e com pequena variação na distribuição de tamanho das partículas do óxido. Este novo material pode apresentar diversas aplicações potenciais, no que diz respeito, por exemplo, às possíveis propriedades óticas (lineares e não-lineares). O RuO_2 é um material de interesse, na medida que apresenta condutividade metálica da ordem de $3 \cdot 10^4 \Omega^{-1} cm^{-1}$ [201]. Tem também sido utilizado em circuitos elétricos [202], eletrodos para baterias [201], sensores de gases [201], etc. A incorporação do óxido de rutênio em vidros com diferentes composições tem sido realizada com o

objetivo de se obter materiais para serem utilizados em circuitos integrados. Não existe nenhum relato na literatura, até o presente momento, dando conta da obtenção e caracterização do RuO_2 na forma de nanopartículas.

4.2.3 - PVG/ $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$

A reação de incorporação do $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ao PVG foi realizada a 80°C para aumentar a solubilidade do cluster em acetonitrila. O material resultante é muito estável às condições ambientes. De maneira análoga à observada para o PVG/Ru, as etapas de decomposição do $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ no PVG também puderam ser acompanhadas, graças a complementaridade entre a espectroscopia RD-IV e a espectroscopia de absorção UV-Vis. Os espectros de absorção e de RD-IV do PVG/Os em função da temperatura de aquecimento estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 42 e 43.

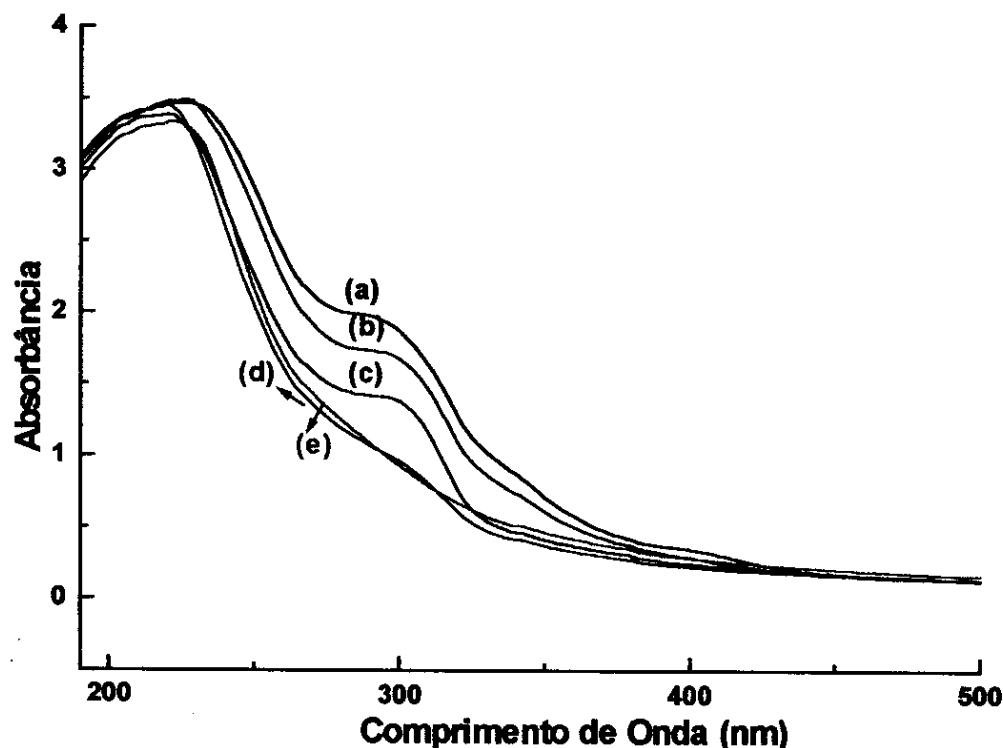


Figura 42 - Espectros de absorção: (a) PVG/Os, (b) PVG/Os 110°C , (c) PVG/Os 200°C e (d) PVG/Os 300°C e (e) PVG/Os 400°C .

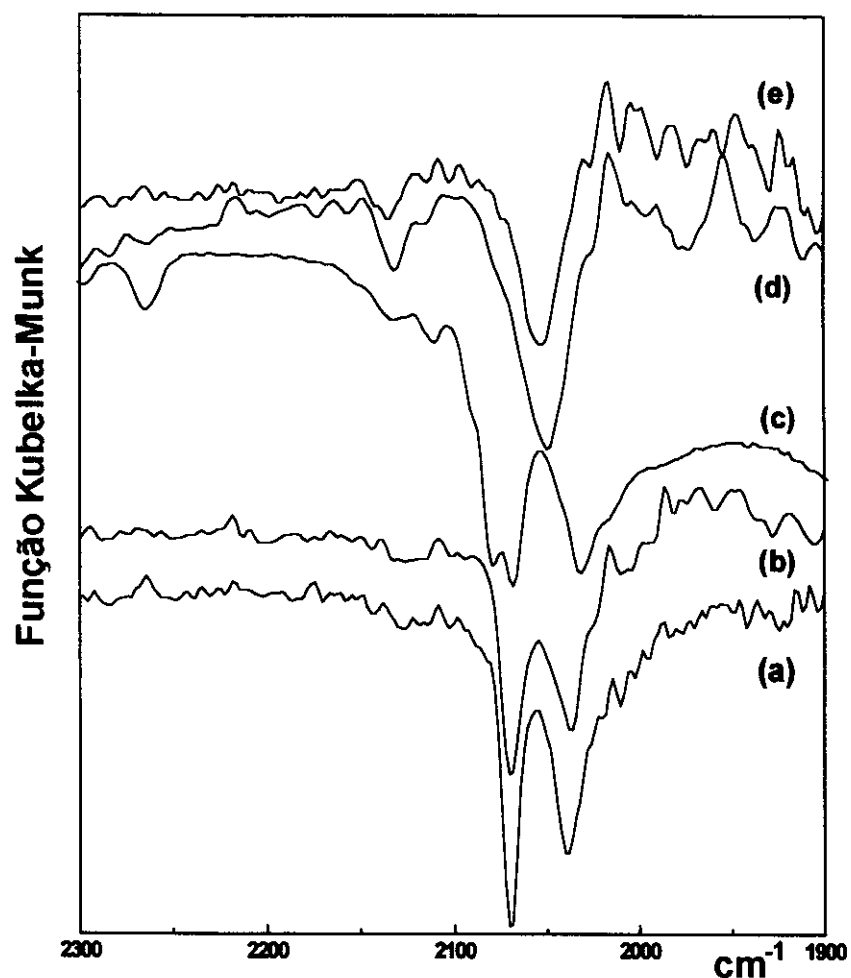


Figura 43 - Espectros RD-IV: (a) PVG/Os, (b) PVG/Os 80°C, (c) PVG/Os 110°C, (d) PVG/Os 200°C e (e) PVG/Os 300°C.

No espectro de absorção do PVG/Os (Fig. 42-a), as bandas em 385 e 328 nm são relativas às transições d-d (ligações Os-Os), enquanto que aquelas em 280 e 240 nm são associadas à ligação transferência de carga Os-CO. Aquecendo-se a amostra a 80°C, o espectro permanece basicamente inalterado. Isto também ocorre com o espectro RD-IV, conforme pode ser observado na Figura 43-b. Estes resultados indicam que o cluster permanece estável nesta temperatura. O aquecimento do material a 110°C, entretanto, leva à uma significativa modificação no espectro RD-IV (Fig. 43-c), com novas bandas em 2132, 2110, 2089, 2079, 2066, 2031 e 2017 cm^{-1} . O espectro de absorção, por outro lado, apresenta as mesmas bandas a 385 e 328 nm (Fig. 42-b), embora menos intensas, o que é uma evidência indireta de que não houve rompimento das ligações Os-Os.

Espectros similares ao ilustrado na Figura 43-c foram obtidos por vários autores, no produto formado pelo aquecimento do $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ adsorvido em sílica gel [192, 205-209]. As bandas foram atribuídas à espécie $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{OSi}-)]$ (II), formada pela adição oxidativa dos

grupos silanóis à ligação Os-Os do cluster, de maneira análoga à já relatada para o $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$. Este resultado permite inferir que a espécie (II), isoestrutural à espécie (I), e esquematizada na Fig. 36, é formada quando do aquecimento do PVG/Os à 110°C. Entretanto, diferentemente de (I), esta espécie é altamente estável nas condições ambientes.

Um aquecimento do PVG/Os a $T \geq 200^\circ\text{C}$ leva a nova modificação no perfil do espectro RD-IV, conforme pode ser observado nas Figuras 43-d e 43-e. Nota-se a presença de uma banda pouco intensa em 2130 cm^{-1} e uma banda de alta intensidade entre 2050 e 2060 cm^{-1} . Este padrão espectral também foi encontrado para o aquecimento do $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ ancorado em sílica, e é característico de carbonilas de Os^{II} , tais como a espécie $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ [192, 206, 208, 209]. No caso do PVG/Os, a espécie formada apresenta rompimento da ligação Os-Os, conforme pode ser observado pelos espectros de absorção destas amostras (Figuras 42-c e 42-d), que não mais apresentam as bandas em 385 e 328 nm, e têm a banda em 280 nm, relativa à transferência de carga Os-CO, com a intensidade diminuída. Esta espécie está quimicamente ligada à superfície do poro, e pode ser representada por $[\text{Os}(\text{CO})_n(\text{OSi-})_2]$, com $n = 2$ ou 3.

Aquecendo-se a amostra a 500°C desaparecem os sinais do grupamento CO no espectro RD-IV. A amostra volta a ficar incolor, e o espectro de absorção apresenta-se idêntico ao do PVG puro, indicando que nesta temperatura não existe mais a presença de nenhuma espécie molecular no PVG/Os. Estes dados podem ser um indicativo da formação de OsO_4 , que sublima a esta temperatura.

Os resultados apresentados para a decomposição térmica do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e do $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ incorporados ao PVG indicaram etapas de decomposição térmica similares, variando somente a faixa de temperatura onde os eventos ocorrem. Estes resultados já eram previstos, uma vez que ambos os clusters possuem estrutura química semelhante e exibem o mesmo comportamento quando adsorvidos em vários suportes inorgânicos. As diferenças de temperaturas observadas para os eventos devem-se ao fato de que as energias das ligações Os-Os e Os-CO são maiores que as energias das ligações correspondentes para o cluster de rutênio. Em outras palavras, os compostos de ósmio apresentam maior estabilidade térmica e são mais inertes que os de rutênio. As etapas intermediárias formadas durante as etapas iniciais do aquecimento do $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ e $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ adsorvidos no PVG abrem uma perspectiva interessante para estes materiais (PVG/Ru e PVG/Os) na área de catálise, uma vez que tais espécies, ancoradas em outros suportes inorgânicos, têm demonstrado excelente performance como catalisadores de um grande número de transformações químicas [192, 207, 208].

4.2.4 - Decomposição térmica sob atmosfera deficiente em oxigênio

As amostras PVG/Fe, PVG/Ru e PVG/Os foram aquecidas a 300°C, em ampolas evacuadas, visando a obtenção dos respectivos metais embebidos no PVG. Este procedimento foi realizado levando-se em consideração o fato de que os átomos metálicos nos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ encontram-se em estado de oxidação formal zero, e que o aquecimento destes materiais em atmosfera deficiente de oxigênio poderia levar à descarbonilação com formação de nanopartículas metálicas. As amostras obtidas apresentaram-se totalmente diferentes daquelas resultantes quando do aquecimento das amostras PVG/M em atmosfera ambiente, conforme pode ser observado na fotografia presente na Figura 44.

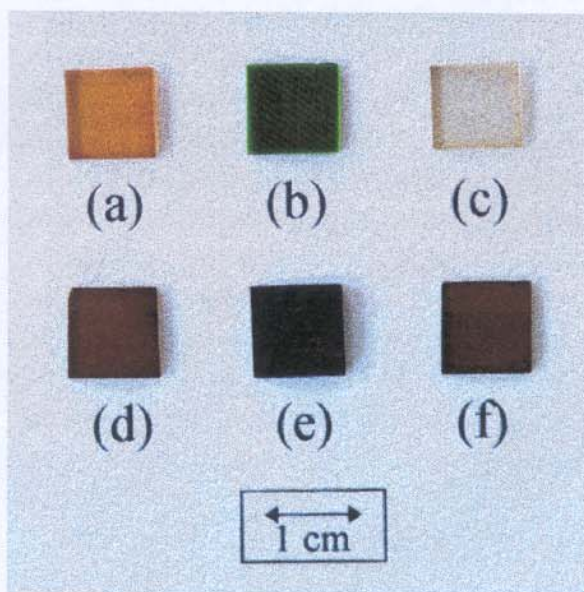


Figura 44 - Fotografias das amostras PVG/Fe, PVG/Ru e PVG/Os aquecidas a 300°C: (a), (b) e (c) em atmosfera ambiente, respectivamente, (d), (e) e (f) sob vácuo, respectivamente.

Os espectros de absorção de cada uma destas amostras, comparados com aqueles obtidos via aquecimentos realizados em atmosfera ambiente, estão presentes nas Figuras 45, 46 e 47.

As amostras obtidas pelo aquecimento do PVG/M sob vácuo, não apresentam nenhum sinal no IV e nenhum sinal em espectroscopia Raman. Tais resultados sugerem, numa primeira aproximação, a formação de partículas metálicas, à semelhança das reações de fotodecomposição.

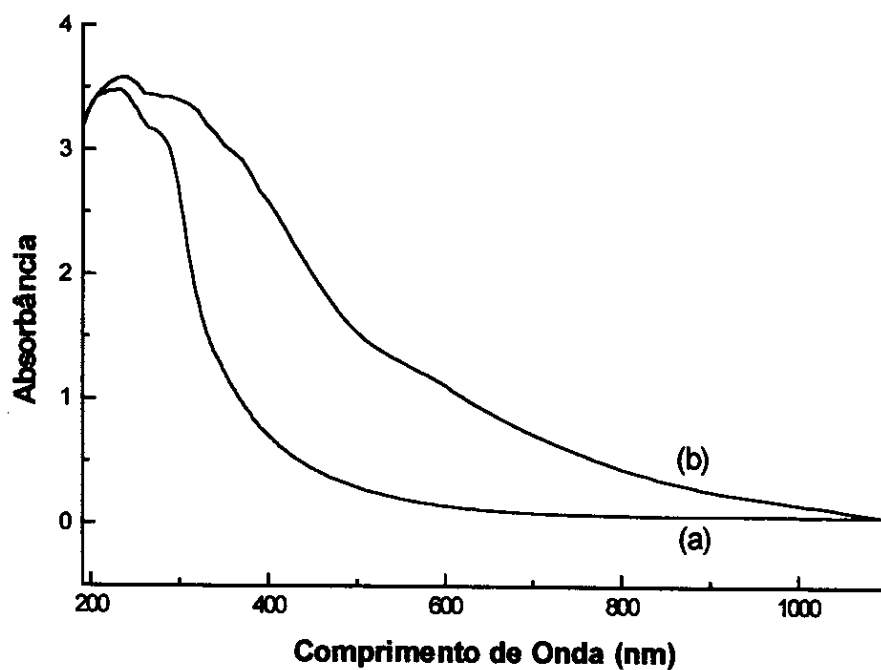


Figura 45 - Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Fe aquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.

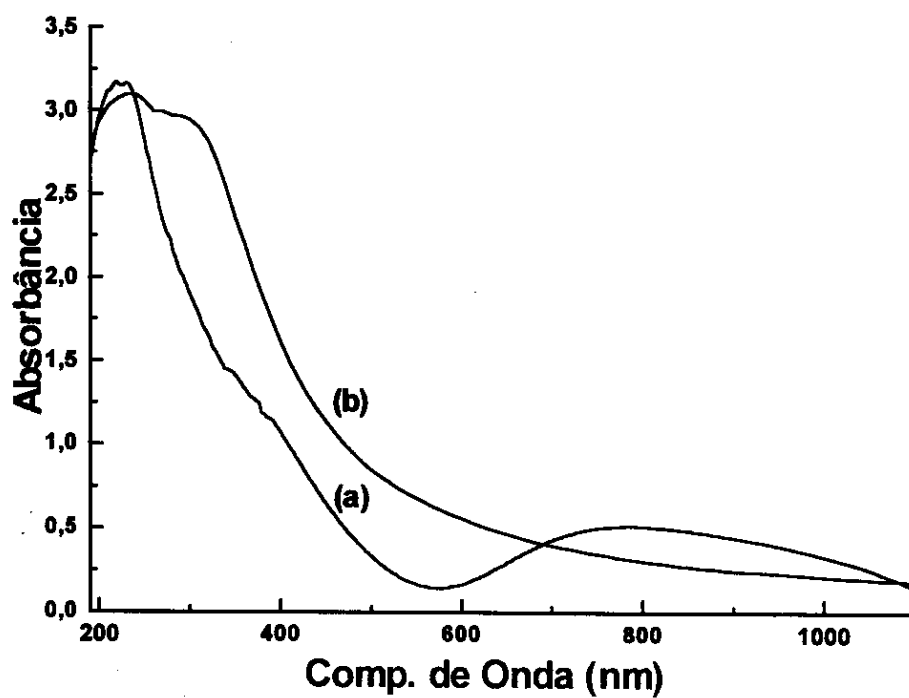


Figura 46 - Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Ru aquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.

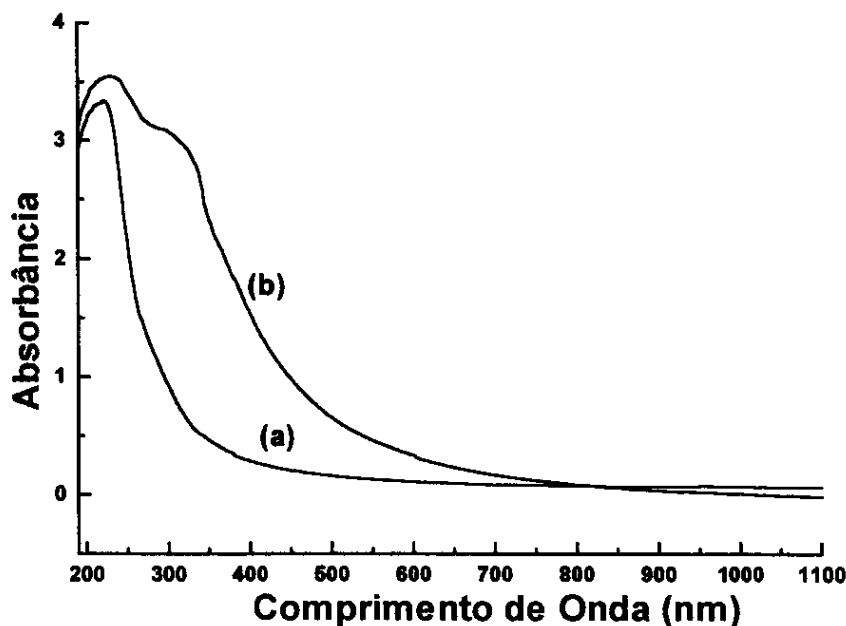
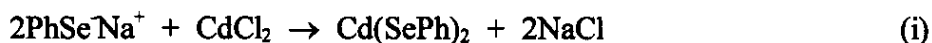
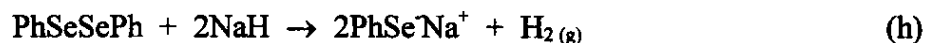


Figura 47- Espectros eletrônicos de absorção do PVG/Os aquecido a 300°C: (a) sob atmosfera ambiente, (b) sob vácuo.

4.3 - Síntese e Decomposição Térmica do $\text{Cd}(\text{SeC}_6\text{H}_5)_2$

A última etapa dos estudos das interações e decomposições térmicas de compostos organometálicos incorporados ao PVG envolve o composto $\text{Cd}(\text{SePh})_2$, visando a obtenção de nanopartículas de CdSe . Este composto normalmente é obtido pela reação entre dimetilcádmio e fenilselenol [184]. Nós propusemos uma nova rota de síntese deste composto, baseado nas reações abaixo:



O composto intermediário, PhSe^-Na^+ , decompõe-se na presença de H_2O e O_2 , motivo pelo qual todos os solventes utilizados foram tratados, e a síntese realizada em atmosfera inerte. A formação do composto intermediário PhSe^-Na^+ foi caracterizada pela mudança de cor da solução de Ph_2Se_2 , que é laranja, e adquire a cor vermelha após a adição do NaH . A eliminação de gás observada é devido à formação do H_2 . Quando o composto PhSe^-Na^+ é adicionado à dispersão de

CdCl_2 , em DMF, num primeiro momento forma-se uma solução límpida, que rapidamente dá origem à formação de um precipitado branco, caracterizado como NaCl através da técnica de DRX. A identificação do NaCl é um forte indicativo de que o composto de interesse foi formado, e encontra-se na solução sobrenadante. Como foi adicionado excesso de Ph_2Se_2 , para se garantir que todo CdCl_2 iria reagir, a solução final contém quantidades de Ph_2Se_2 que não reagiu. O isolamento do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ foi realizado através da adição de tolueno ao sistema, uma vez que o Ph_2Se_2 é solúvel neste solvente, contrariamente ao $\text{Cd}(\text{SePh})_2$. Observa-se a formação de um precipitado branco, que foi lavado várias vezes com tolueno, e seco sob vácuo. O DRX deste material apresentou extenso halo amorfo, com a presença dos picos característicos do NaCl (Figura 48-a), indicando a presença deste como impureza. Desta maneira, o sólido foi lavado com água, até que a água de lavagem apresentasse teste negativo para Cl^- . Entretanto, observou-se, após a lavagem, uma grande modificação no difratograma de raios-X, que não poderia simplesmente ser atribuída à eliminação do NaCl (Figura 48-b). O produto obtido será denominado CdSP-1.

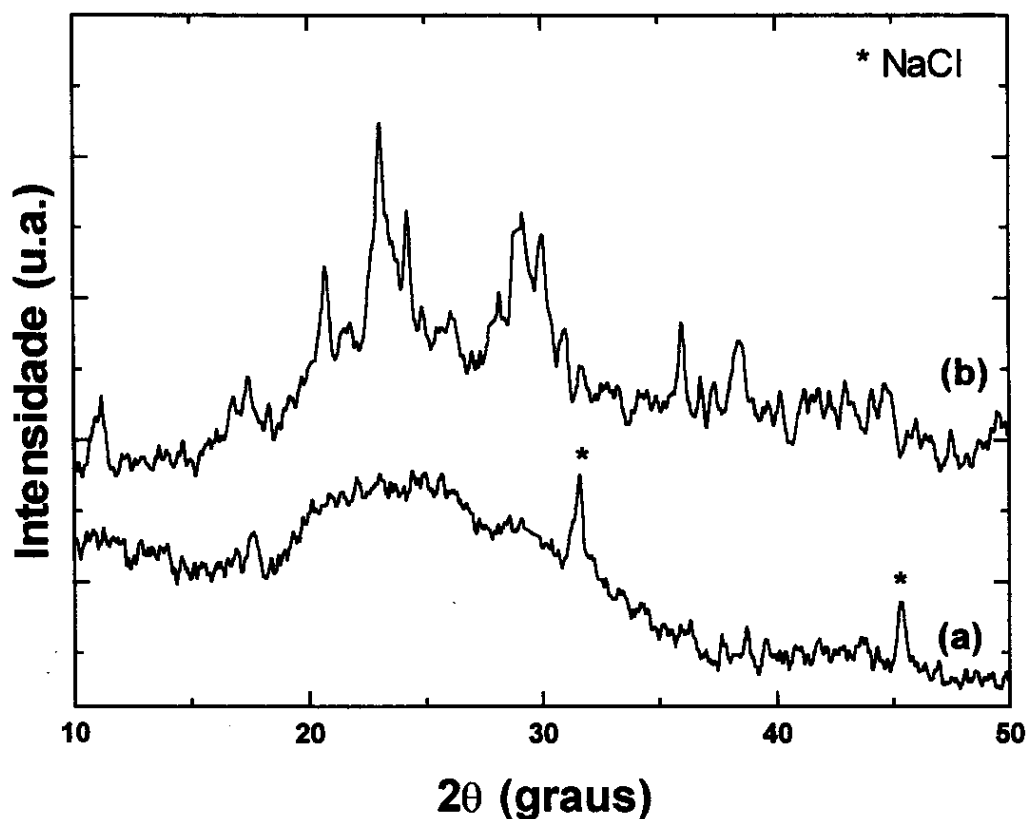


Figura 48 - Difratogramas de raios-X: (a) produto insolúvel obtido pela adição de tolueno ao meio reacional do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$; (b) idem após sucessivas lavagens com H_2O (CdSP-1).

Neste ponto havia uma indicação de que a água poderia estar eventualmente reagindo com o produto formado na reação (i).

A decomposição térmica do composto CdSP-1 foi acompanhada por DRX, de acordo com o apresentado na Figura 49. Nota-se que o composto é estável até 200°C (Fig. 49-b), decompondo-se em uma mistura de CdSe e CdO a 300°C (Fig. 49-c). Quando o composto é aquecido a 400°C, em ampola evacuada, somente o CdSe é formado (Fig. 49-d).

A incorporação do CdSP-1 no PVG foi realizada com sucesso, como pode ser observado na Figura 50, onde estão ilustrados os espectro de absorção do CdSP-1 em DMF e do PVG incorporado com este material (PVG/CDSP1). Nota-se que de maneira análoga aos clusters da família $[M_3(CO)_{12}]$, o CdSP-1 incorporado no PVG apresenta o mesmo espectro de absorção obtido em solução.

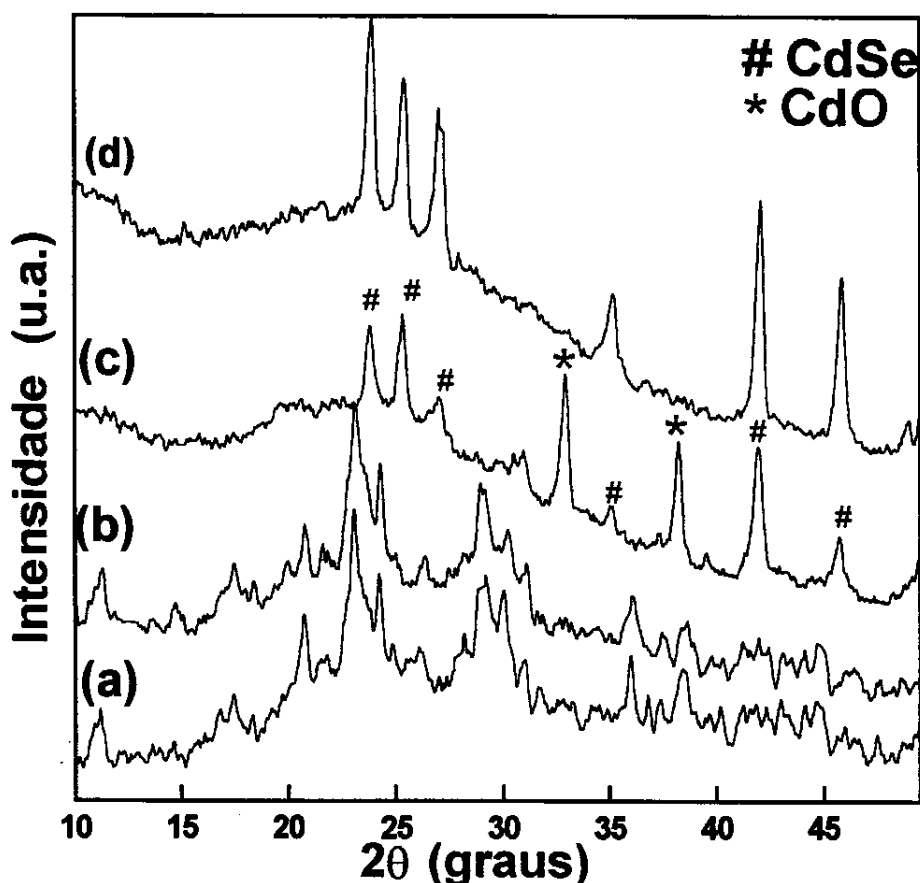


Figura 49 - Difratoogramas de raios-X do composto CdSP-1 (a), e deste aquecido a 200°C (b), 300°C (c) e 400°C, em ampola evacuada (d).

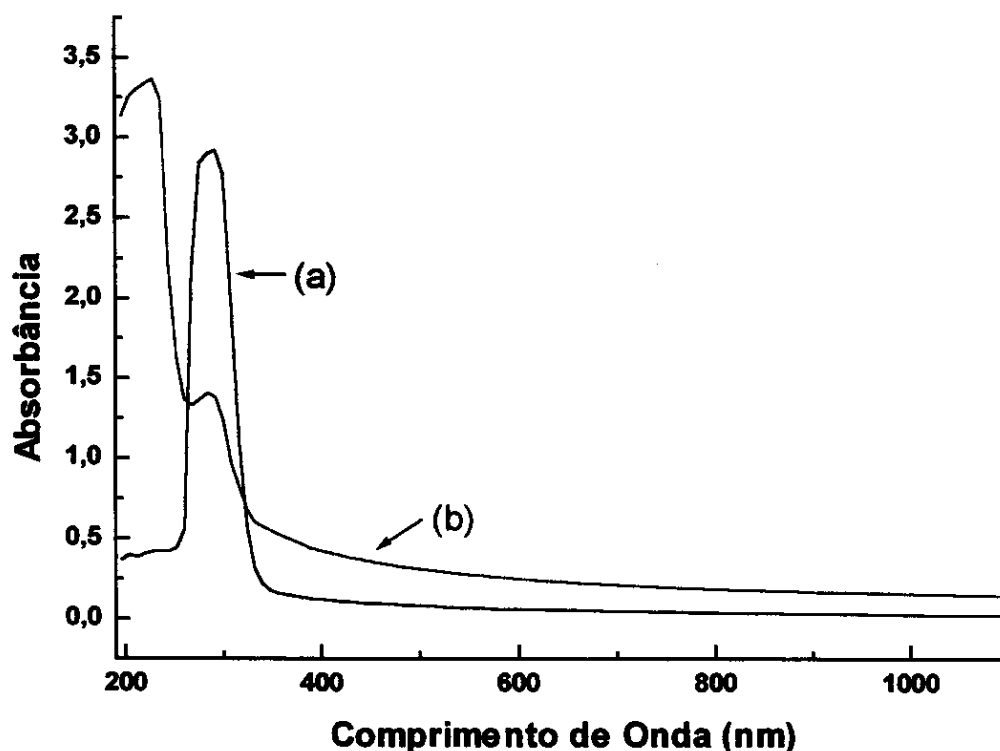
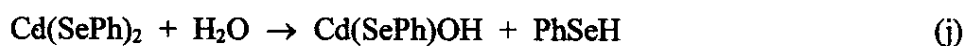


Figura 50 - Espectros de absorção: (a) CdSP-1 em DMF, (b) PVG/CdSP1.

Os resultados presentes nas Figuras 49 e 50 foram indicativos da viabilidade da proposição inicial, ou seja, a decomposição do material obtido leva à formação do CdSe, e o material difunde-se para o interior do vidro, o que possibilita a realização de sua decomposição neste ambiente. Apesar deste resultado, a análise química de cádmio e selênio (realizada por fluorescência de raios-X) e de carbono e hidrogênio (realizada através do analisador elementar CHN) do CdSP-1 não foram condizentes com a fórmula $\text{Cd}(\text{SePh})_2$. Analisando-se o difratograma de raios-X do CdSP-1 (Fig. 48-b), não existe nenhum pico que possa ser atribuído às espécies Ph_2Se_2 , CdCl_2 , NaH ou NaCl, que seriam as possíveis espécies que poderiam estar presentes no meio, além do produto de interesse. Uma vez que foi detectada a formação do NaCl, era de se esperar que o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ também tenha se formado. Combinando-se todas as informações anteriores, concluiu-se que o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ se forma na reação, e apresenta-se amorfo, contendo NaCl como impureza. O processo de lavagem com água, utilizado para eliminar o NaCl, deve estar provocando uma reação entre a água e o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$, levando à formação de um novo produto, cujo difratograma foi apresentado na

Figura 48-b. Se esta proposição estiver correta, o produto CdSP-1 deve tratar-se de mistura entre o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ e o produto formado pela reação com a água.

A confirmação de que o CdSP-1 corresponde a uma mistura foi obtida através da medida do ponto de fusão deste material, o qual não se apresentou bem definido, mostrando regiões que começaram a fundir em 230°C , enquanto outras somente a partir de 250°C . Experiência de cromatografia em camada delgada de uma solução do material em DMF, utilizando o próprio DMF como eluente, apresentou duas manchas bem definidas, indicando que o produto é formado pela mistura de duas substâncias. A Figura 51 mostra o espectro IV do CdSP-1, que apresenta uma banda em 3500 cm^{-1} , com perfil diferente daquelas comuns à presença de H_2O , que não é esperada para o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$, indicando a presença de grupamentos hidroxilas no sistema. Estes resultados, sugerem que durante a lavagem, o difenilseleneto de cádmio reage com a água pela substituição de um grupo fenilseleneto por uma hidroxila, segundo a reação abaixo:



O fenilselenol (PhSeH) formado reagiria entre si, regenerando o Ph_2Se_2 , o que explicaria o fato de que o produto torna-se ligeiramente amarelado após a lavagem com água, retornando à sua coloração branca quando lavado novamente com tolueno.

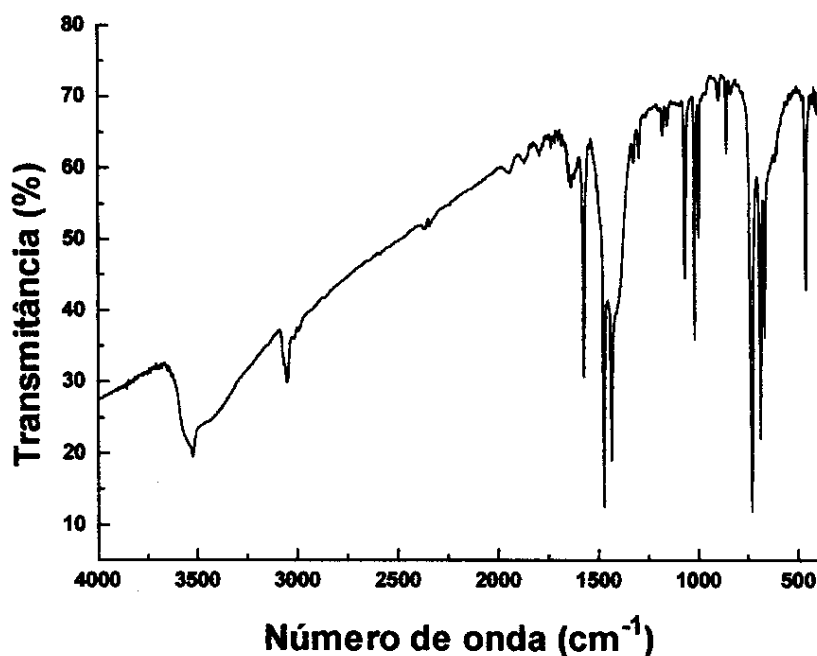


Figura 51 - Espectro IV do CdSP-1.

Várias tentativas foram feitas para se eliminar a reação com água, na tentativa de obter-se o material livre da contaminação do NaCl, uma vez que a grande maioria do NaCl produzido pela reação precipita em DMF. Foram realizadas tentativas de isolar o material através da eliminação do solvente sob pressão reduzida e precipitação com diferentes solventes polares. Em todas as sínteses realizadas, o andamento da reação foi absolutamente idêntico, indicando que as reações (h) e (i) ocorrem da maneira proposta. Entretanto, apesar das várias tentativas de isolamento, o produto sempre foi obtido contaminado com NaCl e na forma amorfa.

A iniciativa de sintetizar o $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ através das reações (h) e (i) deveu-se ao fato de que, na literatura, este material é obtido a partir de reagentes de alta periculosidade, como o dimetil-cádmio [184]. A nova rota proposta objetivou minimizar este problema. Apesar do produto final tratar-se de uma mistura, sua decomposição térmica levou à formação do CdSe *bulk*, o que evidenciou a viabilidade do método.

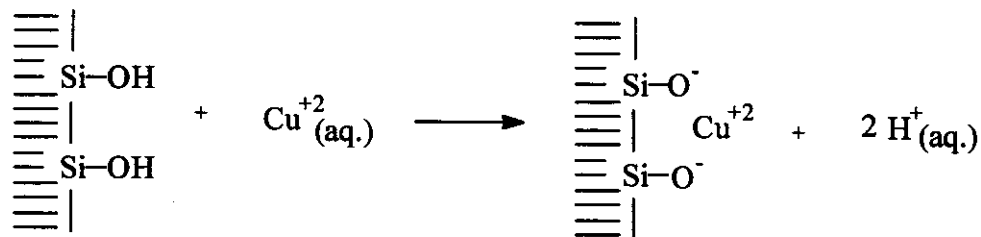
Uma vez que a incorporação da mistura no PVG pode ser realizada de maneira análoga aos casos já descritos para os clusters $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$, pode-se inferir que este método também será eficiente para a obtenção de CdSe no interior do PVG.

De acordo com o apresentado na Introdução (seção 1.7), o interesse na obtenção do CdSe a partir do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ está centrado no princípio do *single source precursors*, onde o semiconductor é obtido a partir de um único precursor molecular, o que lhe confere características especiais de pureza de fase e estequiometria. No caso da decomposição da mistura CdSP-1, apesar da etapa final da decomposição levar à formação do CdSe (Figura 49-d), o método pode ainda ser melhorado, desde que a questão da purificação do precursor seja resolvida.

4.4 - Obtenção de Nanocompósitos PVG/Polímeros Condutores

4.4.1 - PVG/polipirrol

Conforme mencionado anteriormente (seção 1.4), o PPI pode ser obtido *via* oxidação química ou eletroquímica do pirrol. A síntese do PPI nos poros do PVG foi realizada por oxidação química, utilizando-se íons Cu^{2+} como agente oxidante. A presença dos grupamentos Si-O-H na superfície interna dos poros do PVG possibilitou a realização de uma reação de troca iônica com íons Cu^{2+} , através da imersão do PVG em uma solução aquosa de acetato cúprico por 2 horas. A reação pode ser representada esquematicamente por:



Após a reação, o vidro foi lavado várias vezes com água destilada, para eliminar os íons Cu^{2+} da superfície externa, e depois foi seco sob vácuo para retirar a água presente nos poros. O vidro trocado com Cu^{2+} exibe uma coloração azulada, e será denominado PVG/Cu.

Com a imersão do PVG/Cu ao pirrol recém-destillado, o monômero difunde-se para o interior dos poros, onde interage com os íons Cu^{2+} , via processo redox, com retirada de um elétron do pirrol, promovendo a polimerização. O vidro vai gradualmente adquirindo a coloração azul escuro, até tornar-se preto, após 30 minutos de reação. O nanocompósito formado entre o PVG e o PPI será denominado PVG/PPI.

A concentração inicial de Cu^{2+} presente no PVG (ou seja, a extensão da troca), determina a quantidade do polímero produzida, assim como a velocidade pela qual o pirrol é polimerizado. Tal situação decorre do fato de que o monômero necessita difundir-se através dos poros para interagir com os íons Cu^{2+} . Aumentando-se a concentração de Cu^{2+} , através de um aumento no tempo de imersão do PVG na solução de acetato cúprico (24 horas, por exemplo), a polimerização ocorre instantaneamente. Entretanto, baixas concentrações são mais adequadas, para que se possa ter um maior controle sobre o processo. Todos os resultados apresentados neste trabalho estão relacionados com a obtenção do PPI em PVG/Cu obtido pela reação do PVG com solução 10^{-1} M de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ pelo período de duas horas, à temperatura ambiente. Nestas condições, a quantidade de íon incorporada foi cerca de 2,1% em massa, do material final obtido.

A evolução da polimerização do pirrol no PVG foi acompanhada por espectroscopia de absorção óptica, na região de 470 a 1100 nm. O resultado obtido está ilustrado na Figura 52.

Pode-se notar, pela Fig. 52, a presença de uma banda centrada em 605 nm (2,1 eV), que tem sua intensidade aumentada até os 18 minutos de reação. Esta banda é característica da formação de pôlarons, e portanto devida à formação de PPI com baixo grau de dopagem, e pode ser atribuída à transição entre os níveis polarônicos, conforme esquematizado na Fig. 10-b. A banda centrada em 2,1 eV também foi observada em espectros de filmes de PPI com baixo grau de dopagem [80], conforme ilustrado pela Fig. 11. Decorridos os 18 minutos de reação, a banda em 605 nm começa a diminuir de intensidade, dando origem à uma nova absorção em 470 nm (2,7 eV), que vai se tornando cada vez mais intensa e dominante no espectro. Esta nova banda é

característica de PPI com altos graus de dopagem [65,80], com consequente formação de bipólaron, e é atribuída à transição entre a banda de valência e a segunda banda bipolarônica presente no *band-gap* (Fig. 10-d).

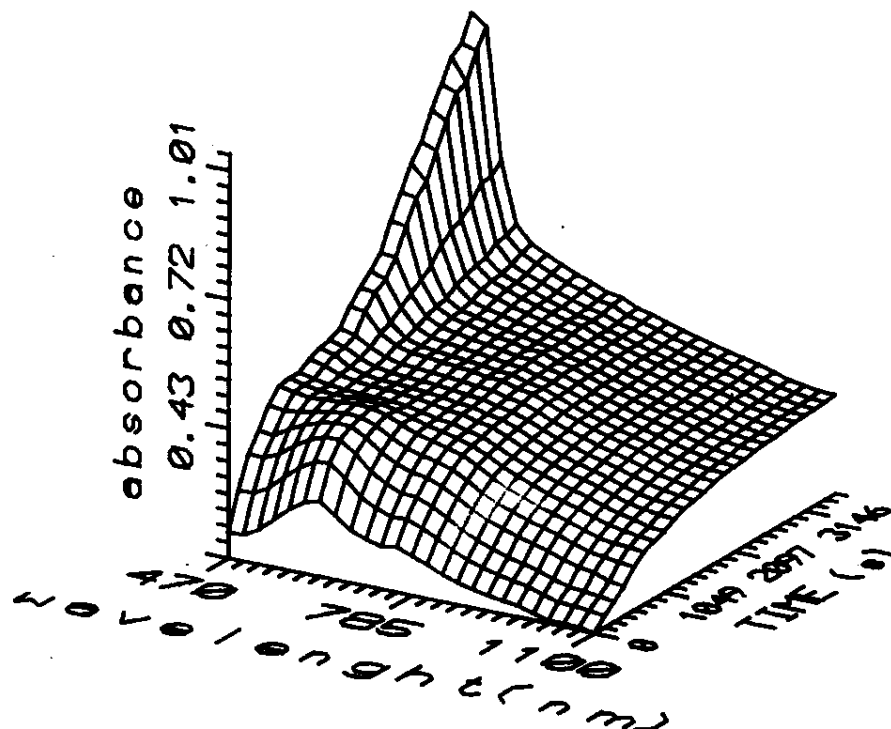


Figura 52 - Variação do espectro Vis-NIR em função do tempo de polimerização do pirrol no PVG.

O comportamento acima descrito é uma boa indicação de que o PPI começa a formar-se no PVG com um baixo grau de dopagem (caracterizado pela banda em 2,1 eV), e com o decorrer da reação, o nível de dopagem aumenta. Esta última afirmação deve-se à presença da banda em 2,7 eV. No caso do PVG/PPI, os contra-íons (ou dopantes) são os grupamentos Si-O⁻ remanescentes na superfície interna dos poros do PVG.

A presença das bandas bipolarônicas no polímero formado foi confirmada, ainda, pela técnica de reflectância difusa, na região de 360-740 nm. Os espectros de reflectância são muito utilizados na determinação do *band-gap* óptico de semicondutores não transparentes [25], e está baseada nas seguintes considerações:

i) o *band-gap* de um semicondutor pode ser determinado através de seu espectro de absorção, a partir da relação [25]:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{[equação 4]}$$

onde α = coeficiente de absorção,

$h\nu$ = energia do fóton,

E_g = energia do *band-gap*.

Nesta relação, quando $\alpha^2 = 0$, $h\nu = E_g$;

ii) o coeficiente de absorção (α) está relacionado com a reflectância (R) por:

$$\alpha = SF(R)/2\nu_p \quad \text{[equação 5]}$$

onde S = coeficiente de espalhamento,

ν_p = fração de volume das espécies absorventes presentes na amostra,

$F(R)$ = função Kubelka-Munk, representada por $F(R) = (1-R)^2/2R$, sendo R a reflectância experimental;

iii) se a dependência do coeficiente de espalhamento (S) em função do comprimento de onda da luz incidente for negligenciada, a função Kubelka-Munk torna-se diretamente proporcional ao coeficiente de absorção (α):

$$\alpha = (S/2\nu_p) F(R) = \text{constante} \cdot F(R) \quad \text{[equação 6]}$$

desta maneira, construindo-se uma curva de $F(R)^2$ em função da energia do fóton incidente, e extrapolando-se esta curva para o ponto onde $F(R)^2 = 0$, seria equivalente a realizar-se o mesmo procedimento com uma curva de α^2 em função da energia. Assim, pode-se calcular a energia do *band-gap* de um semiconductor aplicando-se a função Kubelka-Munk ao espectro obtido, construindo-se uma curva de $F(R)^2$ em função da energia do fóton incidente, e extrapolando-se esta curva para $F(R)^2=0$.

Como o nanocompósito final formado entre o PVG e o PPI é preto (não transparente), o procedimento descrito anteriormente é ideal para estimar-se o *band-gap*. O resultado final do procedimento obtido para a amostra PVG/PPI está ilustrado na Figura 53. O valor do *band gap* encontrado foi de 1,71 eV. Naturalmente este valor está muito abaixo dos valores descritos para o *band-gap* do PPI em seu estado neutro (3,2 eV) e dopado (3,6 eV) [76]. Entretanto, corresponde exatamente à diferença de energia existente entre as bandas bipolarônicas formadas no interior do

band-gap (Fig. 10-d), confirmando os resultados anteriores e comprovando que o PPI obtido no PVG/PPI apresenta-se com alto nível de dopagem.

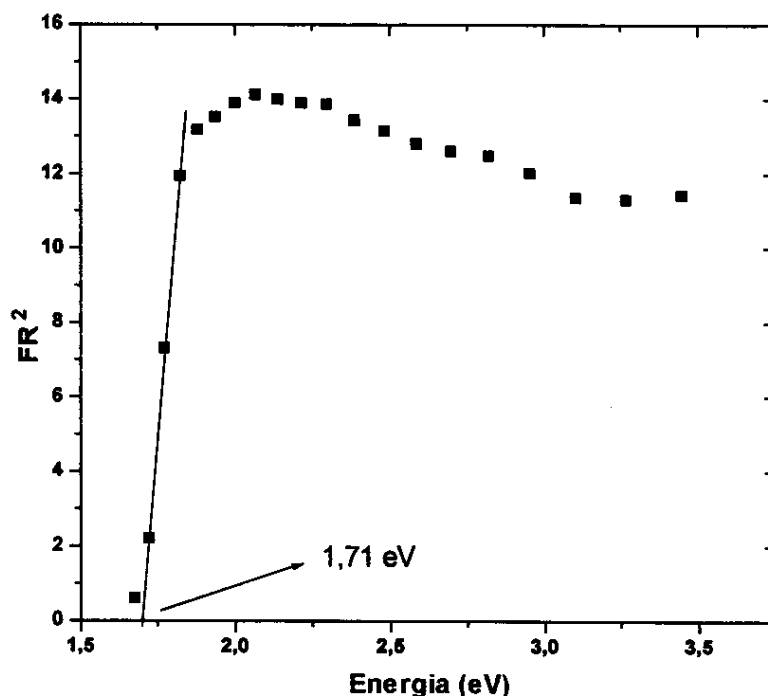


Figura 53- Curva de $F(R)^2$ em função da energia para o PVG/PPI.

A condutividade eletrônica do PVG/PPI, é da ordem de $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Este valor é cinco ordens de grandeza maior que a condutividade do vidro puro, e de 7 a 9 ordens de grandeza menor que a do PPI puro em seu estado dopado [65]. Este resultado indica que o polímero realmente foi formado somente no interior dos poros do PVG, uma vez que a medida da condutividade é realizada através do contacto das quatro pontas com a superfície externa do material. A ausência de polimerização na superfície externa também foi confirmada por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura.

Medidas gravimétricas indicam uma razão de $8,2 \cdot 10^{-2}$ g de PPI/grama de PVG, correspondendo a 7,4% em massa de PPI no nanocompósito. Este valor está de acordo com os dados obtidos por análise elementar CHN. A análise termogravimétrica indica uma perda de massa de 4,2% na faixa de 350-700°C, que não ocorre no PVG puro, que é atribuída à decomposição do PPI. Este processo também é detectado por calorimetria diferencial exploratória, pela presença de um pico endotérmico centrado em 530°C.

A formação do PPI no PVG também foi caracterizada por espectroscopia RD-IV e Raman. O espectro RD-IV do compósito (Figura 54-b) é totalmente dominado pelo espectro do vidro puro

(Figura 54-a), porém apresenta bandas características do PPI [210-212], com pequenos deslocamentos em relação ao PPI *bulk*. A banda em 1561 cm^{-1} é característica dos estiramentos das ligações C=C do PPI [210], e ocorre aproximadamente em 1540 cm^{-1} no PPI *bulk* [210-212], enquanto que a banda em 1317 cm^{-1} é devida aos estiramentos das ligações C-C, sendo descrita na faixa de $1280\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ para o PPI *bulk* [210-212]. Um deslocamento na posição das bandas do PPI também foi observado quando este foi encapsulado no zeólito Y, sendo este fato interpretado como devido às restrições aos movimentos decorrente da presença da molécula em ambiente confinado [114].

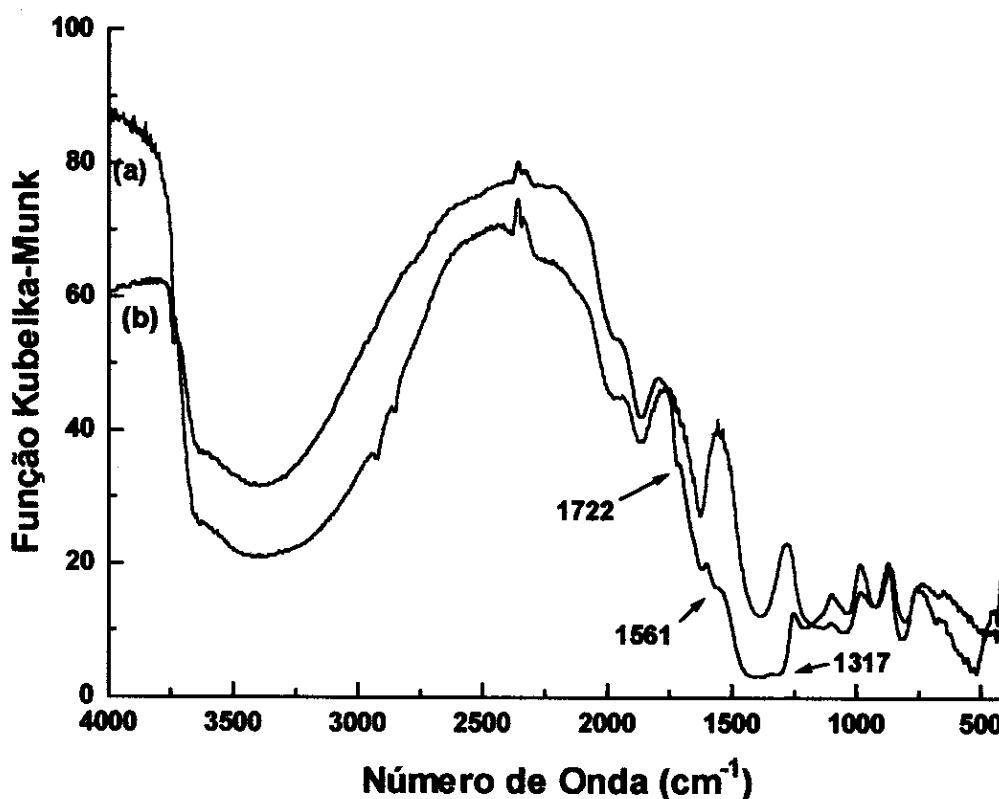


Figura 54 - Espectros RD-IV: (a) PVG; (b) PVG/PPI.

Outro resultado interessante na caracterização do nanocompósito PVG/PPI foi obtido por espectroscopia Raman. Foram coletados espectros utilizando-se lasers com comprimentos de onda de 632,8 e 514 nm. Os espectros obtidos estão representados na Figura 55-a e 55-b, respectivamente. Apesar das frequências Raman geralmente não apresentarem dependência com o comprimento de onda da fonte de excitação, é conhecido na literatura [213,214] que estruturas complexas como as dos polímeros condutores apresentam um ligeiro deslocamento na posição das

bandas, quando encontram-se em condições de ressonância ou pré-ressonância. Esta observação tem sido descrita para vários polímeros condutores, principalmente para o PPI, e tem sido atribuída à existência de estruturas tipo radicais cátions na cadeia do PPI.

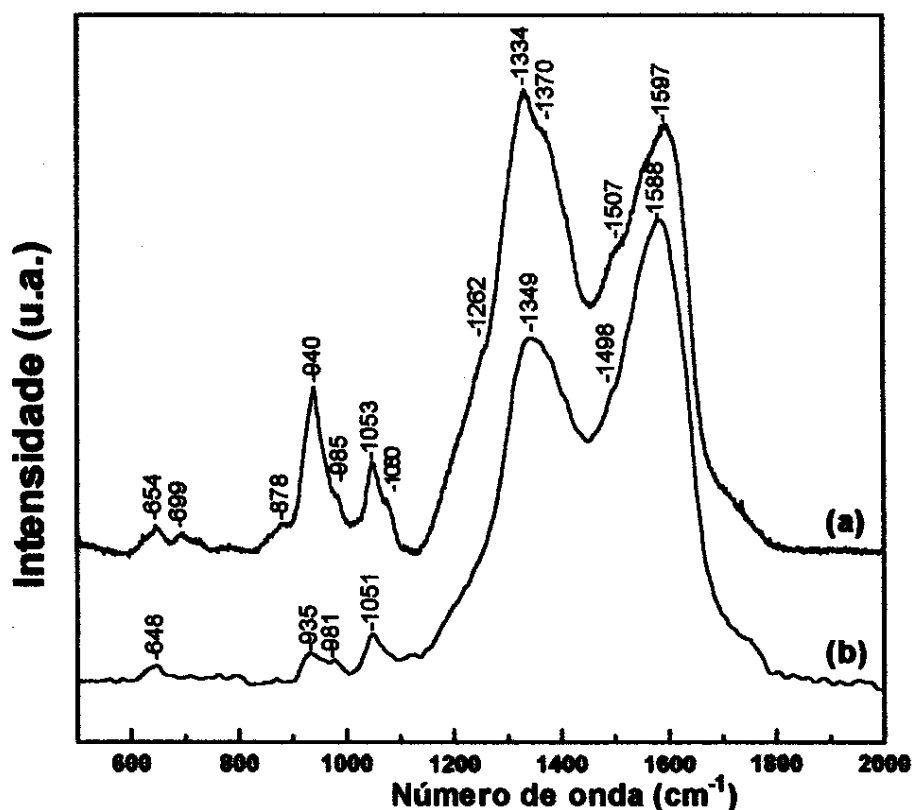


Figura 55 - Espectros Raman do PVG/PPI. (a) laser de 632,8 nm; (b) laser de 514 nm.

Os espectros presentes na Figura 55 são similares entre si, com pequenos deslocamentos na posição das bandas, contudo em excelente concordância com os valores descritos para várias amostras de polipirrol [213-219], comprovando novamente a formação deste polímero no nanocompósito com o PVG. A Tabela V lista os números de onda das bandas observadas nos espectros do PVG/PPI, os números de onda relatados na literatura para o PPI no seu estado oxidado (dopado) [213-219] e as respectivas atribuições tentativas. É sabido que os espectros Raman do PPI são dependentes do método de preparação [213], o que explica os deslocamentos observados nos espectros do PVG/PPI em relação àqueles descritos na literatura. Além disso, o fato do PPI no PVG/PPI encontrar-se em ambiente confinado também altera a posição das bandas, analogamente ao observado para o espectro RD-IV discutido anteriormente. A presença de diferentes contra-íons também influencia, embora alguns autores consideram que este efeito seja bem menos pronunciado [213,216].

Comparando-se os espectros obtidos para o PVG/PPi com aqueles descritos para amostras de PPi [213-219], podemos concluir que tratam-se de espectros típicos do PPi oxidado, indicando a presença de bipôlarons. Esta afirmação é baseada nas seguintes observações:

TABELA V - Ocorrências observadas nos espectros Raman do PVG/PPi e atribuições tentativas.

$\lambda = 622,8 \text{ nm (cm}^{-1}\text{)}$		$\lambda = 514 \text{ nm (cm}^{-1}\text{)}$		Atribuição Tentativa ^a [213-219]
PVG/PPi	PPi [213-219]	PVG/PPi	PPi [213-219]	
1597	1593	1588	1587	$\nu \text{ C=C}$
1507	1468	1498	1464	$\nu \text{ C-N simétrico}$
1370	1376	1349	1374	$\nu \text{ C-N antissimétrico}$
1334	1327	-	1346	$\nu \text{ C-C}$
1262	1235	1250	1235	$\delta \text{ C-H (plano) antissimétrico}$
1080	1086	-	-	$\delta \text{ C-H (plano) simétrico}$
1053	1055	1051	1055	$\delta \text{ C-H}$
985	973	981	975	$\delta \text{ C-H}$
940	933	935	932	$\delta \text{ anel, antissimétrico}$
699	680	-	682	-
654	-	648	622	-

^a ν = estiramentos, δ = deformação angular

i) a posição da banda relativa aos estiramentos C=C, centrada em 1597 cm^{-1} ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), é altamente sensível ao estado de oxidação do polímero[213-219]. Esta banda ocorre em valores superiores a 1610 cm^{-1} para o PPi neutro [213-215]. Furukawa e col. [214] observaram esta banda em 1593 cm^{-1} ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) e 1587 cm^{-1} ($\lambda = 514 \text{ nm}$) para o PPi oxidado, e através de substituições isotópicas de ^{13}C e ^2H , atribuíram-na à presença de bipôlarons. Estes resultados e atribuições foram corroborados por Vigmond e col. [213]. Segundo estes últimos autores, esta banda desloca-se para números de onda maiores em cerca de 25-35%, quando o PPi é reduzido. A posição desta banda observada nos espectros do PVG/PPi está de acordo com os resultados relatados na literatura para o PPi oxidado;

ii) as bandas em 1370, 1262, 1080, e 985 cm^{-1} ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$), presentes no espectro do PVG/PPi, também foram atribuídas à presença de bipôlarons [213,214]. A banda em 940 cm^{-1} , para o polímero oxidado, está sempre associada à banda em 985 cm^{-1} (935 e 981, respectivamente, para

$\lambda = 514$ nm). Quando o PPI é reduzido, somente uma banda, centrada em 915 cm^{-1} , é observada. Para $\lambda = 632,8$ nm, a banda em 1053 cm^{-1} também está sempre associada à banda em 1080 cm^{-1} , enquanto que no polímero neutro, uma única banda, em 1040 cm^{-1} , é observada. Pode-se notar na Fig. 55 e na Tabela V que a banda em 1080 cm^{-1} não é observada no espectro obtido com $\lambda = 514$ nm. Este resultado também foi descrito na literatura [213,214], contudo não temos uma interpretação para este fato.

De acordo com as analogias e observações apresentadas, podemos concluir que os espectros Raman do PVG/PPI são característicos do PPI oxidado, evidenciando a formação de bipôlarons, e corroborando os resultados de espectroscopia de absorção Vis-NIR e espectroscopia de reflectância Vis-NIR. A espectroscopia Raman mostrou-se uma ferramenta valiosa no estudo deste sistema, uma vez que, através dela, foi possível diferenciar entre os vários estados de oxidação do polímero, e confirmar a presença dos carregadores de carga, através de uma cuidadosa obtenção e interpretação dos espectros.

Todos os resultados até então descritos indicam a formação do polímero. Entretanto, uma questão continuava em aberto: o polímero foi formado com alguma orientação, e livre de defeitos estruturais? A resposta a esta questão foi obtida através do espectro de ^{13}C -CP-MAS-RMN do PVG/PPI, mostrado na Figura 56. Neste espectro foram observados somente dois picos, muito finos e muito bem resolvidos, em 126 e 106 ppm. Estes picos foram atribuídos aos carbonos α e β do anel pirrólico. Nos espectros de ^{13}C -CP-MAS-RMN do PPI preparado eletroquimicamente estes picos também foram observados na mesma região [221]. Contudo, naquele caso, o espectro não é tão bem resolvido como o obtido para o PVG/PPI, apresentando picos largos e difusos, provavelmente devido a um grande número de defeitos estruturais e reticulações.

O espectro do PVG/PPI, por sua vez, está em excelente concordância com o espectro de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , em solução, do 2,5-dimetilpirrol [220], que contém um anel pirrólico com substituições somente nos átomos de carbono adjacentes ao átomo de nitrogênio (posições 2 e 5). A similaridade entre o espectro do 2,5-dimetilpirrol e o espectro do PVG/PPI indica que o PPI formado no interior do PVG também apresenta substituições somente nos átomos de carbono adjacentes ao nitrogênio, levando à formação de um polímero sem reticulações, com uma estrutura linear onde a conjugação entre as duplas e simples ligações é maximizada.

A presença de dois únicos picos no espectro do PVG/PPI indicam a presença de somente dois conjuntos de átomos de carbono equivalentes no nanocompósito. Aparentemente, as pequenas dimensões dos poros do PVG impedem a reticulação do polímero, produzindo somente cadeias

lineares que propagam-se através dos poros, evidenciando a formação de “fios poliméricos” imersos no *bulk* do substrato vítreo.

Uma representação esquemática das cadeias de PPI no interior dos poros do PVG está representada na Figura 57.

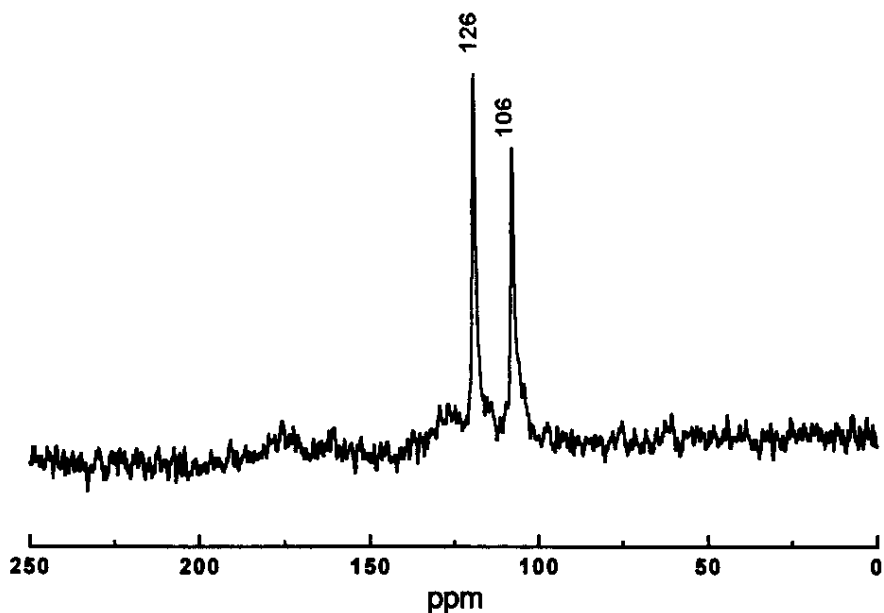


Figura 56 - Espectro de ^{13}C -CP-MAS-RMN do PVG/PPI.

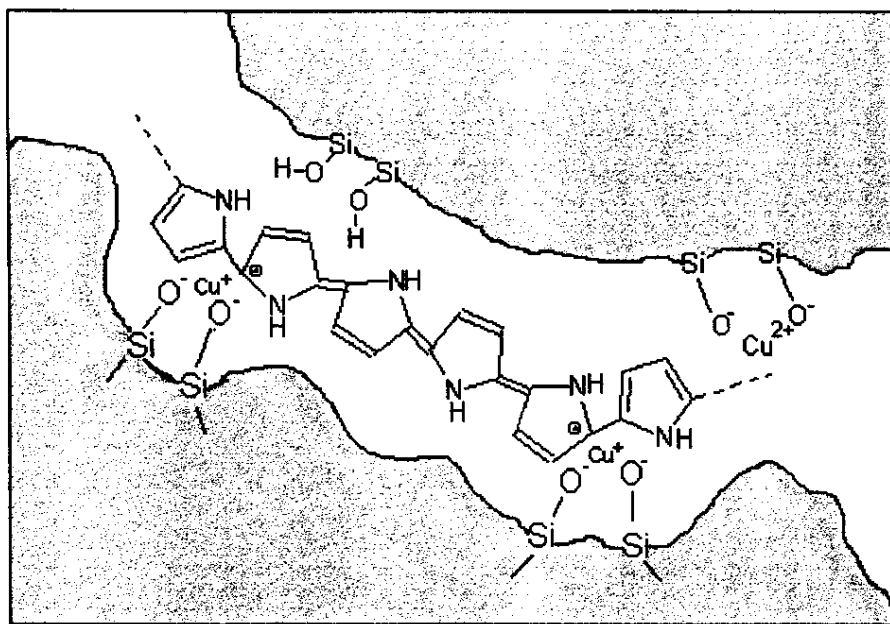


Figura 57 - Representação esquemática do PPI confinado na estrutura porosa do PVG.

4.4.2 - PVG/polianilina

A primeira tentativa de obtenção de um nanocompósito entre o PVG e a polianilina foi feita através da mesma metodologia utilizada na obtenção do PVG/PPi, ou seja, a imersão de uma amostra de PVG/Cu em anilina recém destilada. Observou-se um escurecimento da amostra com o tempo, sendo que esta adquiriu a coloração marrom escuro após 30 minutos de reação.

A cor marrom não é característica de nenhuma das formas conhecidas da PANI. Análise gravimétrica do material obtido indicou um aumento de 10,52%, em massa, após a reação com a anilina. Este valor é condizente com uma perda de massa de 10,2%, entre 70 e 120°C, observada na curva de ATG do material.

O espectro RD-IV do material obtido apresenta bandas características do monômero anilina. O espectro de ^{13}C -CP-MAS-RMN, ilustrado na Figura 58 é constituído de um singlete em 129 ppm, e um dubleto em 119 e 116 ppm, característicos do espectro do monômero anilina [220].

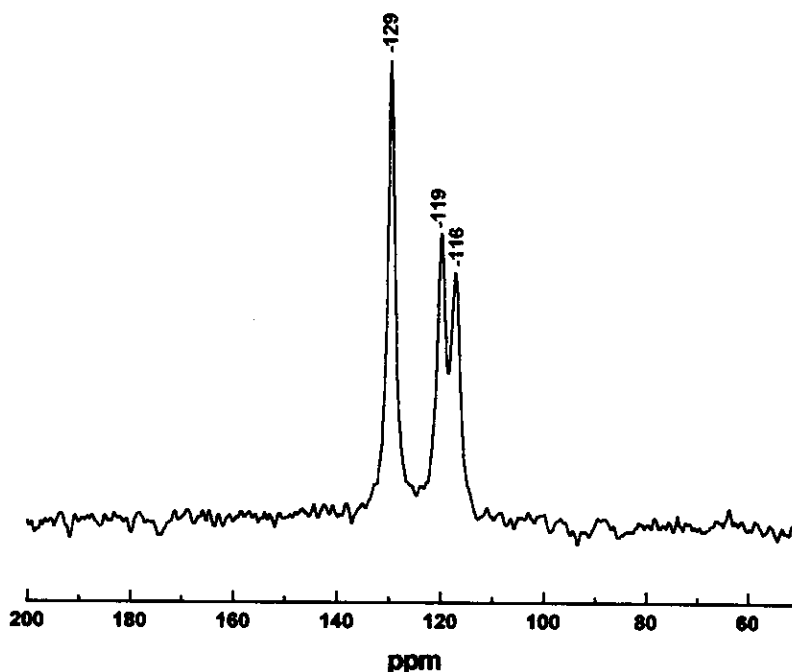


Figura 58 - Espectro ^{13}C -CP-MAS-RMN da amostra formada pela imersão do PVG/Cu em anilina.

Tais resultados indicam que não ocorre formação da PANI através da reação do PVG/Cu com anilina. A cor marrom obtida pode ser creditada à presença de oligômeros formados pela interação do Cu^{2+} com o monômero que difunde-se para o interior do PVG. De fato, Wu e Bein também obtiveram um produto marrom escuro pelo tratamento de um hospedeiro alumino-silicato

(MCM-41) trocado com íons Cu^{2+} com vapores de anilina. Segundo estes autores, a interação da anilina com íons Cu^{2+} pode levar à formação de cátions e/ou radicais $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}^\bullet$, os quais são muito reativos. A cor marrom seria devido à uma mistura de oligômeros, formada pela reação destes cátions/radicais com o oxigênio do ar [118].

Uma segunda tentativa de obtenção do nanocompósito PVG/polianilina utilizando-se o PVG/Cu foi realizada através da introdução deste a uma solução ácida (HCl 1M) de anilina. O vidro, após alguns minutos, perde a coloração azulada típica da presença do Cu^{2+} , tornando-se incolor. Aparentemente o Cu^{2+} é deslocado do vidro, formando uma espécie estável em solução, provavelmente CuCl_4^{2-} . Este método também tornou-se ineficiente na polimerização da anilina.

A estratégia encontrada foi a utilização de um processo inverso àquele realizado para o PVG/PPi, ou seja, introduzir-se primeiramente o monômero no PVG, e posteriormente reagir o PVG/monômero com uma solução de um agente oxidante. A incorporação da anilina foi realizada imergindo-se uma placa de PVG a uma solução ácida (HCl 2M) de anilina. Neste caso, a incorporação ocorre *via* um processo de troca iônica entre os hidrogênios dos grupos silanóis do PVG e a anilina, que encontra-se protonada em solução ácida (cátion anilínio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$). O produto formado a partir desta reação será denominado por PVG/Ani. A presença do cátion anilínio no PVG/Ani foi confirmada por espectroscopia IV, Figura 59. Pode-se notar que as bandas presentes em 3735, 3676 e 3653 cm^{-1} , relativas às hidroxilas livres e associadas do PVG (Fig. 59-a), têm sua intensidade muito diminuída no PVG/Ani (Fig. 59-b), indicando a ocorrência da reação de troca iônica. Efeito similar foi observado por Wu e Bein [118] quando da incorporação da anilina na matriz MCM-41. Além disso, pode-se notar na Fig. 59-b uma estruturação da banda larga entre 3800 e 3000 cm^{-1} , devida aos estiramentos das ligações N-H, bem como a presença das bandas a 2926 e 2599 cm^{-1} , características do cátion anilínio [222-225]. Estas duas últimas foram atribuídas, respectivamente, como devidas aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupamento NH_3^+ [222,223].

Com a introdução do PVG/Ani numa solução ácida de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, o vidro vai gradativamente adquirindo a coloração verde, típica da PANI em sua forma condutora, sal esmeraldina (SE). A amostra obtida, referida como PVG/PANI, apresentou-se altamente homogênea e transparente. O espectro de absorção da amostra, ilustrado na Figura 60, apresenta bandas em 782, 420 e 318 nm (1,58; 2,8 e 3,8 eV, respectivamente), características do SE [226,227]. A banda em 1,6 eV é atribuída à transição entre o topo da banda de valência e uma banda polarônica formada no *band-gap* do material [226,227]. Esta banda polarônica, semi-preenchida, é a responsável pela condutividade do SE. Cálculos teóricos indicam que ela possui

cerca de 1 eV de largura [228]. A banda a 2,8 eV é devida à transição entre a banda de energia menor que a banda de valência e a banda polarônica [226,227]. Por outro lado a banda em 3,8 eV corresponde ao *band-gap* do material, ou seja, a transição entre a BV e a BC [226,227]. Um diagrama esquemático dos níveis de energia da PANI na forma sal esmeraldina e na forma base esmeraldina está ilustrado no Figura 61.

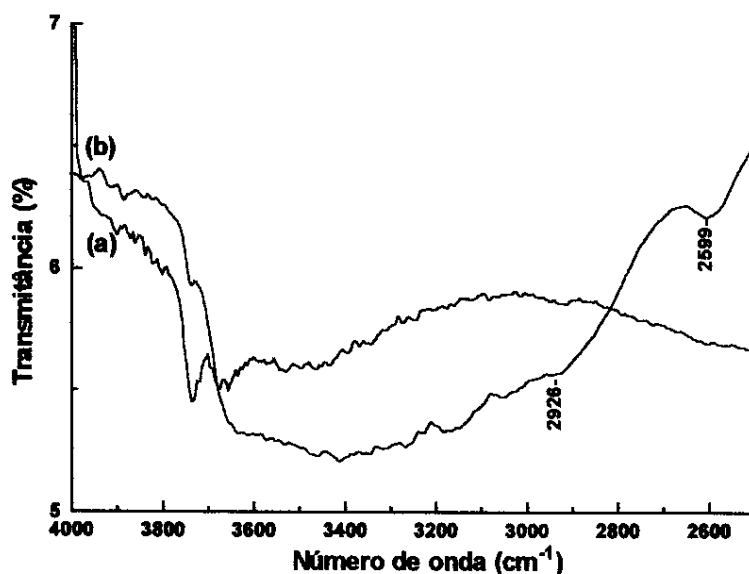


Figura 59 - Espectros IV em pastilhas de KBr. (a) PVG; (b) PVG/Ani.

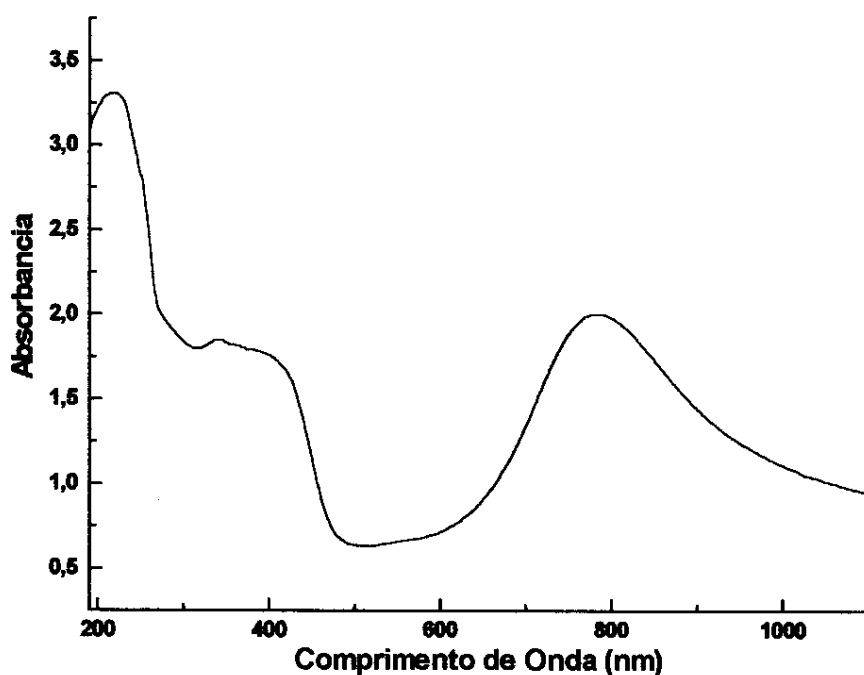


Figura 60 - Espectro de absorção UV-Vis-NIR do PVG/PANI.

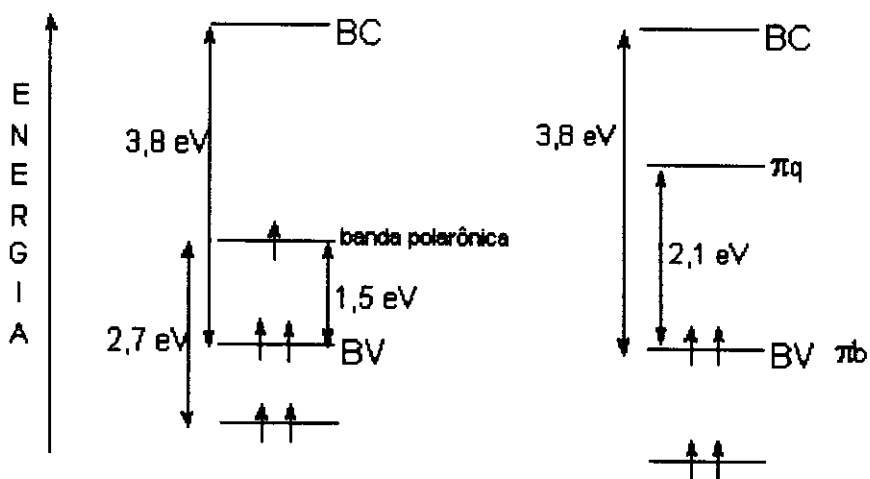


Figura 61 - Diagrama esquemático dos níveis de energia da PANI. (a) SE; (b)BE [Ref. 226].

O espectro UV-Vis-NIR presente na Figura 60 indica que o tratamento do PVG/Ani com solução ácida de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ leva à formação da PANI na sua forma condutora, SE, no interior dos poros do PVG. A quantidade do polímero formada depende da quantidade inicial do monômero introduzido no PVG, podendo ser controlada pelo tempo de imersão do PVG na solução ácida de anilina. Foram obtidas amostras contendo de 1 a 10%, em massa, de PANI, e os resultados que serão apresentados a seguir não mostraram nenhuma dependência com a quantidade de polímero presente no nanocompósito, no que diz respeito às suas propriedades intrínsecas.

De maneira análoga ao PVG/PPI, o PVG/PANI não apresenta polimerização em sua superfície externa, como confirmaram os resultados de microscopia óptica e MEV. A ocorrência da polimerização somente nos poros do PVG também foi confirmada pela baixa condutividade do nanocompósito, na ordem de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, quando comparada com a condutividade da PANI-SE ($1-100 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Novamente, de maneira similar ao PVG/PPI, a baixa condutividade do PVG/PANI deve-se ao fato de que o polímero está localizado no interior dos poros do PVG, e que a medida foi realizada pelo contacto das 4 pontas na superfície externa do material.

O espectro RD-IV do PVG/PANI apresenta a estruturação na banda larga entre $3800-3000 \text{ cm}^{-1}$, característica dos estiramentos N-H, porém as bandas a 2926 e 2599 cm^{-1} , características do cátion anilínio, presentes no PVG/Ani, desaparecem por completo. A formação do SE no nanocompósito PVG/PANI foi também confirmada por espectroscopia Raman. Na Fig. 62 estão presentes os espectros Raman, obtidos com laser de $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, da PANI-SE sintetizada *via* oxidação química convencional (Fig. 62-a) e do PVG/PANI (Fig. 62-b). Pode-se observar que

ambos os espectros são muito similares e podem ser atribuídos inequivocamente ao sal esmeraldina [86, 229-234].

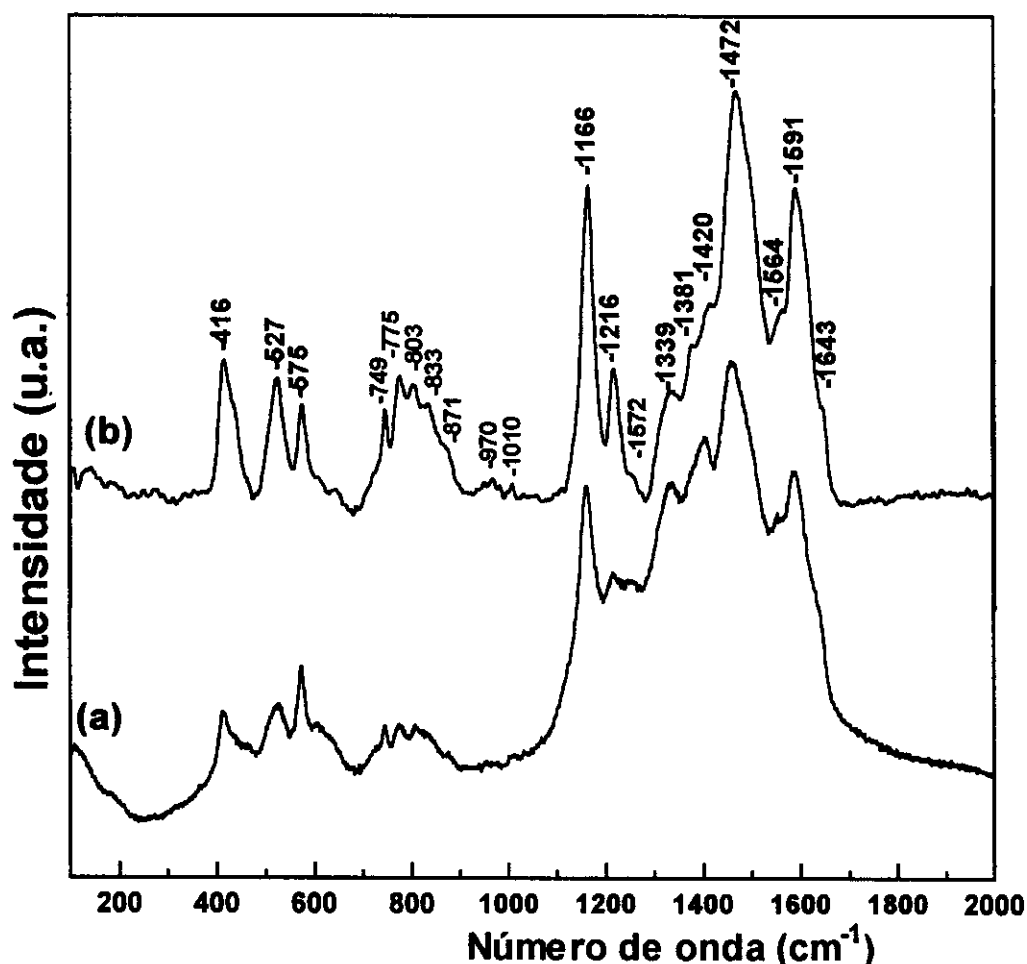


Figura 62 - Espectros Raman: (a) Polianilina, sal esmeraldina; (b) PVG/PANI.

O espectro Raman da PANI sofre grande variação, dependendo do método de preparação utilizado. A possibilidade da presença de diferentes espécies na cadeia polimérica faz com que diferentes atribuições tenham sido reportadas. Tais atribuições têm sido motivo de controvérsia na literatura. Entretanto, existe consenso em relação a algumas, tais como:

i) as bandas em 1591 e 1643 cm^{-1} são devidas aos estiramentos das ligações C-C nos anéis quinoidais e aromáticos, respectivamente [86,230], e a pequena banda a 1564 aos estiramentos do anel aromático [230];

ii) a banda intensa em 1472 cm^{-1} foi atribuída por Furukawa e col. [229] como sendo um modo acoplado dos estiramentos das ligações C=N e C=C do anel quinônico. Outros pesquisadores atribuíram esta banda somente aos modos C=N, do mesmo tipo de anel [86,233]. Contudo, é

consensual que a ocorrência desta banda indica a presença de átomos de nitrogênio imina (=N-) no polímero;

iii) a banda intensa em 1666 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular C-H no plano do anel quinônico [86,229,230,233];

iv) a banda em 1216 cm^{-1} deve-se aos estiramentos C-N, de átomos de carbono de anéis benzênicos e nitrogênios imina [86, 230]. A banda de baixa intensidade em 1572 cm^{-1} tem sido relacionada ao mesmo tipo de vibração, só que envolvendo os átomos de nitrogênio imina protonados (-C-NH^+) [86];

v) a região espectral abaixo de 1000 cm^{-1} foi muito pouco explorada na literatura. Apesar de as bandas em 416, 527, 575, 749, 775, 803, 833 e 871 cm^{-1} , presentes no espectro do PVG/PANI, terem sido descritas no espectro do SE e da BE [86, 229, 230], nenhum comentário ou atribuição existe nesta região espectral, excetuando-se o trabalho de Harada e col. [230]. Estes autores atribuem as bandas em 416 e 527 cm^{-1} , respectivamente, como devidas às deformações angulares do anel quinônico e da ligação C-N, no plano. Esta região espectral mostrou-se muito sensível ao comprimento de onda do laser utilizado para a coleta dos espectros Raman no PVG/PANI. No espectro obtido com laser de 514 nm, as bandas em 575, 749, 833 e 871 cm^{-1} , presentes no espectro obtido com laser de 632,8 nm, não aparecem. Além disso, as bandas em 416, 527 e 775 cm^{-1} têm suas intensidades diminuídas. Estas últimas bandas, com baixas intensidades, são as únicas observadas nesta região no espectro do PVG/PANI obtido com laser de 488 nm;

vi) a região espectral na faixa de 1300 a 1450 cm^{-1} também tem sido muito discutida. Segundo Quilard e col. [86], as bandas presentes nesta região são devidas à formação de radicais semiquinonas, indicativo da protonação de alguns átomos de nitrogênio da cadeia. Harada e col. [230] atribuem bandas entre 1344 e 1320 cm^{-1} devidas aos estiramentos C-NH⁺. Esta última interpretação é também a justificativa para a banda presente em 1330 cm^{-1} no espectro relatado por Sariciftci e col. [234]. Segundo estes dois últimos grupos de pesquisadores, estas bandas são características da formação de pôlarons no sistema. Foram detectadas 3 bandas, a 1339, 1381 e 1420 cm^{-1} no espectro do PVG/PANI, que podem ser equivalentes àquelas devidas à formação de pôlarons descritas anteriormente.

Os dados apresentados caracterizam o nanocompósito PVG/PANI, indicando a formação do SE no interior dos poros do PVG. Entretanto, de acordo com o mencionado na Introdução (seção 1.4), esta forma da PANI necessita de um contra-íon, para neutralizar as cargas. No caso do PVG/PANI, os grupamentos Si-O⁻ da superfície dos poros do PVG fazem este papel. Esta afirmação é evidenciada pelo espectro de ^{29}Si -CP-MAS-RMN, presente na Figura 63-c. Como pode

ser observado, o espectro do PVG/PANI é completamente diferente daquele do PVG (Fig. 63-a) e do PVG/Ani (Fig. 63-b), indicando que existem átomos de Si no PVG/PANI em ambientes químicos diferentes em relação aos mesmos átomos presentes no PVG e no PVG/Ani. Este resultado é um forte indício de que os grupamentos Si-O⁻ estão realmente atuando como contra-íons neste sistema.

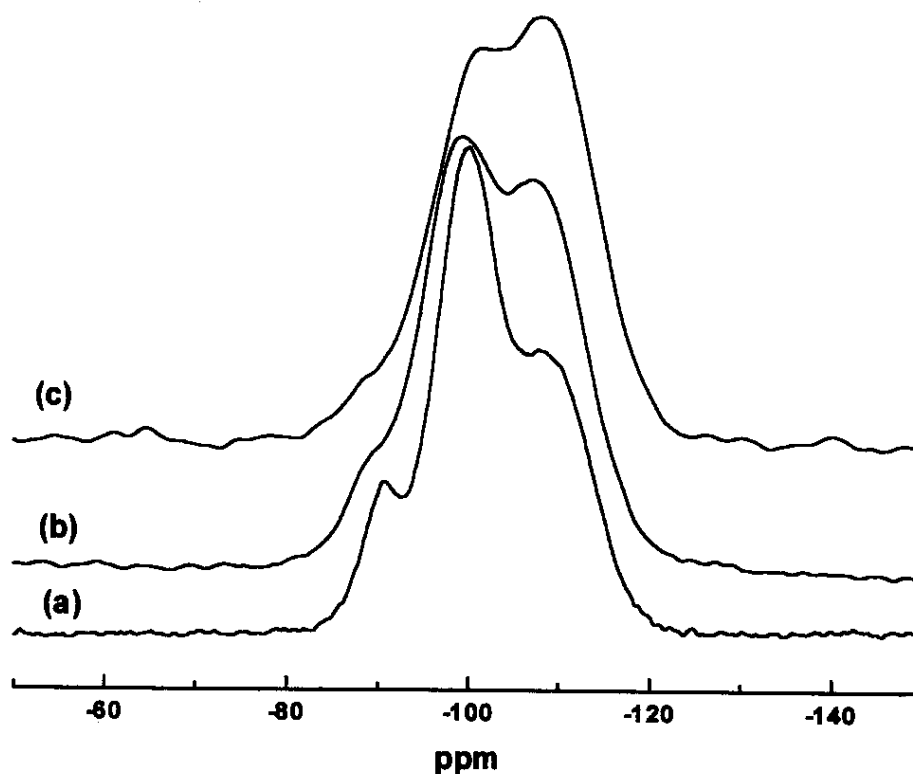


Figura 63 - Espectros ^{29}Si -CP-CP-MAS-RMN: (a) PVG; (b) PVG/Ani; (c) PVG/PANI.

Uma outra característica da PANI na forma SE é que este composto pode ser desprotonado na presença de hidróxidos, dando origem à BE, que é azul e não condutora (Fig. 12). Tal comportamento também foi observado para o nanocompósito PVG/PANI. Foi realizada uma experiência onde este foi colocado em uma solução 1M de NH_4OH , e o espectro de absorção da amostra medido *in situ*, em função do tempo. O resultado pode ser visto na Figura 64. O vidro vai alterando sua cor, passando do verde inicial (SE) e tornando-se azul (BE). Este processo é acompanhado pelo desaparecimento das bandas em 782 e 420 nm, características do SE, com a formação de novas bandas em 561 e 320 nm (2,2 e 3,8 eV, respectivamente). Estas novas bandas são características da BE e atribuídas, respectivamente, à uma transição eletrônica envolvendo os

anéis benzenóides e quinóides, e à transição correspondente ao band-gap [226], conforme o esquema ilustrado na Figura 61.

Todo o processo relatado no parágrafo anterior e ilustrado pela Fig. 64 é reversível, ou seja, ao tratarmos a amostra resultante do procedimento anterior (vidro azul, nanocompósito PVG/BE) com uma solução 1M de HCl, a BE volta a ser protonada e converte-se novamente em SE, ou seja, o vidro volta a apresentar cor verde, e as bandas em 561 e 320 nm (BE) desaparecem, ressurgindo as bandas do SE a 782 e 420 nm. O processo descrito está ilustrado na Figura 65.

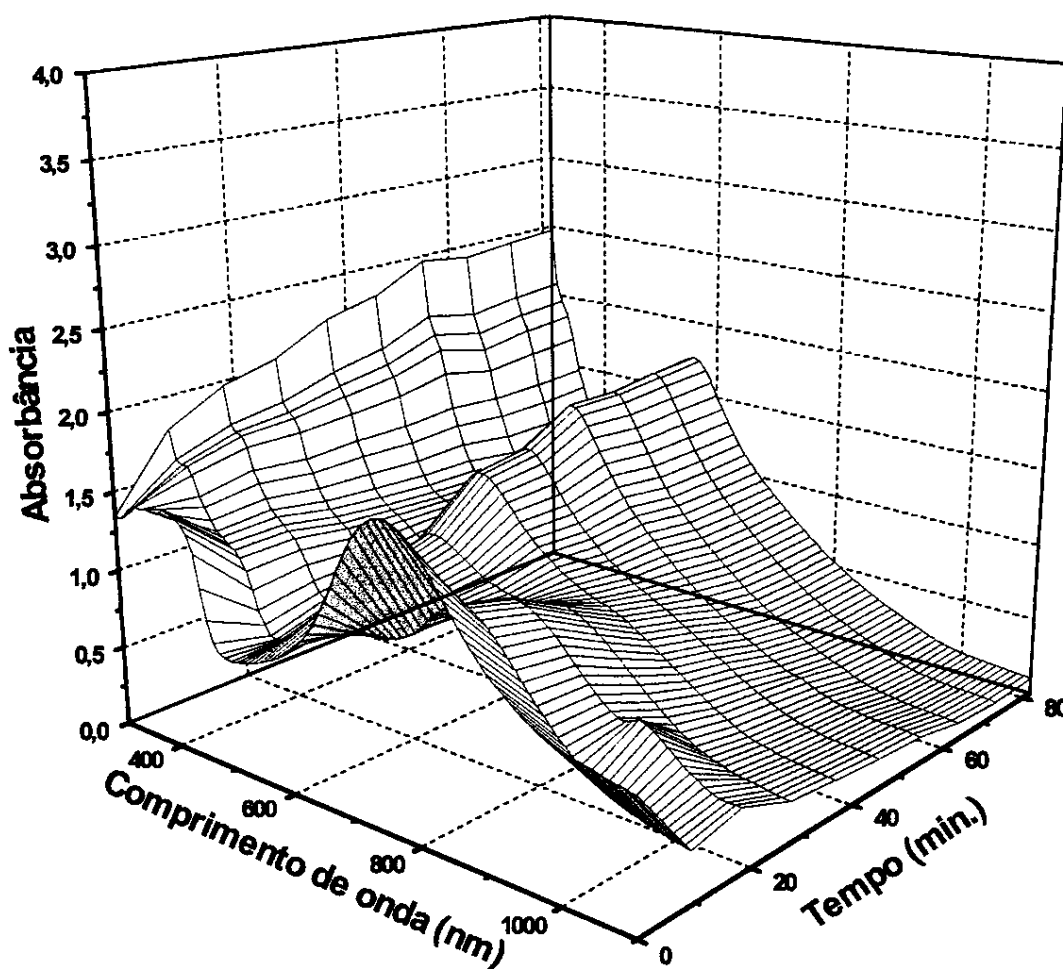


Figura 64 - Evolução dos espectros de absorção do PVG/PANI em solução NH_4OH 1M, em função do tempo.

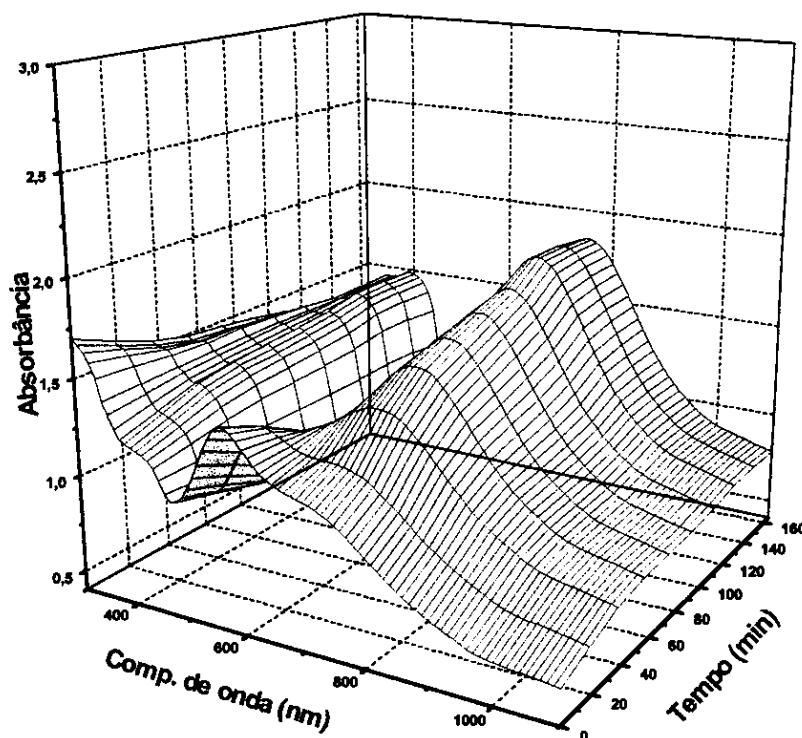


Figura 65 - Evolução dos espectros de absorção do PVG/PANI tratado com solução de NH_4OH , em solução HCl 1M, em função do tempo.

Os resultados sumarizados nas Figuras 64 e 65 indicam que o polímero confinado no PVG apresenta comportamento químico similar àquele observado quando este não se encontra em ambiente restrito. Neste caso, o tempo observado para que ocorra a interconversão entre as formas esmeraldina protonada e não protonada da PANI é função da difusão da base ou do ácido para o interior da estrutura porosa do PVG. Os processos de protonação e desprotonação da PANI-esmeraldina no PVG, além de reversíveis, podem ser realizados várias vezes.

O nanocompósito PVG/PANI abriu ainda uma possibilidade interessante, decorrente do fato da PANI ser altamente estável em HF. Assim, o nanocompósito foi tratado com este ácido, ocorrendo a dissolução da parte vítrea, possibilitando a liberação e caracterização posterior do material formado nos poros do PVG. A Figura 66 compara os espectros IV do produto insolúvel resultante do tratamento do PVG/PANI com HF (Fig. 66-a) com o espectro IV da PANI-SE convencionalmente preparada (Fig. 66-b). Similarmente, os espectros Raman estão ilustrados na Fig. 67. Analisando-se tais espectros (Figuras 66 e 67), pode-se concluir, definitivamente, que o produto formado nos poros do PVG para dar origem ao nanocompósito PVG/PANI é a polianilina em sua forma condutora: sal esmeraldina.

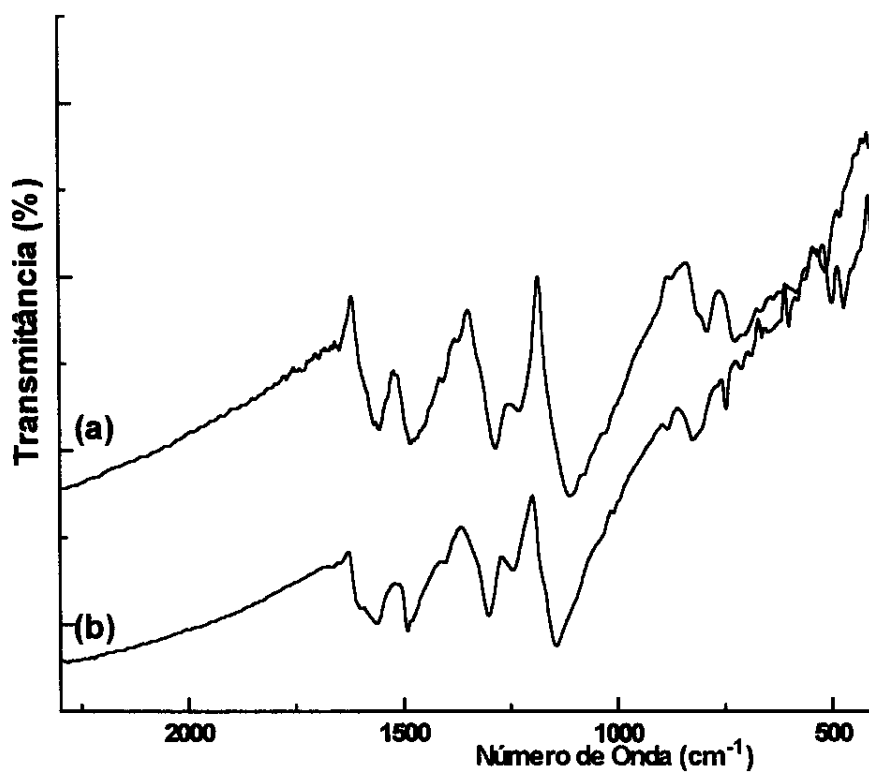


Figura 66 - Espectros IV: (a) material proveniente do tratamento do PVG/PANI com HF; (b) PANI-SE convencionalmente preparada.

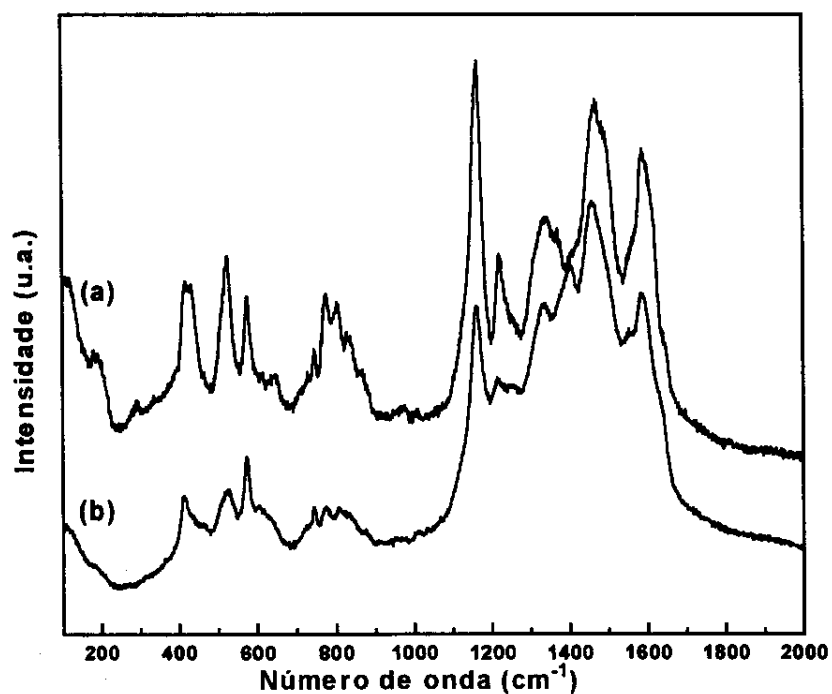


Figura 67 - Espectros Raman: (a) material proveniente do tratamento do PVG/PANI com HF; (b) PANI-SE convencionalmente preparada.

O comportamento eletroquímico da PANI extraída do PVG/PANI foi estudado por voltametria cíclica. O voltamograma obtido é mostrado na Figura 68. Observa-se um voltamograma muito bem definido, com dois pares redox, típicos da polianilina [87]. Como poderíamos esperar, o voltamograma presente na Fig. 68 não apresenta o terceiro pico característico de amostras não-homogêneas e com alta reticulação, indicando que a PANI extraída do nanocompósito apresenta-se com orientação das cadeias e livre de ramificações.

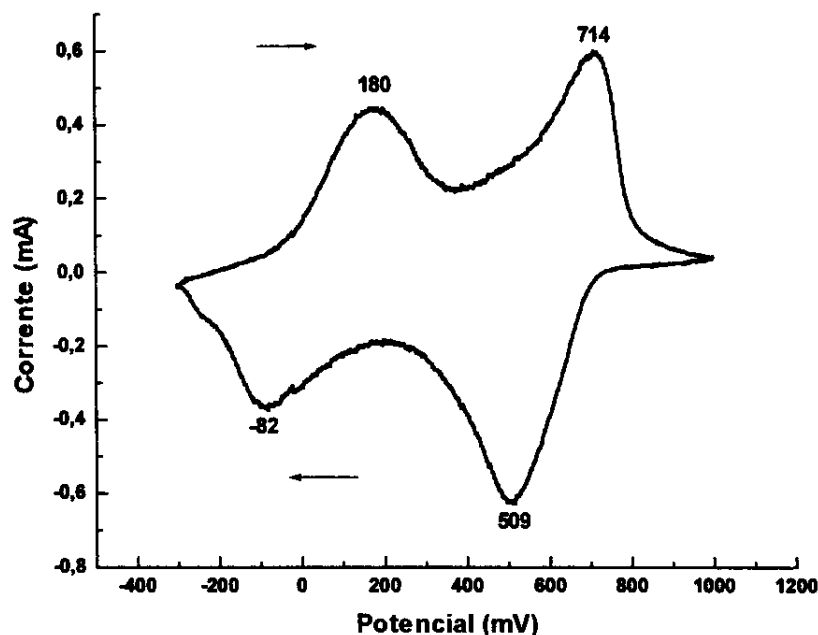


Figura 68 - Voltamograma cíclico da PANI extraída do PVG/PANI com HF.

Durante a aquisição do voltamograma, nota-se claramente a mudança de cor do filme de PANI, que inicia com a cor amarela a -300 mV, passando por verde, azul e púrpura até o potencial de 1000 mV, e percorrendo o caminho inverso quando o potencial retorna de 1000 a -300 mV. Esta variação cromática foi acompanhada por espectroscopia Vis-NIR (470-1100 nm), sendo os espectros coletados *in situ* a cada incremento de 100 mV do potencial aplicado. O espectro obtido a -300 mV é característico da forma mais reduzida da PANI, leucoesmeraldina. Após o primeiro pico de oxidação, que apresenta um máximo em 180 mV, o espectro é característico da forma sal esmeraldina, indicando que o polímero já é oxidado na sua forma protonada. O espectro do polímero submetido a um potencial de 1000 mV, depois do segundo pico de oxidação (máximo em 715 mV), apresenta a transição em 2,1 eV, característica da forma totalmente oxidada da PANI, pernigrinilina [86,22].

A variação do espectro Vis-NIR da PANI em função da oxidação do polímero (aumento do potencial aplicado) está presente na Figura 69.

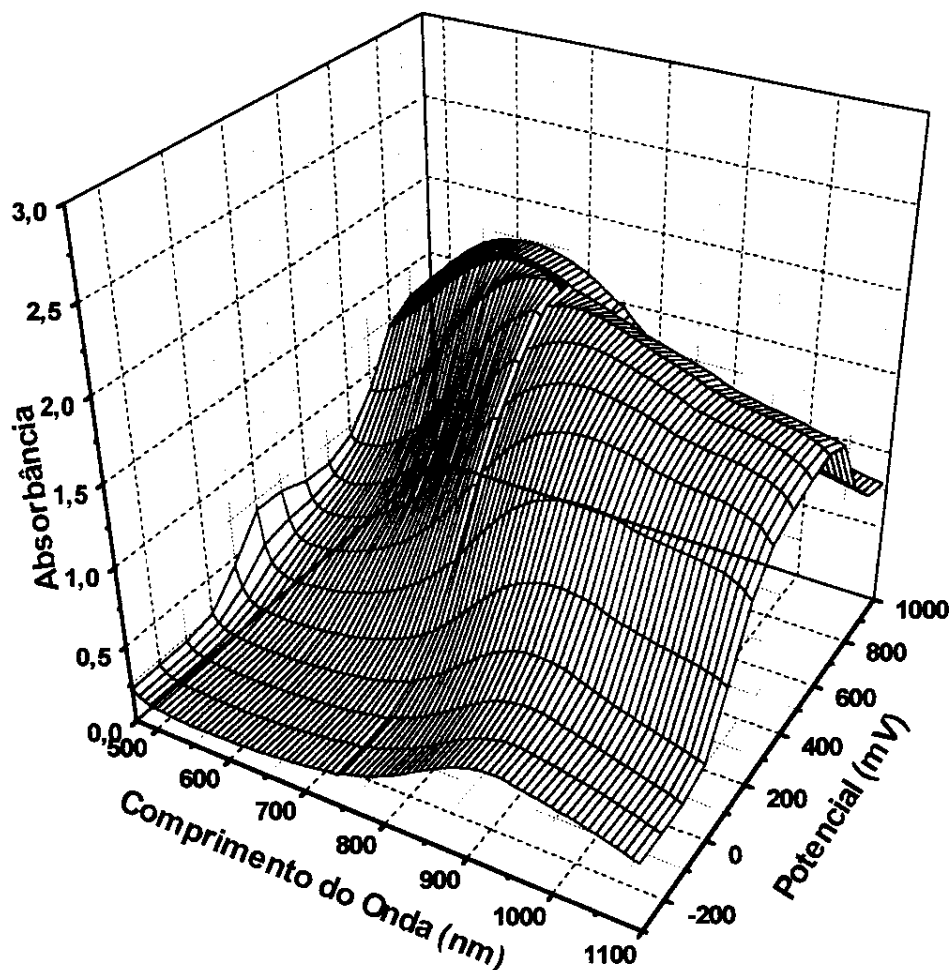


Figura 69 - Variação do espectro Vis-NIR da PANI extraída do PVG/PANI em função do aumento do potencial aplicado

A elevada organização das cadeias da PANI formada no PVG foi confirmada pela imagem obtida por MEV do produto resultante do tratamento do PVG/PANI com HF, cuja fotomicrografia é apresentada na Figura 70. Pode-se observar que o material é formado por filamentos altamente organizados de polianilina, com diâmetro médio de $1\mu\text{m}$. Este diâmetro é muito maior que o diâmetro médio dos poros do PVG. Isto se deve ao fato de que, quando o nanocompósito é tratado com HF e a parte vítrea começa a se solubilizar, as cadeias de PANI, que estavam isoladas devido ao confinamento na estrutura porosa, começam a agregar-se umas às outras. Entretanto, de acordo com o observado na Figura 70, esta agregação é realizada de maneira a manter a pré organização

conferida pela geometria dos poros do PVG, resultando em um material formado de fibrilas de PANI, com alta organização e diâmetros reduzidos.

Estes resultados indicam que além do interesse inicial da formação de um nanocompósito entre o vidro e a PANI, o PVG também pode ser utilizado como *template* para a obtenção de cadeias de polímeros condutores organizadas, bem ao estilo de alguns trabalhos mencionados na seção 1.4 da Introdução [91-96].

Do conjunto de resultados obtidos para o nanocompósito PVG/PANI, aquele que melhor elucida a maneira pela qual o polímero distribui-se pela matriz foi obtido por microscopia eletrônica de transmissão.

A Figura 71 representa a fotomicrografia do nanocompósito PVG/PANI, obtida com um aumento de 250000 vezes. Nota-se claramente a presença de filamentos de PANI distribuídos organizadamente pela matriz vítrea, possuindo um diâmetro médio de 25 Å, o que certifica que o PVG/PANI pode ser verdadeiramente classificado como um **nanocompósito**. O valor do diâmetro dos filamentos poliméricos observados na Figura 71 indica que cada fibrila é constituída pela junção paralela de pouquíssimas cadeias do polímero, e que estas mantêm-se altamente orientadas umas em relação às outras, sem a presença de reticulações, formando verdadeiros fios poliméricos ao nível molecular.

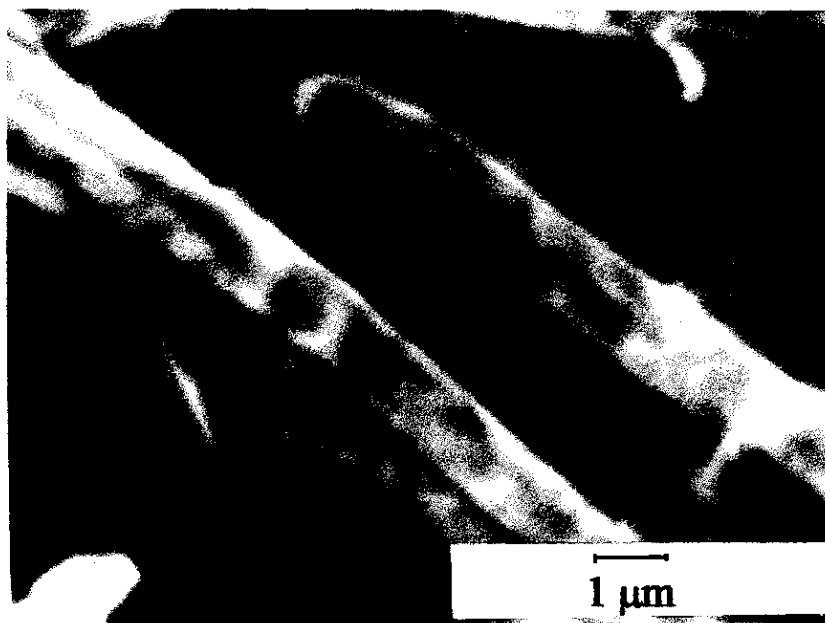


Figura 70 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da PANI extraída do PVG/PANI com HF

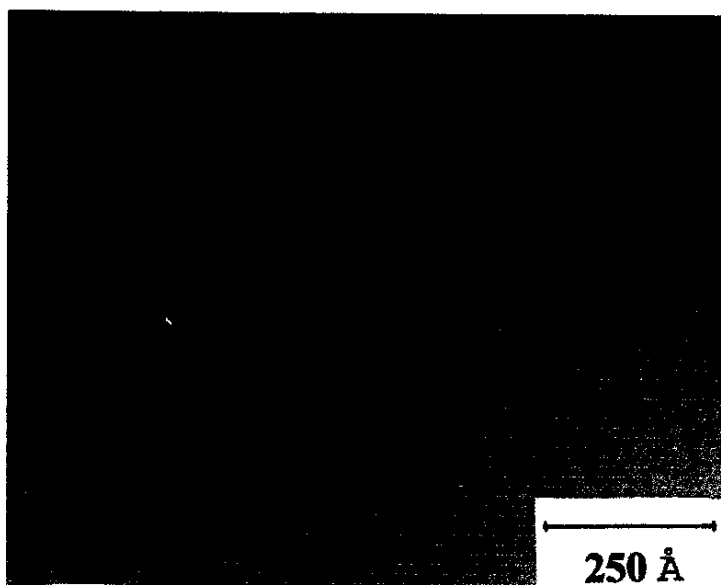


Figura 71 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão do PVG/PANI

Levando-se em consideração todos os resultados apresentados neste item 4.4, pode-se concluir que os objetivos propostos para o sistema PVG/polímeros condutores foram plenamente alcançados. A análise minuciosa na Figura 71 não deixa margens a dúvidas de que os poros do PVG propiciam um excelente ambiente para a obtenção de fios poliméricos isolados ao nível molecular. Os nanocompósitos PVG/PPi e PVG/PANI, obtidos e caracterizados nesta tese, possuem uma gama muito grande de aplicações potenciais, sendo que um estudo das propriedades destes materiais e a viabilização da obtenção de dispositivos constituem-se num prosseguimento natural deste trabalho.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Dadas as características dos sistemas estudados, as conclusões serão apresentadas em dois conjuntos: aquelas relativas à formação de nanocompósitos e nanopartículas utilizando compostos organometálicos, e aquelas relativas à obtenção de nanocompósitos com polímeros condutores.

Com relação ao primeiro caso, as conclusões pontuais são as seguintes:

- i) os clusters $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru$ e Os) são incorporados ao PVG e mantêm as mesmas características de quando estão em solução;
- ii) o cluster $[Fe_3(CO)_{12}]$ é instável quando incorporado ao PVG. A consolidação do PVG incorporado com este cluster não produz nanopartículas embebidas na matriz vítrea, mas leva à devitrificação do material, com a formação de α -cristobalita, nucleada em virtude da formação do α - Fe_2O_3 , que migra para a superfície externa do material;
- iii) as decomposições térmicas dos clusters $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Ru$ e Os) incorporados no PVG seguem caminhos idênticos, com variações nas faixas de temperatura onde ocorrem os eventos, sendo estas mais elevadas para $M = Os$. As etapas de decomposição levam primeiramente à formação de uma espécie quimicamente ligada à superfície do vidro, representada por

$[HM_3(CO)_{10}(OSiH_3)]$, seguida da quebra da ligação metal-metal, com espécies contendo M^{2+} representadas por $[M(CO)_n(OSiH_3)_2]$, sendo $n = 2$ e/ou 3 ;

iv) o cluster $[Ru_3(CO)_{12}]$ incorporado no PVG produz RuO_2 pelo aquecimento do material à $T \geq 250^\circ C$. Quando consolidado, o material final é verde, altamente transparente e homogêneo, sendo caracterizado como um nanocompósito formado por partículas de RuO_2 , de diâmetro médio de $17 \text{ \AA}$, embebidas na matriz vítrea;

v) o aquecimento do PVG incorporado com os clusters $[M_3(CO)_{12}]$ em ampola evacuada produz materiais com características diferentes daqueles obtidos pelo aquecimento destas mesmas amostras em atmosfera ambiente. Existem indícios de que os materiais obtidos são formados por nanopartículas metálicas embebidas na matriz vítrea;

vi) a nova rota proposta para a síntese do $Cd(SePh)_2$ mostrou-se eficaz, mas não foi possível obter-se o produto livre de impurezas. Todavia, sua decomposição térmica produz o $CdSe$, e a mistura de fases obtida pode ser incorporada no PVG;

Com relação aos nanocompósitos formados com os polímeros condutores, foi possível chegar às seguintes conclusões:

i) é possível polimerizar o pirrol e a anilina nos poros do PVG, levando à obtenção de novos nanocompósitos vidro/polímero condutor. No caso do pirrol, a reação ocorre com o PVG submetido a troca iônica com íons Cu^{2+} . Para a anilina, a reação ocorre entre uma solução de $(NH_4)_2S_2O_8$ e o monômero, previamente incorporado no PVG.

ii) ambos os polímeros são formados em seu estado condutor, apresentando os grupamentos $Si-O^-$ da rede vítrea como contra-ânion;

iii) o comportamento químico da polianilina, confinada nos poros do PVG, é similar àquele apresentado quando o polímero não se encontra em ambiente restrito. O sal esmeraldina, formado no nanocompósito, pode ser desprotonado pela imersão deste em soluções alcalinas, sendo que este processo é reversível;

iv) os polímeros são formados com alta orientação das cadeias, ausência de defeitos estruturais e reticulação, formando verdadeiros fios moleculares embebidos pela matriz vítrea.

Os resultados apresentados demonstraram que as dimensões reduzidas dos poros presentes no PVG propiciam um excelente ambiente para a obtenção de nanomateriais. Nesta direção, o PVG apresenta algumas vantagens sobre outras matrizes conhecidas, a saber:

i) apresenta uma distribuição estreita e bem controlada de diâmetro de poros, o que possibilita a obtenção de nanopartículas com tamanho controlado;

ii) apresenta superfície dos poros com propriedades químicas interessantes, que pode ser modificada visando a formação do nanomaterial de interesse;

iii) possibilita a obtenção de nanocompósitos originais, que já apresentam-se na forma de corpos consolidados, não necessitando passar por processos de conformação (necessários para compósitos formados por matrizes policristalinas, por exemplo), quando da sua possível utilização em dispositivos;

iv) os nanocompósitos formados apresentam alta homogeneidade e transparência;

v) os materiais formados utilizando-se o PVG não podem ser obtidos por outras rotas de síntese.

CAPÍTULO 6

Trabalhos Futuros

Frente aos resultados obtidos nesta tese, propomos os seguintes tópicos como possibilidades de prosseguimento deste trabalho:

- i) estudo de rotas alternativas para obtenção do $\text{Cd}(\text{SePh})_2$ puro, bem como das etapas de decomposição térmica, em diferentes atmosferas, do CdSP-1 impregnado no PVG;
- ii) medidas de XPS e EPR dos materiais formados pelo aquecimento do $\text{PVG}/\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ em atmosfera deficiente de oxigênio, para confirmar a obtenção de nanopartículas metálicas;
- iii) estudo das amostras por EXAFS, visando obter informações sobre as interações existentes entre o nanomaterial formado nos poros do PVG e a rede vítrea;
- iv) caracterização eletroquímica do PVG/PPi e PVG/PANI , para conhecermos a eletroatividade dos polímeros no nanocompósito;
- v) tentativa de obtenção de nanocompósitos entre o PVG e o poliacetileno, politiofeno e polifenilvinilideno, nos mesmos moldes utilizados na obtenção do PVG/PPi e PVG/PANI ;

vi) tentativa de obtenção de nanocompósitos entre o PVG e a polianilina através de outras rotas de síntese, e comparar suas propriedades com aquelas do PVG/PANI. Testes preliminares indicaram que este nanocompósito pode também ser formado pela reação entre o PVG trocado com íons Fe^{3+} e soluções ácidas de anilina;

vii) estudo da viabilidade de aplicação dos nanocompósitos obtidos em dispositivos eletrocromicos, sensores, janelas inteligentes, baterias recarregáveis, etc.

CAPÍTULO 7

Bibliografia

- [1] Special News Section, *Science*, **254**, 1300 (1991)
- [2] A palestra de Feynman foi originalmente publicada em *Engineering and Science*, Fev/1960. Alguns trechos foram reproduzidos na referência [1], e a íntegra pode ser acessada via Internet, no endereço <http://nano.xerox.com/nanotech/feynman.html>
- [3] G.A. Ozin, *Adv. Mater*, **4**, 612 (1992)
- [4] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, "Inorganic Chemistry", 4ª. Edição, Harper Collins College Publishers, 1993
- [5] M.T. Weller, "Inorganic Material Chemistry", Oxford University Press, NY, 1994
- [6] J.A. Duffy, *Educ. Chem.*, **14** (1993)
- [7] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5005 (1987)
- [8] A.P. Alivisatos, A.L. Harris, N.J. Levinos, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4001 (1988)
- [9] L. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2555 (1986)
- [10] R. Rosseti, R. Hull, J. M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **82**, 552 (1985)
- [11] M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Acc. Chem. Res.* **23**, 183 (1990)
- [12] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1079 (1996)
- [13] H. Weller, *Adv. Mater.* **5**, 88 (1993)
- [14] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **95**, 525 (1991)

- [15] A. Henglein, *Top. Curr. Chem.*, **143**, 113 (1988)
- [16] A.L.Efros, A.L.Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, 772 (1982)
- [17] L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4403 (1984)
- [18] Y. Wang, N. Herron, *Phys. Rev. B*, **42**, 7253 (1990)
- [19] J.G. Ibanez, O. Solorza, E.G. Campo, *J. Chem. Ed.*, **68**, 872 (1991)
- [20] R. Rosseti, J.L. Ellison, J.M. Gibson, L.E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80**, 4464 (1984)
- [21] A. Henglein, *Chem. Rev.*, **89**, 1861 (1989)
- [22] H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 485 (1985)
- [23] A.P. Alivisatos, *Mater. Res. Soc. Bull.*, **8**, 23 (1995)
- [24] Y. Wang, N. Herron, W. Mahler, A. Suna, *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 4 (1989)
- [25] G. Cao, L.K. Rabenberg, C.M. Nunn, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, **3**, 149 (1991)
- [26] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8706 (1993)
- [27] A. Hagfeldt, M. Gratzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995)
- [28] J.E. MacDougall, H. Eckert, G.D. Stucky, N. Herron, Y. Wang, K. Moller, T. Bein, D. Cox, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8006 (1989)
- [29] J.P. Carpenter, C.M. Lukehart, D.O. Henderson, R. Mu, B.D. Jones, R. Glosser, S.R. Stock, J.E. Witting, J.G. Zhu, *Chem. Mater.*, **8**, 1268 (1996)
- [30] H.J. Watzke, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **91**, 854 (1987)
- [31] V.L. Colvin, M.C. Schlamp, A.P. Alivisatos, *Nature*, 370 (1994)
- [32] J.H. Fendler, *Chem. Mater.*, **8**, 1616 (1996)
- [33] G. Graff, *Science*, **254**, 1306 (1991)
- [34] D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524 (1990)
- [35] I.W. Lyo, P. Avouris, *Science*, **254**, 1319 (1991)
- [36] D.W. Bahnemann, C. Kormann, M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **91**, 989 (1987)
- [37] C.J. Sandroff, S.P. Kelty, D.M. Hwang, *J. Chem. Phys.*, **85**, 5337 (1986)
- [38] O.I. Micic, M.T. Nenadovic, M.W. Pkerson, A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1295 (1987)
- [39] Y. Wang, N. Herron, *Res. Chem. Interm.*, **15**, 17 (1991)
- [40] J.M. Nedeljkovic, M.T. Nenadovic, O.I. Micic, A.J. Nozik, *J. Phys. Chem.*, **90**, 12 (1986)
- [41] U. Resch, H. Weller, A. Henglein, *Langmuir*, **5**, 1015 (1989)
- [42] G. Schmid, *Chem. Rev.*, **92**, 1709 (1992)
- [43] D.S. Chemla, *Phys. Today*, **38**, 57 (1985)
- [44] Y.M. Tricot, A. Emeren, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4721 (1985)

- [45] Y.M. Tricot, J.H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **90**, 3369 (1986)
- [46] M. Meyer, C. Wallberg, K. Kurihara, J.H. Fendler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **90** (1984)
- [47] P. Lianos, J.K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 299 (1986)
- [48] M.L. Steigerwald, L.E. Brus, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **19**, 471 (1990)
- [49] M.L. Steigerwald, A.P. Alivisatos, J.M. Gibson, T.D. Harris, R. Kortan, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3046 (1988)
- [50] J.E.B. Katari, V.L. Colvin, A.P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4109 (1994)
- [51] Y. Wang, W. Mahler, *Opt. Commun.*, **61**, 233 (1987)
- [52] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, *J. Phys. Chem.*, **87**, 7315 (1987)
- [53] J. Yue, R.E. Cohen, *Supramol. Sci.*, **1**, 117 (1994)
- [54] R.S. Kane, R.E. Cohen, R. Silbey, *Chem. Mater.*, **8**, 1919 (1996)
- [55] D. Caro, T.O. Ely, A. Mari, B. Chandret, E. Snoeck, M. Respaud, J.M. Broto, A. Fert, *Chem. Mater.*, **8**, 1987 (1996)
- [56] N.F. Borrelli, D.W. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith, *J. Appl. Phys.*, **61**, 5399 (1987)
- [57] J.A.M. Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, O.L. Alves, F. Galembeck, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2715 (1991)
- [58] T. Arai, H. Fujumura, I. Umezu, T. Ogawa, A. Fujii, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 484 (1989)
- [59] T. Rajh, M.I. Vucemilovic, N.M. Dimitrijevic, O.I. Micic, A.J. Nozik, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 305 (1988)
- [60] X. Liu, J.K. Thomas, *J. Colloid Interf. Sci.*, **129**, 476 (1989)
- [61] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.*, **91**, 257 (1987)
- [62] G.A. Ozin, M.R. Steele, A.J. Holmes, *Chem. Mater.*, **6**, 999 (1994)
- [63] A.J.G. Zarbin, A. Galembeck, F.M.S. Garrido, J.M. Siqueira Jr., O. L. Alves, *Anais da XVII Reunião Anual da SBQ*, 1994
- [64] M.G. Kanatzidis, *Chem. Eng. News*, 3 dez., 36 (1990)
- [65] B.R. Saunders, R.J. Fleming, K.S. Murray, *Chem. Mater.*, **7**, 1082 (1995)
- [66] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **578** (1977)
- [67] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977)
- [68] C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098 (1978)

- [69] P. Bauerle, *Adv. Mater.*, **5**, 879 (1993)
- [70] A.A. Syed, M.K. Dinesan, *Talanta*, **38**, 815 (1991)
- [71] A. Angeli, *Gazz. Chim. Ital.* **46**, 279 (1916)
- [72] R. MacNeill, R. Siudak, J.H. Wardlaw, D.E. Weiss, *Aust. J. Chem.* **16**, 1056 (1963)
- [73] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Varacca, V. Bochi, *Compt. Rend.*, **433**, C267 (1968)
- [74] A.F. Diaz, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 635 (1979)
- [75] A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355 (1981)
- [76] J.L. Bredas, G.B. Street, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 309 (1985)
- [77] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.*, **108**, 1175 (1957)
- [78] J.L. Bredas, B. Themans, J.M. Andre, R.R. Chance, R. Silbey, *Synth. Met.* **9**, 265 (1984)
- [79] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1668 (1979)
- [80] J.L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **30**, 1023 (1984)
- [81] E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.*, **36**, 139 (1990)
- [82] C.M. Carlin, L.J. Kepley, A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 353 (1985)
- [83] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu, S.I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 173 (1985)
- [84] E.M. Genies, C. Tsintavis, *J. Electroanal. Chem.*, **195**, 109 (1985)
- [85] L.C.H. Mattoso, *Química Nova*, **19**, 388 (1996)
- [86] S. Quillard, K. Berrada, G. Lovarn, S. Lefrant, M. Lapkowski, A. Pron, *New J. Chem.*, **19**, 365 (1995)
- [87] W.S. Huang, B.D. Hunphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **82**, 2385 (1986)
- [88] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1784 (1987)
- [89] M.A. Rodrigues, M.A. de Paoli, *Synth. Met.* **41-43**, 2957 (1991)
- [90] E.M. Genies, M. Lapkowski, J.F. Penneau, *J. Electroanal. Chem.* **249**, 97 (1988)
- [91] R.M. Penner, C.R. Martin, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2206 (1986)
- [92] C.R. Martin, L.S.V. Dyke, Z. Cai, W. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8976 (1990)
- [93] Z. Cai, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4138 (1989)
- [94] W. Liang, C.R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9666 (1990)

- [95] C.R. Martin, *Acc. Chem. Res.* **28**, 61 (1995)
- [96] R.V. Parthasarathy, C.R. Martin, *Chem. Mater.* **6**, 1627 (1994)
- [97] R.P. Burford, T. Tongnan, *J. Mater. Sci.* **26**, 3264 (1991)
- [98] M.G. Kanatzidis, L.M. Tonge, T.J. Marks, H.O. Marcy, C.R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3797 (1987)
- [99] M.G. Kanatzidis, H.O. Marcy, W.J. McCarthy, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, *Solid State Ionics*, **32/33**, 594 (1989)
- [100] C.G. Wu, D.C. DeGroot, H.O. Marcy, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, T. Bakas, V. Papaefthymiou, W. Hirpo, J.P. Yesinowski, Y.J. Liu, M.G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9229 (1995)
- [101] M.G. Kanatzidis, C.G. Wu, H.O. Marcy, C.R. Kannewurf, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4139 (1989)
- [102] C.G. Wu, D.C. DeGroot, H.O. Marcy, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, Y.J. Liu, W. Hirpo, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **8**, 1992 (1996)
- [103] S. Srinivasan, P. Pramanik, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 365 (1994)
- [104] T.A. Kerr, H. Wu, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, **8**, 2005 (1996)
- [105] R. Bissessur, D.C. DeGroot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 687 (1993)
- [106] K.J. Chao, T.C. Chang, S.Y. Ho, *J. Mater. Chem.*, **4**, 367 (1994)
- [107] H. Nakajima, G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1993)
- [108] Y.J. Liu, M.G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.*, **32**, 2989 (1993)
- [109] T. Challier, C.T. Slade, *J. Mater. Chem.*, **4**, 367 (1994)
- [110] M.G. Kanatzidis, R. Bissessur, D.C. DeGroot, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, *Chem. Mater.*, **5**, 595 (1993)
- [111] A. Aviran, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 5697 (1988)
- [112] M.J. Sailor, C.L. Curtis, *Adv. Mater.*, **6**, 688 (1994)
- [113] S. Roth, G. Mahr, Y. Shen, F. Coter, *Synth. Met.*, **28**, C815 (1989)
- [114] T. Bein, P. Enzel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1962 (1989)
- [115] P. Enzel, T. Bein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1326 (1989)
- [116] T. Bein, P. Enzel, *Synth. Met.*, **29**, E163 (1989)
- [117] P. Enzel, T. Bein, *J. Phys. Chem.*, **93**, 6270 (1989)
- [118] C.G. Wu, T. Bein, *Chem. Mater.*, **6**, 1109 (1994)

- [119] C.G. Wu, T. Bein, *Science*, **264**, 1757 (1994)
- [120] V. Mehrotra, J.L. Keddie, J.M. Miller, E.P. Giannelis, *J. Non-Cryst. Sol.*, **136**, 97 (1991)
- [121] M.M. Verghese, K. Ramanathan, S.M. Ashraf, M.N. Kamalasanan, B.D. Malhotra, *Chem. Mater.*, **8**, 822 (1996)
- [122] E.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996)
- [123] R.J. Gehr, R.W. Boyd, *Chem. Mater.*, **8**, 1807 (1996)
- [124] P. Judeinstein, C. Sandez, *J. Mater. Chem.*, **6**, 511 (1996)
- [125] J. Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996)
- [126] R. Krishnamoorti, K.A. Vaia, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **8**, 1728 (1996)
- [127] Y. Wei, J.M. Yeh, D. Jim, X. Jia, J. Wang, *Chem. Mater.*, **7**, 969 (1995)
- [128] S.A. Khan, G.L. Baker, S. Colsan, *Chem. Mater.*, **6**, 2359 (1994)
- [129] P. Aranda, E.R. Hitzki, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992)
- [130] H. Shi, T. Lan, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **8**, 1584 (1996)
- [131] N. Kimizuka, T. Kunitake, *Adv. Mater.*, **8**, 89 (1996)
- [132] C.M. Lukehart, J.P. Carpenter, S.B. Milue, K.J. Burnan, *Chemtech*, 29 Aug (1993)
- [133] R. Gvishi, J.D. Bhawalkar, N.D. Kumar, G. Ruland, U. Narang, P.N. Prasad, *Chem. Mater.*, **7**, 2199 (1995)
- [134] T.W. Zerda, A. Brodka, J. Coffer, *J. Non-Cryst. Sol.*, **168**, 33 (1994)
- [135] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6151 (1991)
- [136] H.D. Gafney, *Coord. Chem. Rev.*, **104**, 113 (1990)
- [137] H.D. Gafney, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A27**, 1187 (1990)
- [138] Corning Glass Work, *Mater. Eng.*, **90**, 92 (1979)
- [139] T.J. Novak, R.A. Mackay, *Spect. Lett.*, **21**, 127 (1988)
- [140] M.J.D. Law, N. Ramasubramanian, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2740 (1966)
- [141] T.H. Elmer, I.D. Chapman, M.E. Nordberg, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1517 (1962)
- [142] J. Fan, H.D. Gafney, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13058 (1994)
- [143] J.M. Drake, J. Klafter, *Phys. Today*, **46**, may (1990)
- [144] W.D. Dozier, J.M. Drake, J. Klafter, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 197 (1986)
- [145] Y. Guo, K.H. Langley, F.E. Karasz, *Phys. Rev. B*, **50**, 3401 (1994)
- [146] M. Even, K. Rademan, J. Jortner, M. Manor, R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2164 (1984)
- [147] R. Kopelman, S. Parus, J. Prasad, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1742 (1986)
- [148] J. Prasad, R. Kopelman, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 2103 (1987)

- [149] R. Kopelman, S.J. Parus, J. Prasad, *Chem. Phys.*, **128**, 29 (1988)
- [150] D.W. Shaefer, B.C. Bunker, J.P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 284 (1987)
- [151] V. Even, K. Rademnan, J. Jortner, N. Manor, R. Reisfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 285 (1987)
- [152] P. Wiltzius, F.S. Bates, S.B. Dierker, G.D. Wignall, *Phys. Rev. A*, **36**, 2991 (1987)
- [153] T. H. Elmer, *Ceram. Bull.*, **62**, 513 (1983)
- [154] C.A. Huber, T.E. Huber, *J. Appl. Phys.*, **64**, 6588 (1988)
- [155] J.C. Luong, *Supperl. Microst.* **4**, 385 (1988)
- [156] J. Kuczynski, J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **89**, 2720 (1985)
- [157] R.D. Stramel, T. Nakamura, J.K. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **84**, 1287 (1988)
- [158] B.L. Justus, R.J. Tornucci, A.D. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 3151 (1992)
- [159] D.G. Hendershot, D.K. Gaskill, B.L. Justus, M. Fatemi, A.D. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 3324 (1993)
- [160] M.D. Dvorak, B.L. Justus, D.K. Gaskill, D.G. Hendershot, *Appl. Phys. Lett.*, **66**, 804 (1995)
- [161] H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Harada, G. Stewart, M.A. Fox, M. Anpo, *J. Catal.*, **158**, 97 (1996)
- [162] T.H. Elmer, H.J. Holland, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**, 1265 (1987)
- [163] A.L. Huston, B.L. Justus, T.L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3327 (1996)
- [164] N.F. Borreli, D.L. Morse, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 992 (1983)
- [165] M.S. Darsillo, H.D. Gafney, M.S. Paquete, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3275 (1987)
- [166] N.F. Borreli, D.L. Morse, J.W.H. Schreurs, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3344 (1983)
- [167] N.F. Borreli, J.C. Luong, P.A. Sachenik, U.S. Patent 4,778,774, Oct, 18 (1988)
- [168] N.F. Borreli, T.H. Elmer, D.L. Morse, P.A. Sachenik, U.S. Patent 4,488,864, Dec. 18 (1984)
- [169] R. Simon, H.D. Gafney, *Inorg. Chem.*, **22**, 573 (1983)
- [170] R.C. Simon, H.D. Gafney, D.L. Morse, *Inorg. Chem.*, **24**, 2565 (1985)
- [171] E.A. Mendoza, E. Wolkow, D. Sunil, P. Wong, J. Sobokov, M.H. rafailovich, M. DeuBoer, H.D. Gafney, *Langmuir*, **7**, 3046 (1991)
- [172] D. Suil, J. Sokolov, M.H. Rafailovich, X. Duan, H.D. Gafney, *Inorg. Chem.*, **32**, 4489 (1993)
- [173] D. Sunil, J. Sokolov, M.H. Rafailovich, B. Kotyuzhanskii, H.D. Gafney, B.J. Wilkens, A.L. Harison, *J. Appl. Phys.* **74**, 3768 (1993)
- [174] H.D. Gafney, S.P. Xu, *Inorg. Chim. Acta*, **240**, 645 (1995)

- [175] B.C. Gates, L. Guzzi, H. Knozinger, "Metal Clusters in Catalysis", Elsevier Sci. Publ., NY (1996)
- [176] M. Moskovits, "Metal Clusters", Wiley-Interscience Publ., USA (1996)
- [177] D. Michael, P. Mingos, D.J. Wales, "Introduction to Cluster Chemistry", Prentice Hall, NJ (1990)
- [178] D.F. Schriver, H.D. Kaesz, R.D. Adams, "The Chemistry of the Metal Clusters Chemistry", VCH, NY (1990)
- [179] L. Malatesta, S. Cenini, "Zerovalent Compounds of Metal", Acad. Press. Inc., London (1974)
- [180] C.E. Anson, U.A. Jayasooriya, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 997 (1990)
- [181] C.E. Anson, U.A. Jayasooriya, *Spectrochim. Acta*, **46A**, 861 (1990)
- [182] A.J.G. Zarkin, M.D. Vargas, O.L. Alves, *Química Nova*, **18**, 274 (1995)
- [183] T. Trindade, P. O'Brien, *Adv. Mater.*, **8**, 161 (1996)
- [184] J.G. Brennan, T. Siegrist, P.J. carroll, S.M. Stuczynski, L.E. Brus, M.L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 414 (1989)
- [185] M. Handke, W. Mozgawa, *Vib. Spect.*, **5**, 75 (1993)
- [186] T.A. Guiton, C.G. Pantano, *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspec.* **74**, 33 (1993)
- [187] E. Buechler, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2325 (1972)
- [188] T. Nagasao, H. Yamada, *Chem. Lett.*, 1045 (1974)
- [189] P. Favre, U.A. Jayasooriya, D.B. Powell, *J. Raman Spect.*, **18**, 133 (1987)
- [190] G.E. Maciel, D.W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7606 (1980)
- [191] A. Tuel, H. Hommel, A.P. Legrand, E. Kovats, *Langmuir*, **6**, 770 (1990)
- [192] M. Deeba, B.C. Gates, *J. Catal.*, **67**, 303 (1981)
- [193] Y. Iwasawa, M. Yamada, S. Ogasawara, Y. Sato, H. Kuroda, *Chem. Lett.*, 621 (1983)
- [194] A. Theolier, A. Chaplin, L.D. Dornelas, J.M. Basset, G. Zanderighi, C. Sourisseau, *Polyhedron*, **2**, 119 (1983)
- [195] D.R. Tyler, R.A. Levenson, H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7888 (1978)
- [196] M.J. Massey, U. Baier, R. Merlin, W.H. Weber, *Phys. Rev. B*, **41**, 7822 (1990)
- [197] Powder Diffraction File, I-141, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA, 1973
- [198] Y.S. Huang, F.H. Pollak, *Solid State Commun.*, **43**, 921 (1982)
- [199] L.V. Azaroff, : Elements of X-Ray Crystallography", McGraw Hill, NY (1968)

- [200] D.C. Joy, "The Basic Principles of EELS", in *Electron Microscopy*, Acad. Press, NY (1985)
- [201] S. Trasatti, W.E. O'Grady, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **12**, 177 (1981)
- [202] M.L. Green, M.E. Gross, L.E. Papa, K.J. Schnoes, D. Brasen, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2677 (1985)
- [203] S. Pizzini, D. Narducci, D. Daverio, C.M. mari, F. Morazzoni, A. Gervasini, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **83**, 705 (1987)
- [204] K. Adachi, S. Iida, K. Hayashi, *J. Mater. Res.* **9**, 1866 (1994)
- [205] B. Besson, B. Moraweck, A.K. Smith, J.M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **569** (1980)
- [206] A.K. Smith, B. Besson, J.M. Basset, R. Psaro, A.Fusi, R. Ugo, *J. Organomettal. Chem.*, **192**, C31 (1980)
- [207] R. Psaro, R. Ugo, G.M. Zanderighi, B. Besson, A.K. Smith, J.M. Basset, *J. Organomettal. Chem.* **213**, 215 (1981)
- [208] R. Barth, B.C. Gates, Y. Zhao, H. Knozinger, J. Hulse, *J. Catal.*, **82**, 147 (1983)
- [209] T.H. Walter, G.R. Fraunhoff, J.R. Shapley, E. Oldfield, *Inorg. Chem.*, **30**, 4732 (1991)
- [210] R. Kostic, D. Racovic, S.A. Stepanyan, J.E. Davidova, L.A. Gribov, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3104 (1995)
- [211] S.P. Armes, *Synth. Met.*, **20**, 365 (1987)
- [212] S. Rapi, V. Bocchi, G.P. Gardini, *Synth. Met.*, **24**, 217 (1988)
- [213] S.J. Vigmond, V. Ghaemmaghami, M. Thompson, *Can. J. Chem.*, **73**, 1711 (1995)
- [214] Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.*, **24**, 329 (1988)
- [215] C.M. Jenden, R.G. Davidson, T.G. Turner, *Polymer*, **34**, 1649 (1993)
- [216] C.J. Zhong, Z.Q. Tian, Z.W. Tian, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2171 (1990)
- [217] S. Umapathy, R.E. Hester, *J. Molec. Struct.* **224**, 113 (1990)
- [218] T. Inoue, I. Hosoya, T. Yamase, *Chem. Lett.*, 563 (1987)
- [219] J.R. Blanking, G.J. Millar, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, *J. Raman Spect.*, **24**, 523 (1993)
- [220] F. Devreux, G. Bidan, A.A. Syed, C. Tsintavis, *J. Physique*, **46**, 1595 (1985)
- [221] M. Forsyth, V.T. Truong, M.E. Smith, *Polymer*, **35**, 1593 (1994)
- [222] C. Brissette, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, **38**, 34 (1960)
- [223] A. Cabana, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.*, **40**, 622 (1962)
- [224] H. Nakajima, G. Matsubayashi, *Chem. Lett.*, 423 (1993)
- [225] R.D. Kross, V.A. Fassel, M. Margoshes, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1332 (1956)

-
- [226] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Polymer*, **34**, 1833 (1993)
- [227] D. Chinn, J. Dubow, J. Li, J. Janata, M. Josowicz, *Chem. Mater.*, **7**, 1510 (1995)
- [228] S. Strafstrom, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1464 (1987)
- [229] Y. Furukawa, T. Hara, Y. Hyoto, I. Harada, *Synth. Met.*, **16**, 189 (1986)
- [230] I. Harada, Y. Furukawa, F. Ueda, *Synth. Met.*, **29**, E303 (1989)
- [231] M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kobayashi, M. Tsuji, *Synth. Met.*, **18**, 347 (1987)
- [232] C. Engert, S. Umapathy, W. Kiefer, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **218**, 87 (1994)
- [233] A.H. Goff, M.C. Bernard, *Synth. Met.*, **60**, 115 (1993)
- [234] N.S. Sariciftci, M. Bartonek, H. Kuzmany, *Synth. Met.*, **29**, E193 (1989)

APÊNDICE

CURRICULUM VITAE

I. DADOS PESSOAIS

Nome: Aldo José Gorgatti Zarbin
Nascimento: 01/08/1968
Nacionalidade: Brasileira
Estado civil: solteiro
Cédula de identidade: RG 15.724.581 SSP/SP
CPF: 137.683.838-90
Registro CRQ IV região: 04228933 - 10/08/1992
Endereço residencial: R. Conselheiro Paula Souza, 391
CEP 13083-970 - Cidade Universitária
Campinas - SP.
Tel. (019) 972-1979

II. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1. Primeiro Grau

Período: 1975 a 1982

Local: Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Prof. Henrique Morato - Matão - SP.

2. Segundo Grau

Período: 1983 a 1985

Local: Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Prof. Henrique Morato - Matão - SP, Centro Educacional Objetivo, Araraquara, SP.

3. Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

Período: março/1986 a junho/1990

Local: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Registro do Diploma (MEC): número 176972, livro FMQ-6, folhas 368, Proc. número 5531/90, 25/08/1990.

4. Mestrado em Química

Área: Química Inorgânica

Defesa de Tese: 08/02/1993, IQ-UNICAMP.

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

Registro do Diploma (MEC): número 3789, livro PGH-2, folhas 299, Proc. número 17/94.

5. Doutorado Ciências

Área: Química Inorgânica

Defesa de Tese: 18/04/1997, IQ-UNICAMP.

Local: Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, sob orientação do Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves.

III. ATIVIDADES DIDÁTICAS E PROFISSIONAIS:

1. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Executor do programa: "Síntese, Caracterização e Troca Iônica Envolvendo o Antimoniato de Ferro III", realizado em estágio de iniciação científica, sob orientação do Prof. Dr. Cláudio Airoidi.

Período: novembro/1987 a julho/1989

2. Escola Estadual de Primeiro e Segundo Grau Prof. Carlos Lencastre - Jardim Garcia - Campinas - SP

Função: Professor de química de segundo grau

Período: março a dezembro de 1989

3. Curso e Colégio Boa Vista - Sistema Anglo de Ensino - Matão-SP

Função: Professor de química de curso e de segundo grau

Período: fevereiro a dezembro de 1990

4. Laboratório de Química do Estado Sólido - IQ/UNICAMP

Função: Executor do projeto: "Química do estado Sólido: Síntese, Caracterização e Decomposição Térmica do Ácido Antimônico Cristalino e Derivados", tema da tese de mestrado.

Período: agosto/1990 a janeiro/1993

5. Laboratório de Química do estado sólido - IQ/UNICAMP

Função: Executor do projeto: "Novos Nanocompósitos Obtidos pelas Interações de Compostos Organometálicos e Polímeros Condutores com Vidros Porosos", tema da tese de doutorado.

Período: fevereiro/1993 a abril/1997

6. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Auxiliar didático da disciplina QI - 542- Química Inorgânica Experimental II

Período: primeiro semestre letivo de 1993

7. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Auxiliar didático da disciplina QI - 452- Química Inorgânica Experimental I

Período: segundo semestre letivo de 1993

8. Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Função: Professor do curso QI-542 - Química Inorgânica Experimental II

Período: primeiro semestre letivo de 1994

9. Colégio Objetivo de Campinas

Função: professor de química 2º grau

Período: agosto/1993 -

10. Colégio Cidade de Itatiba - Objetivo

Função: professor de química de curso e colégio

Período: agosto/1996 -

IV. Participações em Congressos

IV.1 - Congressos Nacionais

1. I Encontro Nacional de Química Ambiental - Diagnósticos e Perspectivas para a próxima Década - UNICAMP, Campinas - SP, Fevereiro/1990.

2. XIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, maio/1991.

3. XV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, maio/1992.
4. XVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, maio/1993.
5. XVII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, maio/1994.
6. XVIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu-MG, maio/1995.
7. XIX Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas-MG, maio/1996.
8. VII Workshop anual de usuários do LNLS, Campinas-SP, 13 e 14/11/1996.

IV.2 - Congressos Internacionais

1. Escola de Inverno Franco/Latinoamericana sobre Difusão em Materiais, Ouro Preto - MG - Brasil, julho/1994.
2. 2nd International Conference on Materials Chemistry, Universidade de Kent, Canterbury, Inglaterra, julho de 1995.
3. International Conference on Synthesis and Properties of Synthetic Metals 1996, Universidade de Utah, Snowbird, Utah, EUA, 28/07 a 02/08 de 1996

V. Trabalhos Apresentados em Congressos

V.1 - Congressos Nacionais

1. Zarkin, A.J.G e Alves, O.L., "Nova Rota de Síntese de Cerâmicas Semicondutoras do tipo II-V: CdSb_2O_6 e $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_{6,8}$ ", XV Reunião Anual da SBQ, Caxambu-MG, maio/1992.

2. Zarbin, A.J.G. e Alves, O.L., "Reações de Inclusão de Aminas em Ácido Antimônico com Estrutura Tipo Pirocloro", XVI Reunião anual da SBQ, Caxambu-MG, maio/1993.
3. Zarbin, A.J.G., Alves, O.L., Sasaki, J.M. e Cardoso, L.P., "Caráter Topoquímico das Reações de Troca Iônica no Ácido Antimônico Cristalino com Estrutura Tipo Pirocloro", XVI reunião anual da SBQ, Caxambu-MG, maio/1993.
4. Zarbin, A.J.G. e Alves, O.L., "Novos Compostos com Estrutura Tipo Pirocloro Contendo Diferentes Cátions no Sítio A", XVII Reunião anual da SBQ, Caxambu - MG, maio/1994.
5. Zarbin, A.J.G, Galembeck, A., Garrido, F.M.S., Siqueira Jr., J.M. e Alves, O.L., "Obtenção de Pequenas Partículas de Semicondutores em Matrizes Cristalinas", XVII Reunião Anual da SBQ, Caxambu-MG, maio/1994.
6. Zarbin, A.J.G., Vargas, M.D. e Alves, O.L., "Obtenção de Materiais Vítreos *via* Incorporação de carbonilas Metálicas em Matrizes Porosas", XVIII Reunião Anual da SBQ, Caxambu-MG, maio/1995.
7. Alves, O.L., Gimenes, I.F., Aranha, N., Zarbin, A.J.G., Maia, D.J., De Paoli, M.A., Abreu Filho, P.P., "Preparação de Vitro-Cerâmicas Porosas e novos Compósitos Vidro/Polímeros Condutores", Sessão Extraordinária da Academia Brasileira de Ciências - Materiais porosos Avançados, IQ-UNICAMP, 21/11/1995.
8. Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. e Alves, O.L., "Novos Compósitos Vidro/Polímeros Condutores", XIX Reunião da SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/1996.
9. Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. e Alves, O.L. "Nanocompósitos Vidro/Polianilina: Nova Rota de Obtenção e Caracterização Eletroquímica do Polímero", XX Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG, maio/1997, trabalho aceito.

V2. Congressos Internacionais

1. Zarbin, A.J.G. e Alves, O.L.; "Pirochlore-like Compounds Derived from Antimonic Acid as Precursors for Reactive Oxide Powders", 1st International Conference on

Materials Chemistry, University of Aberdeen, 19 a 22 de Julho de 1993, Aberdeen, Escócia.

2. Zarbin, A.J.G., Vargas, M.D., Alves, O.L., "Metallic Carbonyl Inclusion in Porous Glass", 2nd International Conference on Materials Chemistry, University of Kent at Canterbury, Inglaterra, 21 a 25 de julho de 1995.

3. Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. e Alves, O.L., "New Polyaniline/Porous Glass Composite", International Conference on Synthesis and Properties of Synthetic Metals, University of Utah, Snowbird, USA, 28/07 a 02/08 de 1996

VI. Publicações Científicas

VI.1 - Publicações Nacionais

1. Zarbin, A.J.G, Vargas, M.D. e Alves, O.L., "Compostos Organometálicos como Precursores Para Materiais semicondutores", *Química Nova*, 18(3), 274, 1995

2. Zarbin, A.J.G. e Davanzo, C., "Reações de Intercalação em V_2O_5 : Uma Experiência para a Graduação", *Química Nova*, 18(5), 494, 1995.

3. Alves, O.L., Gimenes, I.F., Aranha, N., Zarbin, A.J.G., Maia, D.J., De Paoli, M.A., Abreu Filho, P.P., "Preparação de Vitro-Cerâmicas Porosas e novos Compósitos Vidro/Polímeros Condutores", *Ann. Acad. Br. Cienc.*, a ser publicado.

VII.2 - Publicações Internacionais

1. Zarbin, A.J.G. e Alves, O.L., "Pyrochlore-like Compounds Derived From Antimonic Acid", *J. Mater. Chem.*, 4(3), 389, 1994.

2. Zarbin, A.J.G e Alves, O.L., "New Route For Obtention of Cadmium Antimony Oxide Semiconducting Ceramics Powders", *J. Mater. Sci. Lett.*, 13, 607, 1994.

3. Maia, D.J., Zarbin, A.J.G., Alves, O.L. and De-Paoli, M.A., "Glass Encapsulated Molecular Wires: Polypyrrole/Porous Glass Composite", *Adv. Mater*, 7(9), 792, 1995.

4. Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. and Alves, O.L., "New Polyaniline/Porous Glass Composite", *Synth. Met.*, **84(1/3)**, 000, 1997.
5. Zarbin, A.J.G. e Alves, O.L., "Novel Pyrochlore-Like Compounds With Two Different Cations in the A Site", *J. Solid State Chem.*, submetido.
6. Zarbin, A.J.G., Vargas, M.D., Alves, O.L., "Novel Glassy Materials Obtained by Inclusion of Metal Carbonyl Clusters In Porous Glass", em preparação.
7. Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. and Alves, O.L., "Nanocomposites Glass/Conducting Polymers", em preparação.

VII. CURSOS REALIZADOS:

1. Métodos Físicos em Química Inorgânica II

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Duração: 4 horas/semana - 4 meses

Conceito A

2. Métodos Avançados de Caracterização de Sólidos

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Duração: 2 horas/semana - 4 meses

Conceito A

3. Microscopia em Química

Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes e Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves

Duração: 4 horas/semana - 4 meses

Conceito A

4. Química do Estado Sólido

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Duração: 4 horas/semana - 4 meses

Conceito A

5. Química do Estado Sólido Avançada

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Duração: 4 horas/semana - 4 meses

Conceito A

6. Química Inorgânica avançada

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Celso Ulysses Davanzo

Duração: 4 horas/semana - 4 meses

Conceito A

7. Química de Fronteira

Universidade Estadual de Campinas

Profa. Dra. Inês Joeques

Duração: 12 horas

Conceito: A

8. Química de Sólidos Amorfos

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Duração: 2 horas/semana - 4 meses

Conceito A

9. Química para Eletrônica

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Oswaldo Luiz alves

Conceito A

10. Mini escola de SAXS - Aplicações em Química de Materiais

Universidade Estadual Paulista - IQ/Araraquara

Profa. Dra. Claudine Willians

4-8/dezembro/1995

11. Introdução à Cristalografia

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Dario Braga e Profa. Dra. Fabrizzia Greppioni

19-23/agosto/1996

VIII. OUTRAS ATIVIDADES ACADÊMICAS:

1. Representante suplente da graduação na congregação do Instituto de química da Unicamp

Período: jan/dez 1989

2. Representante titular da graduação na congregação do Instituto de Química da Unicamp

Período: jan/dez 1990

3. Representante titular da pós-graduação na congregação do Instituto de química da Unicamp

Período: jan/dez 1991, jan/dez 1993 e jan/dez 1995

XIX - PREMIAÇÕES

1. XVIII Reunião Anual da SBQ - maio/1995

Zarbin, A.J.G., Vargas, M.D. e Alves, O.L., "Obtenção de Materiais Vítreos via Incorporação de Carbonilas Metálicas em Matrizers Porosas", eleito melhor trabalho da divisão de química de materiais.

2. XIX Reunião Anual da SBQ - maio/1996

Zarbin, A.J.G., De-Paoli, M.A. e Alves, O.L., "Novos Compósitos Vidro/Polímeros Condutores", eleito melhor trabalho da divisão de química de materiais.