UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

Instituto de Química

Laboratório de Química do Estado Sólido - LQES

1150052241
IQ
T/UNICAMP V711n

Pedro Ricchini Villalobos

Nanocompósitos Organo – Inorgânicos envolvendo Polímeros Condutores e Óxidos Mistos Lamelares: Aspectos Estruturais e de Reatividade

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Química (Área de Concentração: Química Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves

Campinas, SP

Maio/2002

UNIDADE IQ1246
Nº CHAMADA
UNICAMP
V711n
V ____ EX ____
TOMBO BC/ 52241
PROC. 124/03
C ☐ D ☒
PREÇO R$ 11,00
DATA 13/02/03
Nº CPD ____

CM00180087-4

BID

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

Villalobos, Pedro Ricchini
V711n Nanocompósitos organo - inorgânicos envolvendo polímeros condutores e óxidos mistos lamelares: aspectos estruturais e de reatividade / Pedro Ricchini Villalobos. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Oswaldo Luiz Alves.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanocompósitos bidimensionais. 2. Polímeros condutores. 3. Compostos de intercalação. 4. Química do estado sólido. I. Alves, Oswaldo Luiz. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Titulo.

Dedico esta Dissertação às pessoas sem as quais o amor e os ensinamentos não me permitiriam sua realização...

Silvia Fernanda Moya, por nunca me deixar abater, e sempre estar presente para me incentivar;

André Maria Pompeu Villalobos, meu Pai que, em sua fiel função, mesmo sem entender nada, sempre me apoiou;

Maria Márcia Ricchini, minha Mãe, e **Lucas** e **Paulo**, meus irmãos;

Izabel Rodrigues Ricchini e **Pedro Ricchini** - meus avós.

Agradecimentos

O desenvolvimento deste Trabalho não teria sido possível sem a colaboração de inúmeras pessoas, a quem eu gostaria de agradecer:

Ao **Professor Oswaldo Luiz Alves**, por sua orientação e pela oportunidade de desenvolvimento deste trabalho.

Aos **amigos do Laboratório de Química do Estado Sólido** (LQES): Aldo, Alexilda, André, Ângela, Carla, Célia, Daltamir, Iara, Ítalo, Larissa, Ledjane, Lincoln, Marcela, Noêmia, Odair, Paulo, Pompeu, Ralpho, Ricardo e Zaine, pelo ótimo ambiente de trabalho, por toda a ajuda, pelas discussões e idéias relacionadas com o Trabalho e, principalmente pela amizade.

Aos técnicos e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, que auxiliaram direta e indiretamente na realização deste trabalho, em especial a André e Isabel (CPG), Cláudio, Fontana e Marco (Vidraria), Pin Pin (Gases), Cássia e Renata (Análises Térmicas), Cláudia (UV-Vis), Helena (ICP e Fluorescência de Raios-X), Lúcia (MEV), Ledenice, Neusa, Toninho, Nelson, Rosemary, Elaine, Cláudio, Lúcia e Dara (Biblioteca), Paula (Xerox), Raquel (Difratometria de raios X), Mário (Mecânica Fina).

Ao grupo do **Laboratório de Espectroscopia Molecular**, do IQ-USP, em especial as Prof. Dalva Lúcia Faria e Prof. Márcia Temperini, pela grande atenção, receptividade e auxílio nas medidas de espectroscopia Raman;

Ao **Prof. Marco Aurélio de Paoli**, do IQ – UNICAMP, e sua aluna de doutorado **Cristiane** pela oportunidade e apoio na realização das medidas de condutividade;

Aos mais que colegas, **amigos do IQ**. Em especial Izabel, Nara, Ricardo, Saulo, Túlio e a todos que a falta de espaço, no papel e não na memória, me limita o registro;

Ao **Instituto de Química da UNICAMP** pelas oportunidades...

À **FAPESP**, pelo financiamento deste trabalho.

Pedro Ricchini Villalobos

Formação Acadêmica

Pós-Graduação

1998 – 2002 – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP.

Mestrado em Química do Estado Sólido (lqes.iqm.unicamp.br) com enfoque em nanomateriais.

Superior

1992 – 1997 – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP.

Bacharelado em Química.

Pesquisa Acadêmica

Iniciação científica no grupo do Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi entre os anos de 1994 e 1997 em projeto de desenvolvimento de catalisador zeolítico para oxidação de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Formação em técnicas de trabalho com gases, desenvolvimento de métodos de análise para gases por cromatografia gasosa, espectroscopias na região do infravermelho, fotoacústica e de ressonância de elétrons, difratometria e fluorescência de raios-X. - Pesquisa apresentada na 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em maio de 1997.

Mestrado no Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES - UNICAMP) sob a orientação do Prof. Dr. Oswaldo L. Alves, enfocando a preparação de nanocompósitos (compósitos moleculares) a partir da intercalação e polimerização *"in situ"* de polímeros condutores. Atribuições – Responsável pelo desenvolvimento de síntese e caracterização dos nanomateriais pesquisados, supervisonando uma equipe de 5 profissionais técnicos e técnicos de nível superior, e interagindo com pesquisadores internos e externos ao grupo.

Formação nos mais variados aspectos teóricos de química e da matéria condensada, bem como nos fundamentos e utilização de técnicas de caracterização de materiais, tais como difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia Raman com resolução espacial, microscopia eletrônica e microanálise por EDX, espectrofotometria de emissão atômica por excitação por plasma, análises térmicas (TGA, DSC e DTA) e sólida técnica laboratorial.

Cursos e Congressos

XXIV Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), Maio 2001. Apresentação do trabalho "Nanocompósito bidimensional orgânico-inorgânico: Polianilina-Titanoniobato".

Curso "Sistemas Nanoestruturados – Teoria, Síntese e Caracterização", Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Julho 2000.

XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (RASBQ), Maio 2000.

Curso "Métodos de Análise Térmica Aplicadas à Caracterização de Materiais", XXIII RASBQ, Maio 2000.

X Reunião Anual de Usuários de Luz Síncrotron, LNLS, Fevereiro 2000.

IX Reunião Anual de Usuários de Luz Síncrotron, LNLS, Fevereiro 1999.

Curso "Aplicação de Luz Síncrotron em Átomos, Moléculas e Superfícies", LNLS, Junho 1998.

XXI Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio 1998.

XX Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Maio 1997.

Curso "Nanopartículas e Sistemas Organizados", ministrado pelo Prof. Dr. Fernando Galembeck - UNICAMP, XX RASBQ, Maio 1997.

2° Encontro Regional de Catálise. Ciclo de palestras sobre pesquisas em catálise desenvolvida no Estado de São Paulo, UNICAMP, Abril 1994.

1° Curso Intersemestral de Química Estrutural. Curso teórico-prático sobre técnicas de determinação e caracterização de estruturas, USP, Julho 1993.

Atividades Extracurriculares

Representante discente junto ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química – UNICAMP, 2000 - 2002

Vice-Presidente do Centro Acadêmicos de Estudos da Química - CAEQ, Instituto de química - UNICAMP, 1994.

Representante discente junto a Comissão de Segurança do Instituto de Química - UNICAMP, 1993.

Membro fundador do Conselho Administrativo da Allquímica Consultoria Júnior - UNICAMP, 1993.

Resumo

Esta Dissertação versa sobre a síntese e caracterização de Nanocompósitos entre polímeros condutores, nominalmente polipirrol e polianilina, e matrizes de óxidos lamelares de esqueleto $[TiNbO_5]^-$.

Visando a obtenção destes compósitos, duas rotas experimentais foram investigadas:

A primeira rota, de Inserção Reativa, parte da obtenção da matriz de titanoniobato contendo um íon capaz de promover o processo de polimerização. Em uma etapa posterior, este sólido reativo é exposto ao monômero, o que resulta no início do processo de polimerização e conseqüente obtenção do compósito. Tal rota mostra-se apropriada para sistemas onde o monômero apresenta baixa afinidade com a matriz, como no caso do pirrol.

A segunda rota investigada, de Intercalação seguida de Polimerização, envolve a modificação estrutural da matriz lamelar, através de um processo de troca iônica, que permite a obtenção de um composto de intercalação com o monômero. Posteriormente, este sólido sofre um processo de polimerização "*in situ*" promovido por um agente oxidante externo. Este processo mostra-se viável apenas para monômeros com maior afinidade com a matriz lamelar, como a anilina.

Os sólidos envolvidos neste Projeto foram caracterizados pelas técnicas de difratometria de raios X, Espectroscopia Infravermelho e Raman, Análises Químicas de C, H, N e K, e Microscopia Eletrônica de Varredura.

A caracterização dos sólidos obtidos pelo processo de Inserção Reativa indica a obtenção de um Compósito onde o polímero condutor recobre, de forma total ou parcial, as partículas do titanoniobato. Tal fato é atribuído a dois fatores interdependentes:

- A dificuldade de abertura das lamelas do titanoniobato de cobre, em virtude de sua rigidez e alta densidade de carga no espaço interlamelar;
- A um bloqueio, causado pela formação de oligômeros na interface sólido/líquido, ao acesso do espaço interlamelar por novos monômeros.

Por outro lado, a rota de Intercalação seguida de Polimerização leva à obtenção de um Nanocompósito polianilina/titanoniobato, no qual o polímero formado se encontra no espaço interlamelar do óxido. Tal afirmação é suportada por dados de difratometria de raios X, que demonstram valores de espaço interlamelar característicos de espécies intercaladas, e por imageamento por Microscopia Eletrônica de Varredura, que demonstram um recobrimento pouco significativo do sólido.

Este Estudo visa, portanto, contribuir para a cultura do Laboratório de Química do Estado Sólido na racionalização do papel da rigidez estrutural dos sólidos e suas implicações na obtenção de Sistemas Nanoestruturados. Em um contexto mais amplo esta dissertação busca agregar conhecimento de base no domínio das Nanotecnologias.

Abstract

The present Dissertation deals with the synthesis and characterisation of Nanocomposites involving conducting polymers, such as polypirrole and polyaniline, and layered oxide matrices exhibiting a $[TiNbO_5]^-$ skeleton.

In order to obtain such composites, two experimental routes have been object of research:

The first one, of a Reactive Insertion type, starts with obtaining a titanoniobate matrix that contains an ion able to promote the polymerisation process. In a subsequent step, this reactive solid is exposed to the monomer, resulting in the beginning of the polymerisation process and consequent obtainment of the composite. Such a route has proved to be appropriate to systems where the monomer shows little affinity with the matrix, as in the case of pyrrole.

The second route researched, of a post-intercalative polymerisation type, involves submitting the layered matrix to a structural modification through an ion exchange process which allows the synthesis of the intercalation compound of the monomer. In a later step, this solid suffers a *"in situ"* polymerisation process initiated by an external agent. This process has proved viable only for the monomers with great affinity with the layered matrix, such is the case of aniline.

The solids involved in this Project have been characterised through X ray Diffraction, Raman and Infrared Spectroscopies, C, H, N and K Chemical Analysis and Scanning Electron Microscopy techniques.

The characterisation of the solids obtained through the Reactive Insertion process indicates the attainment of a Composite in which the conducting polymer totally or partially recovers the particles of the titanoniobate. This fact is accredited to two interdependent factors:

- the difficulty in the opening of the layers of the copper titanoniobate, due to its stiffness and its high charge density in the interlayer space;
- the blockage of the access of new monomers to the interlayer space, caused by the formation of oligomers in the solid/liquid interface.

In the other hand, the post intercalative polymerisation route leads to obtaining a polyaniline/titanoniobate Nanocomposite in which the resulting polymer lays in the interlayer space of the oxide. Such an assertion is supported by X ray diffratometry data, which exhibit interlayer spacing values characteristic of intercalated species, and by data of scanning electron microscopy imaging, which shows a less significant re-covering of the particles.

This Study therefore intends to be a contribution to the Solid State Chemistry Laboratory's culture in rationalising the role played by structural rigidity in solids and its implications in obtaining Nanostructured Systems. In a broader context, this dissertation aims to aggregate basic knowledge in the field of Nanotechnology.

Índice

Resumo	XI
Abstract	XIII
Índice	XV
Lista de Figuras	XIX
Lista de Tabelas	XXV
Lista de Símbolos e Abreviaturas	XXVII
I. Preliminares	1
I.1 – Química de Intercalação	1
I.1.1 – Processo de Troca Iônica e Intercalação	2
I.1.1.1 – Processos em sólidos com Lamelas Idealmente Rígidas	4
I.1.1.2 – Processos em sólidos com Lamelas Idealmente Flexíveis	5
I.1.1.3 – Processos em Sistemas Reais	6
I.2 – Titanoniobatos Lamelares	7
I.3 – Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs)	10
I.3.1 – Polianilina	12
I.3.2 – Polipirrol	15
I.3.3 – Questão da Condutividade	16
II. Objetivos	21
II.1 Objetivos Gerais do Projeto	21
II.2 – Objetivos Específicos	21
III. Materiais e Métodos	22
III.1 – Reagentes Utilizados	22
III.2 – Metodologia de Obtenção dos Sólidos	22
III.2.1 – Titanoniobato de Potássio Lamelar	22
III.2.2 – Titanoniobato Lamelar Protonado $HTiNbO_5$	22
III.2.3 – Titanoniobato de Cobre (II)	23
III.2.4 – Compósito Polipirrol – Titanoniobato de Cobre	23
III.2.5 – Composto de Intercalação de Anilina	23
III.2.6 – Compósito Polianilina – Titanoniobato	23

III.3 – Métodos de Caracterização

III.3.1 – Difratometria de raios X 24

III.3.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) 24

III.3.3 – Espectroscopia Raman com Resolução Espacial 24

III.3.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 24

III.3.5 – Análise Elementar de Potássio 24

III.3.6 – Análise Elementar de C, H e N 25

III.3.7 – Condutividade Elétrica 25

IV. Resultados e Discussão 26

IV.1 – Caracterização dos Óxidos Reagentes 26

IV.1.1 – Óxido de Titânio 26

IV.1.2 – Óxido de Nióbio 28

IV.2 – O Titanoniobato Lamelar $KTiNbO_5$ 31

i. Difratometria de raios X 31

ii. Espectroscopia Raman 36

iii. Espectroscopia Infravermelho 41

iv. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 41

IV.3 – O Titanoniobato Lamelar Protonado $HTiNbO_5$ 42

i. Difratometria de raios X 43

ii. Espectroscopia Raman 46

iii. Espectroscopia Infravermelho 47

iv. Análise Elementar 48

iv. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 48

IV.4 – Compósitos $[TiNbO_5]^-$ - Polímeros Condutores 49

IV.4.1 – Compósito Polipirrol Titanoniobato de Cobre Ppi($Cu[TiNbO_5]_2$) 49

IV.4.1.1 – Síntese e Caracterização do Titanoniobato Lamelar $Cu[TiNbO_5]$ 50

i. Difratometria de raios X 50

ii. Espectroscopia Infravermelho 53

iii. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 56

IV.4.1.2 – Síntese e Caracterização do Compósito Polipirrol – Titanoniobato de Cobre 56

i. Difratometria de raios X 57

ii. Espectroscopia Infravermelho 58

iii. Espectroscopia Raman 59

iv. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 61

v. Condutividade Elétrica do Sólido 63

IV.4.2 – Nanocompósito Polianilina-Titanoniobato 65

IV. 4.2.1 Síntese do intercalato de Anilina $(C_6H_5NH_3)_yH_{(x-y)}K_{1-x}[TiNbO_5]$ 65

i. Difratometria de raios X 66

ii. Espectroscopia Infravermelho 68

iii. Espectroscopia Raman 70

iv. Análise Elementar de C, H e N 72

v. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 72

IV. 4.2.2 Procedimento de Polimerização do Intercalato de Anilina – Obtenção do Compósito Polianilina – Titanoniobato (Pani[$TiNbO_5$]) 74

i. Difratometria de raios X 75

ii. Espectroscopia Infravermelho 76

iii. Espectroscopia Raman 78

iv. Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura 82

v. Condutividade Elétrica do Sólido 84

V. Conclusões e Considerações Finais 86

VI. Trabalhos Futuros 87

VII. Referências Bibliográficas 88

Lista de Figuras

Figura 1 – Ilustração esquemática de um sólido lamelar e definições de suas partes estruturais constituintes **2**

Figura 2 – Representação de um processo de intercalação envolvendo abertura de lamelas idealmente rígidas. Observar que o solvente preenche os espaços vazios deixados pela expansão do espaço interlamelar **5**

Figura 3 – Representação de processo de intercalação envolvendo abertura de lamelas idealmente flexíveis **6**

Figura 4 – Representação de reação de intercalação envolvendo abertura de lamelas em sistemas reais, isto é, lamelas parcialmente rígidas **6**

Figura 5 – Representação de íons aprisionados no espaço interlamelar pela contração das partes externas do cristalito **7**

Figura 6 – Representação da estrutura do Titanoniobato lamelar de esqueleto $[TiNbO_5]^-$, projeção segundo a orientação (010). Círculos denotam contra - íons da lamela, formada pelo encadeamento de octaédros MO_6 **8**

Figura 7 – Representação esquemática da configuração mais provável de moléculas de aminas lineares intercaladas no titanoniobato protonado $HTiNbO_5$ **9**

Figura 8 – Escala comparativa de valores de condutividade de sólidos clássicos, condutores e isolantes, e polímeros condutores (em S cm^{-1}) **11**

Figura 9 – Aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores **11**

Figura 10 – Estrutura genérica da polianilina na forma básica **13**

Figura 11 – Diferentes formas da Polianilina e suas formas de interconversão, por mecanismos de oxi-redução, na vertical, e protonação, na horizontal **13**

Figura 12 – Estágios iniciais do mecanismo proposto de polimerização da anilina **14**

Figura 13 – Estrutura genérica do Polipirrol em sua forma aromática **15**

Figura 14 – Mecanismo proposto para a polimerização (eletroquímica) do pirrol **16**

Figura 15 – Representação dos vários defeitos possíveis em cadeias de polipirrol, estima-se que no material sintetizado por rotas clássicas, 30% das ligações C-C não sejam do tipo ideal 2,5 **19**

Figura 16 – Representação da síntese moldada de cadeias de polianilina em matriz unidimensional **19**

Figura 17 – Difratograma de raios X, pó, do óxido de titânio utilizado nos procedimentos de síntese descritos **26**

Figura 18 – Deslocamentos dos vários átomos em cada retículo ótico para as várias vibrações possíveis na estrutura do anatásio. Círculos cheios denotam átomos de titânio e círculos vazios denotam átomos de oxigênio **27**

Figura 19 – Espectro Raman do óxido de titânio utilizado nos procedimentos de síntese descritos. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **27**

Figura 20 – Difratograma de raios X, pó, do óxido de nióbio utilizado nos procedimentos descritos **28**

Figura 21 – Espectro Raman do óxido de nióbio utilizado nos procedimentos aqui descritos. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **30**

Figura 22 – Espectro Raman da fase H-Nb_2O_5 reportada na literatura **30**

Figura 23 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X da mistura física dos reagentes (A), óxido de titânio (B), óxido de nióbio (C) e carbonato de potássio (D) **32**

Figura 24 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X da mistura física dos reagentes (A), após 8 horas de reação (B), após 20 horas (C), 44 horas (D) e 68 horas de reação (E) **33**

Figura 25 – Difratograma de raios X do titanoniobato de potássio em sua estrutura final **34**

Figura 26 – Difratograma de raios X do titanoniobato de potássio policristalino descrito na literatura a partir de procedimento semelhante ao utilizado **35**

Figura 27 – Espectros Raman obtidos a partir da mistura mecânica dos reagente (A) e destes isolados, óxido de titânio (B), óxido de nióbio (C) e carbonato de potássio (D). Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **37**

Figura 28 – Espectros Raman obtidos no decorrer da síntese do titanoniobato de potássio, visando o estudo de sua evolução estrutural. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **39**

Figura 29 – Espectro Raman do titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ obtido após 72 horas de síntese. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **40**

Figura 30 – Espectros infravermelho da região de estiramento metal-oxigênio para o $KTiNbO_5$ **41**

Figura 31 – Morfologia do titanoniobato de potássio obtido, é possível observar a grande dispersão de tamanho de partículas **42**

Figura 32 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X dos sólidos $KTiNbO_5$ e de seu derivado protonado **43**

Figura 33 – Difratograma de $KTiNbO_5$ (A) e $HtiNbO_5$ (B - filme orientado) por Lambert e col. **44**

Figura 34 – Espectros Raman dos sólidos $KTiNbO_5$ (A) e seu derivado protonado (B). Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **46**

Figura 35 – Espectros na região do infravermelho do titanoniobato $KTiNbO_5$ (A) e de seu derivado protonado (B) **47**

Figura 36 – Morfologia do titanoniobato protonado $HTiNbo_5$, como observado por microscopia eletrônica de varredura, obtido através do procedimento de troca iônica descrito nesta Dissertação **48**

Figura 37 – Comparação dos padrões de difração dos sólidos obtidos a partir do experimento de troca iônica K^+/Cu^{+2}. Material de partida ($KTiNbO_5$) (A); 24 horas de reação (B); 48 horas de reação (C); 72 horas de reação (D); 90 horas de reação, material final (E) **51**

Figura 38 – Comparação entre os padrões de difração entre o material final obtido no procedimento de troca iônica K^+/Cu^{+2} (A); e este submetido após 24 horas de aquecimento a 135°C (B) **52**

Figura 39 – Comparação entre os padrões de difração do sólido obtido após 24 horas de procedimento de troca iônica (A) e após ser submetido a aquecimento a 135° C por 24 horas **53**

Figura 40 – Comparação entre os espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em óleo mineral (Nujol), do titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ (A), do titanoniobato de cobre Cu-24 (B) e do titanoniobato de cobre Cu-90 (C) **54**

Figura 41 – Comparação entre os espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube), do Titanoniobato de Potássio $KTiNbO_5$ (A) e do titanoniobato de cobre Cu-24 (B) **55**

Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura do titanoniobato de cobre Cu-24 obtido através do procedimento de troca iônica K^+/Cu^{+2}, descrito nesta Dissertação **56**

Figura 43 – Comparação entre os padrões de difração de raios X do titanoniobato de cobre Cu-24 (A), e do composto obtido após procedimento de polimerização de pirrol (B – 6 dias) **57**

Figura 44 – Comparação entre os padrões de difração de raios X do titanoniobato de cobre Cu-24 (A) e do composto obtido após o procedimento de polimerização de pirrol (B – 14 dias) **58**

Figura 45 – Comparação entre os espectros infravermelho do titanoniobato de cobre Cu-24 (A) e dos sólidos obtido após o procedimento de polimerização de pirrol, Ppi6 (B) e Ppi14 (C) **59**

Figura 46 – Espectro Raman do sólido obtido após 14 dias do procedimento de polimerização de pirrol, Ppi14. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm **60**

Figura 47 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização de pirrol. Podemos observar a grande quantidade de material polimerizado sobre as faces laterais da partícula maior localizada no canto esquerdo superior **61**

Figura 48 – Micrografia detalhada de uma partícula constituinte do sólido obtido após procedimento de polimerização de pirrol. Podemos observar em detalhes a grande quantidade de material polimerizado sobre a face indicada pela seta **61**

Figura 49 – Micrografia, obtida no modo de detecção de elétrons secundários de aglomerado de partículas no sólido Ppi14 **62**

Figura 50 – Micrografia, obtida no modo de detecção de elétrons retroespalhados do mesmo aglomerado de partículas do sólido Ppi14 exibido na Figura 49 **63**

Figura 51 – Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos contendo polipirrol antes e após prensagem, A e B respectivamente **64**

Figura 52 – Difratogramas de raios X dos sólidos envolvidos na obtenção do intercalato de anilina. Titanoniobato de potássio (A), este submetido a troca iônica incompleta K^+/H^+ (B), Titanoniobato protonado (C - para comparação), composto de intercalação final com anilina (D) **66**

Figura 53 – Comparação entre os espectros infravermelho do Titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ (A), do intercalato de anilina (B),do titanoniobato obtido após procedimento de troca iônica incompleta K^+/H^+ (C) e do titanoniobato protonado em sua estrutura final (D). Espectros à esquerda obtidos a partir de dispersões em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube) e à direita a partir de dispersões em óleo mineral **69**

Figura 54 – Comparação entre os espectros Raman (Linha de Excitação λ_0 - 632,8 nm) do Titanoniobato de potássio $KtiNbO_5$ (A), de sua forma protonada – $HTiNbO_5$ (B) e do intercalato de anilina (C) **71**

Figura 55 – Micrografia do sólido obtido após o procedimento de intercalação de anilina, setas indicam as partículas mencionadas no texto **73**

Figura 56 – Micrografia evidenciando partícula constituinte do intercalato de anilina, destaque para as áreas mencionadas no texto **73**

Figura 57 – Difratograma de raios X do sólido obtido após o procedimento de polimerização do intercalato de anilina em HCl 1 mol l^{-1} **74**

Figura 58 – Comparação entre os padrões de difração do composto de intercalação de anilina (A) e do sólido obtido após o procedimento de polimerização (B) **75**

Figura 59 – Espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em óleo mineral (Nujol), do intercalato de anilina (A) e do sólido obtido ao final do procedimento de polimerização (B) **77**

Figura 60 – Espectros Raman do nanocompósito Pani-$TiNbO_5$ obtidos com laser azul (λ = 488 nm) (A) e vermelho (λ = 632,8 nm) (B) **80**

Figura 61 – Estrutura do cátion radicalar (poli) semiquinona, espécie responsável pela condução elétrica na polianilina **80**

Figura 62 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização em condições típicas da literatura. Podemos observar a grande quantidade de material depositado sobre as partículas **83**

Figura 63 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização em condições brandas discutidas neste Projeto **83**

Figura 64 – Comparação entre os padrões de difração de raios X do sólido nanocompósito polianilina–titanoniobato antes e após prensagem, A e B respectivamente **84**

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Possíveis agentes oxidantes na polimerização química da anilina **14**

Tabela 2 – Características dos Reagentes utilizados neste Trabalho **22**

Tabela 3 – Dados de difratometria de raios X ($KTiNbO_5$) obtidos neste trabalho e sua comparação com a literatura **35**

Tabela 4 – Dados de difratometria de raios X ($HTiNbO_5$) obtidos neste trabalho e sua comparação com a literatura **45**

Tabela 5 – Atribuição-tentativa das bandas do espectro Raman da amostra Ppi14 **60**

Tabela 6 – Atribuição-tentativa dos modos de vibração envolvendo os átomos metálicos nos diversos compostos **70**

Lista de Símbolos e Abreviaturas

δ	.....	Modo de Deformação
λ	.....	Comprimento de Onda
ν	.....	Modo de Estiramento
θ	.....	Ângulo de Difração
ρ	.....	Densidade (Equação 2) ou Resistividade (Equações 3 e 4)
σ	.....	Condutividade (Equação 4)
a	.....	Eixo Cristalográfico [1 0 0]
as (subscrito)	.....	Modo Vibracional Assimétrico
b	.....	Eixo Cristalográfico [0 1 0]
c	.....	Eixo Cristalográfico [0 0 1]
°C	.....	Graus Centígrados
C_3	.....	Fator de Correção do método 4 pontas
cps	.....	Contagens por Segundo
Cu-24	.....	Material obtido após 24 horas de troca iônica K^+/Cu^{+2} sobre $KTiNbO_5$
Cu-90	.....	Material obtido após 90 horas de troca iônica K^+/Cu^{+2} sobre $KTiNbO_5$
d	.....	Espaço Interlamelar
e^-	.....	Elétron
f	.....	Forte (Intensidade de Banda)
fr	.....	Fraco (Intensidade de Banda)
FTIR	.....	Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourrier
h k l	.....	Índices de Miller
i	.....	Corrente
I	.....	Intensidade
ICP	.....	Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma com Acoplamento Induzido
LQES	.....	Laboratório de Química do Estado Sólido
m	.....	Meta (Posição no Anel) ou média (Intensidade de Banda)
M	.....	Átomo Metálico (em MO ou MOH) ou Massa Molar (Equação 2)
mf	.....	Muito Fraco (Intensidade de Banda)
MEV	.....	Microscopia Eletrônica de Varredura
n	.....	Número de Sítios Ativos (Equação 2)
o	.....	Orto (Posição no Anel) ou Ombro (Intensidade de Banda)
p	.....	Para (Posição no Anel)
Pani	.....	Polianilina
PICs	.....	Polímeros Intrinsecamente Condutores

Ppi	.....	Polipirrol
Ppi6	.....	Sólido obtido após exposição do titanoniobato de cobre Cu-24 por 6 dias a pirrol
Ppi14	.....	Sólido obtido após exposição do titanoniobato de cobre Cu-24 por 14 dias a pirrol
s (subscrito)	.....	Modo de Vibração Simétrico
v	.....	Volume
w	.....	Espessura da pastilha utilizada nas medidas de condutividade
X	.....	Haleto

I. Preliminares

O termo compósito pode ser definido como uma mistura heterogênea constituída por duas ou mais fases homogêneas colocadas em contato. Este conceito tem sua origem no campo de engenharia, a partir da busca de novos materiais complexos visando, em um primeiro momento, suprir propriedades deficientes em uma de suas fases constituintes isoladas. De fato, o exemplo mais antigo de "compósito" seria o material, ou conjunto de materiais, utilizado na fabricação de navios classe Clipper, no século 19, no qual a rigidez do ferro, que à época não podia ser facilmente obtido em lâminas, era associada a placas de madeira, facilmente obtidas nesta forma, e recobertas com cobre, que tinha como função a diminuição do ataque de organismos marinhos.[1,2]

Tal conceito tem evoluído durante o tempo, no entanto, sempre preservando sua idéia original:

- A combinação de diferentes fases em um só material, ressaltando propriedades ou suprindo falhas mútuas.

Recentemente, especial atenção tem sido dada ao campo de compósitos em escala nanométrica, não apenas visando maximizar o contato entre as fases, e portanto seu sinergismo estrutural, como também pelo fato de materiais em tal escala de tamanho poderem vir a apresentar propriedades singulares que diferem do sólido estendido.[3] A seguir discutiremos alguns aspectos fundamentais envolvidos na obtenção de Nanocompósitos a partir de compostos lamelares, objeto desta Dissertação.

I. 1 - Química de Intercalação

Do ponto de vista cristalográfico, planos atômicos reticulares estão presentes em todos os sólidos cristalinos, e atuam como uma grade de difração tridimensional para a radiação na região de raios X. No entanto, considera-se que um sólido exibe uma estrutura lamelar apenas quando ligações entre os átomos de um plano cristalino são significativamente mais fortes que as interações com os planos adjacentes, definindo assim uma "lamela". Nestes tipos de sólidos, as ligações **intra**lamelares são mais fortes que as ligações **inter**lamelares.[4]

Na maioria dos sólidos que apresentam estrutura lamelar, como, por exemplo, grafite, argilas, fosfatos e fosfonatos de metais tetravalentes, as interações entre os átomos pertencentes a uma mesma lamela constituem ligações covalentes, enquanto as interações entre lamelas adjacentes são do tipo van der Waals. Segundo alguns autores, nestes compostos, a lamela pode ser percebida como uma macromolécula planar gigante, enquanto o sólido pode ser entendido como um cristal formado pelo empilhamento destas macromoléculas.

Em virtude de tal estruturação, estes sólidos normalmente exibem um alto grau de anisotropia em suas propriedades físicas. A Figura 1, ilustra uma representação típica de estrutura de um sólido lamelar.

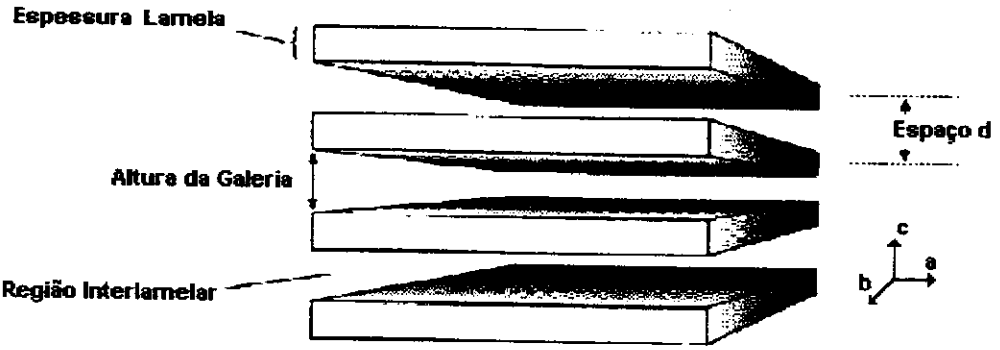

Figura 1 – Ilustração esquemática de um sólido lamelar e definições de suas partes estruturais constituintes.[4]

Se, por um lado, as propriedades físicas destes materiais são caracterizadas pela forte anisotropia estrutural, as propriedades químicas, por outro lado, são largamente decorrentes da possibilidade de reações no espaço interlamelar, ou seja: reações de intercalação, como comumente denominadas.

Tais reações são geralmente definidas como reações topoquímicas reversíveis nas quais uma espécie convidada (íon, átomo ou molécula) ocupa sítios vazios da estrutura do sólido. Estas reações são fortemente favorecidas pela baixa dimensionalidade da estrutura hospedeira, que apresenta grandes "vazios" bidimensionais, nos quais octaédros, prismas trigonais ou tetraedros podem ser encontrados, dependendo do tipo de empacotamento da estrutura. Nos últimos anos, muitos livros e revisões sobre o estado-da-arte deste campo de pesquisa têm sido editados.[4-9]

Apesar de bem mais antiga [4], a Química de Intercalação despertou o interesse da comunidade científica apenas na década de sessenta, quando foi observado que nos compostos de intercalação as interações entre hospedeiro e convidado geralmente causam perturbações mútuas nas propriedades químicas, catalíticas, eletrônicas e óticas do sistema, e que portanto, poderiam ser controladas através de processos químicos.

Além disto, a existência de sítios ativos, responsáveis pela "força dirigente" do processo de intercalação, regularmente dispostos sobre a superfície da lamela, e portanto em um ambiente confinado, levam ao reconhecimento do espaço interlamelar como um "ambiente reacional privilegiado". Neste, a espécie convidada pode se apresentar com uma configuração, energética ou espacial, que favorece a reação com a matriz hospedeira ou frente a uma segunda espécie intercalada. Disto resulta uma reatividade única e uma gama extremamente diversa de possibilidades de "engenharia" de compostos.

I. 1.1 - Os Processos de Troca Iônica e Intercalação

A definição clássica da reação de intercalação é: "Inserção reversível, mediante a manutenção da integridade estrutural do sistema, de uma molécula convidada na região interlamelar de um

hospedeiro". [4,5] Deriva-se assim, desta definição, que durante a reação de intercalação, uma nova fase deve sofrer nucleação e propagar-se pelo material.

Uma maneira inicial de racionalizar os processos de intercalação de espécies orgânicas volumosas é o estudo dos processos de troca de espécies atômicas simples, podendo o conceito desenvolvido ser facilmente estendido a processos moleculares.

As considerações gerais a seguir, visando uma maior clareza das colocações, ilustram sistemas exibindo lamelas negativamente carregadas e cátions monovalentes como contra-íons, sendo análogas para a situação inversa.

Se um sólido de lamela aniônica é colocado em contato com uma solução contendo um cátion diferente de seu contra-íon original, uma redistribuição das diferentes espécies catiônicas irá ocorrer, como pode ser representado pelo equilíbrio descrito na Equação 1.

$$LA + B^+ \rightleftharpoons LB + A^+ \qquad \textbf{(Equação 1)}$$

Uma troca total pode ser obtida pelo deslocamento deste equilíbrio na direção dos produtos através, por exemplo, de renovações sucessivas do meio reacional com soluções contendo apenas o íon B^+. No entanto, para que a troca ocorra em sua totalidade, alguns requisitos devem ser satisfeitos pelo sistema:

i. **o coeficiente de seletividade pelo primeiro íon não deve ser muito alto.**
   A seletividade por um dado íon depende tipicamente de 3 fatores: [10]
   1. do tamanho da espécie hidratada, tanto em comparação ao sítio de interação na lamela quanto ao espaçamento interlamelar;
   2. das entalpias de hidratação de ambos os íons envolvidos, pois parte de suas águas de hidratação podem ser perdidas no processo de inserção ou incorporadas pela espécie liberada; e
   3. da afinidade entre hospedeiro e convidado.

ii. **deve ser estericamente viável a acomodação de todos os íons B^+ em sítios adjacentes,** ou seja, uma troca total só poderá ser esperada caso a segunda espécie possua área de seção de corte menor que a área livre do sítio da lamela. Caso contrário ocorrerá o chamado "efeito de cobertura", onde espécies volumosas impedem o acesso a sítios adjacentes por cobertura parcial ou total destes.
   Uma forma de estimarmos a área livre de um sítio é através da Equação 2. [4]

$$\text{Área livre média} = 3{,}32\times10^{-3}M/n\rho d \qquad \textbf{(Equação 2)}$$

Onde M é a massa molar do sólido lamelar (em gramas mol^{-1}), n é o número de sítios ativos, ρ é a densidade (em g cm^{-3}) e d é o espaço interlamelar (em nm).

iii. o processo de troca iônica não deve ser excessivamente lento.

O processo de troca iônica em sólidos lamelares, apesar de ser altamente influenciado pela interação hospedeiro-convidado da qual provém parte da energia necessária ao processo, também o é, e em alguns casos fortemente, influenciado pela rigidez das lamelas, como seria intuitivamente esperado em um sistema onde ocorre uma grande deformação estrutural.

Apesar de ocorrer uma diminuição da entropia na formação de um composto de intercalação, dado ao fato das moléculas intercaladas assumirem arranjos espaciais bem definidos no espaço interlamelar (especialmente no caso de espécies gasosas), este não parece ser o fator que governa a reação.[4,5] No entanto, os processos de entrada, difusão e ancoramento das moléculas no espaço interlamelar são fundamentais para a obtenção das fases intercaladas. Tais processos envolvem a separação das lamelas, através do fornecimento da energia necessária para suplantar as forças de coesão interlamelar e eventuais deformações intralamelares, resultando em uma considerável energia, de ativação, envolvida em todos estes passos. [4,5]

Para entendermos a influência da rigidez das lamelas no processo de troca iônica discutiremos, a seguir, o comportamento de sistemas de lamelas idealmente rígidas e idealmente flexíveis e, finalmente, faremos considerações sobre os sistema reais.

I. 1.1.1 - Processos em sólidos com lamelas idealmente rígidas

Consideremos, primeiramente, uma substituição que envolva a expansão da distância interlamelar. Esta situação que pode ser ilustrada, por exemplo, pela substituição de um cátion pequeno por outro maior. Chamamos a atenção para quando avaliarmos o tamanho do segundo cátion, deveremos levar em conta suas eventuais espécies de solvatação.

Devido à impossibilidade de deformação das lamelas do sólido, é imperativa a ocorrência de um aumento da distância interlamelar por toda a extensão da lamela, logo no início do processo de troca, mesmo para a inserção de pequenas quantidades da espécie maior, como ilustrado na Figura 2.

Assim, pelo fato de que em sistemas de lamelas idealmente rígidas a reação de troca iônica ocorre apenas após a separação de toda a extensão das lamelas, esperamos que a energia necessária para o início do processo seja proporcional à energia total de interação interlamelar. Tal energia está relacionada à densidade de cargas da lamela, à presença de forças cooperativas no sistema, como pontes de hidrogênio, e à própria extensão das lamelas, ou seja, o tamanho do cristalito.[4,11]

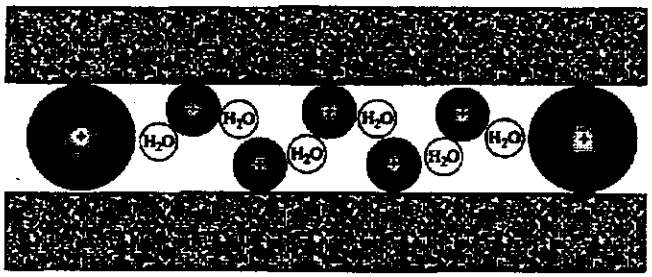

Figura 2 – Representação de um processo de intercalação envolvendo abertura de lamelas idealmente rígidas. Observar que o solvente preenche os espaços vazios deixados pela expansão do espaço interlamelar.[4]

A partir do momento em que a energia de ativação do sistema é alcançada, o processo de intercalação requer energia suficiente apenas para a difusão das espécies, que é normalmente inferior à necessária para a separação das lamelas. Tal fato explica por que algumas reações de intercalação, uma vez iniciadas, ocorrem em condições mais brandas que as esperadas.[4,11]

Portanto, esperamos processos de elevada energia de ativação, com transições de fase abruptas e observáveis já nos primeiros estágios de reação, que então seguem seus cursos sem maiores requisitos energéticos.

Em contraste ao processo descrito anteriormente, a substituição de íons volumosos por íons menores, não envolve a expansão da distância interlamelar e, por conseguinte, é desnecessário o fornecimento de energia para que ocorra a separação das lamelas. Assim para que a reação ocorra, basta apenas fornecer energia suficiente para vencer a interação hospedeiro–convidado, possibilitando a difusão das espécies.

Espera-se, neste caso, a formação de uma solução sólida dos dois cátions no espaço interlamelar, através de uma reação com baixa energia de ativação. A distância da galeria pode ser reduzida apenas no final do processo, onde é esperada uma transição de fase abrupta motivada pela contração do espaço interlamelar após a saída dos últimos cátions volumosos.

I. 1.1.2 - Processos em sólidos com lamelas idealmente flexíveis

Em oposição ao comportamento descrito para lamelas rígidas, a substituição de um cátion menor por um maior em sistemas de lamelas idealmente flexíveis não implica na expansão de todo o espaço interlamelar, e sim, apenas na porção do cristalito na qual o cátion irá se acomodar. Tal diferença fundamental ocorre exatamente em virtude da possibilidade de deformação da lamela, como representado na Figura 3.

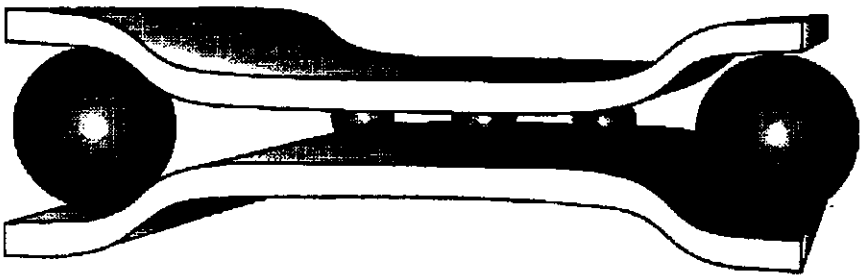

Figura 3 – Representação de processo de intercalação envolvendo abertura de lamelas idealmente flexíveis.[4]

Neste caso verifica-se a formação de uma fronteira de fase entre uma zona exterior, intercalada com a espécie volumosa, e outra, mais interior, na qual a estrutura se encontra ainda intacta, ausente desta espécie. Deverá ser observada uma coexistência destas fases cristalinas até o final do processo, enquanto a interface caminha em direção à parte central do cristalito.

Em comparação à situação de lamelas idealmente rígidas descrita anteriormente, sistemas de lamelas idealmente flexíveis apresentam uma energia de ativação significativamente menor para os processos de troca iônica ou intercalação, pois a porção inicial das lamelas a ser separada para viabilizar a reação é bastante menor. Por outro lado, tal sistema requer ainda, durante todo o processo, uma quantidade de energia comparável àquela envolvida na formação inicial do contorno de fase para a expansão desta interface.

I. 1.1.3 - Processos em sistemas reais – sólidos de lamelas parcialmente rígidas

Sistemas reais, em princípio, devem apresentar um comportamento intermediário entre os dois extremos descritos acima, como ilustrado pela Figura 4.

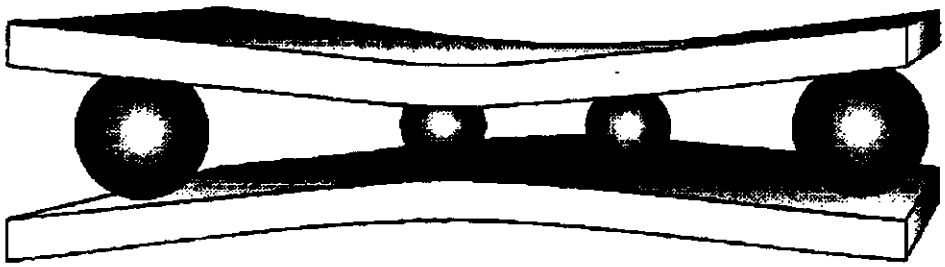

Figura 4 – Representação de reação de intercalação envolvendo abertura de lamelas em sistemas reais, isto é, lamelas parcialmente rígidas.[4]

Em virtude deste comportamento devemos esperar que a energia envolvida na abertura das lamelas seja um compromisso entre estas duas tendências opostas:

Por um lado, a energia de ativação deve ser tanto maior quanto maior for o caráter rígido do sistema, e, portanto, sensível à densidade de carga, forças de coesão cooperativas interlamelares e à própria extensão do cristalito. Por outro lado, esta tende a ser menor quanto mais flexíveis as lamelas, pelo fato da extensão a ser aberta ou deformada para que o processo possa ocorrer ser minimizada por

esta característica. Contudo, tal flexibilidade confere ao processo uma dependência energética maior por todo o percurso da reação, como colocado anteriormente.

Devemos, em sistemas reais, também estar atentos para dois fatores:

i. Nos processos de substituição de espécies volumosas por espécies menores há uma tendência de manutenção da estrutura de maior espaço interlamelar, o que pode levar à formação de fases estáveis por longos períodos de tempo, contendo um excesso de moléculas menores, antes da efetiva segregação onde se verifica o fechamento da lamela.

ii. Pelo fato do processo de intercalação, em sistemas reais, ser realizado através de uma fronteira de fase que se propaga em direção ao interior do material, característica que é mais pronunciada quanto maior a flexibilidade das lamelas, é possível que espécies sejam aprisionadas por razões difusionais no interior dos cristalitos, como ilustrado na Figura 5. Este fato é especialmente observado em reações rápidas tais como os processos de desidratação.[4,11]

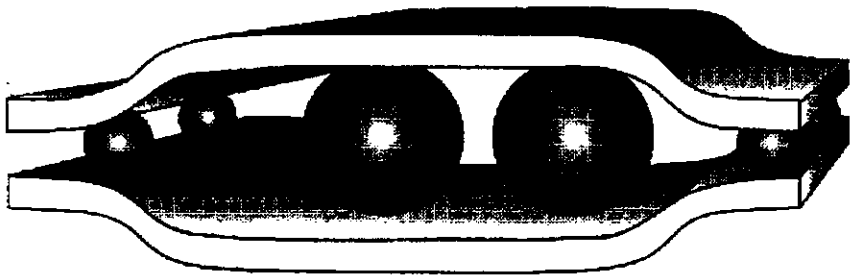

Figura 5 – Representação de íons aprisionados no espaço interlamelar pela contração das partes externas do cristalito.[4]

A despeito da quantificação da rigidez das lamelas mostrar-se algo difícil de ser realizado, a literatura reporta trabalhos sobre este assunto.[4,12]

Finalizando tais considerações gostaríamos de chamar a atenção para o fato de que, como colocado anteriormente, os aspectos aqui levantados podem ser transpostos para intercalação de íons multivalentes ou espécies moleculares, neutras ou carregadas, como, por exemplo, as aminas estudadas nesta Dissertação. Para tanto, são ainda necessárias considerações gerais sobre o tamanho e geometria da molécula, principalmente no que diz respeito ao "efeito de cobertura", à capacidade de difusão no espaço interlamelar, à carga e às interações hospedeiro-convidado.

I. 2 - Titanoniobatos Lamelares

Esta Dissertação destaca o titanoniobato de potássio de esqueleto $[TiNbO_5]^-$ como matriz lamelar de escolha para a obtenção de compósitos óxido lamelar/polímero condutor. Este composto pertence a uma extensa família de óxidos lamelares de metal(is) de transição/metal alcalino onde o metal alcalino está situado entre cadeias formadas por octaédros MO_6 compartilhados das mais diferentes formas.[13]

No caso particular do titanoniobato em estudo, sua estrutura consiste de camadas em duplo zig - zag de octaedros MO_6, que compartilham arestas e vértices. As lamelas são formadas através do encadeamento de vértices de unidades equivalentes ao longo do cristal, como ilustrado na Figura 6.[13]

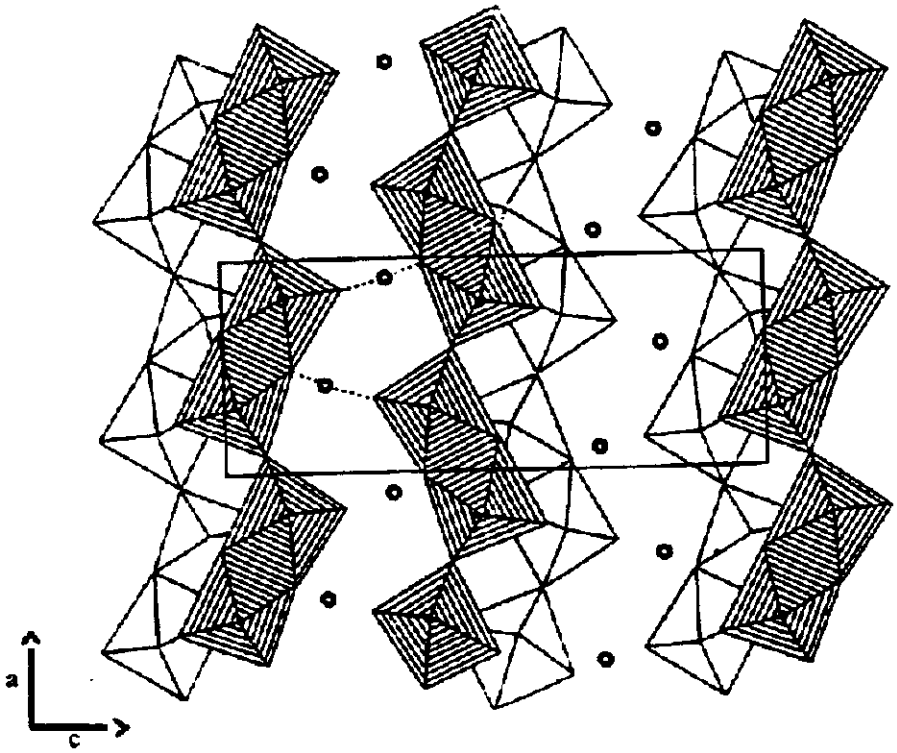

Figura 6 – Representação da estrutura do Titanoniobato lamelar de esqueleto $[TiNbO_5]^-$, projeção segundo a orientação (010). Círculos denotam contra - íons da lamela, formada pelo encadeamento de octaédros MO_6.

Titânio e nióbio ocupam, de forma indistinguível, dois sítios octaédricos gerais formando o esqueleto da lamela aniônica. O contra-íon, no espaço interlamelar, ocupa um ambiente cúbico distorcido definido por átomos de oxigênio carregados negativamente. A estrutura pertence ao sistema cristalino ortorrômbico e ao grupo espacial P_{nma}.

Este material foi inicialmente descrito por Wadsley e cols. em 1964, tendo sido sintetizado, através de uma reação no estado sólido, na forma de sal de potássio, uma estrutura que apresenta um espaçamento interlamelar de 9,2 Å. São ainda descritos na literatura mais três procedimentos de obtenção, no entanto, em sua maioria, pobremente descritos. [13,14,15,16]

Um maior detalhamento é observado no procedimento descrito por Lambert e col [14], que realiza a síntese do titanoniobato de potássio na temperatura de 900 °C, a mais baixa descrita na literatura. Este fato que deve ser levado em consideração para a obtenção de uma fase pura, uma vez que Wadsley [13] descreve a formação do óxido KTi_3NbO_9, da mesma família, à temperatura de 1300 °C. Tal reação também se processa via estado sólido a partir dos mesmos reagentes, diferenciando-se apenas pela relação estequiométrica.

Já a forma protonada deste sólido, o titanoniobato $HTiNbO_5$, exibe uma distância interlamelar de 8,3 Å, sendo a estrutura estabilizada por um forte sistema de ligações de hidrogênio que causa a contração da distância interlamelar. O estabelecimento deste sistema se deve tanto ao tamanho do próton em relação ao sítio cúbico definido pelos átomos de oxigênio voltados para o interior da lamela quanto à posição privilegiada que este assume na estrutura. [13,14]

Apesar destas fortes pontes de hidrogênio, o composto protonado é tido como um sólido mais apropriado para reações de troca iônica ou intercalação que o titanoniobato de potássio, sendo, de fato, considerado o composto mais reativo em toda a família de óxidos lamelares de titânio ou nióbio.[17]

A partir do hidrogenotitanoniobato ($HTiNbO_5$) são descritas trocas de íons inorgânicos como manganês(II), zinco(II), cádmio(II) e chumbo(II).[18] Todavia, o composto protonado tem como característica principal seu uso na intercalação de espécies básicas, sendo considerado o melhor titanoniobato para este fim, devido à possibilidade de intercalação (estequiometria de uma monoalquilamina por próton) em uma faixa de pK_a que se estende até 6. Em outros titanoniobatos o limite de reatividade para a intercalação se dá, tipicamente, com monoalquilaminas em pK_a ao redor de 9.[14]

Estudos de intercalação de monoaminas alifáticas indicam que estes processos ocorrem via a formação de uma bicamada molecular, ancorada pelo nitrogênio do grupo amino, havendo uma pequena inclinação das cadeias em relação à direção normal à lamela, como ilustrado na Figura 7.[14]

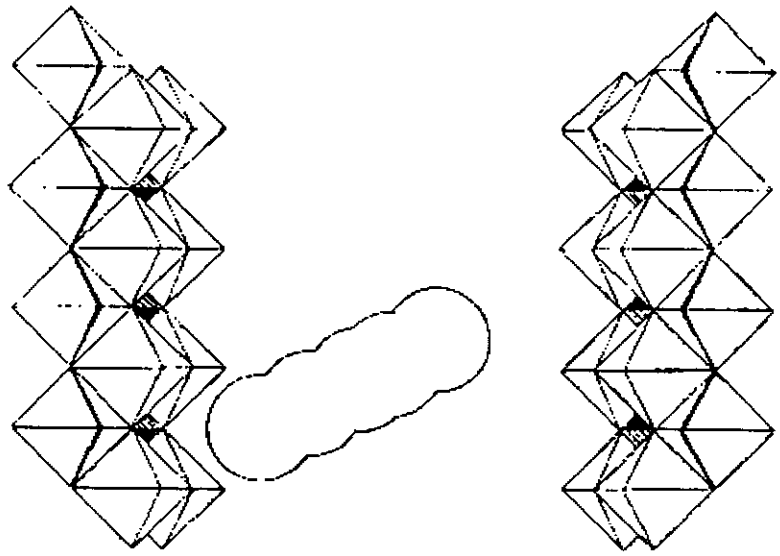

Figura 7 – Representação esquemática da configuração mais provável de moléculas de aminas lineares intercaladas no titanoniobato protonado $HTiNbO_5$.

Além da reatividade elevada desta matriz em relação à intercalação de aminas, podemos adicionar às razões de sua escolha para esta Dissertação, o fato deste sistema exibir propriedades de transferência de elétrons para espécies alojadas em seu espaço interlamelar, [15,19] o que pode ser interessante em um sistema condutor cujas propriedades podem ser controladas por processos de oxi-redução, como será discutido nas próximas seções.

I. 3 - Polímeros Intrinsecamente Condutores (PICs)

Uma propriedade marcante da maioria dos polímeros convencionais é sua incapacidade de conduzir corrente elétrica, tanto para altas freqüências quanto altas voltagens. Esta característica constitui uma propriedade marcante deste grupo e chave para várias de suas aplicações usuais.[20, 21]

No entanto, nas últimas décadas, uma nova classe de polímeros orgânicos, caracterizada pela existência de longos sistemas π estendidos, tem sido desenvolvida e cuja importância está relacionada exatamente à possibilidade de condução elétrica. Tais polímeros vêm sendo denominados de "metais sintéticos" e seu interesse vem da possibilidade de combinar, em um único material, as propriedades de processamento de um plástico àquelas associadas à condutividade de um semicondutor ou de um metal.[21]

O conhecimento de que moléculas orgânicas contendo sistemas π conjugados poderiam exibir propriedades semicondutoras remonta à década de 60. No entanto, este campo de estudo despertou pouco interesse até o final da década de 70, quando MacDiarmid e cols.[19] descobriram que o tratamento de poliacetileno, com ácidos ou bases de Lewis, acarretava em um aumento de condutividade deste material em até dezenove ordens de grandeza. Tal processo ficou conhecido como "dopagem", em analogia ao termo já utilizado para semicondutores inorgânicos cristalinos. Esta comparação deve ser tomada com ressalvas, já que a incorporação das espécies responsáveis por este processo se dá de forma estequiométrica em relação à oxidação da cadeia polimérica, podendo atingir valores significativos em massa incorporada ao material final.

Em valores absolutos, o sólido obtido por MacDiarmid e cols. apresentava uma condutividade de até 10^3 S cm^{-1}, superando aquela de qualquer polímero conhecido e atingindo uma faixa típica de semicondutores inorgânicos clássicos, Figura 8. [20-22]

O artigo de MacDiarmid [22] deu origem a intensa pesquisa na área de polímeros orgânicos intrinsecamente condutores devido, principalmente, ao fato de, à época, acreditar-se que estes novos polímeros poderiam ser processados utilizando a tecnologia corrente desenvolvida para plásticos.[21] Entretanto, tal prognóstico não se mostrou correto. De fato, os primeiros polímeros condutores eram infusíveis, insolúveis, apresentavam baixas propriedades mecânicas e térmicas e, em alguns casos, eram instáveis ao ar e à umidade, o que acabou por levar a uma certa frustração momentânea.[20, 21]

Pesquisas subseqüentes visaram, além do aumento da condutividade dos materiais sintetizados pelos processos típicos, a incorporação dos requisitos que viabilizassem seu processamento e aplicação. A despeito das limitações ainda encontradas nestes materiais, inúmeras aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas para polímeros condutores, Figura 9.

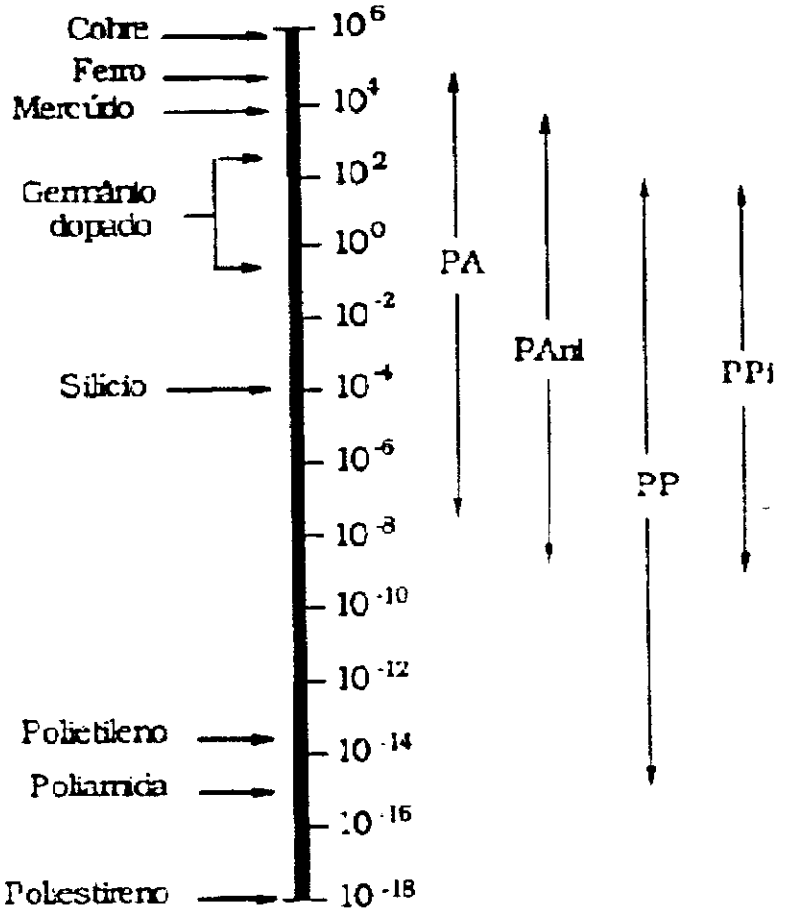

Figura 8 – Escala comparativa de valores de condutividade de sólidos clássicos, condutores e isolantes, e polímeros condutores (em S cm^{-1}). [21]

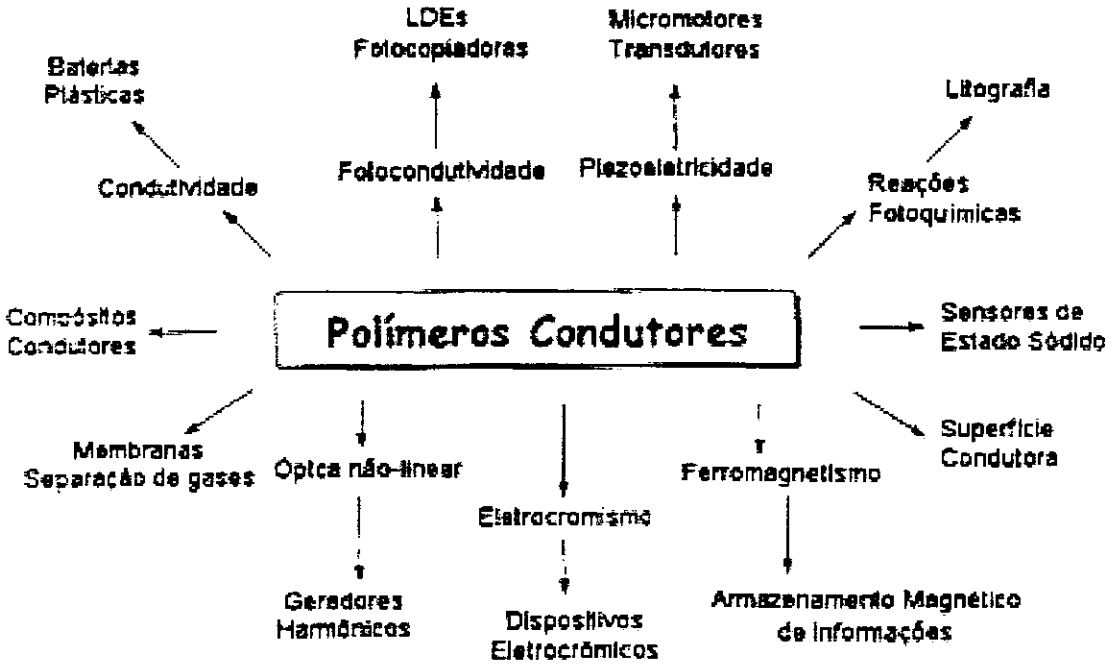

Figura 9 – Aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores.[21]

Tais aplicações são baseadas principalmente na(s): [20,21]

i. Condutividade do polímero condutor puro ou de uma blenda do polímero condutor com um polímero convencional – aplicação em diodos emissores de luz, filmes para dissipação de carga estática, blindagem eletromagnética;
ii. Propriedades eletroquímicas de oxi-redução do polímero – janelas eletrocrômicas, capacitores, dispositivos para armazenamento de energia, músculos artificiais;
iii. Formação de estados excitados no polímero – componentes para ótica não linear;
iv. Morfologia ou microestrutura do polímero – sensores químicos e catálise.

A maior parte dos estudos envolvendo polímeros condutores realizados nas últimas décadas tem focalizado principalmente três classes de compostos: poliacetileno, polifenilenos, bem como seus derivados, e polímeros poli-heterocíclicos. Seguramente, podemos citar como dois dos materiais mais extensivamente estudados nas últimas décadas o polipirrol e a polianilina.[23]

Tais polímeros são conhecidos desde o final do século passado (polianilina 1862) ou início deste século (polipirrol 1916) e, de fato, ambos têm suas primeiras denominações como "negro de anilina" e "negro de pirrol", respectivamente, sendo sua descoberta anterior à conceituação formal do que seria um polímero, datada da década de 20 por Hermann Staudinger.[24] No entanto, o seu interesse foi redescoberto apenas após o artigo de MacDiarmid, principalmente em virtude de 3 fatores: [20,21,23]

i. Facilidade de síntese e dopagem;
ii. Utilização de monômeros relativamente baratos;
iii. Boa estabilidade química às condições ambientais.

I. 3.1 – Polímeros Intrinsecamente Condutores – Polianilina

A polianilina é um material que pode ser facilmente sintetizado através de oxidação, tanto química quanto eletroquímica, da anilina em meio ácido. Sua condutividade pode variar tipicamente de 10^{-11} S cm^{-1} a 10^{1} S cm^{-1} e, como citado, este polímero apresenta excelente estabilidade ambiental, que lhe confere forte potencial tecnológico para uso em baterias orgânicas, visores eletrocrômicos, dispositivos microeletrônicos, sensores, inibidores de corrosão, indicadores ácido-base e armazenagem ótica de informações.[20,21,25]

A Figura 10 ilustra a forma usual de representação da estrutura da polianilina. A princípio, **y** pode variar continuamente entre 0 e 1; no entanto, duas formas extremas e uma forma intermediária são usualmente diferenciadas na literatura:

i. a forma totalmente reduzida (y = 1): apresentando apenas unidades benzênicas, e conhecida como leucoesmeraldina;
ii. a forma parcialmente oxidada (y = 0,5): apresentando 50% de unidades quinônicas e 50% de unidades benzênicas, e denominada esmeraldina; e

iii. a forma totalmente oxidada (y = 0): apresentando apenas unidades quinônicas, e conhecida como pernigranilina.

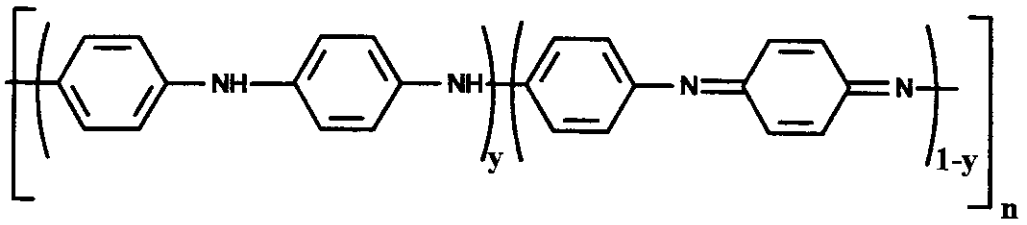

Figura 10 – Estrutura genérica da polianilina na forma básica.

Tal representação ilustra as formas básicas da polianilina, no entanto, como observado anteriormente, esta pode sofrer um processo de protonação do grupo amina, "dopagem", sendo o produto da reação da base parcialmente oxidada com um ácido, o sal esmeraldina, a forma estrutural que apresenta os maiores valores de condutividade.[20] De fato, a polianilina mostra-se única entre os polímeros condutores, tendo em vista o fato de que suas propriedades elétricas podem ser reversivelmente controladas, não apenas por mudanças de seu estado de oxidação, mas também pelo grau de protonação da cadeia polimérica, Figura 11.

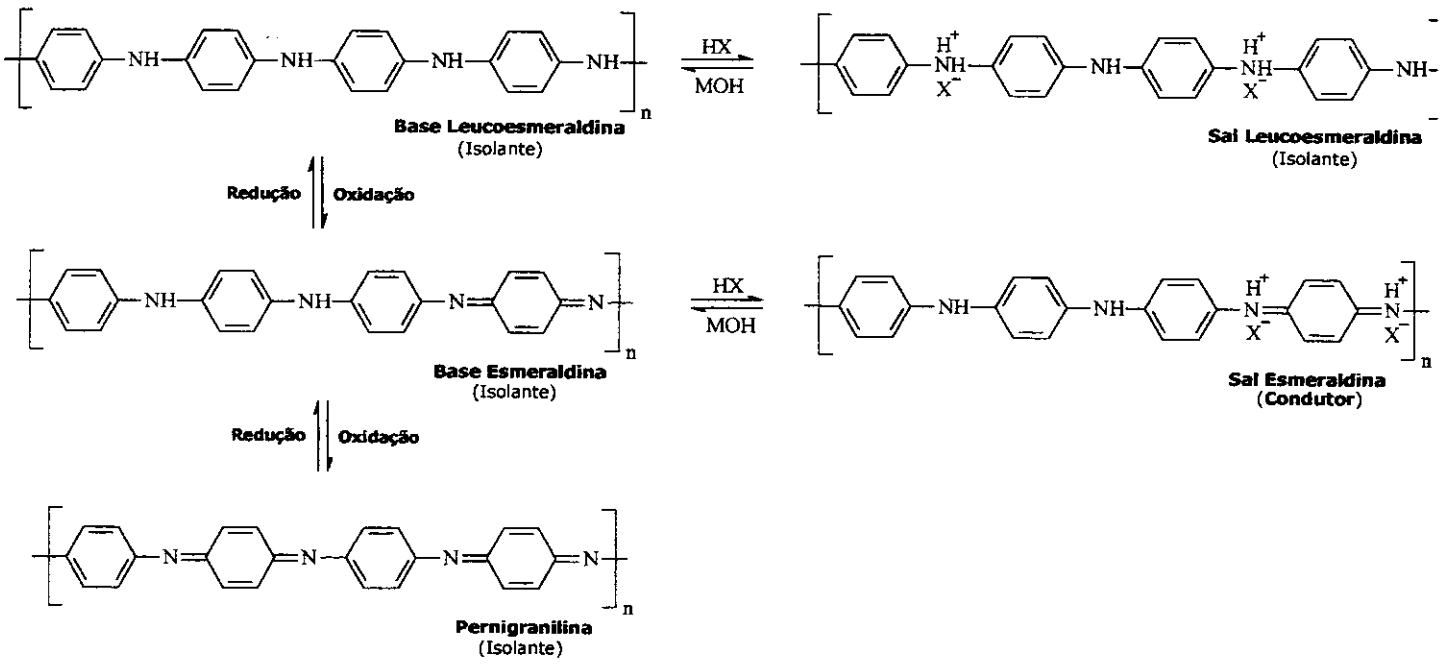

Figura 11 – Diferentes formas da Polianilina e suas formas de interconversão, por mecanismos de oxi-redução, na vertical, e protonação, na horizontal.

Experimentos eletroquímicos indicam que a polimerização da anilina ocorre a 0,8 V contra eletrodo padrão de calomelano (SCE). A existência de uma grande variedade de métodos de síntese, que resultam na formação de uma gama de produtos cuja natureza e propriedades diferem bastante,

levou à proposição de vários mecanismos de polimerização.[26-29] Todavia, consenso é estabelecido quanto ao primeiro passo do mecanismo de polimerização, que envolve a formação de um cátion radicalar, pela oxidação da molécula de anilina e abstração de um próton, independente das condições de pH do meio. Estágios subseqüentes envolvem o acoplamento de uma nova molécula de anilina e rearomatização pela perda de 2 prótons, como pode ser ilustrado pela Figura 12.[30] É importante ressaltar que a oxidação dos oligômeros é mais fácil que a oxidação dos monômeros o que se reflete em uma facilidade para o crescimento da cadeia.

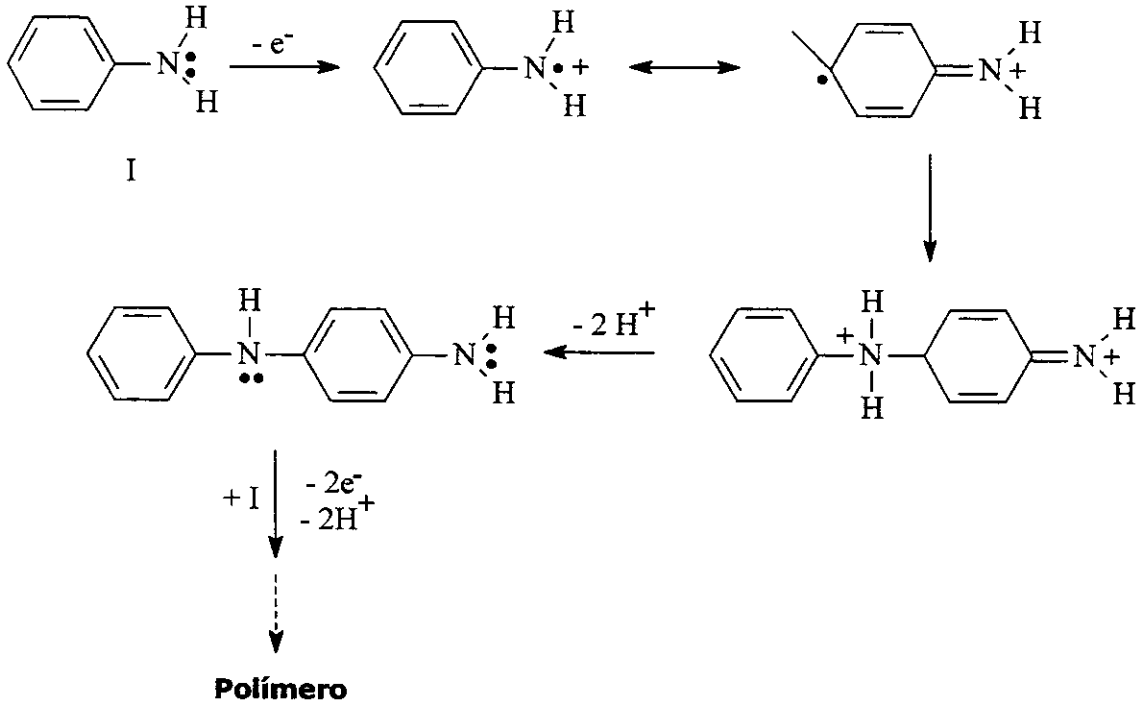

Figura 12 – Estágios iniciais do mecanismo proposto de polimerização da anilina.[30]

Podemos esperar que agentes químicos oxidantes com potencial de oxidação semelhante ou superior a 0,8 V contra SCE sejam espécies capazes de promover a polimerização química da anilina. A Tabela 1 apresenta algumas destas espécies.

Tabela 1 – Possíveis gentes oxidantes na polimerização química da anilina.[30]

Agente Oxidante	E° x EPH
$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \rightarrow 2\ SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{+3} + e^- \rightarrow Co^{+2}$	1,82
$Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3}$	1,61
$Cr^{+6} + 3e^- \rightarrow Cr^{+3}$	1,33
$V^{+5} + 3e^- \rightarrow V^{+2}$	1,00
$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0,77

A espécie oxidante tem como função principal abstrair um próton da molécula de anilina, sem, no entanto, formar uma ligação coordenativa forte com intermediário ou o polímero final.[30] O processo de polimerização é, portanto, estequiométrico em relação ao agente oxidante. Contudo, é importante evitar-se grandes quantidades desta espécie no meio reacional, em virtude da possibilidade de ocorrer degradação do polímero formado por uma oxidação excessiva da cadeia polimérica.

I. 3.2 – Polímeros Intrinsecamente Condutores – Polipirrol

O polipirrol, como a polianilina, pode ser facilmente sintetizado através de oxidação química ou eletroquímica, sendo esta última forma aquela que inicialmente despertou o interesse neste material. É preferencialmente utilizada para a obtenção de filmes finos sobre eletrodos, mostrando-se, assim, mais apropriada para a construção de dispositivos eletrocrômicos e obtenção de polímeros formados "*in situ*". Normalmente a polimerização eletroquímica dá origem a materiais com melhores propriedades condutoras.[31] Por outro lado, a síntese química do polipirrol tem como principal vantagem a possibilidade de produção deste polímero em grande escala e a baixo custo, algo difícil de ser obtido através de métodos eletroquímicos.

Dentre os vários polímeros condutores conhecidos, o polipirrol é aquele que recentemente tem sido mais freqüentemente utilizado em aplicações comerciais. [20,31] Tal fato é devido a sua grande estabilidade ambiental, sua condutividade - que pode atingir valores próximos a 10^2 S cm^{-1} - e seu potencial de formação de homopolímeros ou compósitos com propriedades mecânicas apropriadas a aplicações tais como: materiais para blindagem eletrostática e eletromagnética, sensores, baterias e eletrodos modificados.

Sua estrutura genérica é representada na Figura 13.

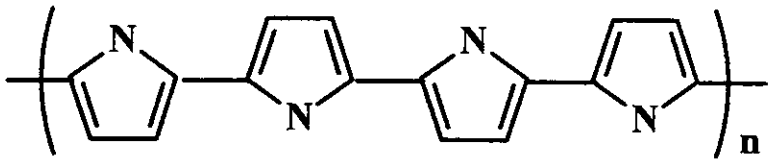

Figura 13 – Estrutura genérica do Polipirrol em sua forma aromática.

O mecanismo de polimerização proposto para o pirrol segue aquele da polimerização oxidativa do benzeno a poly-*p*-fenileno. Tem sido proposto que a reação se inicia pelo cátion radicalar $C_4NH_5^+$, que se coordena a outras unidades de pirrol, como ilustrado na Figura 14. No caso da polimerização química, o íon metálico atua como aceptor de elétrons e está provavelmente complexado ao pirrol durante os passos de polimerização e rearomatização. Em adição, é importante notar que o polipirrol sintetizado quimicamente é normalmente obtido diretamente em seu estado condutor, oxidado, onde o

íon metálico, consumido também de forma estequiométrica, atua simultaneamente como o agente dopante do sistema.[31]

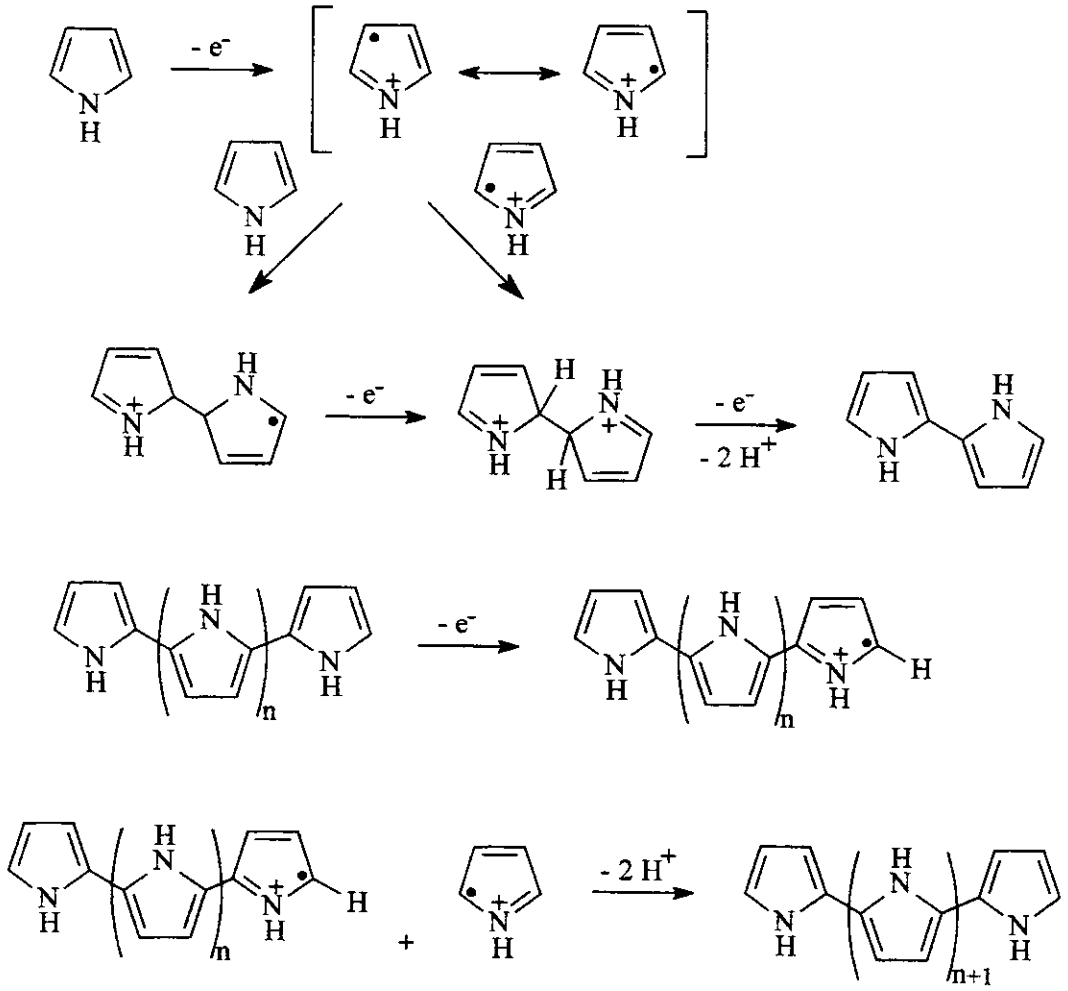

Figura 14 – Mecanismo proposto para a polimerização (eletroquímica) do pirrol.[31]

I. 3.3 - Polímeros Intrinsecamente Condutores: Questão da Condutividade

Apesar da boa estabilidade química e do baixo custo da polianilina e do polipirrol, suas aplicações tecnológicas ainda passam por duas limitações básicas: baixa processabilidade nas condições usuais de síntese e uma condutividade elétrica relativamente baixa do polímero obtido em condições típicas de produção e processamento.

Visando desenvolver materiais com maiores valores de condutividade, devemos entender que esta propriedade, em um sólido, é produto de dois fatores: número de portadores de carga e sua mobilidade.

A condutividade elétrica de muitos polímeros condutores está na mesma faixa de grandeza que a maioria dos semicondutores inorgânicos.

No entanto, diferenças fundamentais podem ser observadas nestes dois sistemas. Os semicondutores inorgânicos possuem um baixo número de portadores de carga (por volta de 10^{16} a

10^{18} portadores cm^{-3}) mas que possuem alta mobilidade, entre 10^2 e 10^5 cm^2 V^{-1} s^{-1}. Tal mobilidade é devida à alta cristalinidade e pureza destes materiais, o que acarreta um número relativamente baixo de defeitos estruturais, e, conseqüentemente, uma elevada mobilidade dos portadores, resultando nos valores observados de condutividade.

O fato dos polímeros condutores apresentarem valores de condutividade que se assemelham aos dos semicondutores inorgânicos cristalinos, deve-se apenas ao grande número de portadores de carga encontrado neste sistema (10^{21} a 10^{23} portadores cm^{-3}), já que estes apresentam valores de mobilidade bastante baixos, 10^{-4} a 10^{-5} cm^2 V^{-1} s^{-1}. Este fato é devido, principalmente, ao grande número de defeitos estruturais presentes nestes materiais. Tais defeitos, principalmente reticulações, reações colaterais à polimerização e desordem das cadeias, representam "armadilhas" aos portadores de carga, e constituem domínios no material nos quais a condutividade é suprimida.[20,21]

Os mecanismos pelos quais polímeros condutores conduzem eletricidade tem sido apresentados detalhadamente na literatura.[32-34] Em uma primeira aproximação, podemos considerar cada cadeia polimérica como um condutor unidimensional, sendo o fenômeno de condução dependente do transporte de carga interno a esta cadeia, entre cadeias diferentes e, comumente, entre diferentes domínios dentro do sólido.

O mecanismo de condução dentro de uma cadeia polimérica ocorre através da existência de portadores de carga associados a distorções eletricamente carregadas na cadeia polimérica, denominados pôlarons ou bipôlarons, gerados através dos processos de oxidação, ou seja, dopagem do material.[32,33]

A eficiência do fenômeno de condução nesta escala depende do livre caminho médio destes portadores, e, portanto, da extensão da conjugação eletrônica. Nestes sistemas, a diminuição da extensão da conjugação eletrônica, causada por acoplamentos em orientação indesejada dos monômeros, reticulação da cadeia polimérica ou mesmo por reações colaterais do processo de polimerização, como reações de inserção na dupla ligação ou reações de oxidação, tem um efeito dramático na condutividade, causando sua diminuição em ordens de grandeza, ou até mesmo extinguindo-a.[32] O fenômeno de transporte entre diferentes cadeias ou domínios do sólido, estaria associado a um mecanismo de "Variable Range Hopping" ou "Tunelamento Quântico assistido por Fônon", e portanto dependente de uma componente espacial na função de onda que prevê a probabilidade da existência, ou não, do tunelamento.[34]

Por conseguinte, tais características do mecanismo de condução apontam para uma correlação direta entre ordenamento das cadeias poliméricas, tanto em escala molecular quanto supramolecular, e condutividade. Ou seja, a diminuição do número de defeitos responsáveis pela interrupção da conjugação eletrônica, e portanto, aumento da mobilidade dos portadores de carga dentro de uma mesma cadeia, ordem molecular, e o próprio ordenamento das cadeias poliméricas e diferentes

domínios no sólido, ordem supramolecular, estão diretamente ligados à obtenção de uma maior condutividade elétrica nestes materiais.

O suporte experimental que ilustra tais considerações pode ser observado tanto pelos vários defeitos possíveis existentes em cadeias de polipirrol, Figura 15, acarretando na diminuição da ordem molecular do sistema, e conseqüente ausência do fenômeno de condução naquele trecho da cadeia. Por outro lado, o poliacetileno dopado altamente ordenado, obtido por estiramento e cristalização, apresenta condutividade de até 10^5 S cm^{-1}, aproximando-se da condutividade do cobre à temperatura ambiente.[35] Infelizmente, estas formas dopadas do poliacetileno são muito reativas para utilização na maioria das aplicações propostas para polímeros condutores [36].

Uma das abordagens mais promissoras para a obtenção de polímeros condutores com elevada condutividade consiste no "encapsulamento" das cadeias poliméricas no interior de espaços vazios de estruturas hospedeiras: poros, lamelas ou cavidades, através da polimerização "in situ" no seu interior.

Um dos métodos mais explorados nas últimas décadas, conhecido como "síntese moldada" ("template synthesis"), foi reportado pela primeira vez em 1949 por Dickey e cols. [20], recebendo tal nome porque os espaços da matriz são utilizados como "molde" e determinam a forma, o tamanho e, em alguns casos, a orientação do material sintetizado em seu interior, Figura 16.

Desta maneira, a "síntese moldada" consiste em reações do tipo hospedeiro/convidado onde o convidado é, em última análise, sintetizado no interior de espaços vazios do hospedeiro, tendo tamanho e forma controlados pela restrição morfológica de seus poros, possibilitando a organização e estabilização de materiais em micro e nano escala, sem provocar modificações substanciais na estrutura do hospedeiro.[21]

Através da "síntese moldada", tem-se obtido polímeros condutores, metais, semicondutores, novas formas de carbono e outros materiais em escala nanométrica.[21] Compósitos ou nanocompósitos são obtidos no caso onde a matriz utilizada na "síntese moldada" não é posteriormente excluída. Os nanocompósitos são materiais especialmente interessantes, pois apresentam comportamento sinergístico do polímero e da matriz, com propriedades que diferem daquelas de seus componentes individuais.[21,37,38]

Utilizando-se matrizes inorgânicas, os nanocompósitos obtidos apresentarão características híbridas, podendo apresentar melhores propriedades mecânicas, térmicas, químicas e elétricas, entre outras, requisitando sob este enfoque uma criteriosa escolha das estruturas hospedeiras e convidadas. Um exemplo interessante é a intensificação das propriedades fotoeletroquímicas observadas em nanocompósitos polímero condutor / sólido lamelar decorrente das otimizações das propriedades de carga e massa no filme polimérico obtido em ambiente restrito.[39]

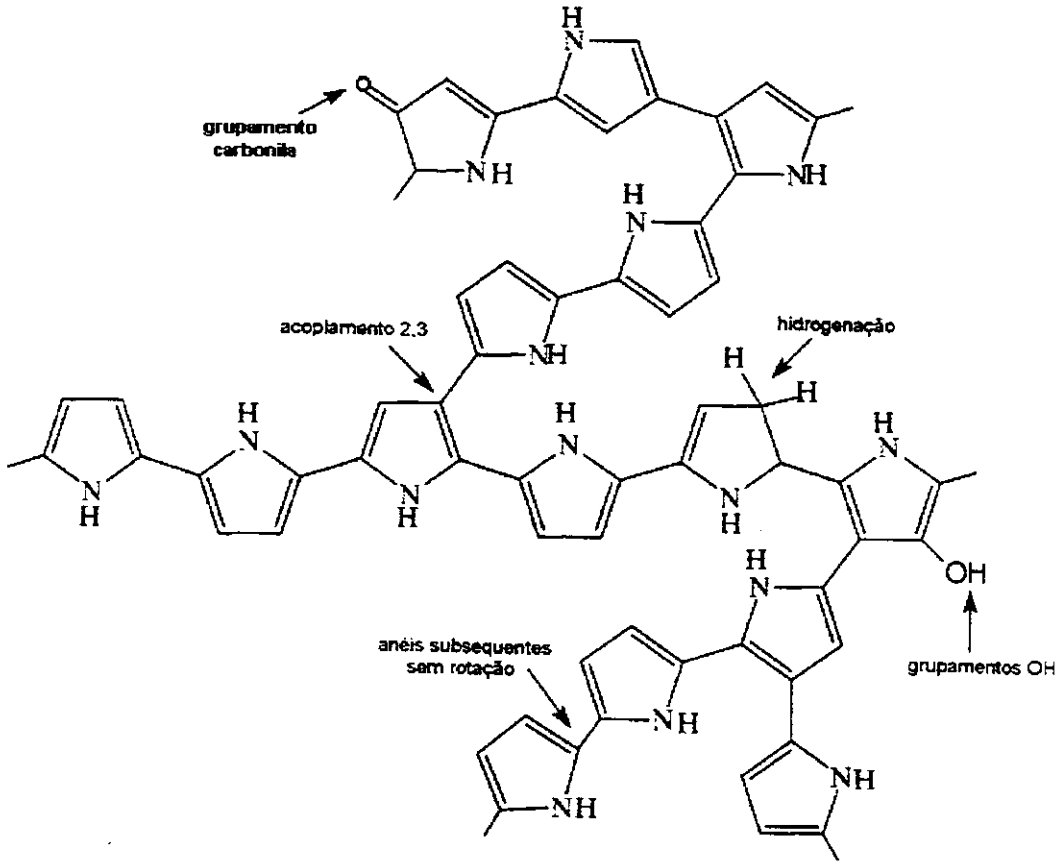

Figura 15 – Representação dos vários defeitos possíveis em cadeias de polipirrol, estima-se que no material sintetizado por rotas clássicas, 30% das ligações C-C não sejam do tipo ideal 2,5.[21]

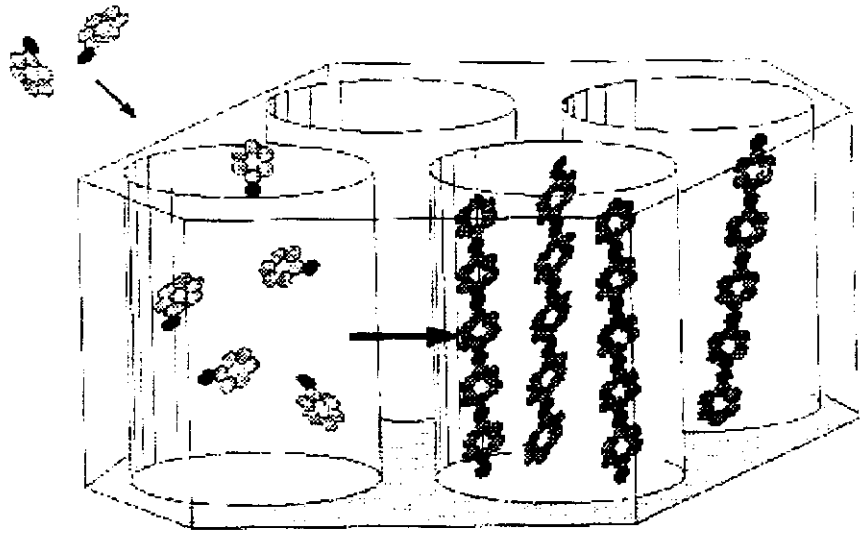

Figura 16 – Representação da síntese moldada de cadeias de polianilina em matriz unidimensional.[21]

O primeiro exemplo de obtenção de um polímero condutor no interior do espaço interlamelar de um material bidimensional foi realizado em 1987 por Kanatzidis e cols.[40], onde foi descrita a polimerização do pirrol no interior da matriz de FeOCl, via redução dos átomos de Fe^{+3} da estrutura. A partir deste trabalho, vários sistemas semelhantes foram descritos envolvendo as mais diversas matrizes lamelares, tais como V_2O_5, MoO_3, fosfato de uranila, alumino-silicatos e argilas.[21]

II. - Objetivos.

II.1 Objetivos Gerais do Projeto

Nos últimos 13 anos, o Laboratório de Química do Estado Sólido – LQES, do Instituto de Química da UNICAMP, vem se dedicando aos mais diferentes aspectos da Química do Estado Sólido e de Materiais, dentro da perspectiva de síntese, caracterização e estudo de suas propriedades físico-químicas. Os trabalhos desenvolvidos resultaram em publicações e teses sobre materiais bidimensionais e sua química de Intercalação[41-48], interações entre matrizes porosas e compostos organometálicos e polímeros condutores[48,49], resultando inclusive na cooperação outros grupos de pesquisa [50], e preparação de filmes finos de óxidos metálicos recobertos com polímeros condutores[51,52], entre outros.

Esta Dissertação tem como objetivo geral contribuir à esta linha de desenvolvimento, especialmente no que diz respeito a:

i Entendimento dos mecanismos de obtenção de nanocompósitos entre matrizes lamelares com elevada rigidez estrutural e polímeros condutores; e

ii Compreensão dos mecanismos de polimerização in situ em ambientes restritos e da interação e sinergismo entre os polímeros formados e as matrizes inorgânicas.

Portanto, tal Dissertação visa contribuir para o aumento do conhecimento do Laboratório de Química do Estado Sólido na direção da compreensão de sistemas multifásicos complexos, Sistemas Químicos Integrados, e agregar à massa crítica de conhecimentos que visem a abordagens de campos altamente interdisciplinares como dispositivos, sensores e, de forma mais geral, nanotecnologias.

II.2 Objetivos específicos

Esta Dissertação propõe a investigação dos processos de obtenção de dois compósitos através de rotas de síntese a partir da matriz de óxido lamelar do tipo titanoniobato, visando:

i. a intercalação dos monômeros, resultando na obtenção de um composto de intercalação clássico, e posterior polimerização, iniciada por um agente externo. Esta rota, de "intercalação seguida de polimerização", é proposta para a obtenção do compósito contendo polianilina; monômero com maior afinidade com a matriz; ou

ii. a inserção de um agente oxidante no espaço interlamelar da matriz, e subseqüente exposição desta matriz reativa ao monômero, resultando em um processo no qual este, ao difundir-se pelo espaço interlamelar, sofre o processo de polimerização. Esta rota, de "polimerização intercalativa", é proposta para a obtenção do sólido com polipirrol, monômero com menor afinidade com a matriz.

Independente da rota escolhida, esta Dissertação visa a caracterização extensiva das diferentes fases formadas, utilizando as técnicas de difratometria de raios X, espectroscopia Raman e Infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, análises químicas e medidas de condutividade elétrica.

III. - Materiais e Métodos

III. 1 - Reagentes Utilizados

A Tabela 2 apresenta a característica dos Reagentes utilizados no desenvolvimento desta Dissertação.

Tabela 2 – Características dos Reagentes utilizados neste Trabalho.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Carbonato de Potássio	K_2CO_3	Cinética Química	Pureza 99%
Óxido de Titânio	TiO_2	Merck	Pureza 99%
Óxido de Nióbio	Nb_2O_5	Alfa Química	Pureza 99,5%
Ácido Clorídrico 37%	HCl	Merck	Grau analítico
Nitrato de Cobre(II) trihidratado	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Ecibra	Grau Analítico
Peroxidissilfato de Amônio	$(NH_4)_2S_2O_8$	CIRQ	Pureza 98%
Pirrol	C_4H_4N	Aldrich	Pureza 98%*
Anilina	C_6H_6N	Synth	Grau Analítico*

* - Reagentes utilizados após destilação sob pressão reduzida

III. 2 - Metodologia de Obtenção dos Sólidos

III. 2.1 - Titanoniobato de Potássio Lamelar

Em almofariz de ágata foram triturados 2,01 g (1,44 x 10^{-2} mols) de carbonato de potássio, K_2CO_3, 2,33 g (2,89 x 10^{-2} mols) de óxido de titânio, TiO_2, e 3,80 g (1,44 x 10^{-2} mols) de óxido de nióbio, Nb_2O_5.

A mistura, de aspecto homogêneo por inspeção visual, foi transferida para um cadinho de platina (97% Pt – 3% Rh) o qual foi colocado em formo tipo mufla já aquecido à temperatura de reação, 950 °C. Após 8 h, o cadinho foi retirado do forno e, após resfriamento, o sólido foi novamente triturado em almofariz, sendo recolocado no cadinho e este no forno para continuação da reação.

O processo de trituração apresentado acima foi repetido a cada 12 h, considerando-se a reação como completa após 72 h de aquecimento efetivo. O material final foi novamente triturado e armazenado em dessecador contendo agente secante (sílica gel).

III. 2.2 - Titanoniobato Lamelar Protonado $HTiNbO_5$

Em balão de fundo redondo foram adicionados 3,00 g (1,15 x 10^{-2} mols) de titanoniobato de potássio. Ao sólido foram adicionados 86,6 ml de solução 6,0 mols L^{-1} de HCl em água deionizada, de forma a obter-se uma relação molar próton/potássio igual a 45.

A mistura reacional foi deixada, à temperatura ambiente, sob agitação, por 24 h. A suspensão obtida, de finas partículas e difícil filtragem, foi transferida quantitativamente para recipiente apropriado e centrifugada. Foram realizados dois novos procedimentos de troca iônica, análogos ao descrito acima, visando a obtenção de um material com maior taxa possível de prótons, totalizando 72 h de reação.

O material final foi lavado e centrifugado com 3 porções de 100 ml de água deionizada, sendo armazenado em dessecador contendo agente secante (sílica gel).

III. 2.3 - Titanoniobato de Cobre (II)

Em balão de fundo redondo foram adicionados sob agitação 0,947 g (3,92 x 10^{-3} mols) de nitrato de cobre (II) trihidratado e 25 ml de água deionizada. Após a diluição do sal, foram acrescidos 0,400 g (1,54 x 10^{-3} mols) de titanoniobato de potássio, resultando em uma razão Cu^{+2}/K^{+} de 2,5 no meio reacional. A suspensão foi deixada reagir à temperatura ambiente por 24 h, sendo ao final centrifugada em recipiente apropriado e separada do líquido sobrenadante.

O material final obtido foi lavado com 2 porções de 20 ml de água deionizada, sendo seco em sistema de vácuo dinâmico (pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr) por 30 min e armazenado em dessecador contendo sílica gel como agente secante. Amostras que apresentam maior tempo reacional foram obtidas a partir de trocas sucessivas seguindo o mesmo procedimento acima descrito.

III. 2.4 - Compósito Polipirrol – Titanoniobato de Cobre

Em balão de fundo redondo contendo 10 ml de pirrol, recém destilado, foram adicionados, sob agitação, 0,100 g (1,98 x 10^{-4} mols) de titanoniobato de cobre (II). O material foi deixado reagir em recipiente selado sob argônio à temperatura ambiente por 6 ou 14 dias.

Ao final do período de reação o sólido foi recuperado por centrifugação, lavado com duas porções de 20 ml de uma mistura 2:1 v/v de água deionizada / etanol e seco em sistema de vácuo dinâmico (pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr) por 30 min sendo, então, armazenado em dessecador contendo agente secante (sílica gel).

III. 2.5 - Composto de Intercalação de Anilina

Em balão de fundo redondo contendo 15 ml de uma solução 6 mol L^{-1} de ácido clorídrico foram adicionados 0,75 g (2,89 x 10^{-3} mols) de titanoniobato de potássio. Após 45 min sob agitação, a suspensão foi centrifugada em recipiente apropriado e o sólido foi separado do líquido sobrenadante. Ao material ainda úmido, novamente em balão de fundo redondo, foram adicionados 10 ml de anilina recém destilada, sendo o material deixado em reação sob agitação, em recipiente selado sob atmosfera de argônio à temperatura ambiente por 5 dias.

Findo este período, o sólido foi recuperado por centrifugação e lavado com duas porções de 20 ml de mistura água deionizada - etanol 7:3 v/v. O sólido final obtido foi seco em sistema de vácuo dinâmico (pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr) por 30 min e armazenado em dessecador contendo agente secante (sílica gel).

III. 2.6 – Compósito Polianilina – Titanoniobato

Em balão de fundo redondo foram adicionados 0,20g do intercalato de anilina a 20 ml de solução de HCl 2,0x10^{-3} mol L^{-1} contendo 0,15 g (6,6 x 10^{-4} mols) de peroxidissulfato de amônio. Após uma hora de reação sob agitação à temperatura ambiente, o sólido foi recuperado por centrifugação e lavado com duas porções de 20 ml de água deionizada. O material final obtido foi seco em sistema de vácuo dinâmico (pressão de aproximadamente 10^{-3} Torr) por 30 min e armazenado em dessecador contendo agente secante (sílica gel).

III. 3 - Técnicas de Caracterização

III. 3.1 - Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando em modo varredura com radiação CuKα (λ = 1,5418 Å). Condições de trabalho: Tensão 40 kV, Corrente 30 mA, Fendas divergentes 0,5 mm, Fenda de coleta 0,3 mm, velocidade de varredura de 1° por minuto em 2θ e acumulação para leitura a cada 0,6 s.

III. 3.2 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros infravermelho, com transformada de Fourier, foram obtidos em espectrômetro Bomen MB-Series, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}.

As amostras foram estudadas em modo transmissão, sob a forma de pastilhas preparadas a partir da dispersão dos sólidos em KBr ou entre janelas de CsI a partir de dispersões dos sólidos em óleo mineral (Nujol) ou hidrocarboneto halogenado (Fluorolube), com 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1}.

III. 3.3 - Espectroscopia Raman com Resolução Espacial

Os espectros Raman foram obtidos em um Espectrômetro Renishaw Raman Imaging Microprobe System 3000, acoplado a um microscópio óptico, com resolução espacial de 1,5 μm, utilizando como fontes de excitação lasers de He-Ne, emitindo em 632,8 nm, ou de íon Argônio, emitindo em 488 nm. Os espectros foram obtidos com potências do laser de 0,7 ou 0,07 mW de acordo com a intensidade de espalhamento e estabilidade observada para cada região das amostras. Estas foram analisadas na forma de pó depositados sobre lâminas de vidro. A faixa espectral analisada foi de 200 a 2000 cm^{-1}, com acumulações variando de 1 a 40.

III. 3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JMS T-3000, com aceleração de 20 kV. As amostras na forma de pó foram fixadas em porta-amostra de latão com fita adesiva de carbono (Ted Pella, Inc.), sendo metalizadas com ouro, pela técnica de *sputtering*, utilizando-se um metalizador Bal-Tec MED 020.

III. 3.5 Análise Elementar de Potássio

Determinação do teor de potássio presente no material protonado foi realizada de forma indireta através da quantificação do potássio liberado para a solução reacional durante a troca iônica. A análise foi realizada através da técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma com acoplamento induzido (ICP) em equipamento Perkin Elmer Optima 3000DV. A curva de calibração para a análise elementar foi realizada utilizando procedimento padrão através de soluções de cloreto de potássio em meio aquoso com diferentes concentrações. Coeficiente de correlação obtido para a curva de calibração foi igual a 0,9998.

III. 3.6 - Análise Elementar de C, H e N

As determinações de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas utilizando-se um analisador Perkin-Elmer, modelo 2400.

III. 3.7 Condutividade Elétrica

Os valores de condutividade dos compósitos obtidos nesta Dissertação foram determinados a partir de medidas de resistividade, através da utilização de sonda 4 pontas, de pastilhas do pó obtido prensadas a 140 Kg cm^{-2}, em pastilhador análogo ao utilizado para confecção de amostras para infravermelho.

A montagem experimental utilizada consistia na utilização de um sistema de 4 pontas Cascade Microtech C4S-64 e fonte de tensão Keitley 617, onde é aplicado um potencial constante, ligada em série a um multímetro, que mede a corrente nas pontas externas. Outro multímetro ET-2500 é utilizado para medir a tensão gerada nas pontas internas.

A resistividade foi calculada a partir da relação:

$$\rho = V.i^{-1}.w.C_3 \qquad \textbf{(Equação 3)}$$

onde ρ é a resistividade, V é a tensão, em volts, medida entre as pontas internas, i é a corrente, em ampères, gerada pelo potencial aplicado nas pontas externas, w é a espessura da pastilha (em centímetros); a distância entre as pontas utilizadas foi de 4,53 mm. C_3 é um fator de correção da técnica, que em todos os experimentos realizados nesta dissertação tem o valor de 0,9995.

A condutividade (σ) foi calculada pela relação:

$$\sigma = \rho^{-1} \qquad \textbf{(Equação 4)}$$

sendo expressa em S cm^{-1} segundo as relações dimensionais aqui expressas.

IV - Resultados e Discussão

IV. 1 – Caracterização dos Óxidos Reagentes

Em reações no estado sólido, as características estruturais dos reagentes de partida podem vir a ter um papel fundamental na obtenção dos materiais desejados. Portanto, o primeiro passo na discussão da obtenção da matriz lamelar utilizada neste Projeto, o titanoniobato de esqueleto $[TiNbO_5]^-$, foi a caracterização da estrutura dos precursores utilizados em sua síntese.

Neste sentido, apresentaremos nesta primeira seção uma breve descrição da estrutura dos óxidos de titânio e nióbio utilizados nos procedimentos de síntese.

IV. 1.1 - Óxido de Titânio

Podemos observar pela técnica de difratometria de raios X, Figura 17, que o reagente de titânio utilizado nos procedimentos de síntese aqui descritos consiste na fase cristalina anatásio, de estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial $I4_1/amd$. [53]

A detecção desta fase, em sua forma pura, é realizada pela observação das reflexões referentes às distâncias interplanares de 3,52 Å, 2,43 Å, 2,38 Å, 2,33 Å e 1,90 Å, que podem ser indexados aos planos (101) (3,52 Å), (103) (2,431 Å), (004) (2,378 Å), (112) (2,332 Å) e (200) (1,892 Å). Tais planos apresentam as seguintes intensidades normalizadas: 100, 10, 20, 20 e 35, respectivamente.[53]

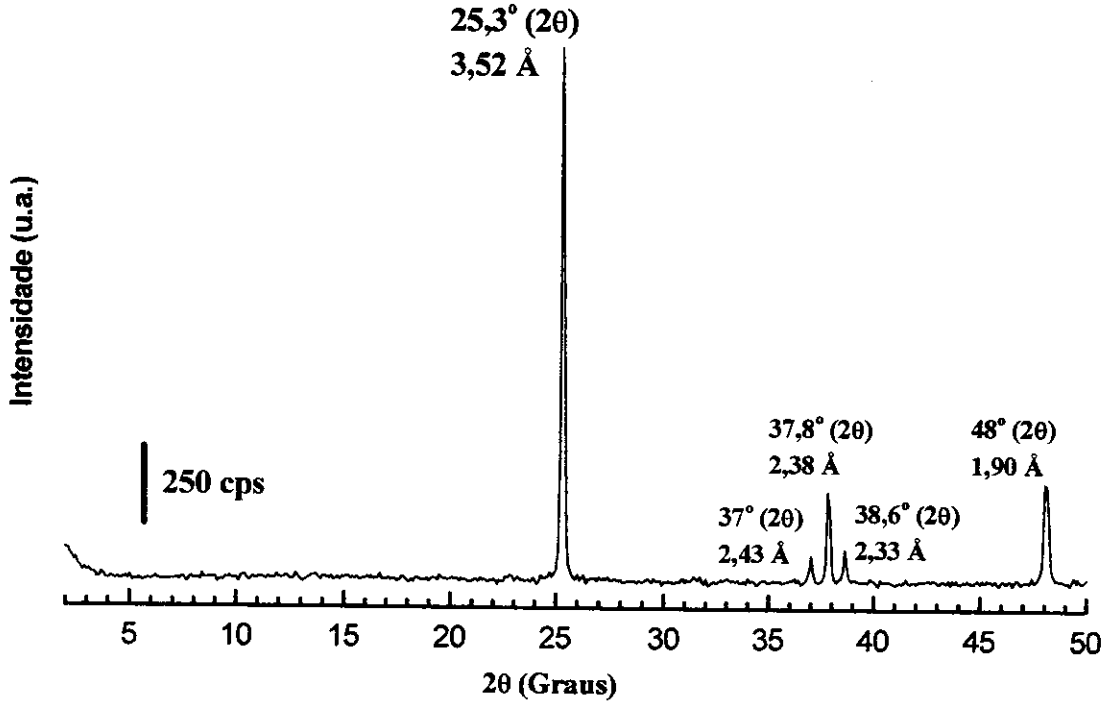

Figura 17 – Difratograma de raios X, pó, do óxido de titânio utilizado nos procedimentos de síntese descritos.

Quanto ao espectro vibracional, a análise do fator - grupo do óxido de titânio, fase anatásio, indica a existência de seis modos de vibração ativos na espectroscopia Raman, $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, e uma vibração adicional também ativa no infravermelho, B_{2u}, ilustrados na Figura 18.[54,55]

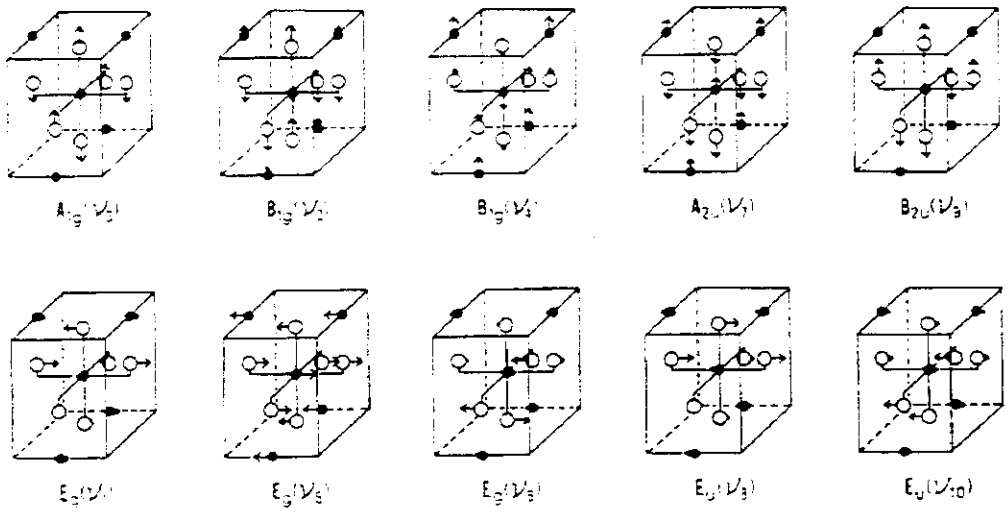

Figura 18 – Deslocamentos dos vários átomos em cada retículo ótico para as várias vibrações possíveis na estrutura do anatásio. Círculos cheios denotam átomos de titânio e círculos vazios denotam átomos de oxigênio.[54]

A atribuição tentativa das bandas do espectro obtido a partir do óxido de titânio aqui utilizado, Figura 19, segue o trabalho de Balachandran e Eror [54]. Podemos atribuir a banda mais intensa no espectro Raman, observada na região de 638 cm^{-1} a uma das 3 bandas dos modos E_g, reportadas em 147 cm^{-1}, 198 cm^{-1}, e 640 cm^{-1}. A banda em 515 cm^{-1} é na verdade um dubleto que pode ser resolvido a baixas temperaturas dos modos A_{1g} e B_{1g}. A última banda que se destaca no espectro, em 396 cm^{-1}, é atribuída ao modo B_{1g}, reportado em 398 cm^{-1}.

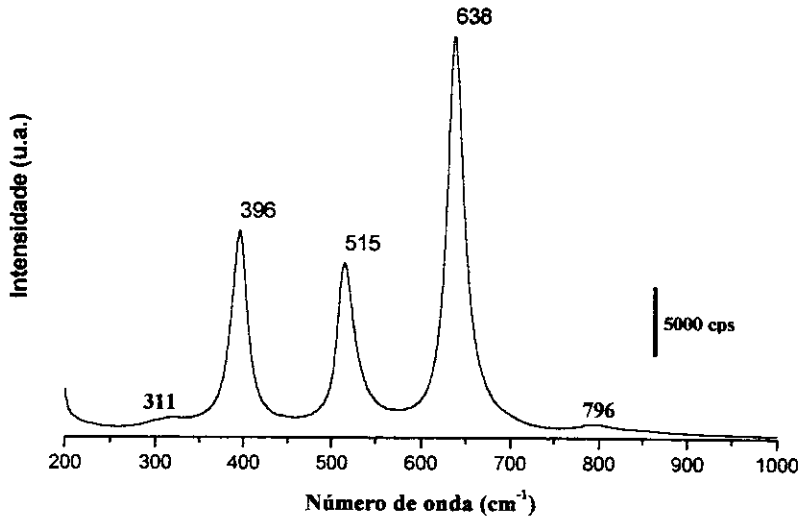

Figura 19 – Espectro Raman do óxido de titânio utilizado nos procedimentos de síntese descritos. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

Podemos ainda observar duas bandas largas de baixa intensidade, em 796 cm^{-1} e 311 cm^{-1}, que podem ser atribuídas ao primeiro harmônico da banda relativa ao modo B_{1g}, em 396 cm^{-1}, e a fenômeno de espalhamento de segunda ordem e/ou banda induzida por desordem, em 796 cm^{-1}.

Tais dados de espectroscopia Raman, juntamente com os dados de difratometria de raios X, confirmam que o óxido utilizado consiste da fase anatásio pura. A importância da utilização desta fase na estratégia de síntese escolhida deve-se à desestabilização estrutural proporcionada pela transição de fase anatásio\rutilo, a 700°C, que permite de forma cooperativa a formação da estrutura do titanoniobato lamelar.

IV. 1.2 - Óxido de Nióbio

Óxido de nióbio é conhecido por existir em várias formas polimórficas constituídas por diferentes encadeamentos de blocos de octaedros NbO_6 com vários graus de distorção.[56,57]

Podemos observar pelo difratograma do óxido de nióbio utilizado nos procedimentos de síntese, Figura 20, que este sólido consiste em uma mistura de fases denominadas H e T. Tais fases são evidenciadas pelas reflexões em 23,8° e 24,8° (2θ), características da fase H, e em 22,7° e 28,4° (2θ), características da fase T.[53]

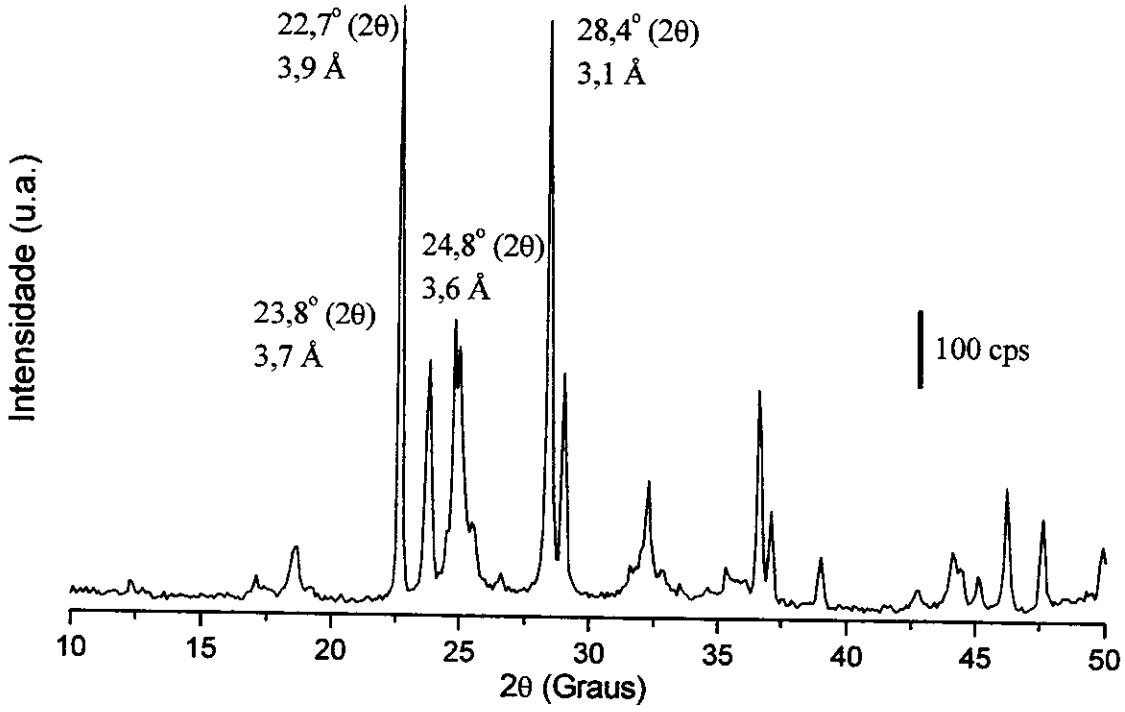

Figura 20 – Difratograma de raios X, pó, do óxido de nióbio utilizado nos procedimentos descritos.

No tocante à espectroscopia vibracional, podemos afirmar que os óxidos de nióbio tipicamente apresentam baixa simetria em suas redes estendidas de octaedros NbO_6, o que tornaria uma análise completa via fator-grupo extremamente complicado e distanciado das necessidades deste trabalho.

Em sistemas de óxidos de metais contendo nióbio, titânio ou tungstênio, as forças de ligação dentro do octaédro definido pelo íon metálico e seus átomos de oxigênio são bastante superiores às forças de coesão do cristal. Assim, as freqüências internas de vibração do grupo MO_6 no sólido devem ser bastante parecidas com as de íons livres apresentando estrutura semelhante, enquanto as freqüências de vibração externas devem ficar em valores bem mais baixos que os modos internos. Esta característica viabiliza a utilização da abordagem dos modos internos, ou seja, a comparação dos modos e freqüências de vibração do composto estendido com íons octaédricos de estrutura semelhante, e exemplifica sua utilidade em sistemas onde uma abordagem estritamente via fator-grupo seria bastante dificultada.[56]

A espectroscopia Raman mostra-se bastante interessante para o estudo da ordem a curta distância nestas situações em virtude de sua sensibilidade à ordem de ligação em óxidos metálicos, especialmente no que diz respeito aos modos de estiramento metal-oxigênio. [57]

Portanto, segundo a abordagem dos modos internos, podemos entender os vários tipos de estruturas presentes nas diferentes fases de óxidos de nióbio como encadeamentos nas mais variadas formas de octaedros NbO_6 exibindo diferentes graus de distorção. Tais distorções podem ser classificadas em duas categorias:[57]

- Octaedros com pequeno grau de distorção, comparáveis aos octaedros exibidos em compostos como $LiNbO_3$, $NaNbO_3$ e $KNbO_3$. Este tipo de estrutura é mais observada para octaedros que compartilham arestas e apresenta freqüências ativas no espectro Raman na região entre 500 cm^{-1} e 700 cm^{-1}.
- Octaedros com alto grau de distorção, similares a octaedros existentes em compostos como $AlNbO_4$ e $Nb(HC_2O_4)_5$. Este tipo de estrutura é mais característica de octaedros que compartilhem vértices, apresentando freqüências ativas no Raman na região entre 850 cm^{-1} e 1000 cm^{-1}.

Podemos observar que o espectro Raman do óxido aqui utilizado, Figura 21, apresenta bandas nestas duas regiões, evidenciando a existência destes dois tipos de octaedros NbO_6.

Uma comparação com o espectro Raman da fase H-Nb_2O_5 descrita na literatura, Figura 22,[56] deixa claro que as estruturas, a curta distância do sólido, são semelhantes. Podemos assim atribuir, de forma tentativa, a banda em 992 cm^{-1} ao estiramento simétrico da unidade Nb=O terminal, sendo a banda em 897 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico da mesma ligação, descritos respectivamente em 997 cm^{-1} e 900 cm^{-1}. As bandas entre 750 cm^{-1} e 500 cm^{-1} são atribuídas, como discutido acima, aos diversos modos de vibração de estruturas NbO_6 pouco destorcidas. A banda em 838 cm^{-1} pode ser atribuída a modo de vibração da unidade Nb—O—Nb colinear, reportado em 840 cm^{-1}.[56]

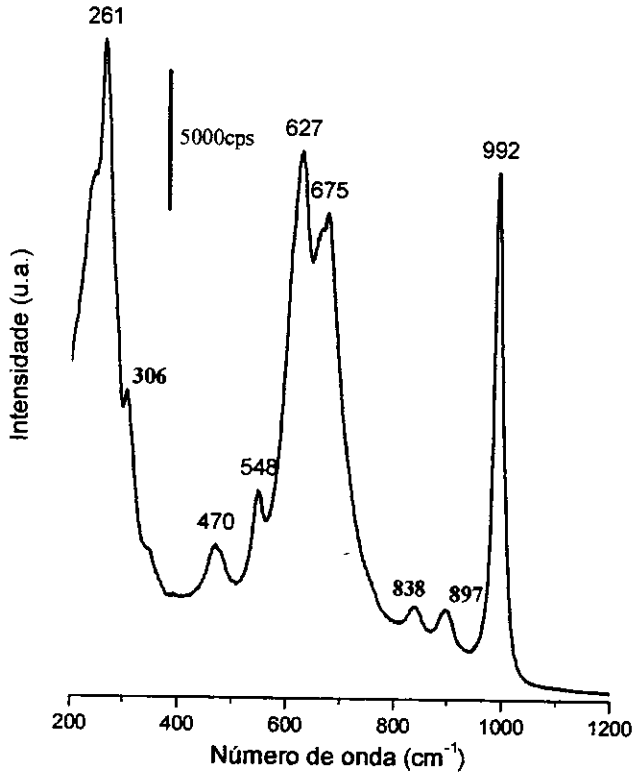

Figura 21 – Espectro Raman do óxido de nióbio utilizado nos procedimentos aqui descritos. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

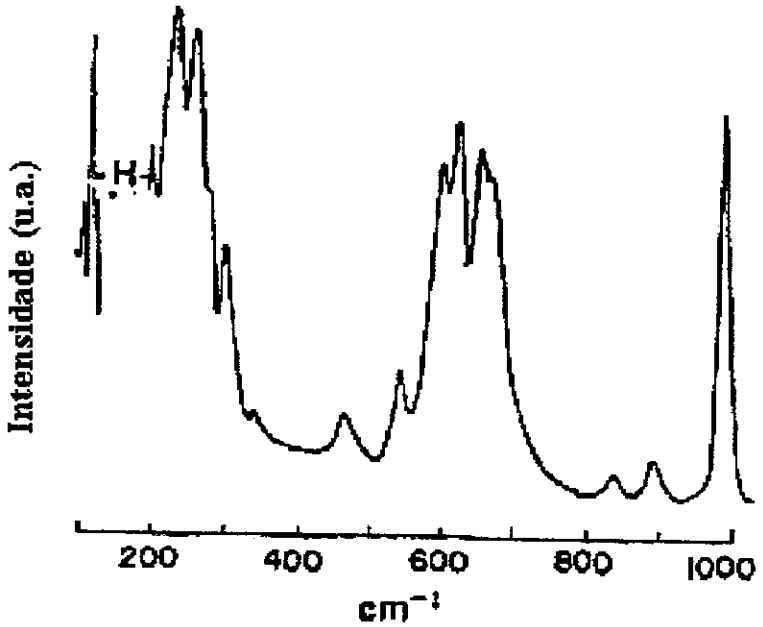

Figura 22 – Espectro Raman da fase H-Nb_2O_5 reportada na literatura[56].

IV. 2 - O Titanoniobato lamelar $KTiNbO_5$

O titanoniobato lamelar $KTiNbO_5$ consiste na matriz primeira a partir da qual os compósitos serão obtidos, sendo o entendimento de seu comportamento estrutural fundamental à compreensão do mecanismo de formação e estrutura dos compósitos desejados.

A aparência deste material durante a síntese evolui de um pó branco, para um pó de cor ligeiramente amarelada e bastante fino. Aparentemente, a reação processa-se preferencialmente na camada externa da massa de regentes, visto que é nesta parte onde se verifica uma mudança de coloração mais expressiva. Este aspecto faz com que vários procedimentos de trituração e aquecimento tornem-se necessários, fato comum em reações no estado sólido.

Discutimos a seguir os resultados obtidos na caracterização da evolução do sólido durante sua síntese.

i. Difratometria de raios X

Podemos observar na Figura 23 uma comparação entre os difratogramas de raios X da mistura física dos reagentes e de seus componentes isolados. Pode ser facilmente observado que o difratograma da mistura consiste em uma sobreposição dos componentes individuais. Identificamos, reflexões de baixa intensidade associadas ao carbonato de potássio, de baixa cristalinidade, em regiões próximas a 12° e entre 30° e 35° (2θ), bem como reflexões mais intensas referentes ao óxido de titânio, em 25,3° (2θ) e ao óxido de nióbio, em 22,7°, 28,4° e 29,0° (2θ).[53]

Visando o acompanhamento da evolução estrutural do sólido durante a síntese, uma seqüência de alíquotas foi retirada durante os vários procedimentos de trituração. Os difratogramas de raios X obtidos destas alíquotas, Figura 24, demonstram a substancial modificação estrutural ocorrida tanto em comparação ao difratograma da mistura física quanto no decorrer do tempo de reação.

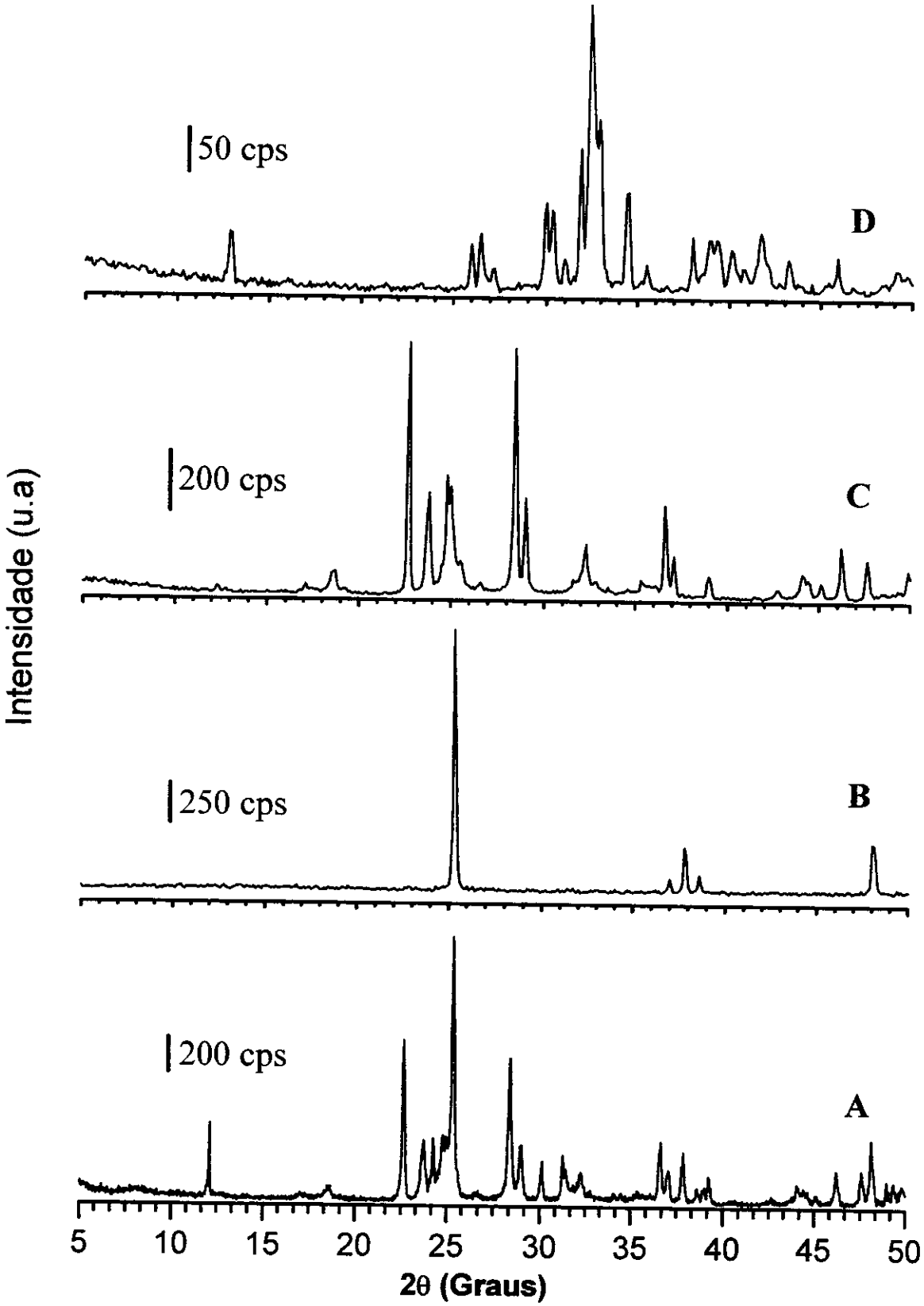

Figura 23 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X da mistura física dos reagentes (A), óxido de titânio (B), óxido de nióbio (C) e carbonato de potássio (D).

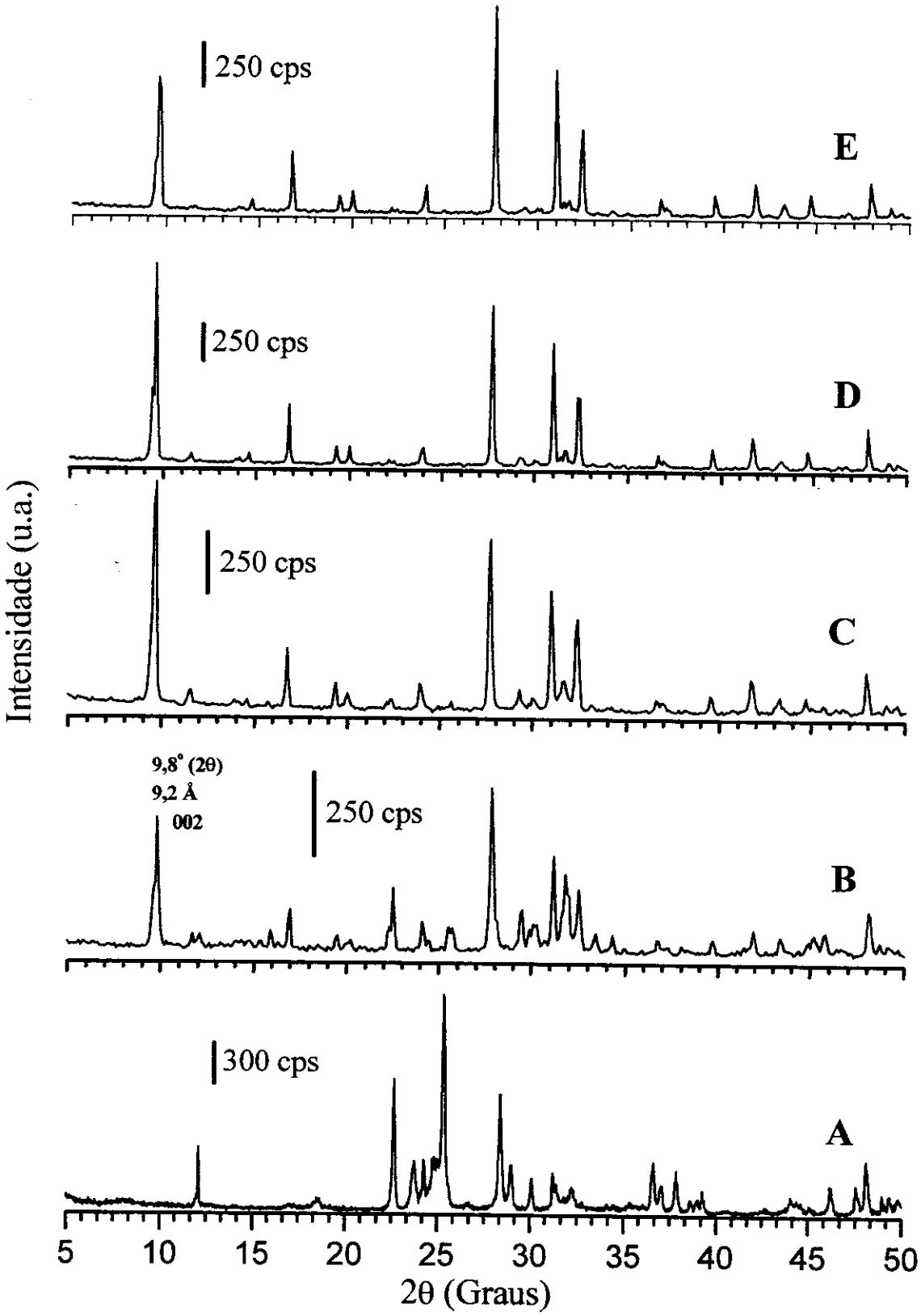

Figura 24 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X da mistura física dos reagentes (A), após 8 h de reação (B), após 20 h (C), 44 h (D) e 68 h de reação (E).

Após oito horas de síntese podemos verificar uma diminuição significativa, ou até mesmo o desaparecimento, dos picos mais intensos no difratograma da mistura reacional, indicando a destruição da estrutura a média e longa distância dos óxidos de nióbio e titânio, e a decomposição do carbonato de potássio.

Pode ser observado, já neste estágio, o surgimento do pico relativo ao plano (002) (9,8° (2θ) / d 9,2 Å), bem como seu segundo harmônico, indicando a formação da estrutura lamelar nesta etapa inicial de reação.[14]

Observamos também a evolução das várias reflexões em direção à esperada para a estrutura final, bem como, o decaimento em intensidade dos picos ainda observados associados à estrutura cristalina dos reagentes ou de estruturas intermediárias, como por exemplo, do pico em 31,8° (2θ).

É exibido na Figura 25 o difratograma do material final, obtido após 72 h de síntese. Este mostra-se bastante semelhante àquele apresentado na literatura na qual foi baseado seu procedimento de obtenção [14], como pode ser observado pelas comparações entre os dados exibidos na Tabela 3 e na Figura 26.

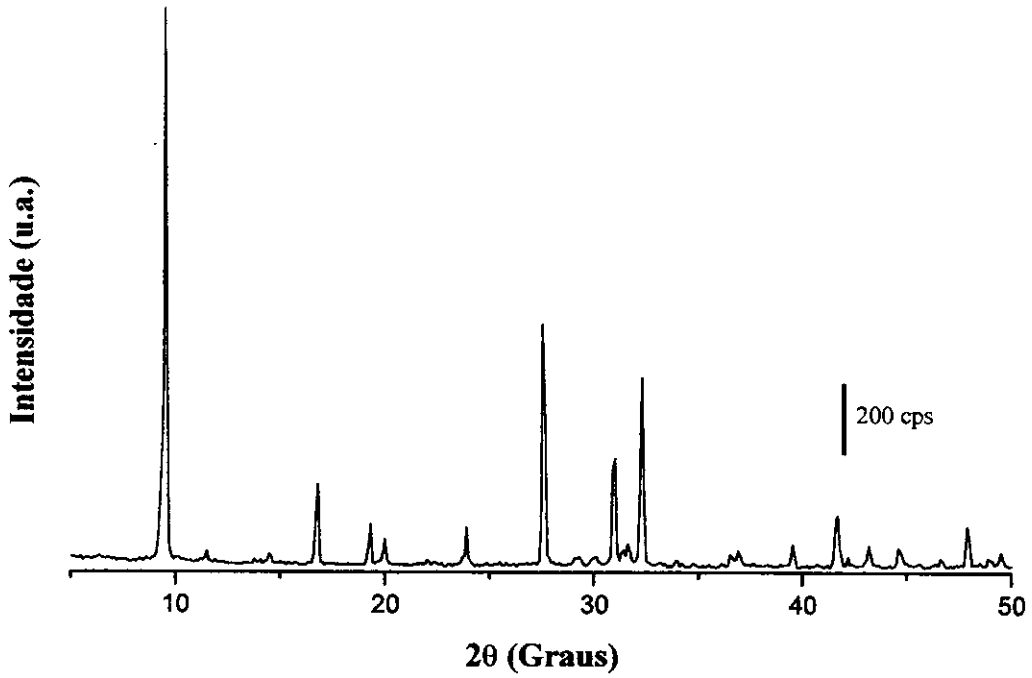

Figura 25 – Difratograma de raios X do titanoniobato de potássio em sua estrutura final.

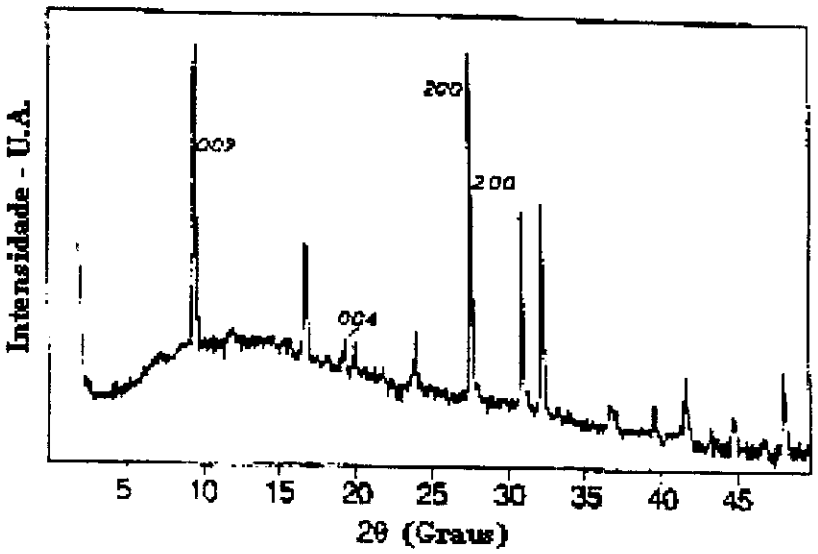

Figura 26 – Difratograma de raios X do titanoniobato de potássio policristalino descrito na literatura a partir de procedimento semelhante ao utilizado.[14]

Tabela 3 – Dados de difratometria de raios X obtidos neste trabalho e sua comparação com a literatura.

$KTiNbO_5$			
Lambert e cols.[14]		**Este trabalho**	
d(Å)	**I/I_o**	**d(Å)**	**I/I_o (hkl)**[17]
9,12	100	9,22	100 (002)
5,32	49	5,28	15
4,63	27	4,60	08 (004)
4,47	26	4,44	06
3,73	29	3,72	08
3,25	94	3,23	44 (200)
2,90	58	2,89	21
2,79	60	2,77	35
2,45	12	2,46	03
-----	-----	2,43	04
2,29	12	2,28	05
2,18	19	2,17	10
2,10	07	2,09	05
2,03	10	2,03	05
1,90	21	1,90	08

Apesar da linha de base do difratograma apresentado por Lambert e cols.[14] indicar claramente a presença de material não cristalino, observamos a coincidência das posições relativas aos picos mais intensos nos dois difratogramas, guardada a imprecisão da determinação gráfica dos dados da literatura, confirmando a obtenção da estrutura desejada. A diferença observada em relação à intensidade relativa de alguns picos está, provavelmente, relacionada a características de textura das amostras, aspecto este, muito comum em sistemas bidimensionais (lamelares).

ii Espectroscopia Raman

Outro aspecto distinto das reações no estado sólido a altas temperaturas, é o fato destas se processarem através de mecanismos de difusão na interface dos grãos dos reagentes. Deriva-se daí a necessidade de uma trituração exaustiva, que visa a melhor homogeneização possível do material, levando à maximização da área de contato entre os diferentes reagentes e permitindo a exposição de novas superfícies à reação, viabilizando a continuidade do processo reacional.

Mesmo após triturações exaustivas, usualmente, as reações no estado sólido não se processam de forma homogênea por toda a extensão da amostra. Pode-se comumente observar em áreas diferentes do material sintetizado níveis de evolução estrutural, e talvez composicional, distintos.[58]

Neste cenário, técnicas com resolução espacial, e que, portanto, permitam uma sondagem dos diversos domínios da amostra, podem adicionar informações importantes ao esclarecimento da evolução estrutural do material obtido. Ao contrário da difratometria de raios X, cuja seção de amostragem em nossa montagem típica é da ordem de 4 cm^2, sensível a uma "média" da estrutura exibida pelo material, a espectroscopia Raman com resolução espacial, onde a resolução de amostragem é da ordem de $1,5 \times 10^{-6}$ m, proporciona uma análise mais detalhada dos diferentes domínios estruturais da amostra que estejam nesta escala de tamanho.

Além disto, esta técnica, independente da resolução espacial acessível pela montagem utilizada nestes experimentos, apresenta-se como uma ferramenta bastante útil nos estudos da estrutura a curta distância de óxidos metálicos por sua sensibilidade à ordem de ligação, especialmente no que diz respeito aos modos de estiramento metal-oxigênio, como colocado anteriormente. [57] Tal característica diferencia esta técnica em comparação à espectroscopia na região do infravermelho, na qual as bandas associadas a estes óxidos normalmente se apresentam largas e mal definidas, dificultando uma análise mais aprofundada.

A Figura 27 apresenta uma comparação entre os espectros Raman dos reagentes isolados utilizados na síntese do titanoniobato lamelar e sua mistura mecânica.

A partir desta figura verificamos que o espectro da mistura mecânica dos reagentes consiste, como seria esperado, em uma sobreposição dos picos relativos aos reagentes isolados. O espectro da mistura reacional é caracterizado por bandas intensas em 637 cm^{-1}, 514 cm^{-1} e 396 cm^{-1} relacionadas ao óxido de titânio, fase anatásio, acompanhado dos picos relativos ao carbonato de potássio, em 1061

cm^{-1}, e ao óxido de nióbio em 992 cm^{-1}, 303 cm^{-1} e 259 cm^{-1}, estes últimos apresentando uma diminuição acentuada de intensidade.

Podemos ainda inferir uma diminuição da cristalinidade do óxido de Nióbio, em vista ao aparecimento de pico largo e intenso na região de 660 (676) cm^{-1}, proveniente de vibrações em estruturas NbO_x (x entre 6 e 8) presentes apenas no sólido amorfo, e de um pico pouco intenso e largo em 887 cm^{-1} também observado apenas quando desta condição. [56, 59] Tal diminuição da cristalinidade pode estar associada ao processo de trituração inicial dos reagentes. Este procedimento proporciona a energia necessária à transição de fase entre os vários polimorfos do óxido de nióbio, em processos tipicamente com energia de ativação muito pequena nas fases de baixas temperaturas utilizadas como reagentes de partida nesta Dissertação.

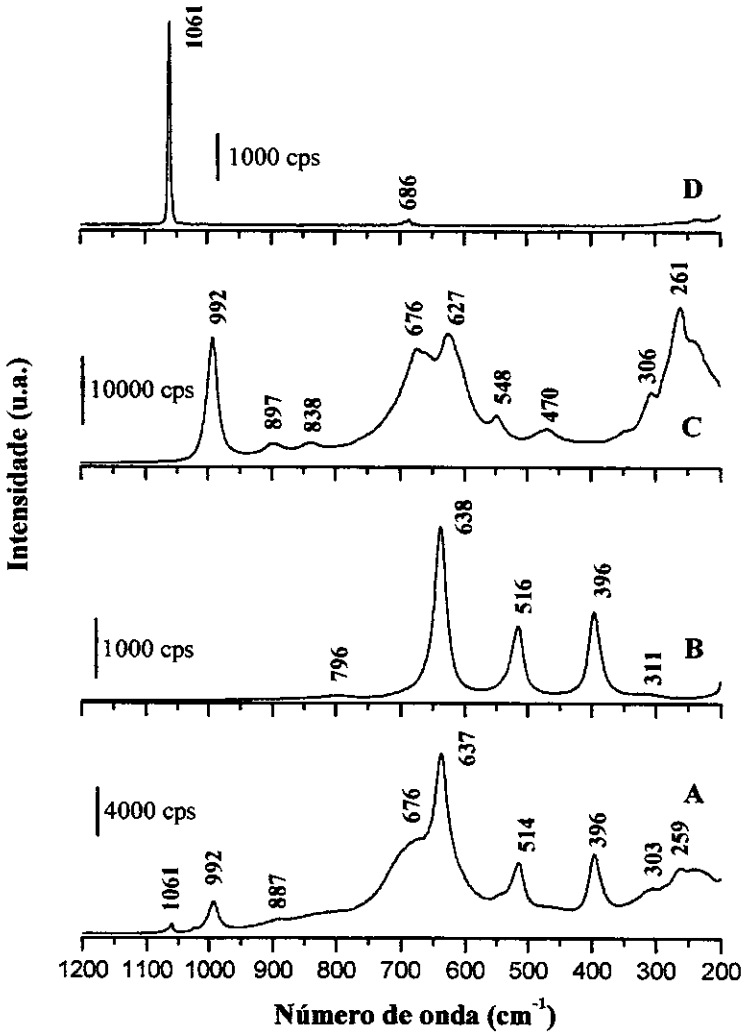

Figura 27 – Espectros Raman obtidos a partir da mistura mecânica dos reagente (A) e destes isolados, óxido de titânio (B), óxido de nióbio (C) e carbonato de potássio (D). Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

Na Figura 28 são apresentados espectros Raman representativos obtidos em várias amostragens no decorrer da síntese do titanoniobato de potássio. Estes espectros podem ser associados a diferentes estágios de evolução da estrutura a curta distância. Apesar destes não poderem ser associados exclusivamente a momentos distintos da síntese, em vista da pouca homogeneidade do material durante a síntese no estado sólido e à própria utilização de uma técnica com resolução espacial para seu monitoramento, é observada uma evolução das fases na direção 30B a 30D. É importante no entanto, ressaltar que o espectro final, Figura 29, é a única estrutura observada ao final da síntese.

A seguir analisaremos as diferentes etapas de evolução estrutural observadas:

• Figura 28B: Estágio associado ao início do desenvolvimento da estrutura. É observado um alargamento à meia altura de todas as bandas associadas aos materiais de partida. Em algumas regiões do espectro é observado, até mesmo, o desaparecimento de bandas associadas aos reagentes. Tal comportamento é concordante com uma decomposição do carbonato de potássio e desestabilização da estrutura do óxido de titânio esperada pela transição de fase anatásio/rutilo, nesta temperatura.

De fato, as bandas observadas podem ser, de uma forma mais geral, agrupadas em 3 regiões características do espectro:

Região próxima a 900 cm^{-1}, associada a ligações metal-oxigênio curtas, com caráter de dupla ligação, presentes em octaedros MO_6 bastante distorcidos;

Região próxima a 600 cm^{-1}, associada a ligações metal-oxigênio simples, presentes em octaedros pouco distorcidos;

Região que se estende abaixo de 400 cm^{-1}, associada a modos de deformação M–O–M e modos de rede.

• Figura 28C: Apesar do aumento da complexidade do espectro, este ainda reflete uma pequena ordem estrutural. Ocorre o surgimento de bandas mais bem definidas nas regiões de números de onda elevados, relacionadas a ligações curtas metal-oxigênio, concomitante com uma diminuição da intensidade relativa do pico na região de 600 cm^{-1}, ou seja, o início da estruturação dos octaedros MO_6 presentes no sólido final. Início da definição das bandas associadas aos modos de rede, em regiões abaixo de 300 cm^{-1}, e surgimento de bandas na região de deformação M–O–M.

• Figura 28D: Ocorre a clara definição das bandas na região associada a vibrações metal-oxigênio curtas, acima de 850 cm^{-1}. Observam-se também claramente bandas na região de 650 cm^{-1}, associadas a ligações metal-oxigênio em octaédros pouco distorcidos, bem como aos modos de deformação M–O–M, em regiões entre 300 cm^{-1} e 500 cm^{-1}. Modos de rede ainda não atingiram seu perfil final, indicando que ainda não foi atingido o máximo da organização da estrutura cristalina.

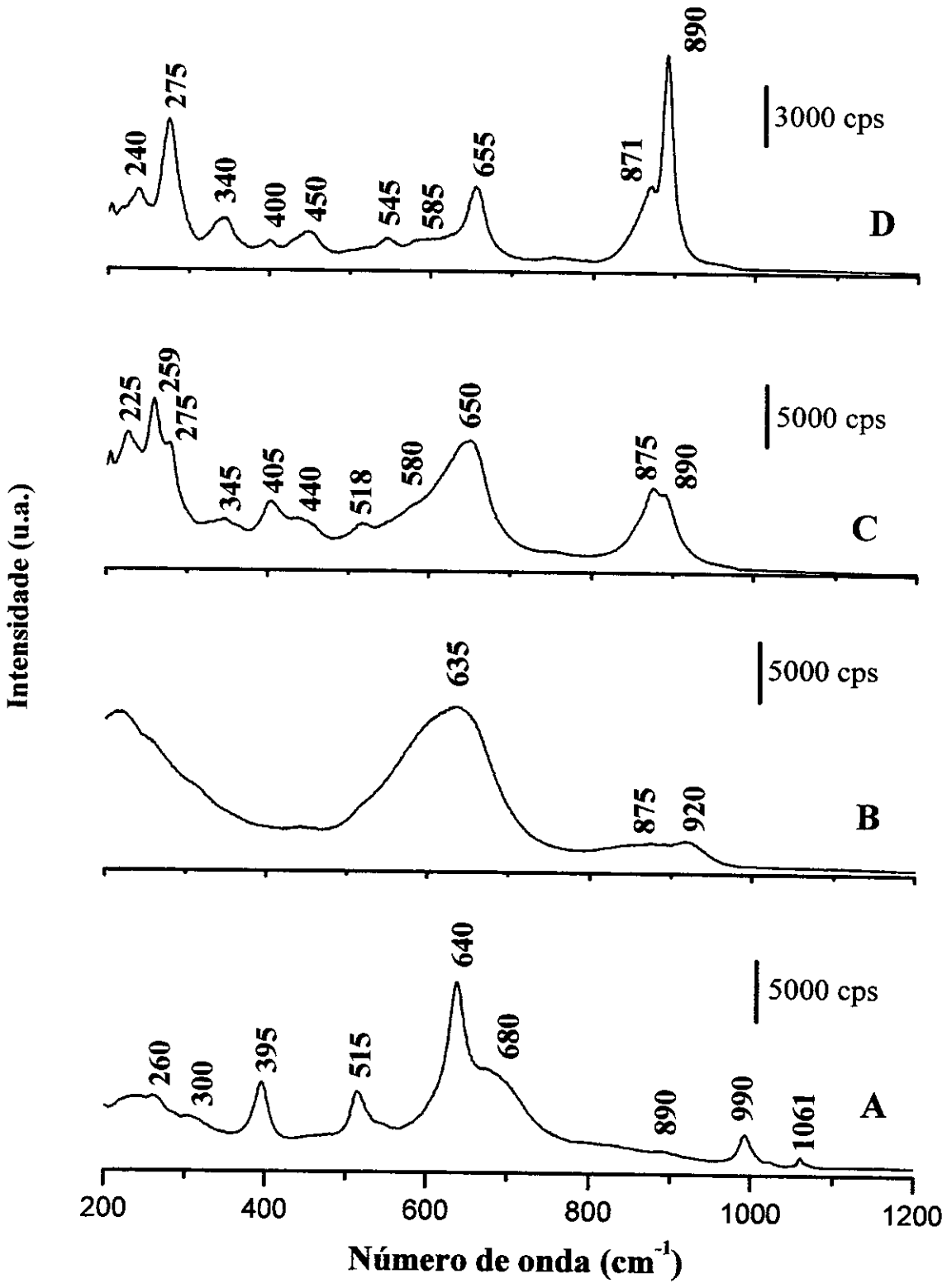

Figura 28 – Espectros Raman obtidos no decorrer da síntese do titanoniobato de potássio, visando o estudo de sua evolução estrutural. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

A Figura 29 ilustra o espectro Raman do material obtido após 72 h de tratamento térmico a 950° C, estágio a partir do qual não são mais verificadas modificações nos espectros Raman em diferentes amostragens do sólido.

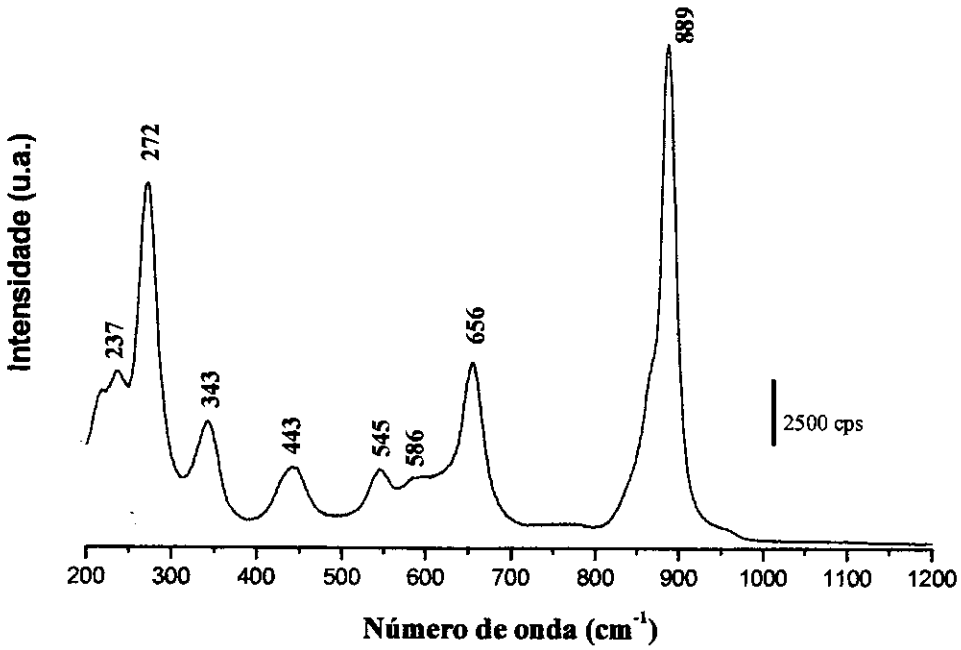

Figura 29 – Espectro Raman do titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ obtido após 72 h de síntese. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

Como colocado, a atribuição específica de cada uma destas bandas depende de um estudo aprofundado de grupo fator, não sendo o objeto desta Dissertação. No entanto, podemos estender as considerações realizadas anteriormente nesta seção ao espectro Raman deste sólido. A estrutura final é apontada como um sólido contendo dois tipos de octaedros MO_6:

i. O primeiro sendo caracterizado por uma alta distorção, que dá origem a ligações curtas metal-oxigênio, detectadas por bandas na região de 890 cm^{-1};

ii. O segundo octaédro, pouco distorcido, é caracterizado por ligações metal oxigênio com ordem próxima de 1, dando origem a bandas na região compreendida entre 500 e 700 cm^{-1}.

Tais conclusões estão concordantes e são suportadas por os dados de determinação de estrutura por difratometria de raios X e nêutrons existentes na literatura. [13, 60]

iii Espectroscopia Infravermelho

Como discutido na seção III. 2, os espectros infravermelho dos óxidos estudados nesta Dissertação, tipicamente, apresentam bandas pouco resolvidas e de baixa intensidade.

Podemos, no entanto, afirmar que as bandas observadas no espectro do sólido final surgem a partir dos modos de vibração M–O dos octaedros TiO_6 e NbO_6 observados ao redor de 900 cm^{-1}, 630 cm^{-1} e 510 cm^{-1}, como mostrado na Figura 30.[14]

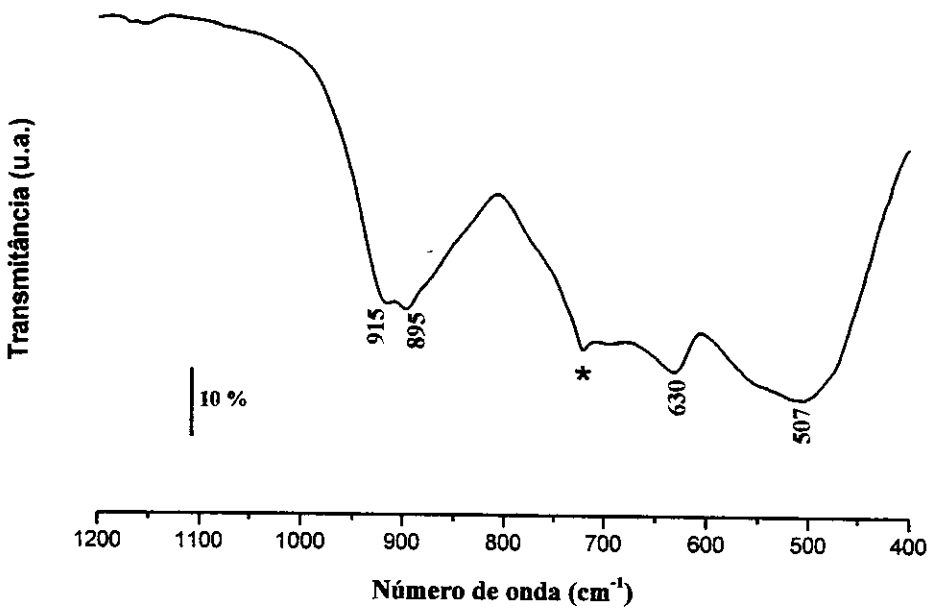

Figura 30 – Espectros infravermelho da região de estiramento metal-oxigênio para o $KTiNbO_5$. * - Nujol.

iv Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica do material foi realizada através da utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 31 ilustra uma coleção representativa de partículas do material final obtido.

Esta consiste de partículas aproximadamente retangulares, com uma grande dispersão de tamanhos, onde aparentemente as partículas menores são produzidas pela fragmentação de partículas maiores. Em algumas partículas podem ser observados cantos bem formados com ângulos de aproximadamente 90 graus.

Figura 31 – Morfologia do titanoniobato de potássio obtido, é possível observar a grande dispersão de tamanho de partículas. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

IV. 3 - O Titanoniobato lamelar protonado $HTiNbO_5$

O segundo sólido que destacamos é a forma protonada do titanoniobato de esqueleto $[TiNbO_5]^-$. Este composto é obtido através da troca iônica topoquímica K^+/H^+ a partir do titanoniobato de potássio, de acordo com a Equação 5, e seria, de fato, a primeira matriz de escolha para a inserção das espécies básicas monoméricas neste Projeto.

$$HCl_{(aq)} + KTiNbO_{5\,(s)} \rightarrow HTiNbO_{5\,(s)} + KCl^{+}_{\,(aq)} \quad \textbf{(Equação 5)}$$

No entanto, em testes prévios, seu forte sistema de pontes de hidrogênio e seu comportamento estrutural mostrou que tal estratégia, no âmbito específico desta Dissertação, se mostra inviável. No entanto, esta mesma investigação apontou a rota adotada para obtenção do nanocompósito com polianilina, descrito em seções subseqüentes.

É portanto fundamental ao entendimento das estratégias desenhadas nesta Dissertação para a obtenção dos compósitos, e de suas limitações, a compreensão estrutural deste composto, mesmo em sua forma estrutural final, inadequada aos procedimentos aqui utilizados.

O experimento de troca iônica consistiu em três períodos sucessivos de reação em meio ácido em excesso, visando, por um efeito de concentração, a troca total dos átomos de potássio no material. O sólido inicialmente de coloração ligeiramente amarelada, característica do $KTiNbO_5$, apresenta-se branco no final do processo. Nas seções subseqüentes serão apresentados os resultados de sua caracterização.

i Difratometria de raios-X

Uma comparação entre o padrão de difração do titanoniobato de potássio, $KTiNbO_5$, e de sua forma protonada, $HTiNbO_5$, obtida após o final do procedimento de troca iônica, pode ser observada na Figura 32.

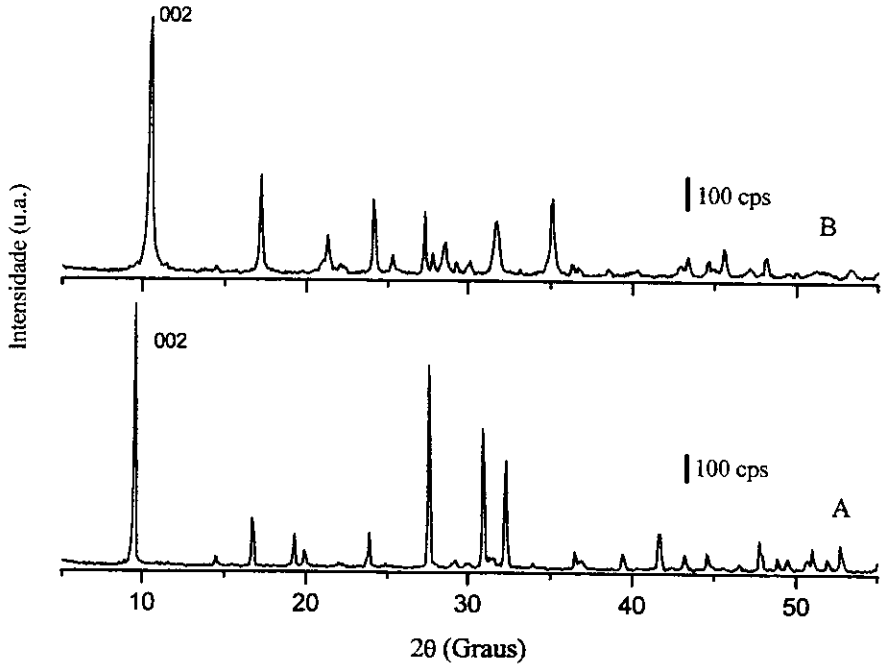

Figura 32 – Montagem comparativa entre os difratogramas de raios X dos sólidos $KTiNbO_5$ (A) e de seu derivado protonado (B).

A partir desta comparação, podemos observar que as reflexões referentes ao plano (002), bem como seu segundo harmônico, estão deslocadas para ângulos de difração mais altos, indicando contração do espaçamento interlamelar de anteriores 9,22 Å ($KTiNbO_5$) para 8,34 Å ($HTiNbO_5$). Esta contração ocorre em virtude da posição privilegiada ocupada pelo próton no espaço interlamelar e do estabelecimento de um forte sistema de pontes de hidrogênio responsável pela estabilização do sistema, como discutido na seção I.[17, 60]

Podemos, também, verificar que vários outros picos de difração têm sua posição ou intensidade relativa bastante afetados, evidenciando que um rearranjo apreciável da estrutura a média e longa distância no sólido ocorre com o processo de troca iônica.

Estes resultados estão em concordância com os dados obtidos por Lambert e cols.[14], como pode ser observado em comparação com a Figura 33 e sumariados na Tabela 4, confirmando a obtenção da estrutura desejada.

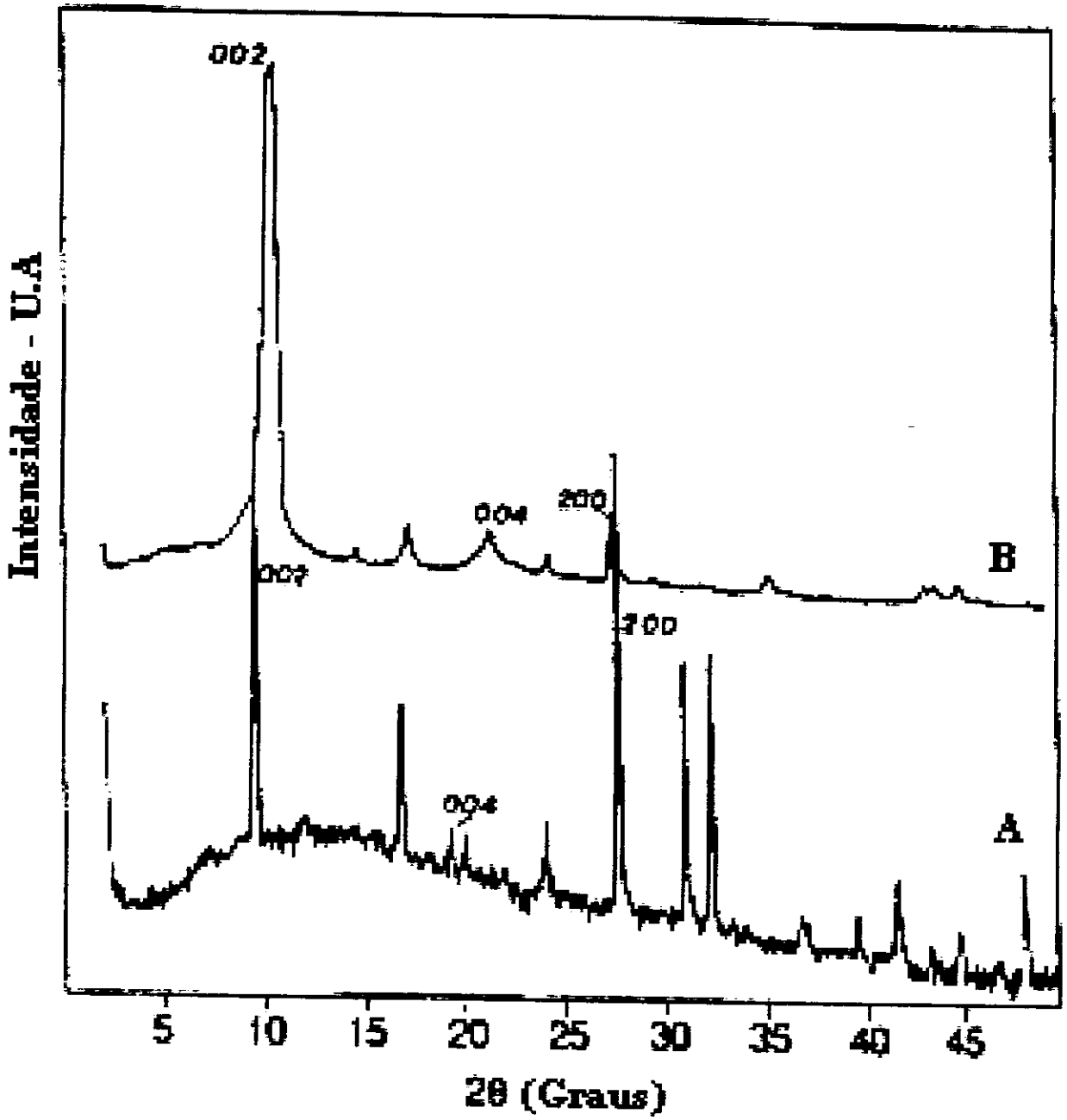

Figura 33 – Difratograma de $KTiNbO_5$ (A) e $HTiNbO_5$ (B - filme orientado) por Lambert e cols.[14]

Tabela 4 – Dados de difratometria de raios X obtidos neste trabalho e sua comparação com a literatura. [14]

$HTiNbO_5$			
Lambert e cols.[14] (Filme orientado)		**Este trabalho (Pó)**	
d(Å)	**I/I_o**	**d(Å)**	**I/I_o (hkl)[17]**
8,85	100	8,35	100 (002)
6,19	09	6,11	05
5,21	14	5,16	40
4,22	13	4,17	17 (004)
----	----	4,02	06
----	----	3,99	05
3,76	08	3,69	31
----	----	3,52	10
3,31	27	3,27	26 (200)
----	----	3,21	11
----	----	3,12	15
----	----	3,05	07
----	----	2,97	08
----	----	2,82	23
2,60	05	2,56	32
----	----	2,48	07
----	----	2,45	06
----	----	2,34	05
----	----	2,24	05
2,14	04	2,10	06
2,11	04	2,09	10
2,07	05	2,03	08
----	----	1,99	13
----	----	1,93	06
----	----	1,89	10
----	----	1,72	06

ii Espectroscopia Raman

Uma comparação entre os espectros Raman do titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ e de seu derivado protonado, $HTiNbO_5$, pode ser observada na Figura 34. A partir desta comparação podemos verificar que a ordem a curta distância do sistema está sendo bastante afetada pela troca do próton na rede.

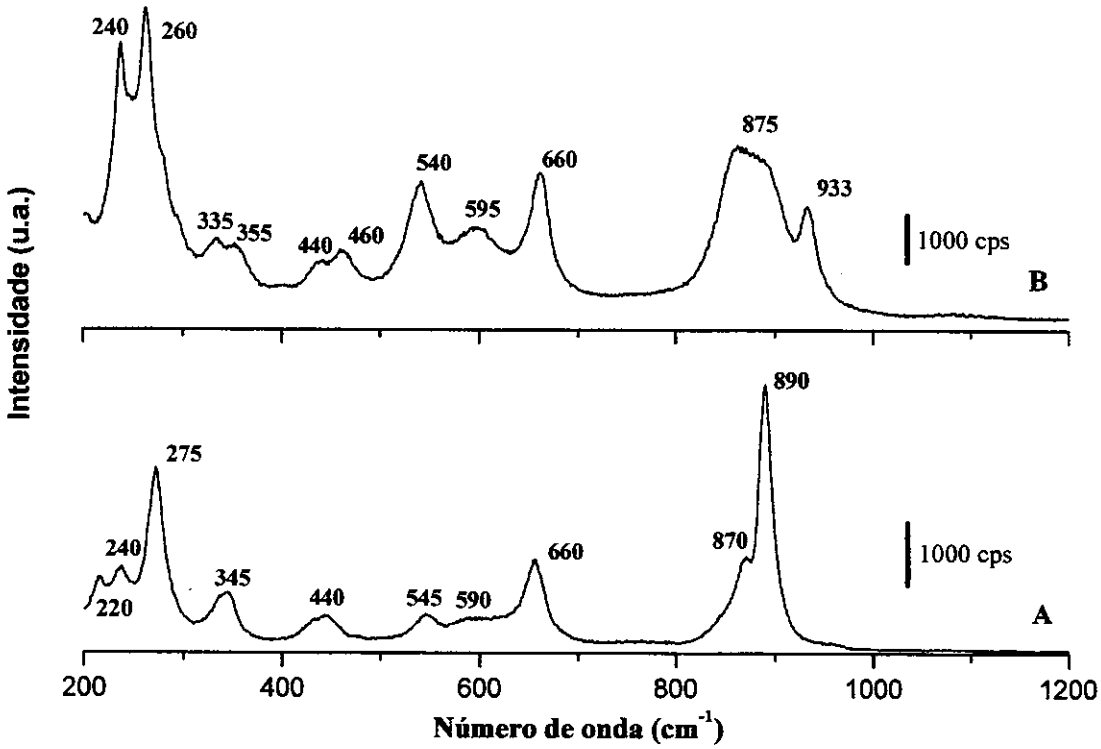

Figura 34 - Espectros Raman dos sólidos $KTiNbO_5$ (A) e seu derivado protonado (B). Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

A maior evidência da importância desta perturbação estrutural, infringida pela troca iônica potássio/próton, consiste no alargamento a meia altura da banda na região próxima a 900 cm^{-1} associada a modos de estiramento metal-oxigênio em ligações curtas.

Este alargamento indica um aumento da desordem estrutural nas unidades MO_6, causada pela grande distorção na estrutura destes octaédros associada à interação com o próton, que em sistemas lamelares similares causa um deslocamento da banda em questão para menores números de onda, como também a contração do espaço interlamelar.[16, 60]

No entanto, a modificação mais significativa observada no espectro Raman do composto protonado consiste no surgimento de uma nova banda na região próxima a 930 cm^{-1}. Esta banda está associada a um modo de deformação M-O-H e pode, juntamente com aquela observada na região de 900 cm^{-1}, ser utilizada como sonda das interações entre a lamela e espécies convidadas, como teremos a oportunidade de discutir em seções subseqüentes.

Evidências adicionais da perturbação na ordem a curta distância no sistema são exibidas pelas modificações das bandas nas regiões abaixo de 700 cm^{-1}. A distorção nos octaedros MO_6, de forma semelhante à observada para as bandas em maiores números de onda, se estende, como esperado, para as demais bandas associadas a esta estrutura, refletindo-se em deslocamentos e resolução de bandas nas regiões abaixo de 700 cm^{-1}, e até mesmo em modificações substanciais nos modos de vibração associados à rede cristalina abaixo de 300 cm^{-1}.

iii Espectroscopia Infravermelho

A região espectral associada às vibrações metal-oxigênio também foi investigada por espectroscopia na região do infravermelho, e sua interpretação segue as mudanças observadas pela espectroscopia Raman.

Lambert e cols. atribuem bandas nas regiões de 950 cm^{-1}, 980 cm^{-1} e aproximadamente 1080 cm^{-1} aos modos de deformação angular das unidades M–O–H, de forma similar podemos atribuir as bandas observadas no espectro 35B nestas regiões.[14,60] Observamos, em adição ao surgimento de modos de vibração relacionados diretamente à inserção do próton, deslocamentos nas posições das bandas observadas a baixo de 800 cm^{-1}, que, novamente, indicam para uma perturbação da estrutura a curta distância pelo processo de troca iônica.

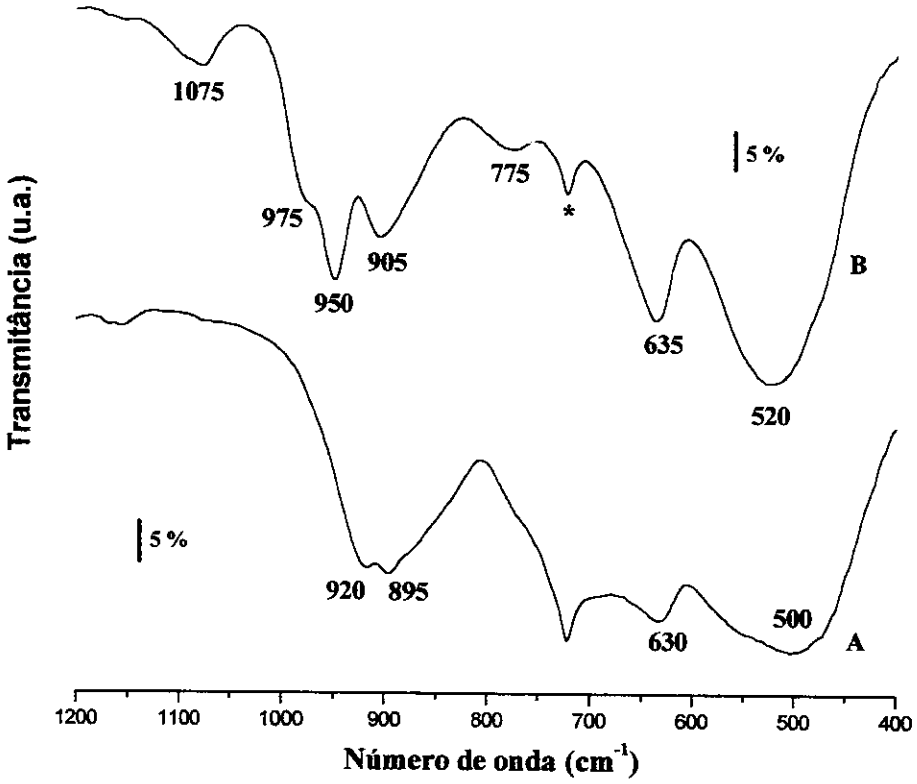

Figura 35 – Espectros na região do infravermelho do titanoniobato $KTiNbO_5$ (A) e de seu derivado protonado (B). * - Nujol.

iv Análise elementar

A análise elementar de K da solução de troca iônica demonstrou que nas primeiras 24 h de reação, aproximadamente 84% do potássio total é liberado para a solução, seguido de adicionais 2,5% e 0,07%, respectivamente, nas 48 h e 72 h de reação seguintes. Totalizando uma taxa de troca de, aproximadamente 87%.

Assim podemos afirmar que a troca iônica é um processo rápido, porém, que não se processa na totalidade. A estequiometria, desta amostra analisada, é representada pela fórmula $K_xH_{1-x}TiNbO_5$ com x aproximadamente igual a 0,13.

v Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De forma análoga àquela realizada para o titanoniobato de potássio, a morfologia do titanoniobato protonado foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Podemos observar, através de uma comparação com a Figura 31, que a morfologia das partículas exibidas na Figura 36, $HTiNbO_5$, são bastante semelhantes, o que indica que o processo de troca iônica não causa alterações substanciais tanto no tamanho quanto na morfologia das partículas.

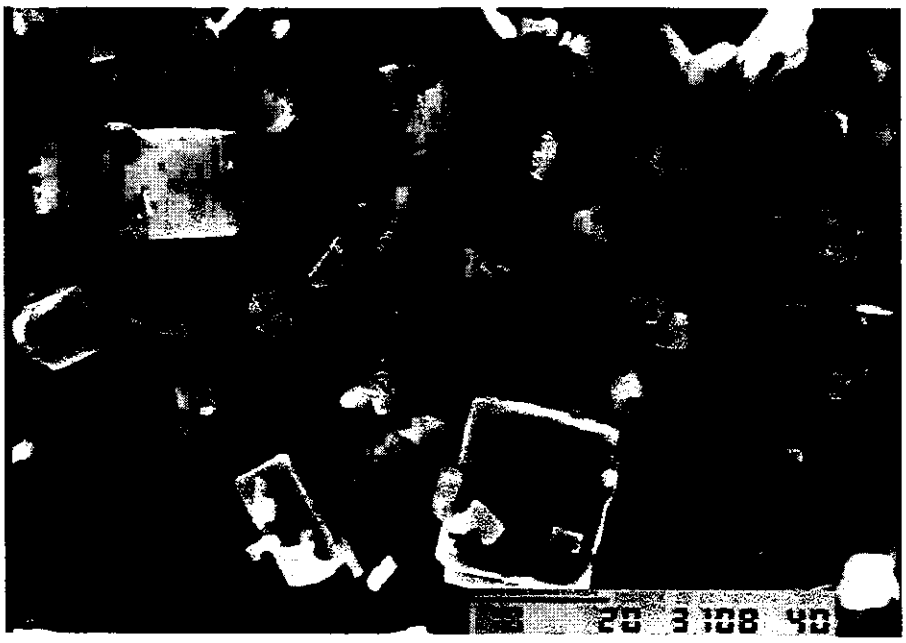

Figura 36 – Morfologia do titanoniobato protonado $HTiNbO_5$, como observado por microscopia eletrônica de varredura, obtido através do procedimento de troca iônica descrito nesta Dissertação. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

IV. 4 - Compósitos $[TiNbO_5]^-$ - Polímeros Condutores

Visando a obtenção dos compósitos propostos nesta Dissertação, duas rotas experimentais foram investigadas.

A primeira rota, de polimerização intercalativa, visa a obtenção do compósito pela exposição aos monômeros de um sólido capaz de promover sua polimerização, ou seja, um sólido que contenha uma espécie capaz de oxidar o monômero. O processo resulta na reação de polimerização simultânea à intercalação. Assim, esta rota tem o potencial para ser aplicada a sistemas onde a afinidade entre o polímero e a matriz seja reduzida, como no caso do pirrol.

Em contraposição, a segunda rota, de intercalação seguida de polimerização, visa, em um primeiro passo, a inserção dos monômeros no espaço interlamelar do titanoniobato e, em uma etapa reacional subseqüente, sua polimerização através da exposição do composto de intercalação a um agente oxidante externo. A viabilidade desta rota depende, fundamentalmente, da possibilidade de obtenção de compostos de intercalação dos monômeros, e portanto, de uma afinidade considerável entre a matriz e o monômero, como no caso da anilina.

Nas seções subseqüentes são apresentados os resultados e as discussões dos experimentos que levaram à obtenção dos compósitos envolvendo polipirrol e polianilina.

IV. 4.1 - Compósito Polipirrol – Titanoniobato de Cobre Ppi($Cu[TiNbO_5]_2$)

Como colocado anteriormente, a obtenção de uma forma do titanoniobato lamelar contendo um agente oxidante capaz de realizar o processo de polimerização constitui a base do desenvolvimento de uma rota de polimerização intercalativa visando a obtenção do compósito contendo polipirrol.

A escolha do íon cobre como agente de polimerização para o pirrol é baseada no fato deste ser reconhecido como um agente oxidante brando e eficiente para a polimerização deste monômero, o que resulta em um processo mais controlado e, consequentemente, em um material com menor número de defeitos estruturais, e portanto, melhores propriedades condutoras. A eficiência deste íon já foi avaliada com sucesso em trabalhos anteriores realizados neste Laboratório.[61]

A rota apontada pela literatura para a obtenção do sólido contendo íons cobre consiste na troca iônica próton/cobre entre a forma $HTiNbO_5$ e um sal de cobre de um ácido fraco, forma análoga à qual são obtidos compostos contendo uma variedade de íons inorgânicos como manganês (II), zinco (II), cádmio (II) e chumbo (II).[18]

No entanto, experimentos realizados no decorrer deste Projeto apontaram para a impossibilidade desta rota. Tal fato, está ligado à posição privilegiada ocupada pelo próton na estrutura do titanoniobato, conferindo, através de seu forte sistema de pontes de hidrogênio, grande estabilidade ao sólido. Esta leva a uma grande afinidade com o próton e portanto baixa reatividade frente à reação de troca H^+/Cu^{+2}. Assim, foi investigada a possibilidade da troca iônica potássio/cobre como alternativa.

IV. 4.1.1 Síntese e Caracterização do titanoniobato lamelar $Cu[TiNbO_5]_2$

O experimento de troca iônica consistiu de sucessivas reações entre o titanoniobato de potássio e soluções de nitrato de cobre (II), em excesso, segundo a Equação 6.

$$2\ KTiNbO_{5\ (sól.)} + XCu^{+2}{}_{(aq.)} \rightarrow\ (2X)K^{+}{}_{(aq.)} + Cu_x[K_{1-x/2}\ TiNbO_5]_{2\ (sól.)}\ \textbf{(Equação 6)}$$

Ao final do processo, o material obtido mostrou-se na forma de um pó de coloração azul esverdeada, que se intensifica após ciclos sucessivos de troca, substancialmente modificado em comparação ao sólido inicial de coloração branca.

Nas seções subseqüentes serão apresentados os resultados da caracterização deste composto.

i Difratometria de raios X

As modificações estruturais, a média e longa distâncias, dos sólidos envolvidos no experimento de troca iônica potássio/cobre foram acompanhadas pela técnica de difratometria de raios X. Uma comparação entre os padrões de difração exibidos pelos materiais obtidos nas várias etapas de reação podem ser observados na Figura 37.

Pode ser observado por esta Figura que o sólido sofre modificações estruturais substanciais no processo de reação. Após 24 h é observado o surgimento de uma reflexão na região de 8,4° (2θ), indicando a presença de uma fase com espaço interlamelar de 10,5 Å. Tal reflexão persiste com intensidade comparável àquela observada na região de 12,8° (2θ) até 48 h de reação, período após o qual apresenta-se com intensidade bastante diminuída.

O comportamento descrito acima, está claramente associado à existência de uma fase intermediária no processo de troca iônica potássio/cobre.

Os valores de espaçamento interlamelar apresentados pelos materiais com 24 e 48 h de reação são bastante similares àqueles exibidos por titanoniobatos contendo íons bivalentes hidratados, tais como Mg(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II), obtidos a partir do titanoniobato $HTiNbO_5$, todavia, em condições reacionais bastante mais drásticas.[18] Por outro lado, o surgimento da reflexão na região de 12,8° (2θ), mesmo para o sólido obtido após 24 h de reação, indica que a fase de maior espaçamento interlamelar é rapidamente convertida nesta segunda estrutura, correspondente àquela apresentada pelo sólido ao final do processo.

O padrão de difração da estrutura associada ao titanoniobato de cobre (II) em sua forma final, é assim, caracterizado pelas reflexões em 12,8° e 25,8° (2θ), referentes ao plano (002) e (004). Este composto exibe um de espaço interlamelar de 6,9 Å, bastante diminuído quando comparado tanto ao intermediário hidratado quanto ao titanoniobato contendo íons potássio ou prótons. Este fato, em princípio, pode ser associado à alta densidade de carga exibida pelos íons cobre(II).

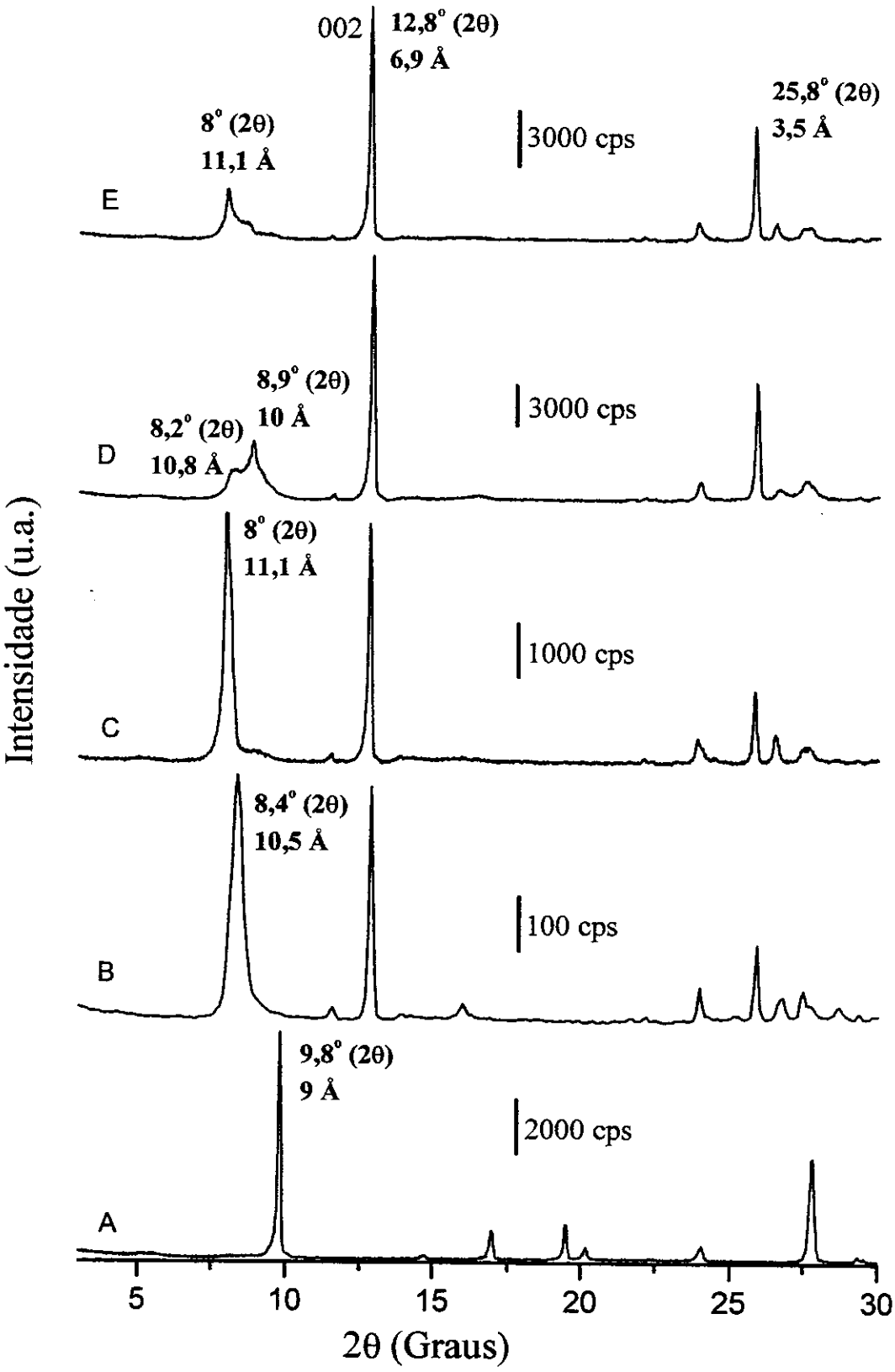

Figura 37 – Comparação dos padrões de difração dos sólidos obtidos a partir do experimento de troca iônica K^{+}/Cu^{+2}. Material de partida ($KTiNbO_5$) (A); 24 h de reação (B); 48 h de reação (C); 72 h de reação (D); 90 h de reação, material final (E).

Fases hidratadas de titanoniobatos são metaestáveis e apresentam perda de água a 120° C.[17, 18] Na Figura 38 pode ser observado o efeito do aquecimento a 135°C por 24 h do material obtido ao final do processo da troca iônica K^+/Cu^{+2}.

Após o aquecimento, observa-se o desaparecimento do pico de difração na região de 8° (2θ), bem como o surgimento dos picos de baixa intensidade em 9,6° e 10,4° (2θ). Com base neste resultado, podemos sugerir que a reflexão na região de 8° (2θ) esteja relacionado à existência de cátions hidratados intercalados, possivelmente íons cobre, que ao sofrer aquecimento dão origem à reflexão na região de 12,8° (2θ), e íons potássio, estes últimos ainda remanescentes por razões difusionais. As reflexões próximas a 10°(2θ), que surgem no material aquecido, indicam ainda para uma competição no processo de troca iônica com prótons provenientes da hidrólise do reagente, sendo esta reflexão indicativa de fases semelhantes ao $HTiNbO_5$.

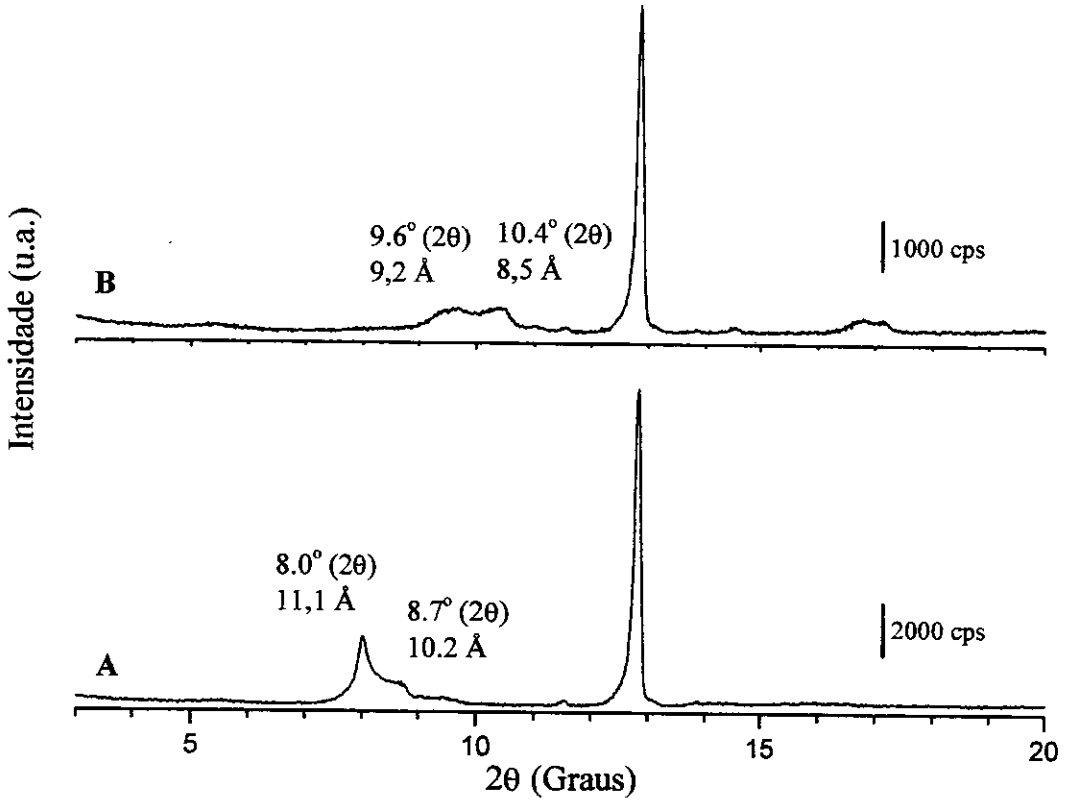

Figura 38 - Comparação entre os padrões de difração entre o material final obtido no procedimento de troca iônica K^+/Cu^{+2} (A); e este submetido após 24 h de aquecimento a 135°C (B).

O mesmo efeito é observado, apesar de que, de forma menos pronunciada, após o aquecimento do material obtido após 24 h de troca iônica, Figura 39. Neste sólido, o tratamento térmico causa o desaparecimento da reflexão na região de 8,8° (2θ) e sua substituição por um pico largo, pouco intenso,

que se estende desde 9,0 a 10,5° (2θ), regiões tipicamente associadas aos sólidos $KTiNbO_5$ e $HTiNbO_5$, e conseqüente aumento da intensidade relativa do pico na região de 12,8° (2θ).

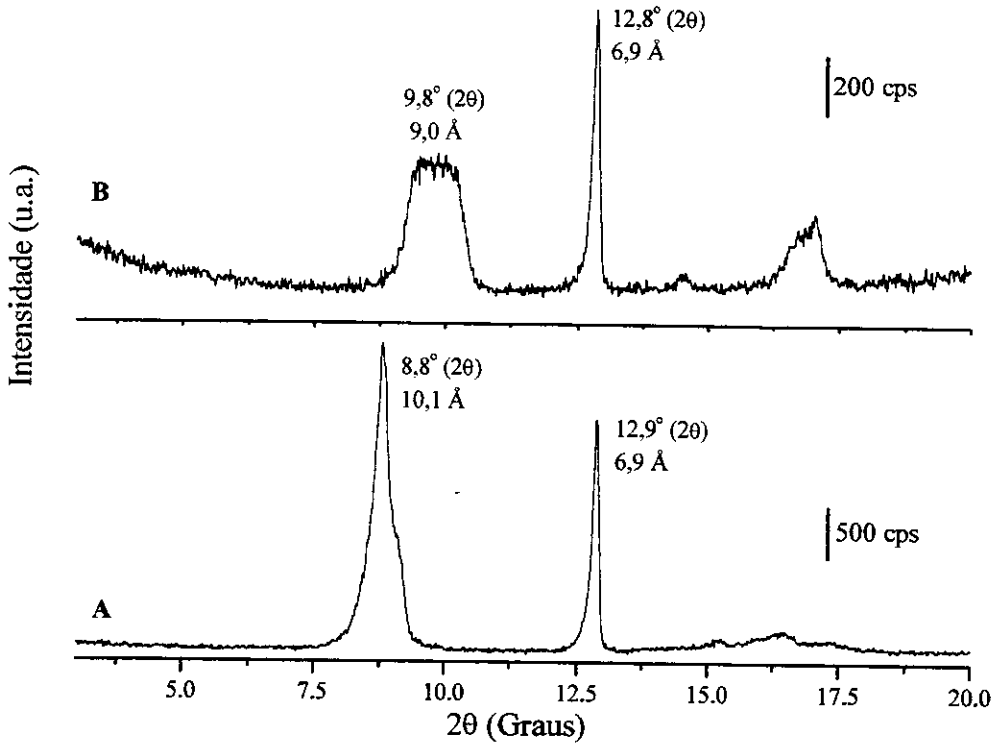

Figura 39 - Comparação entre os padrões de difração do sólido obtido após 24 h de procedimento de troca iônica (A) e após ser submetido a aquecimento a 135° C por 24 h (B).

Portanto, podemos descrever a evolução estrutural do titanoniobato de cobre como tendo uma fase intermediária, de espaçamento interlamelar aumentado, nas fases iniciais do processo de troca. Tal fase, denominada Cu-24, é de especial interesse nesta Dissertação pelo fato de poder permitir a difusão de monômeros e sua conseqüente polimerização no interior do sólido.

ii Espectroscopia Infravermelho

A Figura 40 exibe comparações entre os espectros de transmissão na região das vibrações metal oxigênio do titanoniobato de potássio, do titanoniobato de cobre obtido após 24 h de reação (Cu-24) e do material tratado por 90 h (Cu-90).

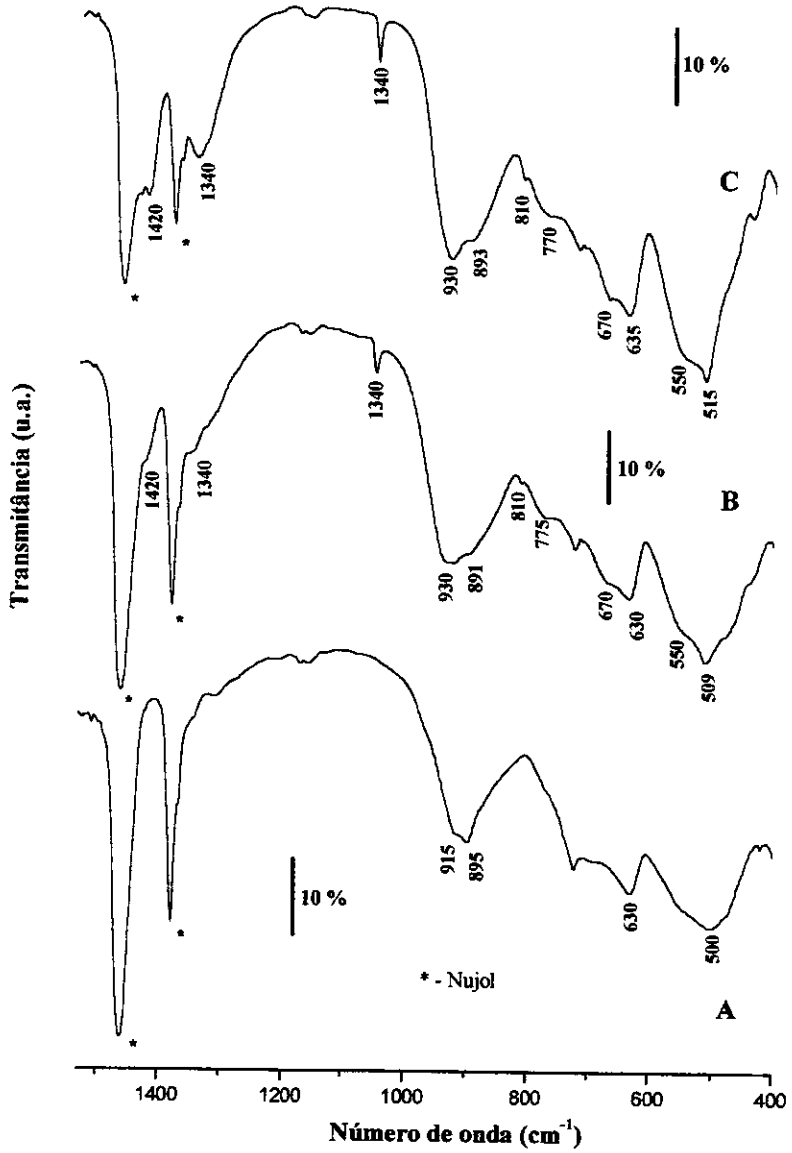

Figura 40 - Comparação entre os espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em óleo mineral (Nujol), do titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ (A), do titanoniobato de cobre Cu-24 (B) e do titanoniobato de cobre Cu-90 (C). * - Nujol.

Podemos identificar na Figura 40 os modos de vibração associados às ligações metal-oxigênio da matriz lamelar. Estes modos são sensíveis à troca iônica potássio/cobre, pois os contra-íons estão associados aos átomos de oxigênio dos octaédros MO_6 constituintes da lamela. Através da comparação entre os espectros 40A e 40B, podemos notar que a estrutura a curta distância no material está sendo afetada pelo processo de troca iônica de forma bastante rápida.

Há, logo após 24 h de reação, uma significativa alteração das bandas ao redor de 900 cm^{-1} e o surgimento de bandas de fraca intensidade em 670 e 770 cm^{-1}, alterando-se muito pouco até o final do processo (90 h de reação). Tais modificações apontam para uma distorção nos octaédros MO_6 constituintes da lamela pela interação, e própria acomodação no espaço interlamelar, do íon cobre (II).

Uma maior atenção deve ser dada à mudança de perfil da banda localizada ao redor de 900 cm^{-1}. Além de indicar modificações significativas nos octaédros MO_6, tal mudança pode ser atribuída ao aparecimento de um modo de vibração não resolvido em 930 cm^{-1}, característico da deformação M-O-H.[14] Esta banda é um forte indício de que ocorre uma competição entre o próton e o íon cobre (II) pela troca com o íon potássio, situação esperada em virtude da grande afinidade da estrutura com este primeiro íon, corroborando os dados de difratometria de raios X apresentados na seção anterior.

A Figura 41 exibe uma comparação entre os espectros infravermelho na região entre 4000 - 1500 cm^{-1} do titanoniobato de potássio e do titanoniobato de cobre Cu-24. Podemos observar que este último apresenta uma pequena quantidade de água caracterizada pelas bandas em 3540 e 1630 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, ao estiramento O-H e deformação OH_2, constituindo um indício de que o material se encontra parcialmente hidratado, em oposição ao titanoniobato de potássio, que é anidro.

Também podemos observar, na Figura 40, os modos de vibração de íons nitrato em 1420, 1340 e 1040 cm^{-1} que ainda persistem após as várias lavagens realizadas no material ao final do procedimento de troca iônica.[62] Tal observação demonstra a existência de íons cobre associados à superfície do material, ou mesmo íons nitrato em seu interior, que podem ter permanecido no sólido após o processo de troca iônica, retidos por razões difusionais.

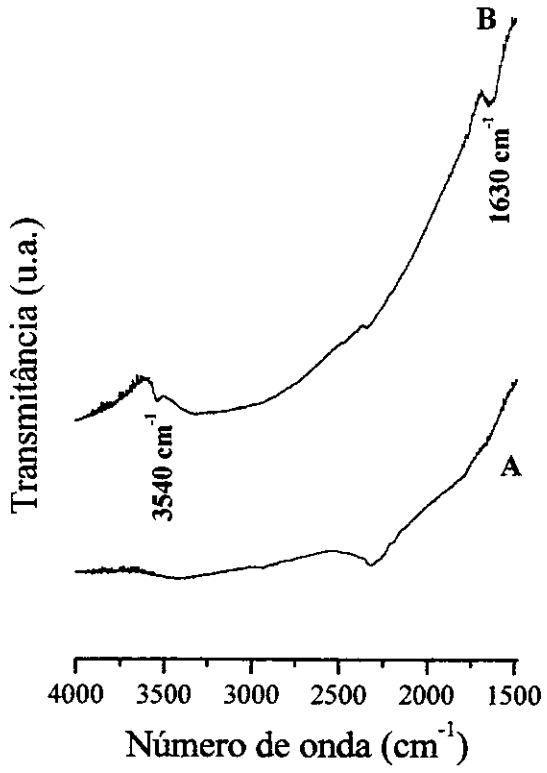

Figura 41 – Comparação entre os espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube), do Titanoniobato de Potássio $KTiNbO_5$ (A) e do titanoniobato de cobre Cu-24 (B).

Como discutido anteriormente, tais moléculas de água de hidratação alcançam o espaço interlamelar do sólido sob a forma de espécies de solvatação dos íons cobre (II) durante a troca iônica K^+/Cu^{+2}.

iii Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De forma análoga à realizada para os sólidos $KTiNbO_5$ e $HTiNbO_5$, os aspectos morfológicos do material Cu-24 foram investigados por microscopia eletrônica de varredura. Podemos observar pela micrografia exibida na Figura 42 a morfologia de uma partícula representativa do material contendo cobre. Podemos ainda observar, através de uma comparação desta imagem com aquelas exibidas nas Figuras 31 e 36, que a morfologia dos sólidos $KTiNbO_5$, $HTiNbO_5$ e Cu-24 são bastante semelhantes, sugerindo que o processo de troca iônica potássio/cobre não infere ao material modificações estruturais significativas.

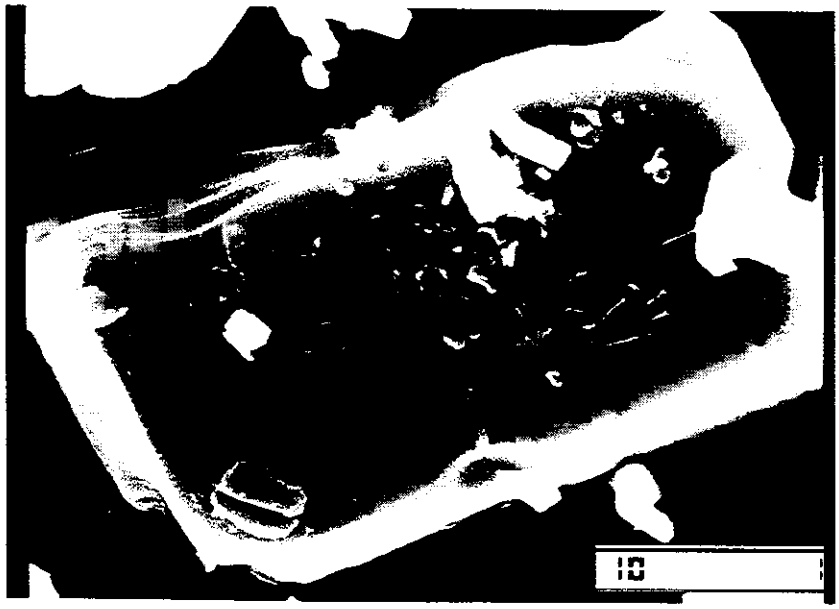

Figura 42 – Microscopia eletrônica de varredura do titanoniobato de cobre Cu-24 obtido através do procedimento de troca iônica K^+/Cu^{+2}, descrito nesta Dissertação. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

IV. 4.1.2 - Síntese e Caracterização do Compósito Polipirrol – Titanoniobato de Cobre

A natureza do processo de polimerização intercalativa envolve a difusão de monômeros para o espaço interlamelar, e sua simultânea polimerização promovida por íons metálicos já existentes no sólido. Dado o fato da difusão de um monômero volumoso como o pirrol ser bastante dificultada por razões estéricas, optou-se, neste Projeto, pela utilização da forma intermediária do titanoniobato de cobre(II) (Cu-24) nos procedimentos de polimerização. Tal estratégia foi definida devido ao fato desta forma do titanoniobato já apresentar íons cobre no espaço interlamelar, possibilitando a polimerização de monômero e, ao mesmo tempo, apresentar um espaço interlamelar significativamente superior àquele da estrutura final atingida pelo titanoniobato de cobre.

O procedimento de síntese do compósito consistiu, portanto, na exposição do titanoniobato de cobre Cu-24 ao pirrol líquido sob atmosfera inerte. Neste processo, visou-se a redução dos íons cobre (II) em contato com o monômero iniciando sua polimerização. O monômero/oligômero oxidado passa a ser o contra-íon da lamela, difundindo-se para o interior do espaço interlamelar.

Os sólidos obtidos ao final de 6 ou 14 dias de reação mostram-se, respectivamente, cinza escuro e preto, em contraste com a coloração azul esverdeada do material inicial. Nas seções subseqüentes serão apresentados os resultados da caracterização dos referidos sólidos.

i Difratometria de raios X

As Figuras 43 e 44 exibem comparações entre difratogramas de raios X do titanoniobato de cobre Cu-24 e dos sólidos obtidos após sua exposição ao pirrol, respectivamente, por 6 (Ppi6) e 14 (Ppi14) dias.

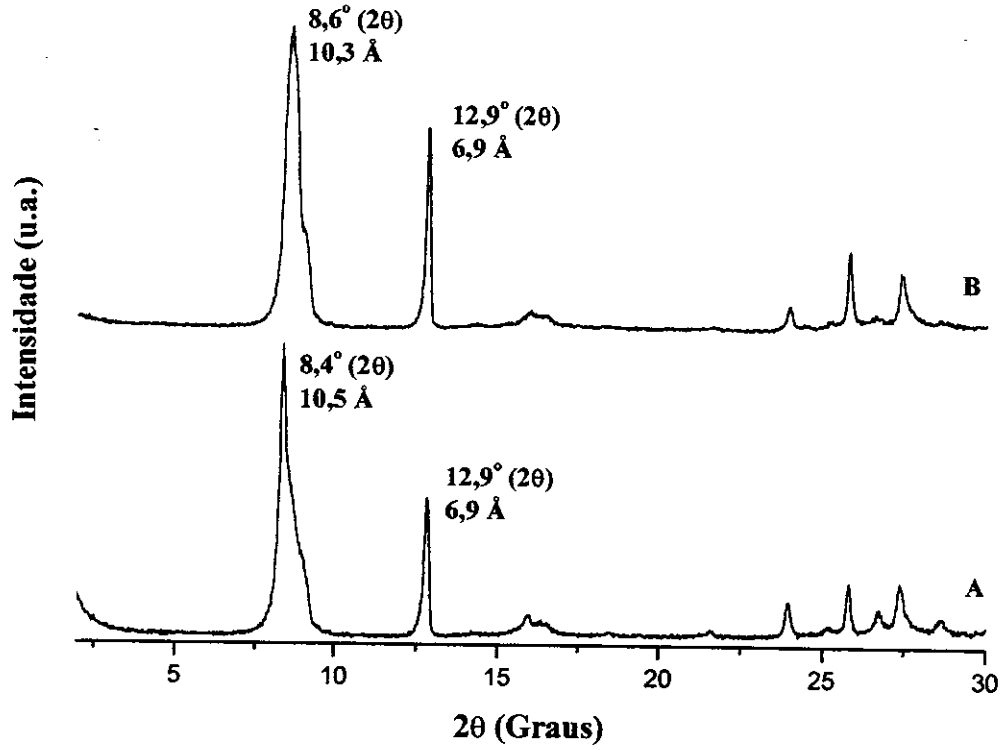

Figura 43 – Comparação entre os padrões de difração de raios X do titanoniobato de cobre Cu-24 (A), e do composto Ppi6 (B).

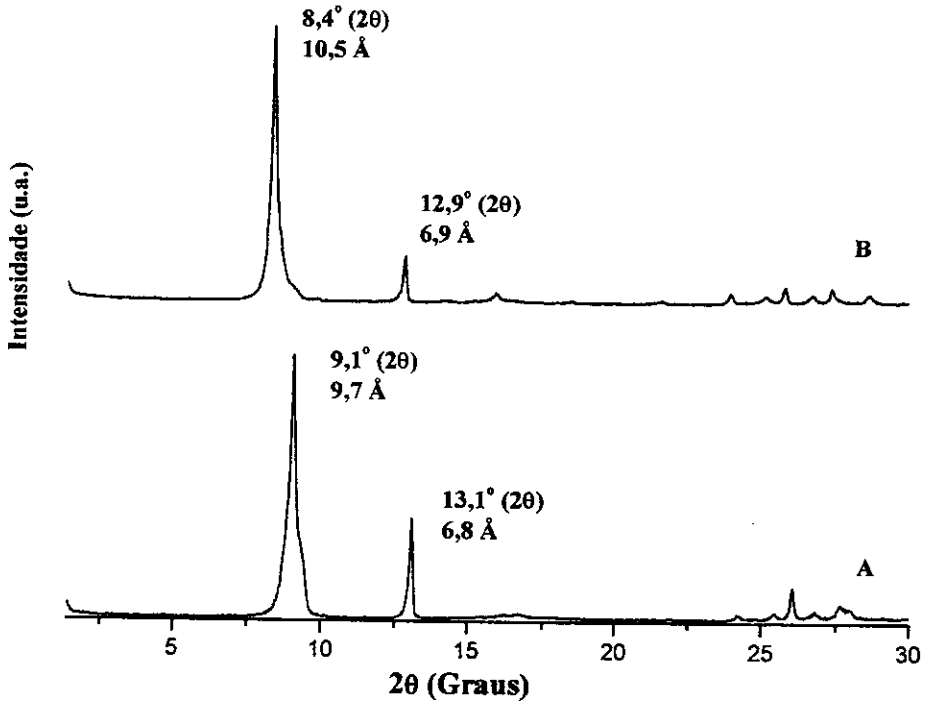

Figura 44 – Comparação entre os padrões de difração de raios X do titanoniobato de cobre Cu-24 (A) e do composto Ppi14 (B).

Podemos verificar que poucas mudanças estão ocorrendo na ordem a média e longa distância nos materiais. Observamos, para a amostra Ppi6, apenas um pequeno alargamento da reflexão correspondente ao eixo cristalográfico [001], e aumento do espaço interlamelar da ordem de décimos de ângstrons.

Mudança mais significativa no padrão de difração pode ser observada no sólido Ppi14, no qual pode ser observada uma diferença no espaço interlamelar de 0,8 Å. Contudo, mesmo esta mudança deve ser atribuída a uma perturbação do sistema pela polimerização superficial nas partículas ou a uma evolução estrutural, natural deste material, diferenciada entre o sólido livre e aquele submetido ao procedimento de polimerização, dado que o espaço interlamelar correspondente ao pico de difração observado, mesmo para maiores tempos de exposição ao monômero, é inferior ao ocupado quando da intercalação de moléculas de amônia (11,3 Å). Tal observação desencoraja a hipótese de uma estrutura contendo polipirrol nos espaços interlamelares, mesmo que posicionados paralelamente aos planos lamelares.

ii Espectroscopia Infravermelho

A Figura 45 apresenta uma comparação entre os espectros infravermelho do titanoniobato Cu-24 e dos materiais obtidos ao final do processo de polimerização, na região compreendida entre 1550 e 400cm^{-1}.

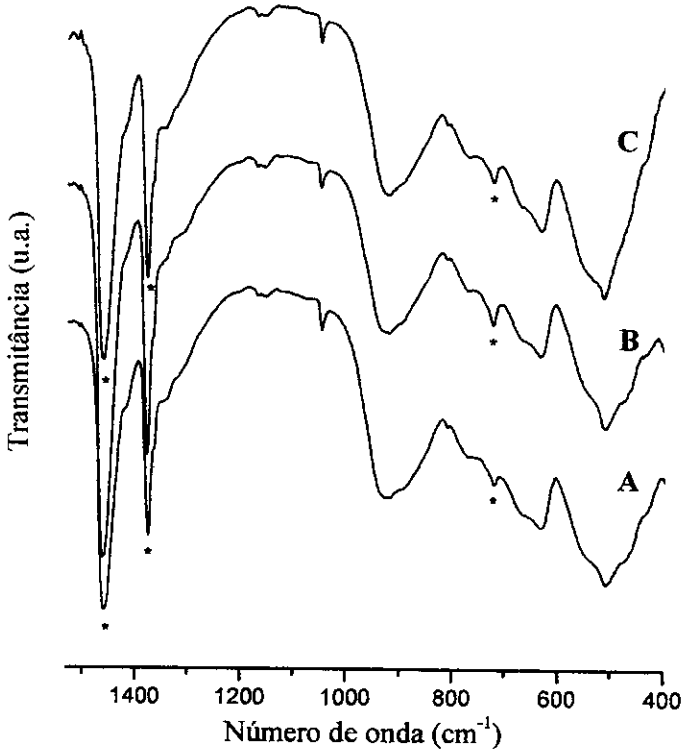

Figura 45 – Comparação entre os espectros infravermelho do titanoniobato de cobre Cu-24 (A) e dos sólidos obtido após o procedimento de polimerização de pirrol, Ppi6 (B) e Ppi14 (C). * - Nujol

Observamos que os espectros são, de fato, sobreponíveis, não sendo verificada nenhuma das bandas características do polipirrol.[63] Tal fato aponta tanto para uma manutenção da ordem a curta distância no sólido quanto, possivelmente, para uma incipiente formação de polipirrol no exterior das partículas, hipótese que é reforçada pelo fato de ter sido observada a alteração da cor do material antes e depois da interação com o monômero.

iii Espectroscopia Raman

Exibimos na Figura 46 o espectro Raman do sólido obtido após 14 dias de exposição ao pirrol, Ppi14, através do qual, podemos tanto confirmar a obtenção do polipirrol na amostra em questão, quanto seu estado de oxidação.

Podemos, de forma tentativa, atribuir as bandas largas centradas em 1600 e 1335 cm^{-1} a, respectivamente, modos de estiramento C=C e C–C do esqueleto das cadeias de polipirrol. A posição da banda ao redor de 1600 cm^{-1} sugerir uma coexistência de unidades oxidadas e reduzidas no polímero, observadas respectivamente em 1570 e 1610 cm^{-1}.[64]

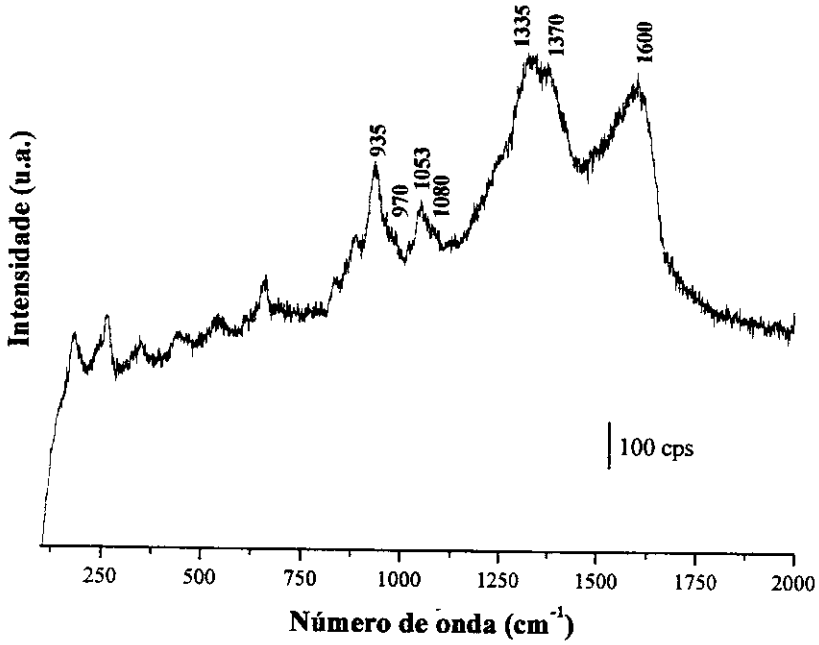

Figura 46 – Espectro Raman do sólido obtido após 14 dias do procedimento de polimerização de pirrol, Ppi14. Linha de excitação λ_0 = 632,8 nm.

Todavia, as bandas observadas em 970 (ombro) e 935 cm^{-1} são características modos de deformação de anel em unidades oxidadas do polipirrol, sendo atribuídas, respectivamente, a pôlarons e bipôlarons. Unidades reduzidas do polipirrol (formas aromáticas) dariam origem a bandas na região de 915 cm^{-1}. De forma similar são observadas bandas em 1053 e 1080 cm^{-1}, associadas, respectivamente, a pôlarons e bipôlarons em unidades oxidadas do polímero, e atribuídas, de forma tentativa, a modos de deformação C-H no plano do anel pirrólico. Uma atribuição-tentativa, mais detalhada das bandas observadas é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Atribuição-tentativa das bandas do espectro Raman da amostra Ppi14.

Umapathy e cols. [64]	**Ppi14**	**Atribuição Tentativa**
1609 / 1558	1600 mf	ν C=C simétrico
1376	1370 mf	ν C-N assimétrico
1327	1335 mf	ν C-C
1235	1249 o	δ C-H (plano) assimétrico
1086	1080 o	δ C-H (plano) simétrico
1055	1053 fr	δ C-H (plano) simétrico
973	970 o	δ anel
933	935 m	δ anel

ν – estiramento; δ – deformação; o – ombro; fr – fraca; m – média; f – forte; mf – muito forte

iv Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As Figuras 47 e 48 mostram amostras representativas das partículas constituintes do material Ppi6. Sua morfologia é indiscutivelmente diferenciada das partículas de superfícies lisas observadas para o titanoniobato de cobre (Figura 42).

A partir desta comparação, podemos constatar a evidente formação de um recobrimento nas partículas do sólido Ppi6, destacado nas micrografias pelas flechas. No entanto, esta formação apresenta-se bastante limitada e restrita a apenas algumas partículas do conjunto. Ao assumirmos que este sólido que recobre as partículas é o polipirrol, em princípio fica explicada a dificuldade de sua detecção pela técnica de espectroscopia infravermelho.

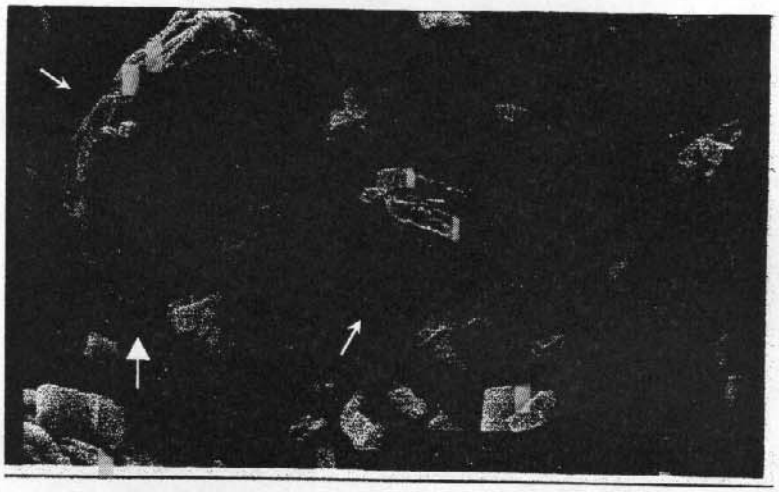

Figura 47 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização de pirrol. Podemos observar a grande quantidade de material polimerizado sobre as faces laterais da partícula maior localizada no canto esquerdo superior. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

Figura 48 – Micrografia detalhada de uma partícula constituinte do sólido obtido após procedimento de polimerização de pirrol. Podemos observar em detalhes a grande quantidade de material polimerizado sobre a face indicada pela seta. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

Quanto à morfologia das partículas recobertas em sí, podemos observar que esta é pouco alterada, se comparada ao titanoniobato de cobre Cu-24, sendo o recobrimento observado preferencialmente nas faces defeituosas do material (Figura 48) sugerindo uma baixa adesão entre o filme e as partículas ou, talvez, uma participação dos íons cobre intercalados no processo de polimerização. Este último mecanismo, no entanto, como indicado pelos dados de difratometria de raios X, não deve avançar muito além da superfície exterior das partículas.

As micrografias exibidas nas Figuras 49 e 50 apresentam, respectivamente, as imagens elétrons secundários e retroespalhados de um aglomerado de partículas representativa do sólido Ppi14. Podemos observar pela Figura 49, que as partículas de morfologia típica do titanoniobato encontram-se recobertas e unidas, formando um aglomerado contínuo.

Quando este aglomerado é observado através da detecção de elétrons retroespalhados, Figura 50, gerados pela interação do feixe de elétrons com elementos de alto peso atômico na amostra, observamos que este material que recobre e une as partículas não é observado. Esta fato é uma forte evidência de que este material constituinte do aglomerado possui apenas átomos de baixo peso atômico, condizente com a composição do polipirrol e novamente corroborando sua identificação.

Figura 49 – Micrografia, obtida no modo de detecção de elétrons secundários de aglomerado de partículas no sólido Ppi14. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

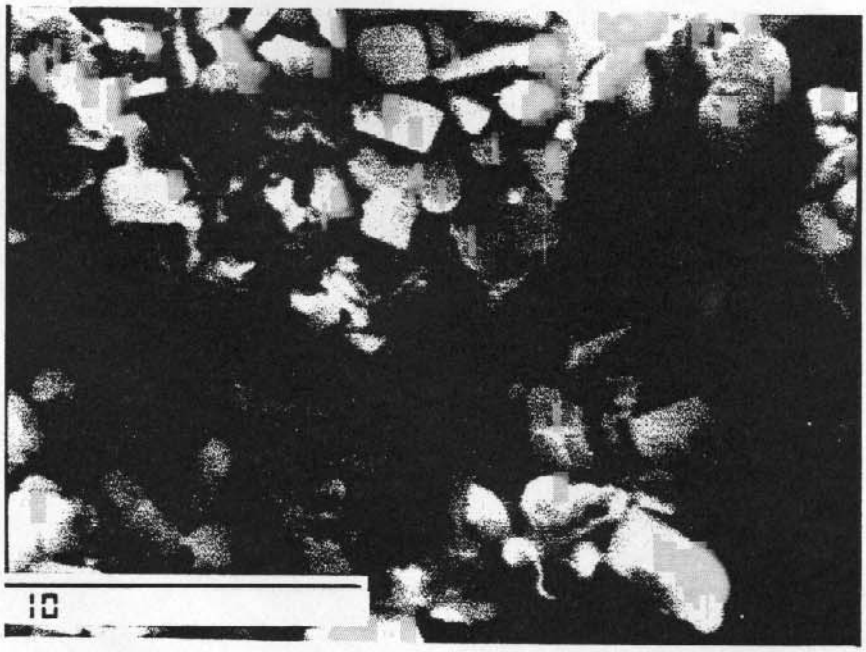

Figura 50 – Micrografia, obtida no modo de detecção de elétrons retroespalhados do mesmo aglomerado de partículas do sólido Ppi14 exibido na Figura 49. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

A presença do polímero limitado à superfície das partículas pode ser atribuída a dois fatores.

Em primeiro lugar, destacamos a dificuldade da abertura das lamelas do sólido contendo cobre. Este é caracterizado por exibir uma situação de lamelas rígidas, o que acarreta na necessidade da expansão de uma grande área do cristalito mesmo para a inserção do monômero localizado próximo à interface com exterior do espaço interlamelar. Esta situação acarreta em uma alta energia de ativação para o processo uma vez que a força cooperativa de várias interações entre contra-íons e lamela tem quer ser superada. Todavia, apenas aqueles íons de cobre na interface podem sofrer redução e a inserção do monômero oxidado (com carga positiva) o que, provavelmente, causa uma perturbação insuficiente para a continuidade do processo por toda a extensão do cristalito.

Este processo, aliado a um possível "bloqueio" causado pelos oligômeros ou cadeias do polímero formados na superfície das partículas, que impediria a difusão de novos monômeros para a região interlamelar, resultaria na formação do polímero recobrindo as partículas do material, como observado.

v Condutividade Elétrica do Sólido

Como descrito na Parte Experimental, a obtenção das amostras para a avaliação da condutividade dos sólidos obtidos neste Projeto envolve a manufatura de uma pastilha a partir de um pó. Tal processo requer a aplicação de uma pressão sobre o sólido da ordem de 140 Kg cm^{-2}, que pode acarretar modificações estruturais no material, tais como transições de fase. Para nos certificarmos que as medidas de condutividade realizadas sobre a pastilha refletem valores dos materiais obtidos inicialmente, difratogramas dos sólidos antes e após a prensagem foram realizadas.

A Figura 51 exibe uma comparação entre os padrões de difração dos sólidos obtidos após o procedimento de polimerização de pirrol (pó) e de sua pastilha. Podemos observar, pela comparação, que as diferenças estruturais exibidas entre os dois materiais são bastante pequenas. De fato, observamos apenas uma diminuição na cristalinidade do sólido, acompanhada pela intensificação de pico na região de 9° (2θ), associado à fase $KTiNbO_5$.

Podemos, portanto, considerar que as medidas realizadas refletem a condutividade do sólido sintetizado.

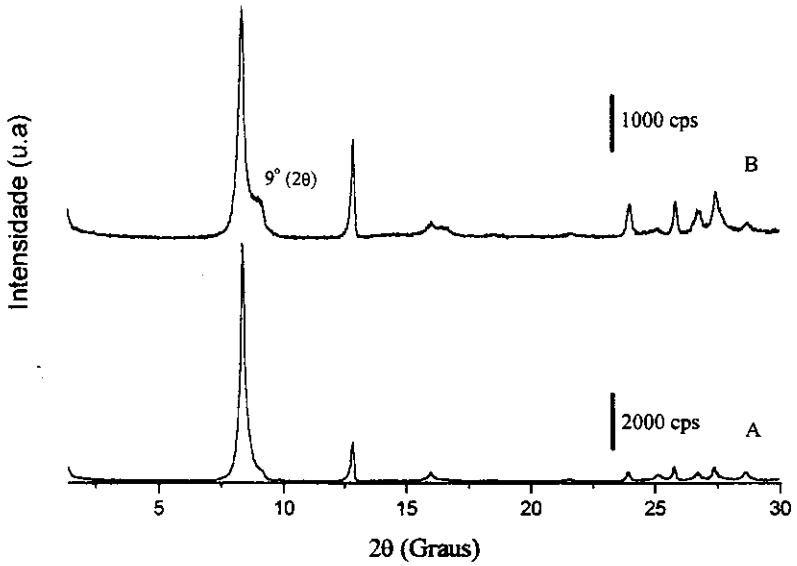

Figura 51 – Comparação entre os padrões de difração de raios X dos sólidos contendo polipirrol antes e após prensagem, A e B respectivamente.

Os valores de condutividade obtidos para o sólido, através do método de 4 pontas, são da ordem de 9×10^{-9} S cm^{-1}, bastante próximos do limite de detecção da montagem experimental utilizada.

Estes valores de condutividade são aproximadamente nove ordens de grandeza menores que aqueles obtidos pela polimerização química do pirrol por íons cobre, no entanto, superiores àqueles obtidos para a matriz de titanoniobato de cobre, que situam-se fora do limite de detecção do aparelho, aproximadamente 10^{-12} S cm^{-1}. Tal comportamento da condutividade pode ser atribuído a

i) uma pequena formação de polipirrol, fase condutora, no material final, e;

ii) a conseqüente baixa conectividade entre os domínios condutores.

As medidas de condutividade aqui apresentadas corroboram assim as observações apontadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, que demonstra uma pequena formação da fase condutora. Esta, por outro lado, mesmo em pequena quantidade, se mostra ativa no aumento da condutividade do sólido quando comparado àquela exibida pela matriz pura.

IV. 4.2 Nanocompósito Polianilina-Titanoniobato

Como descrito na seção VI.4, a obtenção de compósitos envolvendo monômeros com maior possibilidade de interação com a matriz lamelar, como a anilina, ou seja, monômeros que apresentem maior basicidade, pode ser atingida através de uma rota experimental de intercalação seguida de polimerização.

Esta rota diferencia-se daquela descrita para a obtenção do compósito polipirrol–titanoniobato pelo fato de partir de um sólido inerte à polimerização, mas que ainda assim apresente afinidade com o monômero, levando à obtenção de um composto de intercalação da espécie monomérica que, em uma etapa subseqüente, é induzida à polimerização pela exposição a um agente oxidante externo.

Nas seções subseqüentes apresentamos os resultados e discussões dos experimentos que envolveram cada uma destas etapas.

IV. 4.2.1 Síntese do intercalato de Anilina $(C_6H_5NH_3)_yH_{(x-y)}K_{1-x}[TiNbO_5]$

A primeira etapa na obtenção do compósito polianilina-titanoniobato pela rota de intercalação seguida de polimerização é a obtenção do composto de intercalação de anilina. De fato, a literatura apresenta uma curta comunicação que relata a obtenção deste material, contudo, este, bem como seu produto de polimerização, não se encontram suficientemente caracterizados.[65]

A reação direta de intercalação entre o titanoniobato protonado e a anilina é bastante dificultada tanto por razões energéticas, ligadas a uma basicidade relativamente baixa da amina, quanto por razões cinéticas, associada à dificuldade da difusão de uma molécula relativamente volumosa para o interior do espaço interlamelar. Assim, a reação de intercalação, descrita na literatura, é realizada valendo-se não só da temperatura, acima do ponto do ponto de fulgor ("Flash Point") da anilina, como também de pressão para forçar a reação.

O material cuja caracterização é aqui apresentada foi obtido por uma rota alternativa, menos "bruta", característica de "soft chemistry", que deriva do entendimento das forças em atuação na estrutura do material durante o processo de intercalação e polimerização. Esta rota é baseada em um procedimento de troca iônica incompleta potássio/próton, que tem por objetivo tanto introduzir o elemento de afinidade entre a anilina e a lamela quanto "desestruturar" o sólido, viabilizando a inserção da amina, no caso a anilina, em uma etapa posterior.

O sólido recuperado ao final do processo de intercalação consiste em um pó finamente dividido e de coloração levemente amarelada, podendo ter sua síntese descrita pelo conjunto de reações:

$$KTiNbO_{5\,(sól.)} + x\ H^+_{(aq.)} \rightarrow H_xK_{1-x}TiNbO_{5\,(sól.)} + x\ K^+_{(aq.)} \quad \textbf{(Equação 7)}$$

$$H_xK_{1-x}TiNbO_{5\,(sól.)} + y\ C_6H_5NH_{2\,(liq.)} \rightarrow (C_6H_5NH_3)_yH_{(x-y)}K_{1-x}[TiNbO_5]_{(sól.)} \quad \textbf{(Equação 8)}$$

i Difratometria de raios X

Podemos observar na Figura 52 uma comparação que evidencia as modificações na estrutura a média e longa distância dos sólidos envolvidos na obtenção do composto de intercalação de anilina

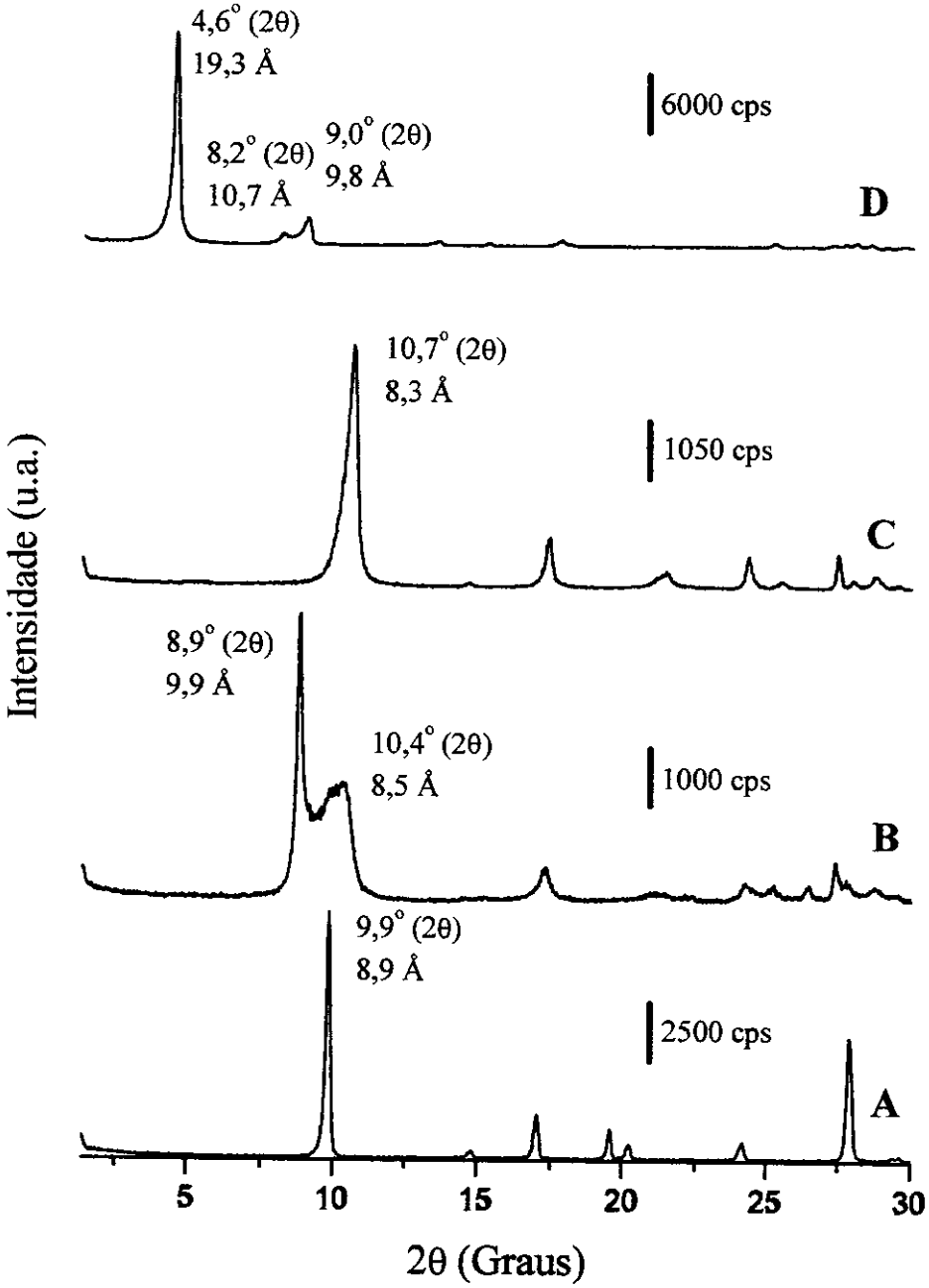

Figura 52 – Difratogramas de raios X dos sólidos envolvidos na obtenção do intercalato de anilina. Titanoniobato de potássio (A), este submetido a troca iônica incompleta K^+/H^+ (B), Titanoniobato protonado (C - para comparação), composto de intercalação final com anilina (D).

O difratograma do sólido prístino (Figura 52A), o titanoniobato de potássio, apresenta uma reflexão característica da estrutura lamelar em 9,9° (2θ), indicando um espaçamento interlamelar de

8,9 Å. Podemos observar que a troca iônica potássio/próton, especialmente quando não levada ao seu extremo, causa uma acentuada modificação na estrutura a média e longa distância do material, como pode ser observado na Figura 52B.

Pode ser verificado que o sólido obtido após breve período de troca iônica apresenta dois picos de difração em 8,9° e 10,4° (2θ), indicando a coexistência no material de duas fases, com espaços interlamelares de, respectivamente, 9,9 e 8,5 Å.

A reflexão em 10,4° (2θ) pode ser correlacionada àquela exibida pela estrutura final do titanoniobato lamelar protonado, observada em 10,7° (2θ), Figura 52C. No entanto, devemos notar que este sinal é bastante largo, estendendo-se desde 9,4 até 11° (2θ), o que indica, além desta fase apresentar-se pouco ordenada, a presença de uma quantidade significativa de íons potássio, a qual confere à estrutura a reflexão característica na região de 9,9° (2θ).

A quantificação de potássio liberado em solução em experimentos de troca total potássio/próton, discutida na seção VI.3, indica uma troca de aproximadamente 84,6% nas primeiras 24 h de reação, de 2,6% e 0,1% nas 48 e 72 h seguintes, respectivamente. Tais resultados evidenciam que o processo de troca iônica é rápido e, portanto, a espécie majoritária presente na estrutura deve ser o próton, em quantidade suficiente para garantir a afinidade com o monômero, a anilina.

O entendimento da natureza da reflexão em 8,9° (2θ) nos parece um pouco mais elaborado.

No decorrer do desenvolvimento deste trabalho, picos de difração em valores bastante próximos, foram observados para fases metaestáveis durante as reações de troca iônica potássio/cobre, como discutido na seção IV.4, e potássio/ferro. Ambos procedimentos utilizaram sais destes metais, os quais em meio aquoso são facilmente hidrolisados, liberando prótons em solução que competem com os íons metálicos na troca iônica.

O pico na região de 9° (2θ) também tem sido atribuído ao hidrato de fórmula $(H_3O)^+[TiNbO_5]^-$ obtido pela retirada de moléculas orgânicas volumosas do interior do titanoniobato em meio ácido.[66]

Estas reações, tanto de retirada de moléculas orgânicas intercaladas quanto de troca de íons metálicos, pelo fato de serem processadas em meio aquoso, permitem, também, a entrada de moléculas de água (solvente) no espaço interlamelar, formado derivados hidratados dos óxidos lamelares. Acreditamos que este fenômeno também esteja ocorrendo nas etapas iniciais do processo de troca iônica potássio/próton; em estágios anteriores à obtenção da estrutura final, anidra [60,66], do titanoniobato protonado.

Assim, nos parece razoável atribuir a fase responsável pelo surgimento de picos de difração na região entre 8° e 9° (2θ), observado no composto obtido, ao titanoniobato protonado em uma forma metaestável, anterior à formação de seu forte sistema de pontes de hidrogênio responsável pela diminuição do espaço interlamelar exibido pela estrutura. Portanto, a reflexão ao redor de 9° (2θ) corresponderia à primeira fase de abertura das lamelas do material, tanto para a inserção de prótons, como aqui apresentado, quanto íons metálicos como no caso, já discutido, do titanoniobato de cobre. O

processo de reação em meio aquoso leva à entrada destas moléculas no espaço interlamelar que, certamente, retarda a formação das fortes pontes de hidrogênio no material isolado com baixo tempo reacional.

Após 5 dias de reação deste sólido (obtido após troca iônica potássio/próton incompleta) com anilina pura, é obtido o material cujo padrão de difração de raios X pode ser observado na Figura 52D.

Verifica-se que este material está bastante ordenado, um fenômeno associado ao direcionamento da estrutura pela inserção de moléculas de forma ordenada no espaço interlamelar. O sólido apresenta 3 picos de difração abaixo de 10° (2θ), sendo o mais intenso em 4,6° (2θ), o que indica um valor de d igual a 19,3 Å. Tal espaçamento interlamelar equivale àquele exibido por uma bicamada de aminas alifáticas lineares contendo 4 ou 5 átomos de carbono em sua cadeia, tamanho este semelhante às dimensões da anilina. Podemos, ainda, atribuir o sinal em 9,0° (2θ) ao segundo harmônico da primeira reflexão.

O pico remanescente em 8,2° (2θ), sugere que a intercalação da amina não é completa, ou seja, que, provavelmente por razões difusionais, existam porções do material inacessíveis ao monômero. É, ainda, interessante ressaltar que nesta etapa do processo não é mais observado o pico largo na região de 10,4° (2θ). Esta constatação demonstra que, de fato, ambas fases do sólido, tanto o titanoniobato protonado de alto espaçamento interlamelar quanto o titanoniobato protonado em sua estrutura final, sofrem o processo de intercalação, indicando uma correlação na reatividade das duas fases, provavelmente pelo fato destas também exibirem uma correlação espacial.

ii Espectroscopia Infravermelho

A Figura 53 exibe uma comparação entre o espectro na região do infravermelho do intercalato de anilina e dos compostos $KTiNbO_5$ e $HTiNbO_5$.

Podemos verificar no espectro do composto de intercalação, Figura 53B, as bandas relacionadas aos modos de estiramento simétrico e assimétrico N–H do grupo NH_2, em 3420 (ν_s) e 3350 (ν_{as}) cm^{-1}, e aquelas atribuídas ao grupo NH_3^+ do íon anilínium em 2840 e 2580 cm^{-1}.[61, 67-69] Em adição, são observadas uma bandas em 1577 cm^{-1}, larga com pouca definição, e em 1561 cm^{-1} referentes aos modos de deformação assimétrico e simétrico N–H, respectivamente, desdobrados pela formação do grupo NH_3^+. Tal conjunto de bandas permite confirmar de forma inequívoca a presença de anilina na matriz inorgânica.

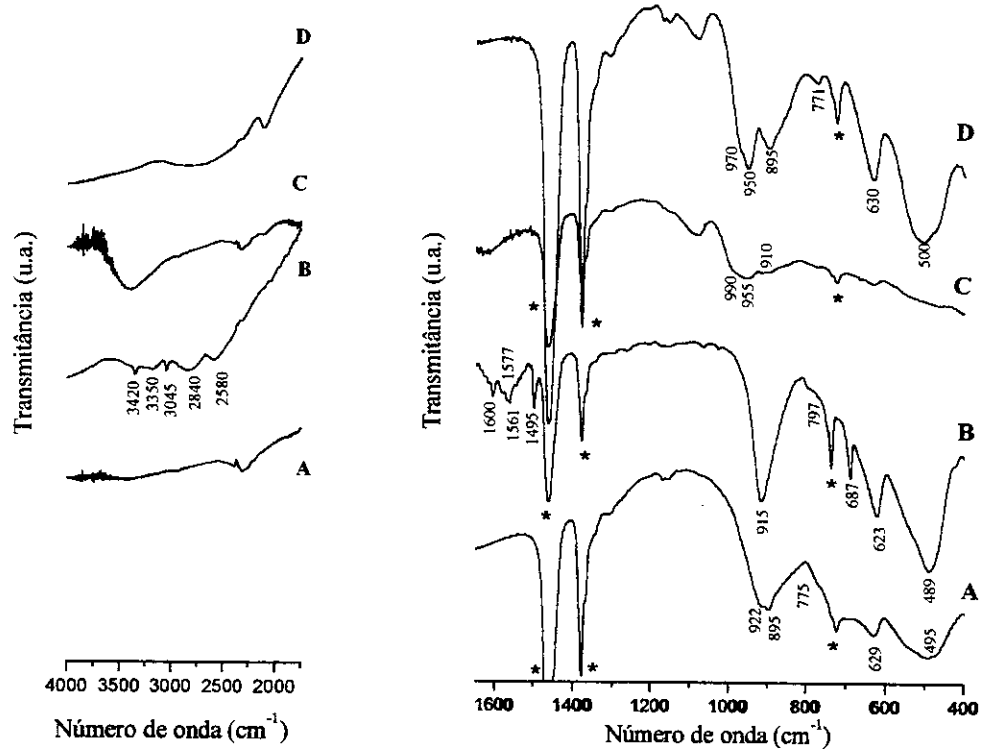

Figura 53 – Comparação entre os espectros infravermelho do Titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ (A), do intercalato de anilina (B),do titanoniobato obtido após procedimento de troca iônica incompleta K^+/H^+ (C) e do titanoniobato protonado em sua estrutura final (D). Espectros à esquerda obtidos a partir de dispersões em hidrocarboneto halogenado (Fluorolube) e à direita a partir de dispersões em óleo mineral (* - Nujol).

Outras bandas importantes do espectro do derivado intercalado foram tentativamente atribuídas:

As bandas em 1600 cm^{-1} e 1495 cm^{-1} podem ser atribuídas a modos de estiramento do anel aromático e a banda em 687 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação do anel. Também observamos modos de estiramento e deformação C–H, respectivamente, em 3045 e 797cm^{-1}. Esta última parcialmente encoberta pela absorção do dispersante Nujol.[67]

Informações adicionais sobre o sistema podem ser obtidas pela análise dos modos de vibração relacionados aos octaédros metálicos. Os modos de vibração metal–oxigênio podem fornecer informações sobre a interação entre os convidados e os octaédros MO_6^-, através dos quais estes primeiros se encontram ancorados à estrutura inorgânica.

Na Tabela 6 são resumidas as bandas exibidas na região do Infravermelho para os materiais envolvidos na síntese do composto de intercalação com anilina, bem como suas respectivas atribuições-tentativas.

Tabela 6 – Atribuição-tentativa dos modos de vibração envolvendo os átomos metálicos nos diversos compostos.

$KTiNbO_5$ (cm^{-1})	$HTiNbO_5$ (cm^{-1})	$(C_6H_5NH_3)_yH_{(x-y)}K_{1-x}[TiNbO_5]$ (cm^{-1})	Atribuição – Tentativa
495 f	500 f	490 f	Modos Externos / δ (M–O)
629 f	630 f	623 f	ν (M–O)
775 o	771 fr	797 fr	
895 f	-	-	
922 f	895 f	915 f	
-	950 f	-	δ (M–O–H) [14]
-	970 o	-	

f – Forte, fr – Fraco, o – Ombro

Através da comparação dos modos de vibração exibidos na Tabela 6, podemos sugerir algumas correlações importantes.

A primeira delas seria que a estrutura da lamela desempenha um papel importante no processo de intercalação. Além das mudanças observadas na ordem a média e longa distância evidenciadas pela difratometria de raios X, verifica-se que os modos de vibração associados à rede e mesmo aos octaédros MO_6 sofrem considerável modificação.

Há um deslocamento dos modos associados à rede da ordem de 10 cm^{-1} para menores números de onda, concomitante a um estreitamento das bandas em questão, o que pode indicar uma maior ordem a curta distância na estrutura. Por outro lado, os modos de vibração associados às ligações metal oxigênio apontam para uma maior distorção do octaedro MO_6, evidenciada pelo distanciamento e alargamento da faixa espectral onde os estiramentos M–O são observados, refletindo a existência de ligações metal oxigênio mais curtas (915 cm^{-1}) e mais longas (623 cm^{-1}) que no titanoniobato protonado.

A observação mais importante é, no entanto, que no composto de intercalação, não são verificadas vibrações correspondentes aos modos de deformação M–O–H, observados tanto para o titanoniobato protonado em sua estrutura final quando para o titanoniobato obtido pela troca iônica potássio/próton incompleta. Tal fato indica, fortemente, a existência de um processo de transferência de prótons da lamela para a espécie intercalada.[14]

iii Espectroscopia Raman

A Figura 54 exibe uma comparação entre os espectros Raman do intercalato de anilina e dos titanoniobatos $KTiNbO_5$ e $HTiNbO_5$.

A primeira observação que podemos fazer é que o espectro do composto de intercalação de anilina apresenta uma linha base ascendente, dominada por intensa fluorescência, que atenua

fortemente os sinais do espectro. Tal fluorescência decorre, em princípio, da existência de uma população de oligômeros de anilina com diferentes tamanhos de cadeia e absorções eletrônicas próximas ao comprimento de onda utilizado para a obtenção do espectro. Tais espécies provavelmente encontram-se adsorvidas na superfície do sólido ou em seu interior e são formadas pela oxidação, e conseqüente oligomerização, da anilina frente ao oxigênio atmosférico.

A baixa qualidade do espectro devido à fluorescência, ou seja, a baixa intensidade e resolução das bandas, e linha base ascendente, diminui a possibilidade de obtenção de maiores detalhes sobre a estrutura a curta distância do material por esta técnica. Contudo, podemos observar claramente bandas em 982 e 1588 cm^{-1} que podem ser atribuídas aos modos de estiramento de anel, da anilina ou do íon anilínium, novamente reforçando as observações realizadas pela espectroscopia infravermelho.[67]

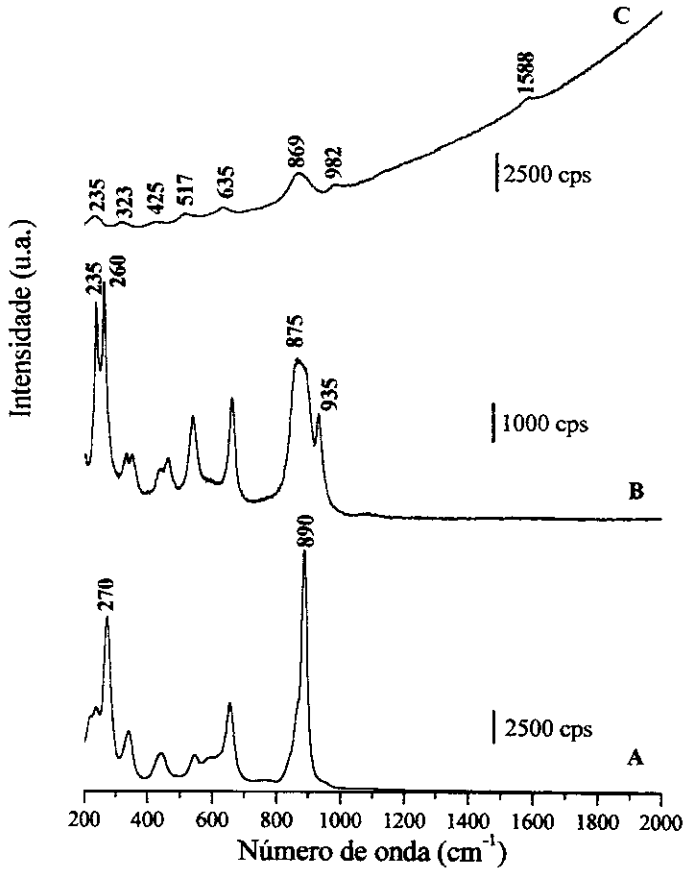

Figura 54 – Comparação entre os espectros Raman (Linha de Excitação λ_0 - 632,8 nm) do Titanoniobato de potássio $KTiNbO_5$ (A), de sua forma protonada – $HTiNbO_5$ (B) e do intercalato de anilina (C).

Podemos observar também que os modos de estiramento metal oxigênio, principalmente aqueles localizados ao redor de 870 cm^{-1}, são perturbados de forma bastante semelhante à decorrente da troca iônica potássio/próton, onde o alargamento do sinal pode estar relacionado a um aumento da desordem a curta distância nos octaédros MO_6.

Corroborando as conclusões obtidas através da espectroscopia infravermelho, podemos ainda observar no espectro Raman do composto de intercalação de anilina a ausência de banda ao redor de 935 cm^{-1}, intensa no espectro do titanoniobato protonado, o que indica a inexistência de modos de deformação M–O–H neste material, ou seja, novamente apontando para uma transferência de próton da lamela para o composto intercalado, de modo semelhante àquele observado pela técnica de espectroscopia Infravermelho.

iv Análise Elementar de C,H e N

A partir do teor de nitrogênio, obtido a partir de análise por combustão, pudemos determinar a quantidade de material orgânico no sólido ao final do procedimento de intercalação. Na amostra em questão aqui descrita, o teor médio de nitrogênio observado foi de 3,1% em massa.

Com este valor podemos inferir a quantidade de anilina presente no material, resultando em um valor de 20,35% em massa. Partindo-se do pressuposto de que esta está incorporada com sua estrutura intacta e, apenas para fins de cálculo, que todo o material restante seria inteiramente constituído de titanoniobato protonado, obteríamos uma fórmula para o composto igual a $(C_6H_5NH_3^+)_{0,61}H^+_xK^+_{0,39-x}[TiNbO_5]^-$.

Todavia, sabemos que ainda existe uma quantidade significativa de íons potássio na estrutura, o que, em virtude da maior massa deste íon se comparada à do próton, resultaria em um teor superior ao calculado. Também é necessário destacar que pode haver um excesso de prótons na estrutura em relação ao de amina. Estes podem estar inacessíveis à novas moléculas por impedimento estérico das moléculas de anilina já interagindo com a lamela em sítios adjacentes, em um fenômeno denominado efeito de cobertura, como discutido na seção I.[4]

v Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 55 exibe uma amostra representativa das partículas constituintes do sólido obtido após o procedimento de intercalação de anilina.

Podemos observar que a amostra, embora ainda apresentando partículas que mantiveram uma relação de dimensões aproximadamente retangulares como exibida pelo titanoniobato de potássio, exibe uma menor abundância de partículas volumosas, que ao serem observadas individualmente, aparentam-se mais defeituosas.

Assim, o material obtido é caracterizado por uma grande distribuição nos tamanhos das partículas, com extremos de 16,7 μm x 8,6 μm x 2,9 μm (Partícula 1) e 1,57 μm x 0,95 μm (Partícula 2), como exemplificado na amostra exibida. Esta diminuição de tamanho e aumento de defeitos nas partículas indica um processo drástico quando da intercalação, que se faz evidente no detalhe apresentado na Figura 56.

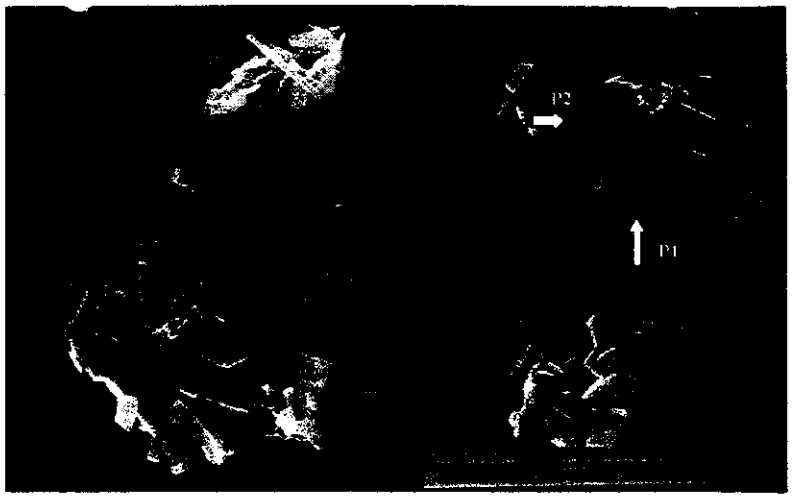

Figura 55 – Micrografia do sólido obtido após o procedimento de intercalação de anilina, setas indicam as partículas mencionadas no texto. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

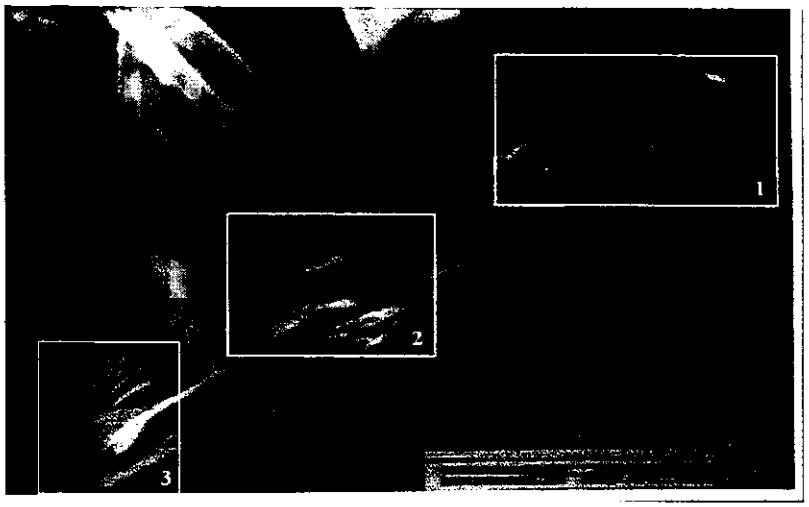

Figura 56 – Micrografia evidenciando partícula constituinte do intercalato de anilina, destaque para as áreas mencionadas no texto. Barra de escala equivale a 10 mícrons.

A partícula visualizada na Figura 56, acima, apresenta fendas de décimos de mícrons na direção longitudinal por toda a sua extensão (área 1), sugerindo que o processo de intercalação se manifesta macroscopicamente em uma expansão da porção do cristalito onde ocorre a reação, conferindo uma tensão ao material que tende a se fragmentar. Tal efeito chega a ponto de, nas extremidades do sólido (áreas 2 e 3), podermos observar um processo de ruptura, dando origem a partículas pequenas e defeituosas, que caracterizam a mudança morfológica observada.

O tipo de morfologia exibido na Figura 56 é uma evidência física típica a partir da qual, em conjunto com aquelas descritas anteriormente, podemos afirmar que o material obtido é de fato um composto de intercalação de anilina, de forma genérica $(C_6H_5NH_3)_yH_{(x-y)}K_{1-x}[TiNbO_5]$, descrito nos itens

anteriores. Este será o material utilizado nos procedimentos de polimerização, sendo denominado, doravante, apenas como "intercalato de anilina", para uma maior fluência do texto.

IV. 4.2.2 Procedimento de Polimerização do Intercalato de Anilina – Obtenção do Compósito Polianilina – Titanoniobato (Pani[$TiNbO_5$])

O passo final de obtenção do compósito polianilina-titanoniobato consiste na polimerização do intercalato de anilina através de um agente de polimerização externo.

Esta etapa do processo é crítica, uma vez que, apesar de ligada à lamela, a anilina intercalada pode ser facilmente "liberada" para o meio externo em virtude de seu baixo pK_a e conseqüente baixa afinidade com a lamela. Tal perda ocasionaria a obtenção do polímero condutor na superfície das partículas, o que não é o objetivo primeiro deste Projeto.

A condição usual para a polimerização química da anilina consiste no uso de soluções de peroxidissulfato de amônio, estequiométricas em relação ao monômero, em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}.[61] Contudo, em experimento preliminar observamos que a utilização desta condição de síntese causa a formação de um material que exibe um pico de difração largo ao redor de 9,4° (2θ), com uma assimetria (ombro) em 8,7° (2θ) – Figura 57, indicando que o sólido obtido consiste de uma fase do titanoniobato análoga àquela obtida pela troca iônica incompleta potássio/próton.

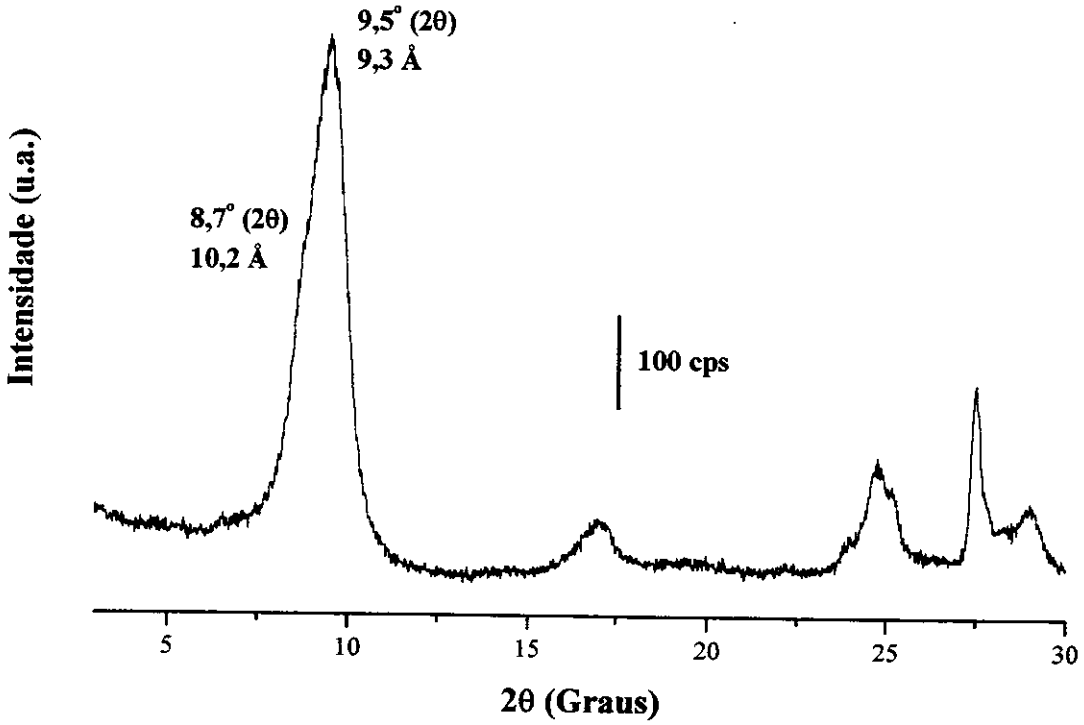

Figura 57 – Difratograma de raios X do sólido obtido após o procedimento de polimerização do intercalato de anilina em HCl 1 mol l^{-1}.

Tal evidência deixa claro que este sólido sofre um processo de perda das moléculas de anilina intercaladas com conseqüente formação do polímero na forma de um filme que recobre as partículas do material, como será discutido na seção de microscopia eletrônica subseqüente.

Visando contornar esta situação nos procedimentos de polimerização descritos na seção III. 2.6, foram minimizadas ao máximo as condições de acidez (solução de HCl $2x10^{-3}$ mol L^{-1}) do meio no qual seriam realizadas as reações, já que, apesar desta condição favorecer o deslocamento da anilina do espaço interlamelar, esta ainda se mostra necessária para o processo.

Sob tal condição reacional é obtido um sólido na forma de pó negro, que ao ser disperso em óleo mineral mostra-se com coloração verde escura, característica da forma esmeraldina da polianilina, em contraste ao sólido amarelo claro característico do intercalato. A caracterização deste material é apresentada a seguir.

i Difratometria de raios X

A Figura 58 mostra uma comparação entre os padrões de difração do intercalato de anilina e do material obtido após o procedimento de polimerização.

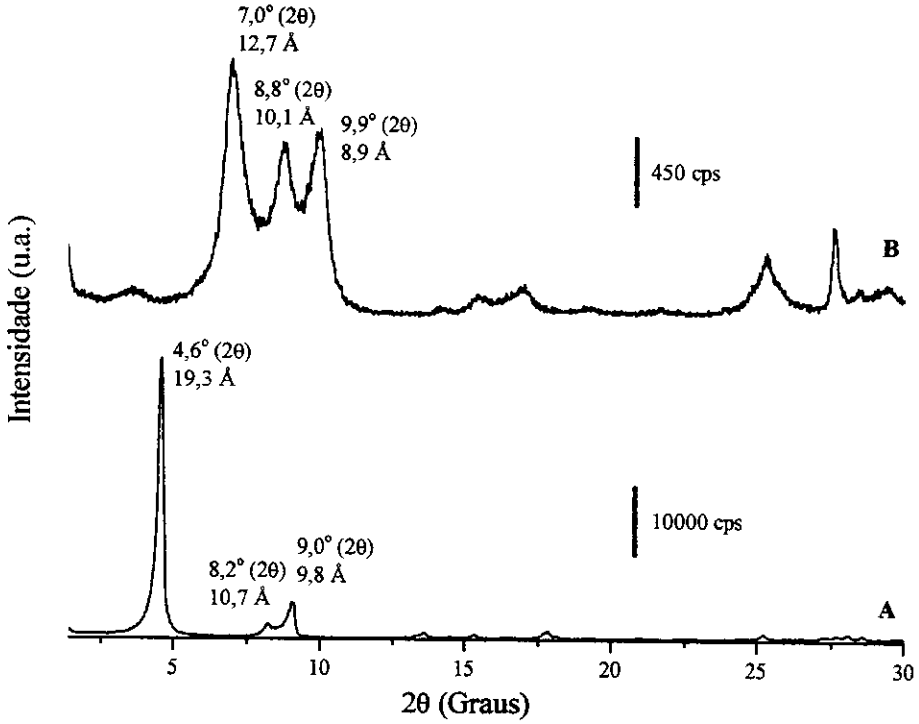

Figura 58 – Comparação entre os padrões de difração do composto de intercalação de anilina (A) e do sólido obtido após o procedimento de polimerização (B).

A primeira informação que podemos obter desta comparação é que o processo de polimerização acarreta mudanças estruturais profundas. Há uma perda acentuada da cristalinidade do material, como pode ser observada pela diminuição da intensidade (vide escala da barra) e alargamento dos vários picos de difração exibidos pelo sólido após o procedimento de polimerização.

Observamos, também, o surgimento de 3 novas reflexões na região típica de estrutura lamelar, em substituição àquela do intercalato de anilina.

Podemos atribuir a estrutura com valor de d igual a 10,1 Å, de forma análoga à realizada em seções anteriores, a uma fase do titanoniobato protonado, ainda não estabilizada pelo sistema de pontes de hidrogênio. O surgimento desta estrutura pode estar relacionada à troca iônica próton/anilínium ocasionada pelo meio reacional, mesmo na condição pouco ácida utilizada; ou à manifestação de uma fase desta mesma natureza, que já existiria previamente, e estaria "mascarada" pela característica rígida das lamelas.

Por outro lado, o aparecimento da reflexão em 9,9° (2θ) é uma clara manifestação do caráter rígido das lamelas do sistema $[TiNbO_5]^-$. Esta pode ser atribuída a uma fase contendo, além de prótons, íons potássio remanescentes após o primeiro processo de troca iônica potássio/próton. Esta fase sempre esteve presente no material, porém, sua existência era encoberta pela atuação na estrutura das espécies volumosas inseridas, íons anilinium ou moléculas de anilina, que atuam como pilares entre as lamelas, dominando assim a manifestação do espaço interlamelar.

Finalmente, podemos atribuir a estrutura indicada pela reflexão em 7° (2θ) à polimerização da bicamada de íons anilínium. A contração no espaçamento interlamelar exibido pelo sistema, de 6,6 Å, não é apenas esperada, como também é um indício de que a polimerização ocorreu com uma mudança na orientação das moléculas de anilina, possivelmente para um encadeamento para-dissubstituído no polímero formado, orientação esta onde, naturalmente, deveria ocorrer uma diminuição do espaço interlamelar.

ii Espectroscopia Infravermelho.

A espectroscopia infravermelho aplicada à polianilina livre mostra-se ainda objeto de discussão na literatura. Os trabalhos neste campo são pouco conclusivos e, na maior parte dos casos, tendem a ser predominantemente descritivos. Isto pode ser atribuído à diversidade de formas nas quais a polianilina pode ser obtida e na dependência da posição exata das bandas em função método de síntese empregado.

Contudo, uma observação é consensual: as bandas localizadas ao redor de 1579 e 1485 cm^{-1} são atribuídas a modos constituídos predominantemente por vibrações de estiramento C=C em anéis quinônicos e benzênicos, respectivamente.[70-72] A forma protonada da polianilina, quando parcialmente oxidada, o sal esmeraldina, apresenta bandas desta natureza em 1575 e 1490 cm^{-1}, que podem sofrer deslocamentos para menores números de onda devido à alternância de unidades benzênicas e quinônicas na cadeia polimérica.[70,71]

A existência destas bandas no espectro infravermelho do compósito obtido, sendo a última (1490 cm^{-1}) observada na forma de um ombro parcialmente encoberto por uma banda do dispersante

(Figura 59B), favorece a interpretação de que o material formado encontra-se na forma de cadeias de polianilina parcialmente oxidadas e protonadas, ou seja, na forma do sal esmeraldina.

Furukawa e cols.[72] ainda atribuem a banda observada ao redor de 810 cm^{-1} como um modo relacionado à deformação C-H fora do plano em anéis benzênicos para-dissubstituídos. Apesar desta banda ser observada no espectro do compósito apenas como um ombro em aproximadamente 822 cm^{-1} parcialmente encoberto pelos modos de estiramento M-O da lamela inorgânica, esta banda é forte indício de que o material encontra-se em uma situação estrutural onde poderíamos ter a condução eletrônica fortemente favorecida, dado o fato deste ser o acoplamento que estende o sistema de ligações conjugadas necessário para uma maior mobilidade dos portadores.

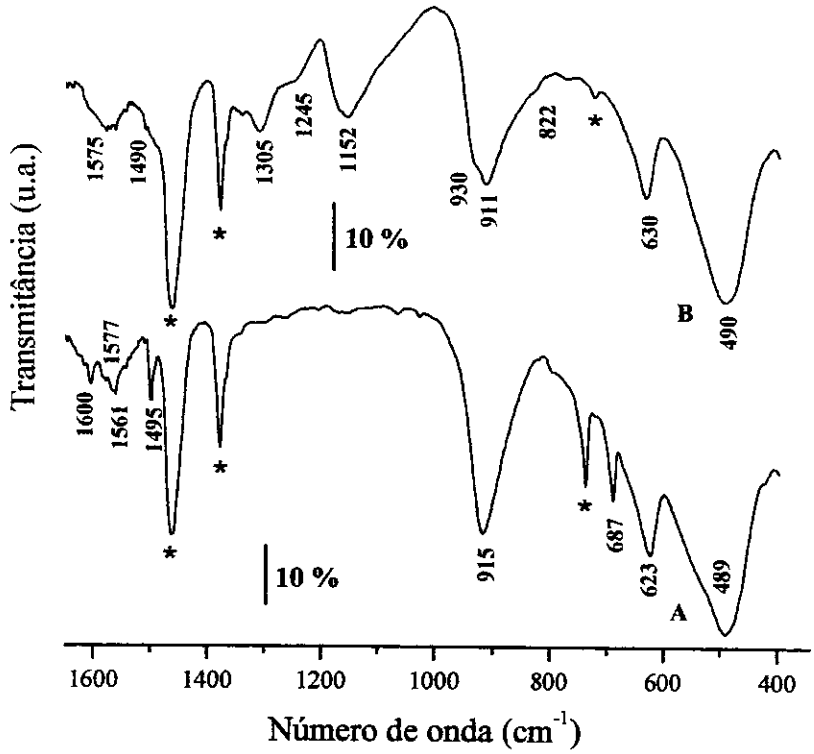

Figura 59 - Espectros infravermelho, obtidos a partir de dispersões em óleo mineral (Nujol), do intercalato de anilina (A) e do sólido obtido ao final do procedimento de polimerização (B). * - Nujol.

Apesar de apresentarem menor consenso quanto à sua origem, outras bandas podem também ser atribuídas de forma tentativa. Kim e cols.[71] atribuem a banda observada em 1245 cm^{-1} ao estiramento simétrico C-C ou estiramento C-N. Os mesmos autores atribuem a banda observada ao redor de 1152 cm^{-1} à deformação simétrica C-H. Esta atribuição foi também feita por Cao e cols.[70] que afirmam, ainda, que a banda ao redor de 1305 cm^{-1} é relativa ao estiramento C-N em anéis benzênicos. No entanto, apesar de enriquecerem a caracterização dos compósitos, estas bandas não são essenciais para a atribuição das várias estruturas apresentadas pela polianilina.

Podemos, ainda, ao atentarmos para os modos relacionados à lamela inorgânica, observar o alargamento da banda na região de 900 cm^{-1}, o que pode ser um indício de que esteja ocorrendo uma maior interação entre o próton e a lamela, se comparado ao sólido antes do processo de polimerização. Contudo, esta banda é bastante diferente daquela observada no titanoniobato protonado (Figura 35), o que aponta para uma situação na qual este próton está também associado ao polímero, em um arranjo que constituiria a lamela, ou o esqueleto $[TiNbO_5]^-$, como eventual contra-íon do sistema.

iii Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, sem sombra de dúvidas, apresenta-se como uma ferramenta extremamente útil para caracterização estrutural da polianilina. Não obstante, devido à própria natureza desta técnica, algumas considerações fundamentais devem ser feitas visando exatamente a exploração de suas potencialidades.

As manifestações no espectro Raman de (poli)cromóforos, classe que inclui os polímeros condutores, podem ser bastante modificadas quando ocorre uma coincidência entre o comprimento de onda da radiação de excitação utilizada na obtenção do espectro com uma banda de absorção do composto em estudo. Nestes casos haverá uma intensificação do efeito Raman, que pode chegar à ordem de 10^5 vezes, em virtude da acessibilidade dos níveis de energia eletrônicos pelo qual a molécula transita no efeito Raman. Tal fenômeno é conhecido como efeito Raman Ressonante. Nessa condição, os modos de vibração dos cromóforos em ressonância têm sua intensidade bastante aumentada, possibilitando sua sondagem de forma extremamente seletiva, mesmo que estejam presentes em pequenas quantidades.[73-78]

Além deste fenômeno, a própria natureza química dos polímeros condutores leva a outro efeito correlacionado com a ressonância: pequenas modificações nas posições dos modos vibracionais podem ocorrer ao variarmos a linha de excitação utilizada na obtenção do espectro. Tal efeito tem sua origem tanto na perturbação da extensão das conjugações eletrônicas em ressonância[74] quanto no fato de que, para cada comprimento de onda específico, a condição de ressonância ser satisfeita apenas para cadeias de um determinado comprimento de conjugação, já que desta depende a energia correspondente à transição eletrônica e, conseqüentemente, no fato desta estar ou não em ressonância. Este fato permitiria, em princípio, uma "sondagem" de uma parte distinta da população de cadeias poliméricas para cada comprimento de onda. No entanto, as características particulares do espectro Raman destes cromóforos não constituem limitações à técnica, e sim a própria chance de obtenção de informações extremamente detalhadas sobre o sistema.

Para o estudo dos nanocompósitos obtidos neste Projeto, o primeiro passo foi a obtenção de espectros Raman utilizando como fonte de excitação um laser no azul (íon Argônio, λ = 488 nm). A utilização deste comprimento de onda como fonte exploratória é bastante interessante, pois ele se

encontra fora das condições de ressonância para as várias formas da polianilina, possibilitando a sondagem de toda a cadeia polimérica.[74]

Em um segundo momento, foram obtidos espectros Raman utilizando como fonte de excitação um laser no vermelho (He-Ne, λ = 632,8 nm) em condição de ressonância com segmentos oxidados da cadeia polimérica.[74,75]

Podemos observar na Figura 60 espectros representativos dos nanocompósitos obtidos nestes dois comprimentos de onda de excitação. A sua qualidade depende da possibilidade de se contornar dificuldades experimentais oriundas da degradação do polímero, o que limita o uso de altas potências do laser, como também, à baixa intensidade do sinal fora da condição de ressonância.

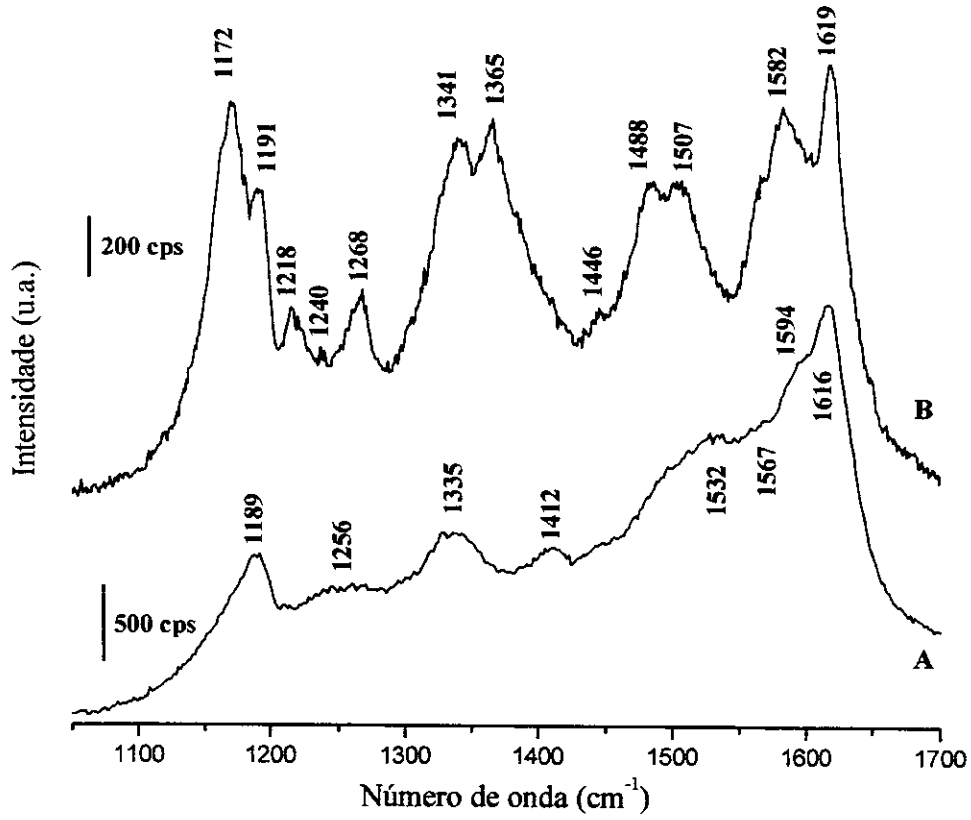

Figura 60 – Espectros Raman do nanocompósito Pani-$TiNbO_5$ obtidos com laser azul (λ = 488 nm) (A) e vermelho (λ = 632,8 nm) (B).

Apesar da complexidade dos espectros Raman da polianilina, e conseqüente controvérsia nas atribuições das bandas, certo consenso vem sendo estabelecido. Neste sentido, um importante trabalho foi realizado por Louarn e cols.[76] através do estudo do espectro Raman de derivados deuterados da polianilina.

Para discutirmos os espetros em questão, seria interessante dividi-los em cinco regiões distintas, nas quais podemos observar as diferentes vibrações associadas às unidades oxidadas e reduzidas, e aos processos de protonação da cadeia polimérica.

Região I – 1150 a 1200 cm^{-1}

Nesta faixa espectral são esperadas as deformações C–H no plano do anel aromático para ambas formas oxidadas e reduzidas da polianilina.

Podemos observar no espectro obtido com o laser azul, λ = 488 nm, uma banda larga, assimétrica para menores números de onda, centrada em 1189 cm^{-1}, que pode ser atribuída a vibrações associadas aos anéis benzênicos. [74,76]

Por outro lado, no espectro obtido com a radiação em 632,8 nm, laser vermelho, podemos observar, em adição à banda relacionada à deformação C–H em anéis benzênicos, uma banda intensificada por ressonância em 1172 cm^{-1}, associada à deformação C–H em anéis quinônicos, anteriormente visualizada como um ombro junto à banda em 1189 cm^{-1}, obtida com radiação em 488 nm.

Região II – 1200 a 1300 cm^{-1}

Nesta faixa espectral são esperados dois modos vibracionais:

i. estiramentos C–N;

ii. deformações C–H, fora do plano, de anéis benzênicos, tipicamente bandas de baixa intensidade.

No espectro obtido com a radiação em 488 nm, podemos observar apenas uma banda larga centrada em 1250 cm^{-1}.

Ao utilizarmos a radiação 632,8 nm, podemos, por outro lado, observar claramente bandas intensificadas pela condição de ressonância. Duas destas, em 1218 cm^{-1} e 1268 cm^{-1}, podem ser atribuídas aos estiramentos C–N em unidades benzênica e quinônica protonada, respectivamente. A terceira banda, em 1240 cm^{-1}, poderia ser atribuída, também de forma tentativa, à deformação angular C–H em anéis benzênicos, descrita na literatura como de baixa intensidade. [74,76]

Região III – 1300 a 1400 cm^{-1}

As vibrações observadas nessa região estão associadas a modos de estiramento C–N com ordem de ligação intermediária entre amina e imina, observados, respectivamente, em 1220 e 1470 cm^{-1}. Tais ligações, com ordem intermediária, são formadas por um processo concomitante de protonação e formação de radicais (poli)semiquinona, por um mecanismo de oxi-redução interno, possível apenas em cadeias parcialmente oxidadas da polianilina.

O radical (poli)semiquinona (Figura 61), espécie do tipo pôlaron, é considerado a forma decisiva para a existência de condutividade elétrica da polianilina.[72]

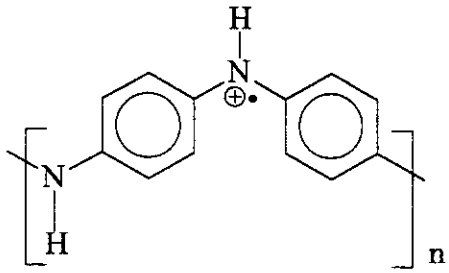

Figura 61 – Estrutura do cátion radicalar (poli) semiquinona, espécie responsável pela condução elétrica na polianilina.

Observa-se no espectro obtido com a radiação em 488 nm, uma banda larga centrada em 1335 cm^{-1} característica do processo de protonação das cadeias e formação do radical (poli)semiquinona.

Com a radiação 632,8 nm verifica-se duas bandas intensas em 1341 e 1365 cm^{-1} associadas também a este processo. O aparecimento destas duas bandas ao utilizarmos o laser vermelho ainda não é totalmente entendido, podendo ser fruto de diferentes conformações em segmentos de cadeia do polímero ou segmentos distintos de cadeia com diferentes delocalizações eletrônicas. Todavia, é interessante ressaltar que estas bandas provavelmente já fazem parte da banda observada pelo laser azul, sendo apenas resolvidas pela intensificação causada pelo fenômeno de ressonância.

As observações descritas até o momento, principalmente para esta faixa espectral, permitem considerar três implicações importantes, resumidas a seguir:

i. bandas na região compreendida entre 1300 e 1400 cm^{-1} estão associadas a formas oxidadas de polianilina, esmeraldina e pernigranilina, já que a protonação (teórica) de cadeias na forma leucoesmeraldina não alteraria a ordem de ligação C–N [74];

ii. pelo fato do processo de oxi-redução interno ocorrer apenas mediante protonação da cadeia, bandas nessa região também indicam que a polianilina formada não se apresenta na forma básica [74];

iii. a detecção do radical (poli)semiquinona é um forte indício da existência da polianilina em sua forma condutora.

Região IV – 1450 a 1550cm^{-1}

Nesta faixa espectral são observados os modos de vibração relacionados ao estiramento C=N e deformações N–H de grupos imina.[74]

No espectro obtido com a radiação em 488 nm, podemos observar apenas bandas largas e pouco resolvidas nesta região. No entanto, o espectro obtido com laser vermelho apresenta duas bandas claramente resolvidas, localizadas em 1488 e 1507 cm^{-1}. Tais bandas podem ser atribuídas, respectivamente, ao estiramento C=N, observado nas formas esmeraldina e pernigranilina básicas em 1480 cm^{-1}, e deformação N–H observada em 1515 cm^{-1}.[74,76]

Por conseguinte, a existência de bandas nesta região espectral evidencia a existência de grupos imina e descarta a existência da polianilina na forma leucoesmeraldina pura.

Região V – 1550 a 1650 cm^{-1}.

Nesta região são tipicamente observados os modos de vibração de estiramento C=C dos anéis aromáticos, sendo, portanto, uma região bastante sensível ao processo de oxidação da cadeia polimérica, no qual corre uma mudança da sua natureza benzênica para quinônica.

Os modos de vibração associados ao estiramento da ligação C=C em anéis quinônicos são tipicamente observados ao redor de 1580 cm^{-1}, enquanto anéis benzênicos dão origem a bandas ao redor de 1620 cm^{-1}.[74,76] Estas bandas foram observadas nos experimentos com ambas as radiações. Com a utilização do laser no vermelho, verificamos duas bandas claramente resolvidas em 1582 e 1619 cm^{-1}, ao passo que, no espectro obtido a partir da excitação com laser no azul, podemos observá-las em 1594 (ombro) e 1616 cm^{-1}. [75,77]

A detecção destas duas bandas pela espectroscopia Raman é uma clara indicação da coexistência de unidades poliméricas oxidadas e reduzidas.

Em resumo, as evidências espectroscópicas apresentadas até o momento indicam que:

i. a estrutura "leucoesmeraldina" em sua forma pura pode ser descartada (evidências, principalmente, nas regiões I e V);

ii. as formas básicas da polianilina podem ser descartadas (evidências da região III);

iii. coexistência de segmentos benzênicos e quinônicos (evidências, principalmente, da região V);

iiii. existência de pôlarons, cátions radicalar (poli)semiquinona, formados pela protonação de cadeias parcialmente oxidadas de polianilina (região III).

Este conjunto de dados sugere, fortemente, que as cadeias de polianilina obtidas, intercaladas na matriz lamelar, estão na forma de "sal esmeraldina", a forma condutora da polianilina.

iv Caracterização Morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 62 apresentamos uma micrografia representativa do material obtido a partir da polimerização do intercalato de anilina na condição de síntese mais agressiva[61], tipicamente descrita na literatura.

É evidente que para o material obtido na condição mais agressiva de reação apresenta, por toda a extensão da amostra, um recobrimento das partículas anteriormente lisas do intercalato de anilina (Figuras 55 e 56). O sólido obtido em tal condição de síntese apresenta coloração negra e sua caracterização por espectroscopia vibracional indica que se trata de um compósito contendo polianilina. Contudo, como discutido, observamos que este material apresenta em seu difratograma de raios X uma larga reflexão entre 8 e 9° (2θ), indicando que este consiste, na verdade, no titanoniobato protonado, em sua estrutura anterior ao fechamento das lamelas, recoberto pelo polímero.

Por outro lado, quando a síntese é realizada em condições mais brandas de acidez, é obtido o material como observado na Figura 63. Este apresenta uma quantidade significativamente menor de polímero na região externa se comparado ao exibido na Figura 62, tendo ainda, inclusive, a morfologia do intercalato preservada. Podemos por exemplo, de maneira similar à do composto de intercalação,

observar várias fendas no material mostrando que o recobrimento de suas partículas não ocorreu em extensão significativa.

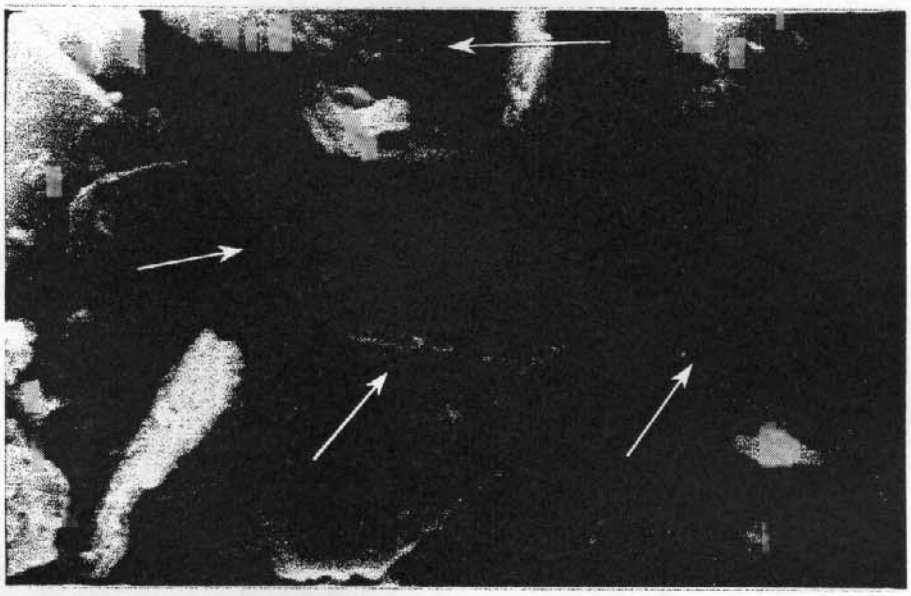

Figura 62 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização em condições típicas da literatura. Podemos observar a grande quantidade de material depositado sobre as partículas. Barra de escala equivale a 1 mícron.

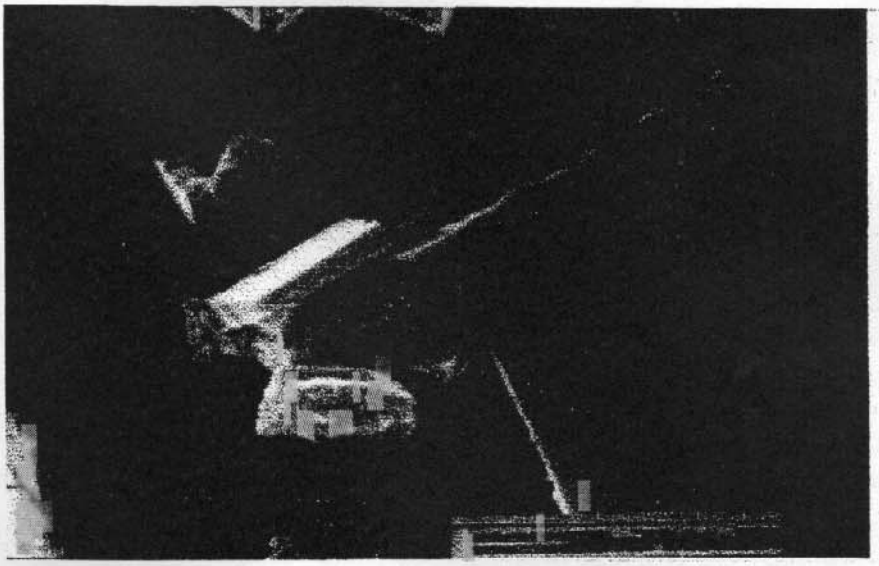

Figura 63 – Micrografia de amostra representativa do sólido obtido após procedimento de polimerização em condições brandas discutidas neste Projeto. Barra de escala equivale a 1 mícron.

Tal morfologia, associada aos dados de difratometria de raios X anteriormente descritos, é prova inequívoca de que o polímero formado se encontra no interior dos espaços interlamelares da matriz de titânio e nióbio, caracterizando a formação de um material onde as estruturas orgânicas e inorgânicas

mostram-se em íntimo contato (não somente na superfície), ou seja, um **N**anocompósito **O**rgano-**I**norgânico **Bid**imensional.

v Medidas de Condutividade Elétrica do Sólido

De forma análoga à procedida para o compósito polipirrol-titanoniobato, foram realizadas medidas de condutividade em pastilhas prensadas do nanocompósito contendo polianilina-titanoniobato. Novamente, faz-se necessária a verificação da estabilidade estrutural do sólido à pressão, e, para tanto, foram realizados experimentos de difratometria de raios X dos sólidos antes e após a prensagem, Figura 64.

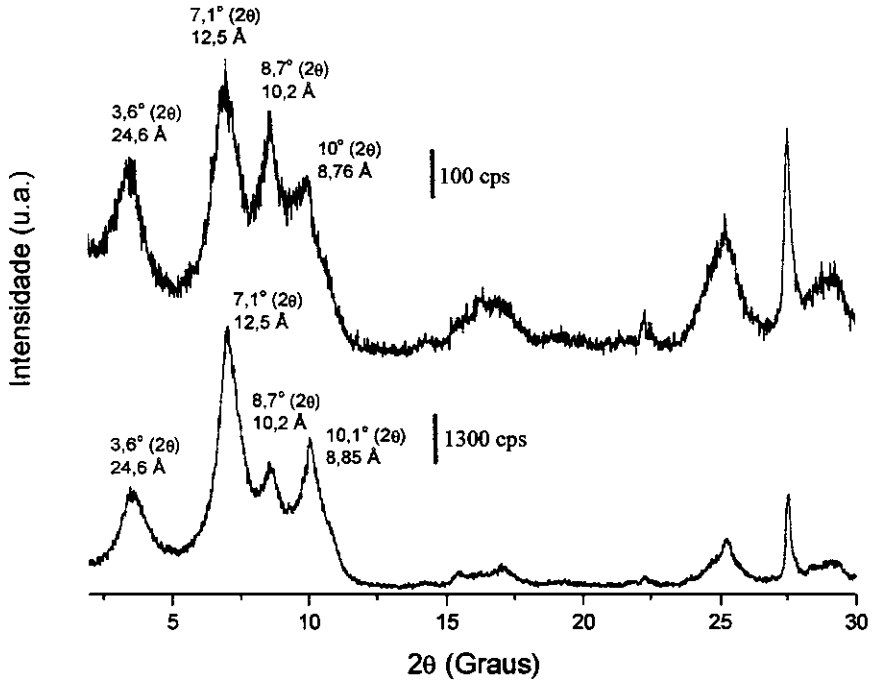

Figura 64 - Comparação entre os padrões de difração de raios X do sólido nanocompósito polianilina-titanoniobato antes e após prensagem, A e B respectivamente.

A comparação exibida na Figura 64 mostra que o sólido, apesar de apresentar uma menor cristalinidade e alguma modificação nas razões de intensidades das reflexões, se mantém íntegro ao processo de pastilhamento. As modificações estruturais exibidas pelo sólido podem ser entendidas como diferentes "reações" das várias fases lamelares à pressão.

É interessante, ainda, chamar a atenção para o fato de que, neste sólido utilizado para a realização das medidas de condutividade, é observada uma fase de espaço interlamelar de 24,6 Å bem definida. Tal fase já era observada no material exibido na Figura 58, porém, com intensidade bastante fraca. Atribuímos sua existência a domínios no material onde as cadeias de polianilina formadas não estivessem estiradas linearmente, e sim em conformação mais complexas, enoveladas, por exemplo.

As medidas de condutividade, método 4 pontas, das amostras prensadas do nanocompósito polianilina/titanoniobato indicam uma condutividade da ordem de 6,8 x 10^{-5} S cm^{-1}. Tais valores de condutividade são, pelo menos, 7 ordens de grandeza superiores àqueles exibidos pela matriz de titânio e nióbio inicial. Por outro lado, tais valores de condutividade são inferiores àqueles observados em blendas ou compósitos entre matrizes isolantes, como polietileno tereftalato ou policloreto de vinila, e polímeros condutores, que podem atingir valores da ordem de 10 S cm^{-1}, com teores de polímero semelhante. [30] Acreditamos, no entanto, que tais valores de condutividade são devidos não a uma baixa condutividade do polímero formado, mas sim à questão do transporte dos elétrons no sólido estendido nanoestruturado, onde as fases estão em contato íntimo e a questão de transporte eletrônico inter-cadeias poliméricas ou inter-domínios dificultada pela barreira isolante representada pelas lamelas do óxido.

V. Conclusões e Considerações Finais

Esta Dissertação contribui dentro dos Objetivos propostos em dois campos.

No âmbito restrito à proposta de trabalho em sí, podemos concluir que dois compósitos foram sintetizados e caracterizados:

I. Compósito entre polipirrol e titanoniobato de cobre, no qual o polímero apresenta-se oxidado, ou seja, em sua forma condutora, como demonstrado, principalmente, pela técnica de espectroscopia Raman, e recobrindo as partículas da matriz lamelar, como observado pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura e pelos dados de Difratometria de raios X.

II. "Nanocompósito Inorgânico Orgânico Bidimensional", obtido pela intercalação e polimerização "*in situ*" de moléculas de anilina no espaço interlamelar de uma forma, aqui caracterizada, do titanoniobato protonado de baixa rigidez estrutural. Os dados de espectroscopia vibracional caracterizam o polímero formado e sua interação com a matriz. A existência do polímero na forma condutora é, além de claramente caracterizada pela espectroscopia Raman, responsável pelo aumento significativo da condutividade do material final obtido em relação à forma protonada do titanoniobato. O caráter molecular, ou seja, de Nanocompósito, do sistema é indiscutivelmente caracterizado pelas técnicas de Difratometria de raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, as quais demonstram um valor de espaço interlamelar característico de espécies intercaladas na matriz inorgânica, bem como recobrimento pouco significativo do sólido obtido após o processo de polimerização.

No entanto, o estudo deste sistema contribui para a cultura do Laboratório de Química do Estado Sólido em um contexto mais amplo. A experiência deste Grupo de Pesquisa na polimerização em ambientes confinados já conta com o estudo em sólidos porosos, tanto em vidros porosos tipo Vycor, de estrutura rígida tridimensional, quanto em fosfatos lamelares de metais tetravalentes, matrizes bidimensionais de baixa rigidez. Em todos estes trabalhos, a questão estrutural da matriz hospedeira se mostrou secundária ao processo de obtenção dos compósitos. Em contrapartida, este Projeto demonstra que em matriz bidimensionais de lamelas rígidas, a questão estrutural se mostra fundamental na obtenção dos compósitos.

Tal influência da estrutura pode ser claramente observada nas duas rotas experimentais investigadas. No caso da obtenção do sólido recoberto com polipirrol, a inserção da molécula de pirrol no espaço interlamelar do titanoniobato de cobre, em virtude da rigidez de lamela do hospedeiro, implicaria na expansão da distância interlamelar do sólido por uma grande extensão do cristalito, mesmo para a inserção de poucas moléculas de pirrol na periferia do sólido. Assim, a interação entre as moléculas de pirrol e o íon cobre, apenas na região próxima à interface sólido pirrol não fornece energia suficiente para a abertura da lamela, rígida e com alta densidade de carga no seu interior em virtude dos íons divalentes, necessária para a inserção de maior quantidade de monômeros, e conseqüente formação do polímero, no interior do sólido. Assim, o fenômeno de polimerização é restrito à superfície das partículas, resultando em um sólido recoberto por polipirrol.

Outro aspecto da influência da estrutura na formação dos compósitos pode ser observada na rota de intercalação seguida de polimerização que resultou na obtenção do Nanocompósito polianilina/titanoniobato. De fato, a intercalação do monômero no titanoniobato protonado de estrutura final clássica, $HTiNbO_5$, mostrou-se infrutífera exatamente em virtude a rigidez de lamela, de forma semelhante à discutida acima, e da rigidez estrutural conferida pelo estabelecimento do forte sistemas de ponte de hidrogênio no material. A exploração da evolução estrutural do sistema durante a troca iônica potássio/próton, não apenas mostrou a possibilidade da obtenção do composto de intercalação com anilina, mas criou uma estratégia para a inserção de moléculas de pKa menor que o limite típico da literatura para este sistema, situado ao redor de 6.

VI. Trabalhos Futuros

Acreditamos, como colocado na Introdução, que este sistema possa vir a apresentar propriedades relacionadas à condutividade moduláveis sob condições de irradiação ultravioleta. Trabalhos futuros que envolvam a exploração destas propriedades em testes de fotoresistividade ou de geração de fotocorrente dentro das perspectivas de utilização destes materiais.

VII. Referências BiBliográficas.

[01]. Kelly, A. (ed.); "Concise Encyclopedia of Composite Materials", Elsevier Science, Oxford (**1995**)

[02]. Kelly, A.; Zweben, C.; Chou, T. -W.; "Comprehensive Composite Materials", Cambridge University Press, Cambridge (2000)

[03]. Schöllhorn, R.; "Intercalation Systems as Nanostructured Functional Materials" *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1747.

[04]. Atwood, J. L.; Davie, L. E. D. ; Macnio, D. D.; Vogtle (ed.), "Layred Solids and Their Intercalation Chemistry" em "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Pergamon, New York, vol. 7 (**1996**).

[05]. Whittingham, M.S. and Jacobson, A.J. (ed.); "Intercalation Chemistry", Academic Press, New York (**1982**).

[06]. Dresselhaus, M.S.(ed.); "Intercalation in layered Materials", 1986, Plenum Press, New York (**1986**).

[07]. Legrand, A.P. and Flandrois, S.; "Chemical Physics of Intercalation", Plenum Press, New York (**1987**).

[08]. Bernier, P.; Fisher, J.E.; Roth, S. and Solin, S.A. (ed.); "Chemical Physics of Intercalation II", Plenum Press, New York (**1993**).

[09]. Müller-Warmuth, W.; Schöllhorn, R. (ed.); "Progress in Intercalation Research", Dordrecht:Kluwer Academic Publishers (**1994**).

[10]. Dorfner, K. (ed.); "Ion Exchangers", W. de Gruyter, Nova York (**1991**).

[11]. Williams, P. A.; Hudson, M. J. (eds.); "Recent Developments in Ion Exchange", Elsevier, Londres (**1997**).

[12]. Solin, S. A.; "Novel Properties of Intercalated Layered Solids: From Graphite to Sheet Silicates" *J. Mol. Cat.* **1984**, *27*, 293.

[13]. Wadsley, A.D.; "Alkali Titanoniobates: The Crystal Structures of $KTiNbO_5$ and Kti_3NbO_9" *Acta Cryst.* **1964**, *17*, 623.

[14]. Lambert, J. F.; Deng, Z.; D'Espinose, J. B.; Fripiat, J. J.; "The Intercalation Process of N-Alkil Amines or Ammoniums within the Structure of $KTiNbO_5$" *J. Colloid Interf. Sci.* **1989**, *132*,337.

[15]. Nakato, T.; Kuroda, K. e Kato, C.; "Photochemical Behavior of Intercalation Compounds of Layered Niobates with Methylviologen" Cat. Today, **1993**, *16*, 471.

[16]. Rebbah, H.; Desgardin, G.; Raveau, B.; *J. Solid State Chem.* **1980**, *31*, 321.

[17]. Grandin, A.; Borel, M. M.; Raveau, B.; "Intercalation of Primary Diamines and Amino Acid in the Layer Structure Oxide $HtiNbO_5$" *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 366.

[18]. Grandin, M. M. Borel and B. Raveau, "Synthese de Titanoniobates D'Ions Bivalentes a Struture Lamellaire par Echange Cationique a partir de $HTiNbO_5$" *Ann. Chim. Fr.*, **1988**, *13*, 51.

[19]. Tagaya, H. ; Saito, K.; Kuwahara, T.; Kadokawa, J.; Chiba, K.; "Intercalation of Organic Compounds into Layered Titanoniobate $KTiNbO_5$" *Catal. Today* **1993**, *16*, 463.

[20]. Kanatzidis, M. G.; "Conductive Polymers" *Chem. Eng. News* **1990**, *3*, 36.

[21]. Maia, D. J.; Paoli, M. A. De; Alves, O. L.; Zarbin, A. J. G.; Neves, S., "Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras" *Quím. Nova* **2000**, *23(2)*, 204.

[22]. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J.; "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers – Halogen Derivates of Polyacteilene, (CH)X" *J. Chem. Soc.:Chem. Commun.* **1977**, 578.

[23]. Bhattacharya, A.; De, A.; "Conducting Composites of Polypirrole and Polyaniline – A Review" *Prog. Solid State Ch.* **1996**, *24*, 14.

[24]. Seymour, R. B.; Carraher Jr., C. E.; "Polymer Chemistry – An Introduction"; Marcel Dekker Inc, 1981.

[25]. Sotomayor, P. T.; Raimundo, I. M.; Zarbin, A. J. G; Rohwedder, J. J. R; Neto G. O.; Alves, O. L.; "Construction and Evaluation of an Optical pH sensor based on polyaniline - porous Vycor glass nanocomposite" *Sensor. Actuat. B – Chem.* **2001**, *74: (1-3)* 157.

[26]. Mohilner, D. M.; Argersinger, W. J.; Adams, R. N.; "Investigation of Kinetics and Mechanism of Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode" *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84: (19)*, 3618.

[27]. Genies, E. M.; Tsintavis, C.; "Redox Mechanism and Eletrochemical Behavior of Polyaniline Deposits" *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195: (1)*, 109.

[28]. Breiten B. M.; Heckner, K. H.; "Eletrochemical Studies on Formation and Properties of Polyaniline Films on Platinum and Carbon Electrodes" *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *43: (2)*, 267.

[29]. Hand, R. L.; Nelson, R. F.; "Anodic Decomposition Pathways of Ortho-Substituted and Meta-Substituted Anilines" *J. Eletrochem. Soc.* **1978**, *125: (7)*, 1059.

[30]. Trivedi, D. C.; "Polyanilines"; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 2 – Conductive Polymers: Synthesis and Eletrical Properties; Nalwa, S. H. (ed.); John Wiley & Sons **1997**.

[31]. Rodríguez, J.; Grande, H. –J; e Otero, T. F.; "Polypyrroles: From Basic Research to Technological Applications"; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Volume 2 – Conductive Polymers: Synthesis and Eletrical Properties; Nalwa, S. H. (ed.); John Wiley & Sons **1997**.

[32]. Kivelson, S.; Heeger, A.J.; "Intrinsic Conductivity of Conducting Polymers" *Synth. Met.* **1987**, *22*, 371.

[33]. Bredas, J.L.; Street, G. B.; "Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers" *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309.

[34]. Lewis, T. J.; "A Simple General Model for Charge Transfer in Polymers" *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1989**, *88*, 223.

[35]. Naarmann, H.; Theophilou, N.; "New Process for the Production of Metal-Like, Stable Polyacetilene" *Synth. Met.* **1987**, *22*, 1.

[36]. Miller, J. S.; "Conducting Polymers – Materials of Commerce" *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 587.

[37]. Giannelis, E. P.; "Polymer Layered Silicate Nanocomposites" *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 29.

[38]. Gehrs, R. J.; Boyd, R. W.; "Optical Properties of Nanostructured Optical Materials" *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1807.

[39]. Maia, D. J.; Neves, S. das; Alves, O. L.; De Paoli, M. –A.; "Photoelectrochemical Conversion by SnP-C/Fe/Pani: An Integrated Chemical System" *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1153.

[40]. Kanatzidis, M. G.; Tonge, L. M.; Marks, T. J.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R.; "In Situ Intercalative Polymerization of Pyrrole in FeOCl: A New Class of Layered, Conducting Polymer-Inorganic Hybrid Materials" *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3797.

[41]. Garrido, F.M.S.; "Materiais Lamelares Formados pela Reação do H_3PO_3 com Zr(IV)". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (1989).

[42]. Siqueira Jr., J.M.; "Química do Estado Sólido: Contribuição ao Estudo da Fase γ do Fosfato de Zircônio (IV)". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (1990).

[43]. Medeiros, M.E.; "Materiais Lamelares de Metais Tetravalentes com Grupos Orgânicos Pendentes: Síntese, Caracterização e Propriedades". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**1991**).

[44]. Vichi, F.M.; "Preparação, Caracterização, Reação de Intercalação e Decomposição Térmica de Hidróxidos Duplos Lamelares Contendo Cd, Mg e Zn". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**1992**).

[45]. Reis, R.R.; "Estudo de Compostos de Intercalação do FeOCl : Síntese, Caracterização e Propriedades". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**1994**).

[46]. Romano, R.; "Fosfatos de Metais Tetravalentes: Intercalação de Espécies Orgânicas e Potencialidades na Preparação de Nanocompósitos com Polianilina e Nylon-6". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**2001**).

[47]. Ferrera, O. P.; "Desenvolvimento de Materiais Porosos Bidimensionais, à Base de Al^{3+} e M^{2+} (Zn, Mg), para Uso na Remediação de Efluentes de Indústrias Têxteis". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**2001**).

[48]. Zarbin, A.J.G.; "Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos". Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP (**1997**).

[49]. Gimenez, I.F.; Vitrocerâmicas Porosas à Base de Fosfato: Preparação Caracterização e Formação de Compósitos com Polipirrol. Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**1997**).

[50]. Maia, D. J.; Intercalação de Polianilina em Composto Lamelar e suas Propriedades Eletro- e Fotoquímicas. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP (**1998**)

[51]. Galembck, A.; Aplicação da Técnica de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD) à obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido-Polímero Condutor. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP (**1998**).

[52]. Veríssimo, C.; "Preparação e Caracterização de Nanocompósitos Orgâno-Inorgânicos envolvendo Fosfatos de Metais Tetravalentes e Polímeros Condutores: Fosfato de Cérios (IV) / Polipirrol". Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP (**1998**).

[53]. Biblioteca Eletrônica de Difratometria de raios X - *Power Diffraction file - 1997 PDF-2 V 1.30*; International Centre for Diffraction Data; Pensylvania, USA, 1997.

[54]. Balachandran, U.; Eror, N. G.; "Raman-Spectra of Titanium-Dioxide" *J. Solid State Chem.* **1982**, *42*, 276.

[55]. Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y.; "Raman-Spectrum of Anatase, TiO_2" *J. Raman Spect.* **1978**, *7(6)*, 321.

[56]. McConnel, A. A.; Andreson, J. S.; Rao,N. R.; "Raman Spectra of Niobium Oxide" *Spectrochimica Acta* **1976**, *32A*, 1067.

[57]. Jehng, J.; Wachs, E.; "Structural Chemistry and Raman Spectra of Niobium Oxides" *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 100.

[58]. Smart, L. ; Moor, E.; Solid State Chemistry - An Introduction; Chapman & Hall, Londres; 1996.

[59]. Pittman, R. M.; Bell, A. T.; "Raman Studies of the Structure of Nb_2O_5/TiO_2" *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12178.

[60]. Rebbah, H.; Pannetier, J.; Raveau, B.; "Localization of Hydrogen in the Layer Oxide $HTiNbO_5$" *J. Solid State Chem.* **1982**, *41*, 57.

[61]. Zarbin, A. J. G.; De Paoli, M-A; Alves, O. L.; "Nanocomposites Glass / Conductive Polymers" *Synth. Met.* **1999**, *99*, 227.

[62]. Nakamoto, K.; "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley, New York, **1970**.

[63]. Kostic, R.; Rakovic; D.; Stepanyan, S. A.; Davidova, I. E.; Gribov, L. A.; "Vibrational Spectroscopy of Polypirrole, Theoretical Study" *J. Chem. Phys.* **1995**, *102 (8)*, 3104.

[64]. Umapathy, S.; Hester, R. E.; "Raman Spectroscopic Studies of Polypyrrole on Colloidal TiO_2: Evidence for Bipolarons" *J. Mol. Struct.* **1990**, *224*, 113.

[65]. Marcy Ho, W.U.; DeGroot, D.C.; Kannewurf, C.R.; Kanatzidis, M. G.; "Polymerization of Anilinium Ion in the VanDerWaals Space of $[TINBO_5]^-$ and $[NB_3O_8]^-$" *Synth. Met.* **1991**, *41(1-2)*, 691.

[66]. Borel, M. M.; Grandin, A.; Raveau, B.; "Intercalation des méthyl-pyridines dans l'oxyde lamellaire $HTiNbO_5$ et synthèse de l'hydrate $H_3OTiNbO_5$" *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1988**, *25*, 135.

[67]. Evans, J. C.; "The Vibrational Assigments and Configuration of Aniline, Aniline-NHD and Aniline-ND_2" *Espectrochim. Acta* **1960**, *16*, 428.

[68]. Brissette, C; e Sandorfy, C.; "Hydrogen Bonding in Amine Haydrohalides" *Can. J. Chem.* **1960**, *38*, 34.

[69]. Cabana, A.; Sandorfy, C.; "Infrared Spectra anda Phase Changes of Solid Anilinium Halides" *Can. J. Chem.* **1962**, *40*, 622.

[70]. Cao, Y.; Li, S.; Xue, Z.; Guo, D.; "Spectroscopic and Electrical Characterization of some Aniline Oligomers and Polyaniline" *Synth. Met.* **1986**, *16*, 305.

[71]. Kim, Y. H.; Foster, C.; Chiang, J.; Heeger, A. J.; "Photoinduced Localized Charged Excitations in Polyaniline" *Synth. Met.* **1988**, *26*, 49.

[72]. Furukawa, Y.; Ueda, F.; Hyodo, Y. e Harada, I.; "Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline" *Macromolecules* **1988**, *21*, 1297.

[73]. Sala, O.; "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho", Editora Unesp, São Paulo (**1995**).

[74]. Quillard, S.; Berrada, K.; Louarn, G. e LeFrant, S.; "*In Situ* Raman Spectroscopic Studies of the Eletrochemical Behavior of Polyaniline" *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 365.

[75]. Saricifti, N.S.; Bartonek, M.; Kuzmany, H.; "Analysis of Various Doping Mechanisms in Polyaniline by Optical, FTIR and Raman Spectroscopy" *Synth. Met.* **1989**, *29*, E193.

[76]. Louarn, G.; Lapkowski, M.; Quillard, S.; Pron, A.; Buisson, J. P.; Lefrant, S.; "Vibrational Properties of Polyaniline – Isotope Effects" *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6998.

[77]. Harada, I.; Furukawa, Y.; Ueda, F.; "Vibrational Spectra and Structure of Polyaniline and Related Compounds" *Synth. Met.* **1989**, *29*, E303.

[78]. Furukawa, Y.; Hara, T.; Hyodo, Y. e Harada, L.; "Vibrational Spectra of Polyaniline and it's ^{15}N- and ^{2}H-Substitued Derivates in as-Polymerized, Alkali-Treated and Reduced States" *Synth. Met.* **1986**, *16*, 189.