

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**NANOCOMPÓSITO MONTMORILONITA/POLIPIRROL:  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO  
SENSORES DE VOLÁTEIS.**

**Liliana de Fátima Bezerra de Lira**

**Orientador: Prof. Dr. Celso Pinto de Melo**

**Co-orientador: Prof. Dr. André Galembeck**

**Recife, 2006**

Liliana de Fátima Bezerra de Lira

**NANOCOMPÓSITO MONTMORILONITA/POLIPIRROL:  
PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO  
SENSORES DE VOLÁTEIS.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

**Mestranda:** Liliana de Fátima Bezerra de Lira

**Orientador:** Prof. Dr. Celso Pinto de Melo

**Co-orientador:** Prof. Dr. André Galembeck

Lira, Liliana de Fátima Bezerra de

Nanocompósito montmorilonita/polipirrol: preparação, caracterização e aplicação como sensores de voláteis / Liliana de Fátima Bezerra de Lira. – Recife: O autor, 2006.

97 folhas. il., fig.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Ciência de Materiais. 2. Nanocompósitos. 3. Montmorilonita. 4. Polímeros. 5. Sensores de voláteis. 6. Polipirrol. I. Título.

530.4

CDD (22.ed.)

FQ2006-001



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**LILIANA DE FÁTIMA BEZERRA DE LIRA**

*“NANOCOMPÓSITO MONTMORILONITA/POLIPIRROL: PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO COMO SENSORES DE VOLÁTEIS”.*

A Banca Examinadora composta pelos Professores *Celso Pinto de Melo* (Presidente), *Rosa Maria Souto Maior*, ambos da Universidade Federal de Pernambuco; Professora *Edcleide Maria Araújo*, da Universidade Federal de Campina Grande, considera a candidata:

APROVADO COM DISTINÇÃO    ( ) APROVADO    ( ) REPROVADO

Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 21 dias do mês de junho de 2006.

PROF. CELSO PINTO DE MELO  
PRESIDENTE

PROF<sup>a</sup> ROSA MARIA SOUTO MAIOR  
1º EXAMINADOR

PROF<sup>a</sup> EDCLEIDE MARIA ARAÚJO  
2º EXAMINADOR

**“Algo é só impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário”.**

***Albert Einstein***

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me permitir concluir este trabalho;

Ao Prof. Celso Pinto de Melo, pela atenção e profissionalismo que dedicou a este trabalho;

Ao Prof. André Galembeck, pelos momentos de discussão;

A meu esposo Eduardo, pelo apoio, carinho e compreensão nos momentos em que estive ausente, sobretudo pelo imenso amor dedicado a mim.

A minha mãe pelas orações constantes;

A minha família como um todo, meu pai Ivo, minha irmã Bel, meu irmão Márcio, meus lindos sobrinhos, Biel, Tiaguinho, Cacá, Iguinho e Rapha, pelos momentos de pura alegria;

A minha sogra Madalena e minha cunhada Gorett, pelo carinho;

A minhas amigas Andréa Ferraz e Lisandra Gomes de Paula, pelos momentos de conversa e descontração;

A minha amiga Lívia Gabriela, por cada vibração, a cada vitória minha;

Ainda, aos colegas de mestrado, em especial Juliana Manso, Débora dos Anjos, Maria José.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros Não-Convencionais como um todo, pois, juntos formaram uma família para mim;

Ainda, a todos aqueles que contribuíram para que eu pudesse atingir meus objetivos.

**SUMÁRIO**

Resumo.....	7
Abstract.....	8
Índice de Tabelas.....	9
Índice de Figuras.....	10
Lista de Abreviaturas.....	13
Introdução.....	14
Objetivos Gerais.....	18
Objetivos específicos.....	18
Capítulo 1-Fundamentação Teórica	
1.1 Argilas .....	21
1.2 Ocorrência.....	26
1.3 Uso Industrial.....	27
1.4 Troca Iônica.....	28
1.5 Processo de Intercalação.....	30
1.6 Nanocompósitos.....	32
1.7 Os Polímeros Condutores.....	34
1.8 Polipirrol Solúvel.....	40
Capítulo 2– Experimental	
2.1 Modificação da Montmorilonita.....	44
2.2 Síntese do nanocompósito.....	45
2.2.1 Via polimerização <i>in situ</i> .....	45
2.2.2 Via evaporação do solvente.....	47
2.2.3 Via troca iônica.....	49
2.3 Caracterizações.....	52
Capítulo 3 – Resultados e Discussão	
3.1 Nanocompósito obtido por evaporação de solvente.....	59
3.2 Nanocompósito obtido por troca Iônica.....	68
3.3 Nanocompósito obtido por polimerização <i>in situ</i> .....	78
Capítulo 4 – Desenvolvimento dos Sensores.....	89
Conclusões.....	95
Perspectivas.....	97

## RESUMO

Nanocompósitos de argila/polímero têm sido bastante estudados nos últimos dez anos por causa da possibilidade de sua utilização em aplicações industriais. As argilas são minerais da família dos filossilicatos que, constituídas por folhas, camadas ou lamelas, possuem estrutura do tipo Tetraédrica-Octaédrica-Tetraédrica (T-O-T) com hidroxilas na superfície e cátions livres entre as lamelas, o que faz com que a troca iônica seja relativamente facilitada. Devido à sua estrutura lamelar, as argilas podem ser intercaladas por diversos materiais, tais como os polímeros. Polímeros isolantes têm recebido certas quantidades de argila com o intuito de melhorar suas características, dentre elas, o uso em retardamento de chamas e como barreira para vapores químicos, gases e solventes. Em outra abordagem, polímeros não isolantes (condutores), por exemplo, o polipirrol, vem sendo utilizado como material apropriado para intercalação em argila (como a do tipo montmorilonita) devido à possibilidade de reunir em um mesmo material as propriedades elétricas do polímero e as propriedades térmicas da argila. Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos baseados na intercalação do polipirrol (PPI) em uma argila do tipo montmorilonita (MMT), através de três técnicas distintas: polimerização *in situ* em meio aquoso, evaporação de solvente e troca iônica. Amostras do nanocompósito MMT/PPI preparadas através da polimerização *in situ* em meio aquoso foram analisadas com vista a sua possível aplicação em sensores de substâncias voláteis. O sensor foi preparado utilizando um substrato de vidro recoberto com Óxido de Índio e Estanho (ITO), com o nanocompósito aderido à sua superfície. As respostas dos sensores foram analisadas através da medida da variação de resistência elétrica, sendo calculada a diferença fracional correspondente, ou seja, a diferença percentual entre a resistência medida depois da exposição ao volátil e a resistência inicial. Após a preparação, os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-x, espectroscopia no infravermelho (FTIR), medida de potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando equipamentos disponíveis no laboratório de Polímeros Não-Convencionais (PNC) e demais laboratórios do Departamento de Física da UFPE.

**ABSTRACT**

Clay/polymer nanocomposites have been sufficiently studied during some time because they could be used in industrial applications. Clay is a Phyllosilicate Subclass Mineral, it is formed by sheets, layers or lamels and has a Tetrahedron-Octahedron-Tetrahedron (TOT) like structure with free hydroxile and cations between the lamels and on the surface. In this way, the ionic exchange occurs easier. Because the lamellar structure of clay, it can be intercalated by diverse materials, such as polymers. Isolating polymers have received certain amounts of clay in order to improve their characteristics, as their use in flame retardation and as barrier for chemical vapors, solvents and gases. In another way, not-isolating polymers (conducting) have being used as an appropriated material for intercalation into clay due the possibility to share the polymer electric properties with the clay thermal properties. In this work, montmorillonite/polypyrrole nanocomposites had been developed, using distinct techniques: aqueous *in situ* polymerization, solvent evaporation and polymerization from metallic ions. Montmorillonite/polypyrrole nanocomposite, prepared by aqueous *in situ* polymerization, has received the application as sensor from volatile substances. The sensor was prepared using a glass substratum re-covered with, Indium Tin Oxide (ITO) and adhered to its surface. The sensibility of each sensor is measured by electric resistance variation and calculated in terms of fractional difference. Nanocomposites had been characterized by X-Ray Diffraction, Fourier Transformed Infra-Red Spectroscopy (FTIR), Zeta Potential, electronic microscopy and conductivity measures, using available equipment in Non Conventional Polymers laboratory (PNC) and other laboratories in the Physics Department (UFPE).

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades distintas entre sistemas coloidais.....	25
<b>Tabela 2</b> -Espaços interlamelares antes e depois da intercalação por evaporação de solvente.....	63
<b>Tabela 3</b> - Principais atribuições das bandas da MMTK10 e MMTO.....	64
<b>Tabela 4</b> - Atribuições das bandas do PPI e MMTO/PPI .....	65
<b>Tabela 5</b> - Espaços interlamelares antes e depois da intercalação por troca iônica.....	73
<b>Tabela 6</b> - Espaços interlamelares antes e depois da intercalação do polipirrol por polimerização in situ.....	80

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig. 1</b> - Estrutura de duas lamelas da montmorilonita.....	23
<b>Fig. 2</b> - Dispersão das lamelas da argila em água.....	24
<b>Fig. 3</b> - Dupla camada iônica em uma partícula.....	26
<b>Fig.4</b> - Representação esquemática do Processo de troca iônica.....	29
<b>Fig. 5</b> - Processo de intercalação de polímeros em argilominerais, possibilidade de obtenção de um material intercalado ou delaminado.....	31
<b>Fig. 6</b> - Expansão interlamelar através do tratamento com sal de amina.....	33
<b>Fig. 7</b> - Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolante á supercondutores.....	35
<b>Fig. 8</b> - Estruturas de alguns polímeros condutores.....	36
<b>Fig. 9</b> - Pólarons na cadeia do polipirrol.....	39
<b>Fig. 10</b> - Possíveis áreas de aplicações tecnológicas de polímeros condutores.....	40
<b>Fig. 11</b> – Preparação da argila organofilizada.....	45
<b>Fig. 12</b> -Preparação do nanocompósito por polimerização <i>in situ</i> .....	47
<b>Fig. 13</b> - Preparação do nanocompósito pela evaporação de solvente.....	49
<b>Fig.14</b> - Processo de troca iônica na superfície da argila, utilizando o FeCl <sub>3</sub> .....	49
<b>Fig. 15</b> - Fotos do experimento (Fe+PPI).....	50
<b>Fig. 16</b> - Sistema de testes.....	52
<b>Fig.17</b> - Difratoograma de raios x da montmorilonita K10, montmorilonita organofilizada com brometo de hexadeciltrimetilamônio e dodeciltrimetilamônio.....	57
<b>Fig. 18</b> - Difratoograma de raios -X do nanocompósito MMtK10 e MMTK10/PPi....	59
<b>Fig.19</b> -Nanocompósito obtido por evaporação de solvente utilizando a montmorilonita organofílica (MMTO) hexadecil/PPi e dodecil/PPi.....	61
<b>Fig. 20</b> - Espectro da montmorilonita modificada com hexadeciltrimetilamônio e com dodeciltrimetilamônio.....	63
<b>Fig 21</b> - Espectro de Infravermelho dos nanocompósitos (a) Nanocompósito com MMTOhexa/PPi e (b) Nanocompósito MMTODode/PPi e do PPI puro....	65
<b>Fig. 22</b> - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da montmorilonita (a), da montmorilonita Organofílica (b), (c) polipirrol e (d) nanocompósito obtido por evaporação do solvente.....	66

- Fig. 23** - Medida de tamanho de partícula para as amostras, montmorilonita k10, K10 modificada, nanocompósito por evaporação de solvente e PPI solúvel.....68
- Fig. 24** - Difratoograma de raios-x da MMT-Fe e MMT-Fe/PPI e MMTO com hexadeciltrimetilamônio, em seguida a mesma com ferro e o nanocompósito MMTO-hexa-Fe/PPI..... 69
- Fig. 25** - Difratoograma de raios- x do nanocompósito MMtK10 e MMTK10-Au/PPI..72
- Fig. 26** - Espectros da MMTK10-Fe(a) e Nanocompósito MMTK-Fe/PPI(b), MMTOFe<sup>3+</sup>(c) e MMTO-Fe<sup>3+</sup>/PPI(d).....74
- Fig. 27** - Espectro de infravermelho da MMTK10 e do Nanocompósito MMtK10 – Au/PPI.....75
- Fig. 28** - Imagens de microscopia nanocompósito MMtK10-Fe/PPI(a,b) e MMTO – Fe/PPI.....76
- Fig. 29** - Imagens de microscopia; (a) montmorilonita K10-Au, (b) MMtK10-Au/PPI.....77
- Fig. 30** - Medida de tamanho de partícula para o nanocompósito MMT/PPI com íons Fe<sup>3+</sup> .....77
- Fig. 31** - Medida de tamanho de partícula para o nanocompósito MMT/PPI com íons Au<sup>3+</sup>.....78
- Fig. 32** - Difratoograma de raios- x do nanocompósito MMtK10 e MMTK10/PPI e MMTO-Hexa e MMTO-Hexa/PPI.....79
- Fig. 33** – Espectros de infravermelho (a) MMtK10, (b) PPI, (c) MMtK10/PPI, (d) MMTO e (e) MMTO/PPI.....81
- Fig. 34**- Imagens da microscopia eletrônica de varredura; (a eb) MMTO e (c e d) MMTO/PPI.....82
- Fig. 35** - Medida de tamanho de partícula para as amostras, montmorilonitak10, K10 modificada, nanocompósito por polimerização in situ e PPI solúvel...83
- Fig. 36** - Gráfico potencial Zeta do nanocompósito MMTO/PPI preparado pela técnica *in situ* Versus o pH.....84
- Fig. 37** - Preparação do substrato (a) o substrato coberto com a fita adesiva (b) corrosão do substrato (c) abertura no substrato.....89
- Fig. 38** - Sensor preparado com o nanocompósito de montmorilonita/ polipirrol....90
- Fig. 39** - Sensibilidade, em termos de diferença fracional, do sensor MMTO/PPI frente aos compostos orgânicos polares e apolares em função do tempo.91

**Fig. 40** - Sensibilidade, em termos de diferença fracional, do sensor frente aos compostos orgânicos para  $t = 10s$ .....92

## LISTA DE ABREVIATURAS

**MMT** – Montmorilonita

**MMTK10** – Montmorilonita adquirida da Aldrich

**MMTO** – Montmorilonita Orgnofílica

**MMTO – hexa** – Montmorilonita Organofílica tratada com sal quaternário de amônio hexadeciltrimetilamônio.

**MMTO – Dode** – Montmorilonita Organofílica tratada com sal quaternário de amônio Dodeciltrimetilamônio.

**PPI** – Polipirrol

**ITO** – Óxido de Índio e Estanho

**MMTO-hexa/PPI** - Nanocompósito montmorilonita organofílica com hexadeciltrimetilamônio/polipirrol

**MMTO-Dode/PPI** - Nanocompósito montmorilonita organofílica com Dodeciltrimetilamônio/polipirrol

## **INTRODUÇÃO**

### **Estado da Arte**

Os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásicos, cujos constituintes podem ser poliméricos, vítreos, cerâmicos ou metálicos [1]. Dentro dos materiais compósitos estão os híbridos que geralmente são sintetizados pela união de materiais de naturezas distintas, especificamente orgânica-inorgânica, e que apresentam comportamento sinérgico entre as diferentes fases que os formam [2]. Nanocompósitos são materiais em que ao menos um de seus componentes se apresentam em escala nanométrica que compreende valores entre 1 e 100nm [2].

Sistemas deste tipo são classificados como novos materiais que exibem propriedades que diferem daquelas de seus componentes individuais [3-4]. Com isso houve um considerável aumento nas pesquisas envolvendo a síntese de uma variedade de compósitos (orgânicos)-(inorgânicos) e principalmente compósitos de (polímeros condutores orgânico)-(inorgânico) [3]. A depender da aplicação, podem ser usados diversos tipos de fases inorgânicas tais como os sulfatos, os alumino-silicatos, os óxidos metálicos, as argilas, entre outros [5].

Dentro da classe dos nanocompósitos podem ser destacados os materiais à base de polímero/argila, que têm recebido interesse crescente na investigação de materiais nanocompósitos, conforme pode ser constatado na literatura, onde se observa um significativo aumento no número de publicações nesta área nos últimos anos [ 3, 4-20, 22-25].

A síntese destes materiais envolvendo argilas e polímeros torna-se de grande interesse pela possibilidade do desenvolvimento de nanocompósitos orgânicos-

inorgânicos que combinam as características térmicas, mecânicas e reológicas da argila com as propriedades dos polímeros [2,6-13].

Os materiais nanocompósitos contendo argilas e polímeros podem ser preparados tanto pela dispersão da argila na matriz polimérica quanto pela intercalação do polímero entre as lamelas da argila [5]. No primeiro caso, geralmente, as argilas interagem com a matriz polimérica e promovem alterações significativas nas suas propriedades físicas, tais como maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores. No segundo caso, a intercalação do polímero entre as lamelas da argila pode promover um material que apresentará características híbridas com a estabilidade térmica da matriz inorgânica (a argila) e a resistência mecânica dos polímeros; se o polímero utilizado for condutor, poderá assim se obter carga condutora em uma matriz inorgânica.

Especificamente, neste trabalho sintetizamos nanocompósitos onde a matriz inorgânica é uma argila do tipo montmorilonita e a interface orgânica que será intercalada entre as lamelas da argila é o polipirrol. O polipirrol tem sido objeto de numerosos estudos, nas últimas décadas, devido à sua boa estabilidade térmica e alta condutividade elétrica [13]. Este polímero é largamente utilizado em baterias, sensores e em tintas, como auxiliar no processo anticorrosivo. Da mesma forma, as argilas (em especial a montmorilonita) ocorrem na natureza como resultado de alterações de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, constituindo um mineral pertencente à família dos silicatos, mais especificamente dos filossilicatos, e encontram aplicação, por exemplo, na formulação de desodorantes (pela absorção e aprisionamento das moléculas responsáveis pelo odor indesejado) e inseticidas [14-15]. A larga utilização da montmorilonita (MMT) como matriz hospedeira para a

preparação destes nanocompósitos deve-se não apenas à sua abundância na natureza (principalmente no Brasil), e portanto seu baixo custo, mas também à boa capacidade de adsorção e ao fato de que, como todas as argilas, ela possui estrutura lamelar, o que facilita a incorporação de outros materiais.

É de se esperar que o material resultante da intercalação do polipirrol na montmorilonita reúna as propriedades elétricas do polímero intrinsecamente condutor à estabilidade térmica da matriz inorgânica, de tal forma que a matriz inorgânica assim modificada possa ser utilizada para dispositivos, no nosso caso, um material ativo para sensores de voláteis.

Nos dias de hoje, nanocompósitos de polipropileno [16] e polietileno [17] com nanopartículas de argila são preparados com o intuito de retardar a combustão e a degradação termo-oxidativa do polímero, assim como o de aumentar a resistência mecânica. Isso pode ser vantajoso no processamento destes materiais a fim de serem obtidos polímeros com propriedades melhores do ponto de vista de aplicação como, por exemplo, embalagens para alimentos com maior durabilidade.

A montmorilonita intercalada com polipirrol ou com outros polímeros condutores, tal como polianilina [18-20], tem sido preparada para o estudo do comportamento do novo material resultante. As técnicas utilizadas são as mais diversas, tais como por fusão conjunta, como em processos de extrusão, ou por formação de blendas em solução. A troca iônica também vem sendo utilizada para preparar nanocompósitos polipirrol-montmorilonita [20].

Os sensores [21] que serão desenvolvidos neste trabalho utilizando como material ativo o nanocompósito montmorilonita/polipirrol [22-25] podem ajudar no controle e monitoramento ambiental, da mesma forma no controle de qualidade de alimentos e bebidas no âmbito industrial.

Propriedades importantes acerca dos materiais nanocompósitos foram descritas neste tópico a fim do entendimento do objeto de estudo. No próximo capítulo serão descritas as características principais das argilas, em especial da montmorilonita e do polipirrol, materiais de interesse neste trabalho.

## **OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização de nanocompósitos formados pela intercalação de um polímero condutor (polipirrol) em argila do tipo montmorilonita e testar os materiais obtidos como sensores de voláteis. Neste sentido, o trabalho será desenvolvido buscando os objetivos específicos descritos abaixo.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Organofilização da argila, utilizando sais de amônio com cadeia contendo doze e dezesseis átomos de carbonos;
- b) Intercalação de polipirrol pelo método da polimerização *in situ* em meio aquoso;
- c) Intercalação de polipirrol pelo método da evaporação do solvente;
- d) Intercalação de polipirrol pelo método da troca iônica;
- e) Caracterização dos nanocompósitos obtidos utilizando técnicas tais como espectroscopia no infravermelho, raios-X, medida do tamanho de partícula e do potencial zeta e microscopia eletrônica de varredura.
- f) Testes como sensores.

**REFERÊNCIAS**

- [1] E. B. Mano, Polímeros como materiais de Engenharia, Edgard, São Paulo (1991).
- [2] K. Boukerma, J. Piquemal, M.M. Chehimi, M. Mravcjakova, M. Omastova, P. Beaunier, *Polymer*, 47, 569–576 (2006).
- [3] T. Asanuma, J. Takeda, J. K. T. *Apud. Chem. Abstr.*, 107, 8599a. (1987).
- [4] W. A. Gazotti, G. Geri; A. Casalbore-Miceli; M. De Paoli; *Adv. Mater.*, 10, 60 (1998).
- [5] T. Trindade, A C.C. Esteves, A. B. Timmons, *Química Nova*, 5, 798-806 (2004).
- [6] S. Manne e I. Aksay, *Curr. Opin. Sol. State Mater. Sci.* 2, 358 (1997).
- [7] D. Lee, S.H. Lee, K Char, J. Kim, *Macromol. Rapid Commun.* 21, 1136 (2000).
- [8] D. P. Park, J. H. Sung, S.T. Lim, H. J. Choi, *J. Mater Sci Lett* 22 1299 (2003)
- [9] L. A. Ultracid e M. R. Kamal, *Arab. J. Sci. Eng.* 27, 43 (2003).
- [10] J.W. Kim et al, *Polymer* 44, 289 (2003).
- [11] Y. Lu, A. Pich e H Adler, *Synthetic Metals* 135-136, 37 (2003).
- [12] D. P. Park, J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, J. Joo, *Synthetic Metals* 135-136, 713-714 (2003).
- [13] B. H. Kim, S. H. Hong, J. W. Kim, H. J. Choi, J. Joo, *Synthetic Metals* 135-136, 771 (2003).
- [14] <http://www.rc.unesp.br/museumdpm/banco/silicatos/filossilicatos/montmorilonita.html>, acesso em 04/04/2004
- [15] <http://polymer.che.ncku.edu.tw/papers/E-Nano/E013.pdf>, acesso em 04/04/2004.
- [16] Huaili Qin, Shimin Zhang, Chungui Zhao, Guangjun Hu, Mingshu Yang, *Polymer* 46 8386–8395 (2005).
- [17] M. Tanniru, Q. Yuan, R.D.K Misra, *Polymer*, artigo no prelo.
- [18] S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. L. Reddiger; J.R. Reynolds; *Adv. Mater.* 8, 808 (1996).
- [19] I. D. Raistryck, in *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics-Processes and Devices*, MacHardy, J., Ludwig, F. Eds., New Jersey, (1992).
- [20] S. Letaief, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Clay Sci.* 28, 183-198, (2005).
- [21] C.P. de Melo, B.B. Neto, E.G. de Lima, L.F.B. de Lira, J.E.G. de Souza, *Sensors and Actuators B* 109, 348–354 (2005).

- [22] B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539 (1991).
- [23] E. M. Geniès, *New J. Chem.*, 15, 373. (1991).
- [24] D.R.Walt; M.S. Fleming; T. K.Mandal, *Chem. Matter.*,13, 2210 (2001).
- [25] <http://www.azom.com.details.html> acesso em 10/04/2004.

## **CAPÍTULO 1 – Fundamentação Teórica**

### **1.1 ARGILAS**

As argilas pertencem à classe dos minerais chamados de argilominerais, que se originam das rochas ou de sedimentos rochosos, como resultado do intemperismo [1,2]. Os argilominerais são constituídos por partículas muito pequenas de silicatos de alumínio hidratado, com a presença de outros elementos. Devido à sua estrutura peculiar, esses silicatos são chamados mais precisamente de filossilicatos, uma vez que sua estrutura é formada pelo empilhamento de folhas ou camadas ou, ainda, lamelas. Etimologicamente, o nome filossilicato vem de *phylon*, que significa folhas, e de silicatos pela presença de silício em sua estrutura. Na realidade, essas lamelas são formadas por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  compartilhados em duas dimensões e ordenados em um arranjo hexagonal, camadas condensadas nas quais íons como  $\text{Al}^{3+}$  ocupam sítios octaédricos [3]. As folhas das argilas são contínuas nas direções dos eixos cristalográficos **a** e **b** e estão empilhadas ao acaso umas sobre as outras, se bem que em alguns tipos, de forma mais ordenada como mostrado na Fig.1.

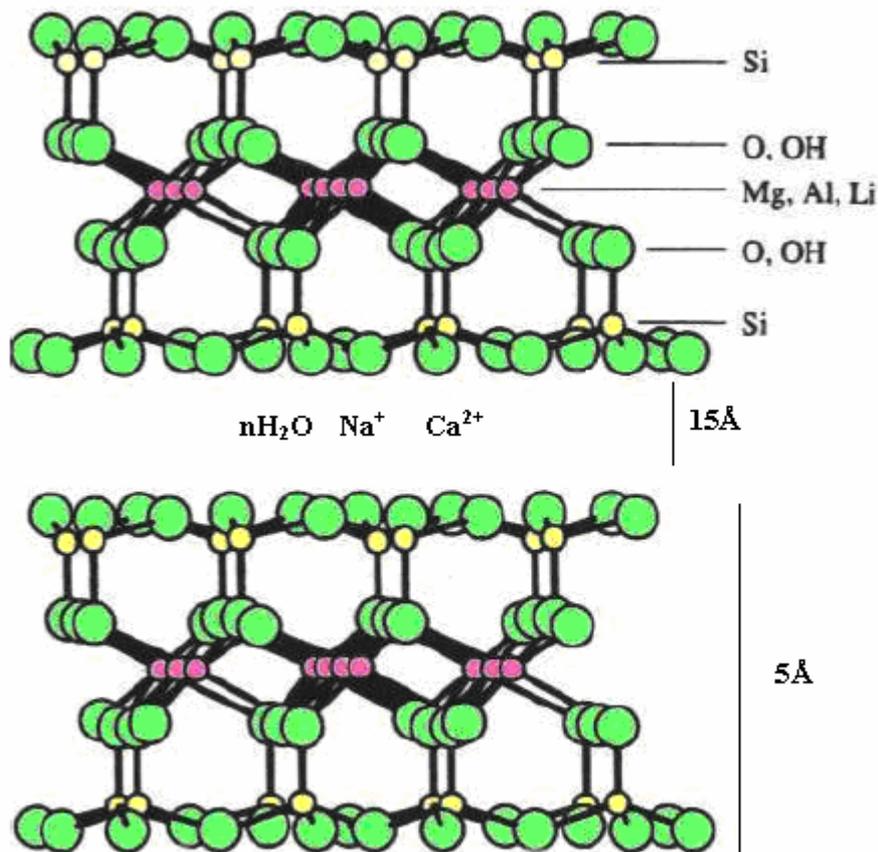
Um argilomineral natural possui distância interplanar basal  $d(001)$  [1] e a espessura determinada para o espaçamento interlamelar é da ordem de 9 a 15 Å. As interações entre as lamelas de argilominerais cristalinos ocorrem por forças de Van der Waals. De maneira geral essas interações entre as lamelas são fracas e o ponto importante para o estudo dos argilominerais é que as forças de Van der Waals variam rapidamente com a distância que separa as lamelas que interagem entre si.

Isso significa que as forças aumentam muito com a diminuição da distância de separação e vice-versa.

Assim, os sítios com os átomos que estão ligados por força de Van der Waals num cristal tendem a se orientar em folhas paralelas, de modo a se obter o maior número possível de átomos que estejam mais próximos entre si, levando ao máximo a força atrativa e a energia de ligação para formar o cristal. Além disso, os cátions estão organizados de forma a manter as lamelas empilhadas.

Dentre os minerais de argila, é para nós de interesse especial o grupo da bentonita, no qual se encontram as argilas do tipo montmorilonita, que apresentam as menores partículas encontradas em um argilomineral. Ela é constituída por partículas cristalinas e lamelares, descritas como placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostos em arranjo T-O-T 2:1, indicando que se repetem duas camadas tetraédricas de silício alternadas com uma octaédrica de metais (que podem ser Fe, e Mg, entre outros, porém mais comumente Al) como mostrado na Fig.1.

A camada tetraédrica de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres, como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , os quais são responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis à troca.

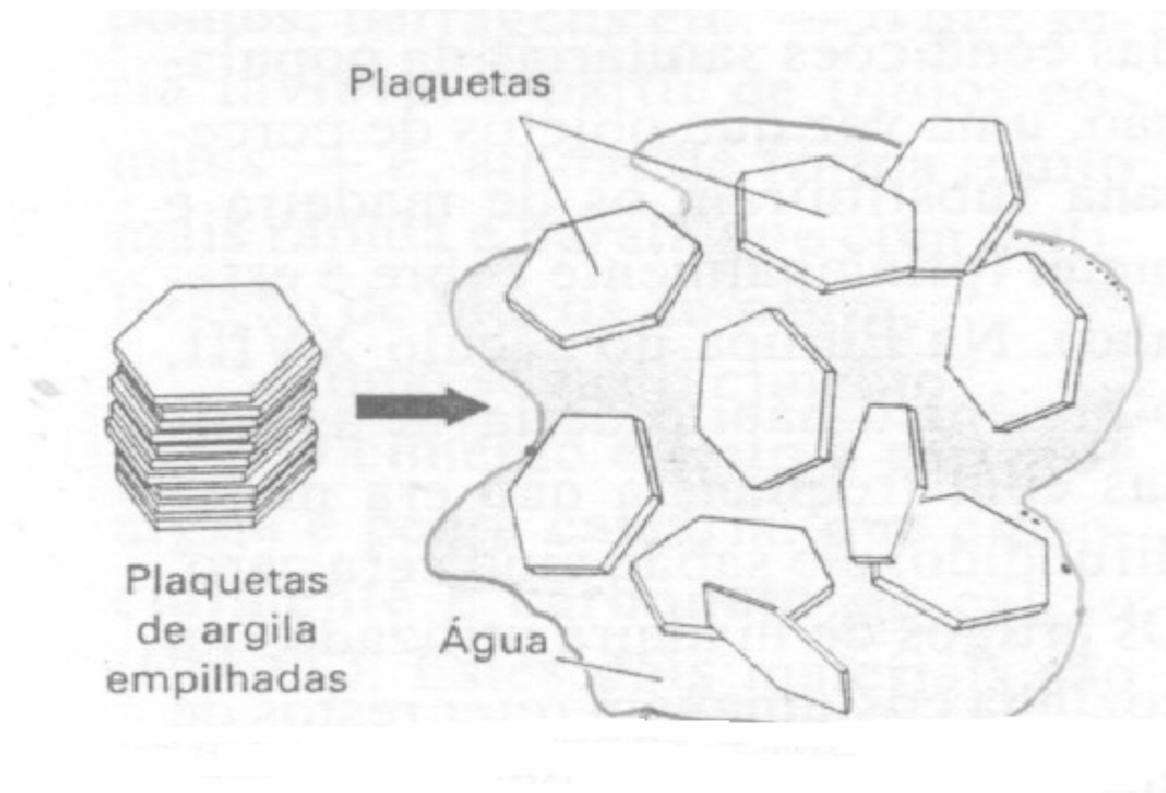


**Fig.1 – Estrutura de duas lamelas da montmorilonita [4]**

Os planos aniônicos originados das hidroxilas presentes na superfície são estabilizados eletricamente pela presença dos cátions livres, o que ajuda a manter as folhas lamelares unidas. Na verdade, a natureza dos cátions presentes pode determinar o comportamento da argila em uma variedade de situações; por exemplo, se na estrutura estiverem presentes cátions  $\text{Na}^+$  a argila pode se expandir e absorver água, enquanto que, se o cátion for  $\text{Ca}^{++}$ , a quantidade de água que penetra entre as lamelas é limitada de modo que essas não se expandem e continuam unidas umas às outras por interações eletrostáticas. Por sua vez, o  $\text{Ca}^{++}$ , ou até mesmo outro cátion bivalente como o  $\text{Mg}^{++}$ , proporciona ao meio mais carga

positiva e pode funcionar como um floculador, capaz de unir as partículas (e não contribuir para sua separação), ao diminuir a repulsão entre as mesmas.

Esta diferença é observada quando as argilas sódicas ou cálcicas estão em meio aquoso, após agitação e subsequente repouso: as sódicas mostram um sistema homogêneo, enquanto que as cálcicas se apresentam em flocos, com o aparecimento de uma camada de água límpida sobre a camada de argila. A estrutura de uma argila pode ser então modificada de modo adequado, a depender do uso desejado [1]. A Fig. 2 mostra plaquetas de argilas, que são conjuntos de lamelas que, no momento de dispersão podem ser separadas pela penetração da água entre as plaquetas.



**Fig. 2- Dispersão das lamelas da argila em água. [5]**

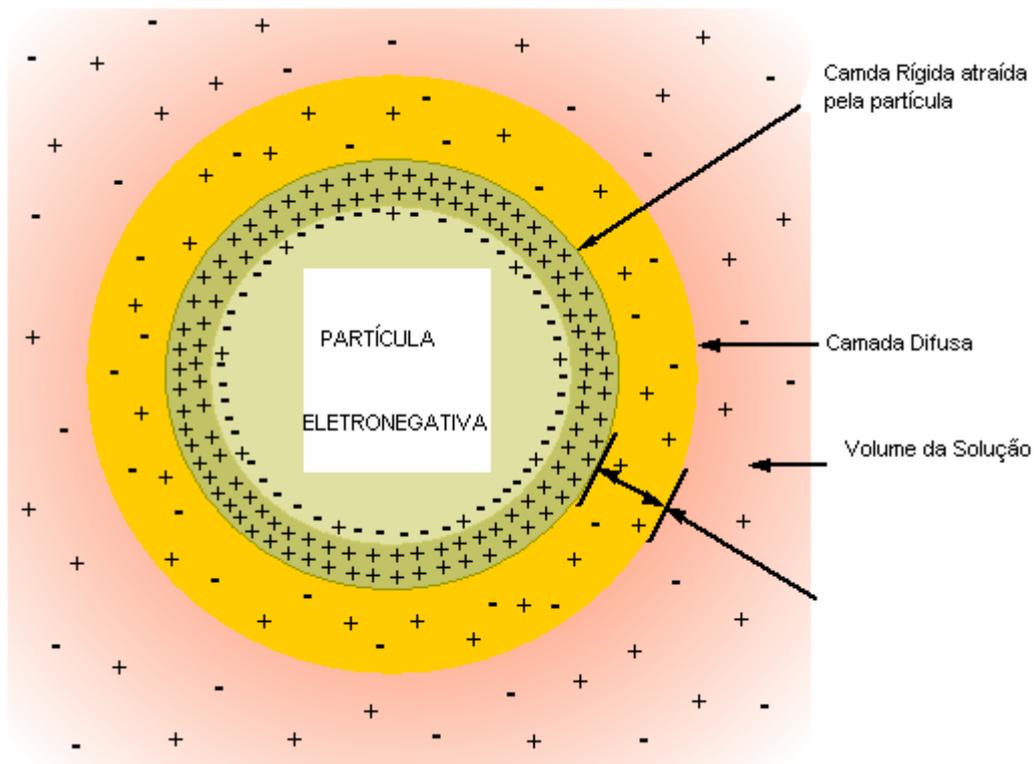
As argilas, principalmente as bentonitas do tipo montmorilonita, quando em água, podem se apresentar como sistemas coloidais bifásicos, em que existe uma

fase dispersa no interior de outra dispersante. Os sistemas coloidais, ou colóides, são constituídos de partículas com diâmetros entre 1nm a 1 µm. Tais sistemas podem ser chamados de sóis (defloculados), géis, entre outros, a depender da situação em que se encontram as partículas no sistema (ver Tabela 1).

**Tabela 1 - Propriedades distintas entre sistemas coloidais [6].**

<b>Sistemas</b>	<b>Fase dispersa</b>	<b>Meio de Dispersão</b>
<b>Aerossol</b>	<b>Sólido/líquido</b>	<b>Gás</b>
<b>Sol</b>	<b>sólido</b>	<b>Líquido</b>
<b>Gel</b>	<b>sólido</b>	<b>Líquido</b>
<b>Emulsão</b>	<b>líquida</b>	<b>Líquida</b>
<b>Dispersão sólida</b>	<b>Sólido</b>	<b>Sólido</b>

Propriedades importantes das argilas, tais como plasticidade, resistência mecânica e tixotropia (propriedade de um material de variar a viscosidade com a taxa de cisalhamento e com o ambiente), entre outras, podem ser modificadas quando em presença de água. Devido às suas pequenas dimensões e à existência de carga elétrica em suas partículas, as argilas entram facilmente em suspensão quando em contato com água, formando uma dispersão coloidal [1]. A presença de cargas elétricas é importante para que seja evitada a formação de aglomerados. Essas cargas podem ser aumentadas adicionando um eletrólito ao meio onde as partículas se encontram: ao serem adsorvidos na superfície das partículas, os eletrólitos originam uma dupla camada iônica de sinais opostos que estabiliza o material (ver fig.4)



**Fig. 3 – Dupla camada iônica em uma partícula [7].**

O tamanho das partículas do material também pode ser considerado como um fator estabilizante de colóides, o que favorece o caso das argilas que possuem partículas da ordem de nanômetros [3]. Em termos gerais, a estabilidade de um colóide se deve ao grau de diferença de carga elétrica existente entre a superfície da partícula e a carga elétrica existente na meio onde ela é dispersa. Isso irá definir se as partículas tenderão a flocular ou se tornarem estáveis.

## 1.2 - OCORRÊNCIA

As argilas da família das bentonitas, à qual pertence a montmorilonita, foram encontradas pela primeira vez em uma região de Fort Benton, localizada nos Estados Unidos, o que deu origem ao nome desse tipo especial de argila [1]. Hoje, esse argilomineral pode ser encontrado em grande abundância no Canadá e nos estados de Dakota do Sul e Montana, nos EUA. No Brasil, segundo os últimos dados

divulgados pela Resolução 2201 do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), a Paraíba é hoje o maior berço das argilas bentoníticas, com jazidas no município de Boa Vista, próximo à Campina Grande e a 180km de João Pessoa. Ainda, com base em números fornecidos pelo DNPM, sabe-se que as reservas da Boa Vista totalizam cerca de 16 milhões de toneladas de argila enquanto que a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96% da produção nacional os 4% restantes são produzidas no Estado de São Paulo). Esse mineral é uma importante fonte de renda para o estado da Paraíba [1,2], e empresas instaladas nesse estado utilizam a argila como matéria prima para produtos com aplicação na perfuração de poços de petróleo e artesianos [8].

Em construções civis, a propriedade tixotrópica da montmorilonita ajuda na vedação do solo, evitando desmoronamento. Tudo isso contribui para um aumento do consumo de produtos utilizando a montmorilonita, o que gera perspectivas de mais indústrias se instalarem na Paraíba, mais pessoas consumindo produtos e gerando maior ação social e maior renda para a população.

### **1.3 - USOS INDUSTRIAIS**

Muitas características especiais das argilas contribuem para sua larga utilização industrial sendo motivo de interesse tanto para pesquisas científicas quanto para o desenvolvimento de novas tecnologias. Destacamos dentre elas, o fato de que as argilas [1];

1. Apresentam composições químicas diferentes devido aos cátions trocáveis entre suas lamelas, o que pode ajudar na aplicação em indústrias de inseticidas, uma vez que moléculas que provocam odores desagradáveis podem ser aprisionadas em sítios específicos. Também por

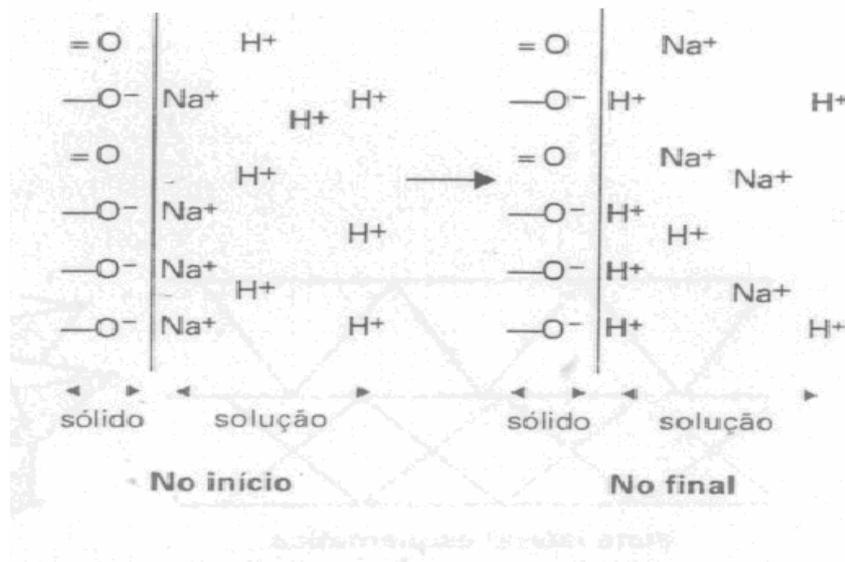
sua capacidade de realizar troca iônica, argilas podem ser utilizadas na eliminação de resíduos radioativos [9].

2. Possuem baixa granulometria, dispensando a moagem: desta forma, elas podem ser utilizadas na indústria de borrachas como cargas inorgânicas ou reforçadores ou, ainda, como pigmentos inertes que proporcionam à borracha características superiores [1].
3. São facilmente dispersas em água, podendo formar suspensões estáveis com uma faixa ampla de propriedades reológicas: com isso é possível sua utilização na indústria de materiais refratários, na função de um agente ligante. Com suas características plásticas, as argilas podem ser facilmente moldadas [1] e na forma de suspensões estáveis podem ser ainda aplicadas na indústria de tintas como aditivo anti-sedimentante.

#### **1.4 - TROCA IÔNICA**

A troca iônica pode ser definida como uma reação química reversível onde um íon (um átomo ou molécula que perdeu ou ganhou um elétron e com isto adquiriu uma carga elétrica) de uma solução é trocado por uma carga similar do íon ligado a uma partícula sólida [10]. Se em um sólido iônico os diferentes átomos estão ligados por forças eletrostáticas que proporcionam a eletroneutralidade, na superfície de um cristal os átomos estão sujeitos apenas às ações daqueles átomos situados no interior da estrutura, o que pode levar a algumas deformações e defeitos, fazendo com que deixe de existir neutralidade elétrica. Como resultado, surge um campo de força no cristal. Na montmorilonita isto ocorre com mais intensidade devido ao tamanho típico de suas partículas [11] que, quando colocadas em contato com um líquido, se comportam como colóides, podendo atrair moléculas

ou íons do meio. Assim quando uma argila é colocada em um meio ou solução que contenha sais dissolvidos (cátions e ânions), ocorre o processo de troca iônica, e a composição final tanto da argila quanto da solução vai depender do tipo de íon e de sua concentração na solução [1]. Esses íons, que são os cátions presentes entre as lamelas da montmorilonita, podem ser trocados por outros cátions em solução aquosa sem que isso venha trazer modificação de sua estrutura cristalina. A capacidade de troca iônica influencia as propriedades físico-químicas das argilas e pode modificar suas propriedades plásticas aumentando dessa forma a gama de suas aplicações tecnológicas. Caso ocorram substituições iônicas nas argilas que possam causar um desequilíbrio elétrico entre suas partículas, isso pode ser contrabalanceado pela retenção de outros cátions dispersos no meio [Fig. 4].



**Fig. 4 - Representação esquemática do processo de troca iônica [5].**

Na Fig. 4 é mostrada uma representação esquemática do processo de troca iônica onde, a partir de uma solução ácida em presença de partícula de argilas com

Na<sup>+</sup> na superfície, resulta uma solução com íons H<sup>+</sup> que não foram trocados e íons Na<sup>+</sup> provenientes da argila, que agora contém íons H<sup>+</sup> [5].

A capacidade de troca de cátions de um argilomineral tal como a montmorilonita pode ser resultado do desequilíbrio de cargas resultantes da substituição isomórfica no próprio retículo cristalino, das ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e da substituição de hidroxilas por hidrogênio, quando há um meio rico em H<sup>+</sup>. Nem todos os cátions são trocados com a mesma energia, de modo que pode se ordenar a facilidade de troca na forma Li>Na> K> Rb>Cs> Mg>Ca>Sr >Ba>H<sub>3</sub>O. Dentre outros motivos, essa facilidade de troca está relacionada não apenas com a concentração dos íons e sua hidratação, mas também com a natureza dos cátions, com seu tamanho e ainda a acidez daqueles sítios que se encontrem voltados para o interior das lamelas [1].

### **1.5 - PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO E DELAMINAÇÃO**

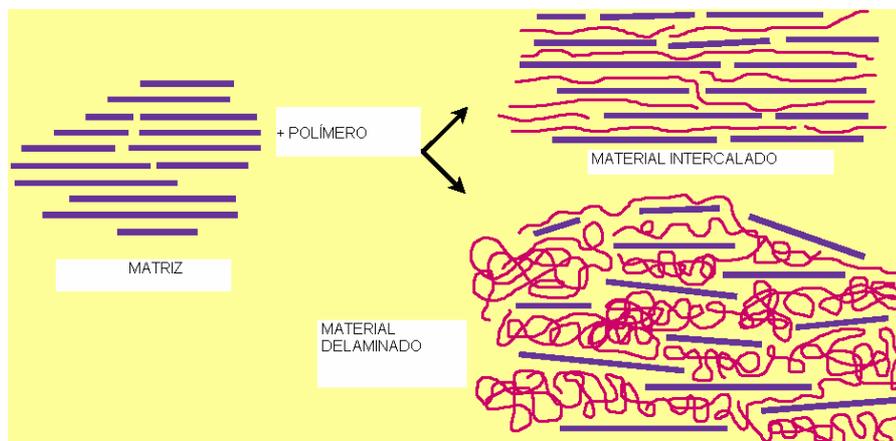
O termo intercalação refere-se literalmente ao ato de inserção de espécies hóspedes dentro de uma matriz (hospedeira) cristalina, que contém um sistema interconectado de sítios reticulares vazios [12,13].

O fenômeno de intercalação já fora explorado pelos chineses cerca de 600-700 a.C. para a fabricação de porcelanas. O primeiro relato na literatura científica de um composto de intercalação foi feito por C. Schafthautl em 1840, ao tentar dissolver grafite em ácido sulfúrico. Entretanto, só a partir de 1926, com o estudo da inserção de vapor de potássio em grafite, é que as reações de intercalação passaram a fascinar pesquisadores nas áreas de química orgânica, inorgânica e organometálica [13] e, mais recentemente, em ciência e engenharia de materiais.

O interesse pela intercalação de moléculas entre as lamelas de um hospedeiro que possua a capacidade de receber um material diferente em sua estrutura tem aumentado consideravelmente por diversas razões [14-15], dentre as quais pode-se destacar a possibilidade de alterações nas propriedades ópticas e eletrônicas do material composto, seja para a matriz que recebe o intercalante, seja do próprio intercalante [14,16]. Outra razão da importância desse tipo de estudo se deve à grande aplicabilidade desses materiais, como catalisadores [17] e condutores iônicos [18].

Em alguns casos o processo de intercalação pode depender do comprimento da cadeia carbônica da espécie hóspede, o que pode tornar a intercalação de polímeros (que geralmente possuem cadeias longas) um tanto complexa, pela dificuldade da inserção do polímero entre as lamelas.

A Fig. 5 mostra processos de intercalação de polímeros em matrizes lamelares: note que, no primeiro caso, observa-se a intercalação do polímero entre as lamelas sem que haja uma desorganização na estrutura lamelar, o que não ocorre quando o material é delaminado, ou seja, quando a intercalação ocorre com o comprometimento da organização de mais longo alcance do cristal.



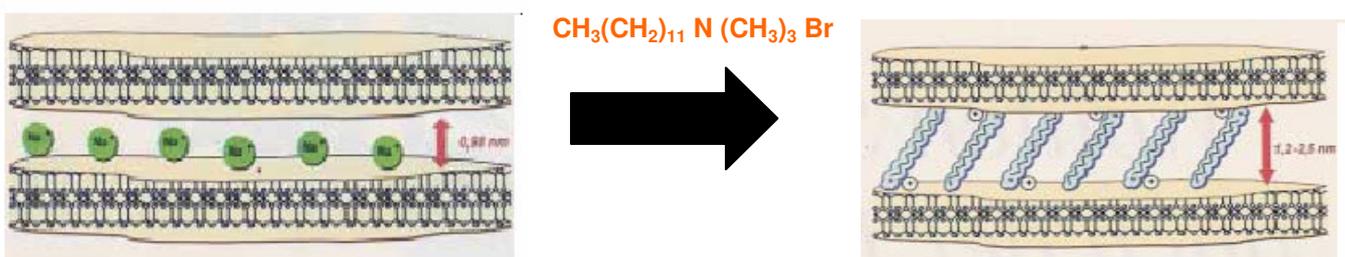
**Fig. 5: Processo de intercalação de polímeros em argilominerais, com a possibilidade de obtenção tanto de um material intercalado quanto delaminado [4].**

## **1.6 NANOCOMPÓSITOS**

Nos últimos anos, tanto a preparação quanto a caracterização das propriedades de sistemas híbridos orgânicos/inorgânicos têm sido objeto de crescente interesse de químicos, físicos e de cientistas e engenheiros de materiais. Em particular, compósitos argila/polímero condutor têm sido investigados pela possibilidade do desenvolvimento de nova classe de materiais como resultado da combinação das características térmicas, mecânicas e reológicas da matriz inorgânica com as propriedades especiais de materiais como a polianilina e o polipirrol [5,19-23]. Por exemplo, a montmorilonita pode ser modificada pela intercalação de um polímero, o que aumenta enormemente as possibilidades de seu uso, tais como na produção de tintas antioxidantes ou no desenvolvimento de dispositivos sensoriais [5,23-25].

Fatores como o tipo de argila, o pré-tratamento a ela aplicada, a natureza do polímero e a maneira como é feita a preparação do compósito podem determinar as propriedades do produto final. É importante ressaltar que embora a pureza da argila seja de grande importância para a qualidade do híbrido formado, um pré-requisito freqüentemente necessário é a modificação da argila de modo a torná-la organofílica, ou seja, menos hidrofílica e mais compatível com o polímero a ser usado, pela maior afinidade que passará a ter na interação com compostos orgânicos [26]. Dessa maneira, as montmorilonitas modificadas podem exibir atividades diferentes frente a solventes, vapores químicos e gases, além de propriedades distintas como o aumento do retardo na propagação de chamas e melhores condições de reciclagem [27].

Polímeros podem ser incorporados na argila por fusão conjunta, como em processos de extrusão, ou pela formação de blendas em solução. Tanto a polianilina [27-28] quanto o polipirrol [21,23-24] têm sido bastante usados na preparação de híbridos com a montmorilonita, sendo que em ambos os casos o polímero é introduzido entre as lamelas [9-4,29]. As propriedades químicas da região interlamelar podem ser alteradas utilizando, por exemplo, sais de amina com cadeias longas que se ligam aos íons  $H^+$  ou  $OH^-$  presentes na superfície lamelar. Estes íons ( $H^+$  e  $OH^-$ ) ligam-se à parte polar da amina, enquanto a parte apolar (carbonos) fica voltada para o interior das lamelas, aumentando o espaçamento interlamelar e proporcionando um ambiente mais favorável à entrada do polímero.



**Fig. 6 – Expansão interlamelar através do tratamento com sal de amina [30].**

Na Fig. 6 é mostrado um esquema da argila antes da reação com um sal de amina. O aumento de separação interlamelar é visível após introdução de uma cadeia longa como se apresenta o sal.

## 1.7 - POLÍMEROS CONDUTORES

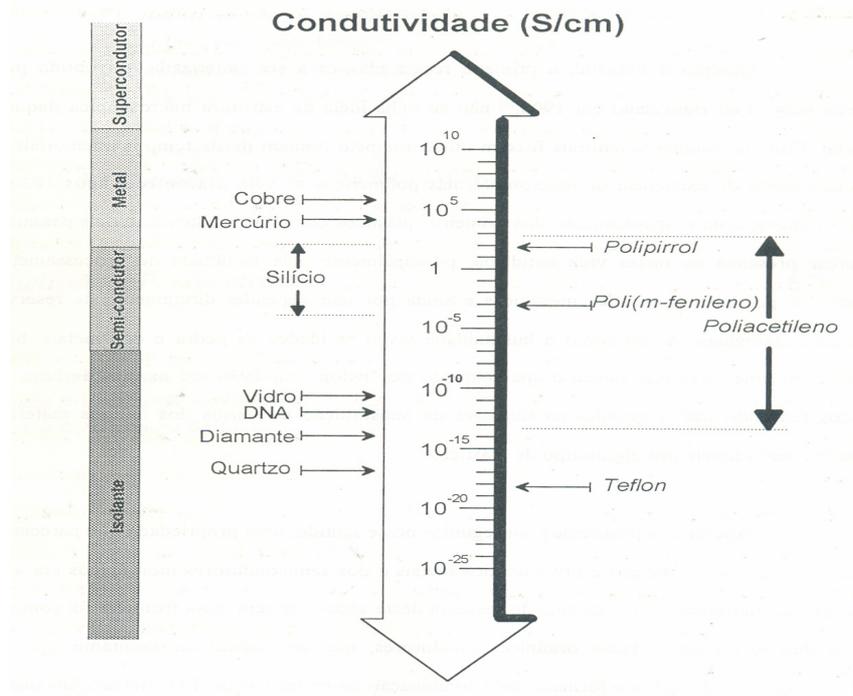
Embora a palavra “polímero” tenha sido introduzida na Química em 1832, por Jones Jacobs Berzelius, à época ela não correspondia ao significado de hoje. Berzelius usava essa palavra para designar moléculas cujas fórmulas fossem múltiplas de outras. Para Berzelius, por exemplo, o benzeno ( $C_6H_6$ ) era um polímero do acetileno ( $C_2H_2$ ). Embora apenas no século XX os polímeros tenham se tornado materiais de grande interesse, polímeros sintéticos, tais como os plásticos tão necessários no mundo atual, surgiram na segunda metade do século XIX (aproximadamente em 1870), quando Hyatt descobriu a celulóide [31].

Devido a propriedades como alta resistência mecânica, baixo peso, processabilidade a baixa temperatura e facilidade de modificação química, os polímeros convencionais (que são isolantes elétricos) são conhecidos e amplamente utilizados como substitutos de materiais estruturais, tais como madeira, cerâmica e metais.

Polímeros com propriedades intrínsecas de semicondutores e metais surgiram apenas mais recentemente, como citado por Souza [25], no começo dos anos 70, quando Shirakawa e Ikeda [32-33] demonstraram a possibilidade de preparar filmes auto-suportados de poliacetileno pela polimerização direta do acetileno. Embora tenha apresentado propriedades semicondutoras, o polímero produzido despertou pouco interesse até 1977, quando MacDiarmid e colaboradores [34] descobriram que, se o poliacetileno fosse tratado com agentes oxidantes ou redutores, era possível aumentar sua condutividade em até 13 ordens de grandeza.

Desde a publicação do trabalho original de MacDiarmid [34], houve um crescimento significativo da pesquisa sobre estruturas poliméricas conjugadas, levando ao desenvolvimento de novas famílias de polímeros condutores. Através de

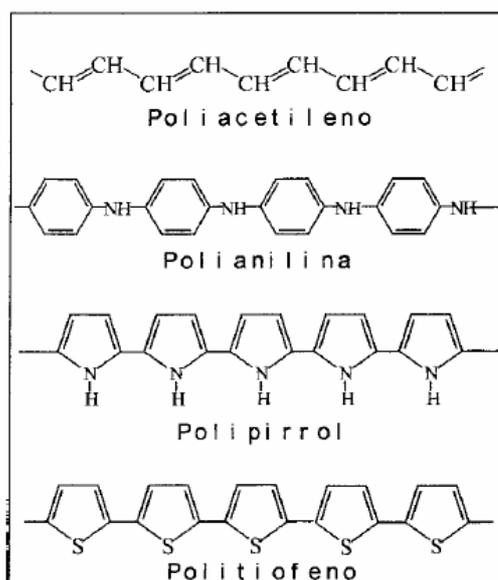
modificações químicas apropriadas, eles podem exibir um amplo intervalo de condutividade elétrica possível, o que permite classificá-los como semicondutores e até condutores, chegando a condutividades comparáveis à do cobre (isto é da ordem de  $10^6 \text{ S.cm}^{-1}$ ) [35]. A Fig. 7 mostra uma escala de condutividade que vai dos materiais isolantes aos condutores.



**Fig. 7 – Escala de condutividade elétrica de materiais que vão de isolantes a supercondutores [35].**

A descoberta de que o poliacetileno poderia ser dopado quimicamente aumentando-se assim sua condutividade, abriu uma importante área para os químicos, físicos, e para o desenvolvimento de novas tecnologias [36]. Embora o poliacetileno tenha sido o primeiro polímero condutor sintetizado [37], ele apresenta grande instabilidade térmica e ambiental e, dessa forma, outros polímeros passaram a ser intensivamente investigados com o intuito de superar estas limitações. Assim, os polímeros heterocíclicos, dentre eles o polipirrol (PPI), o politiofeno (PTf) e a

polianilina (PAni), e seus derivados, são os mais estudados (Fig.8). Deve ser notado que polímeros intrinsecamente condutores são completamente diferentes das amostras condutoras obtidas por misturas físicas de polímeros convencionais com material condutivo (tal como carbono em pó, filmes e fibras) através do uso de uma grande variedade de solventes, e que são estáveis nas condições ambientais.



**Fig. 8 – Estruturas de alguns polímeros condutores [38].**

Observa-se a presença de duplas ligações alternadas em todos os polímeros condutores, características comuns a todos e necessária para o processo de condução.

O polímero de interesse em nosso caso é o polipirrol, que tem boa estabilidade térmica e elétrica e é bastante usado em aplicações comerciais tais como blindagem eletromagnética, devido a sua condutividade elétrica atuar sobre a transmissão, reflexão e absorção de microondas, e na fabricação de embalagens antiestáticas, de materiais eletrônicos [25].

Como regra geral, os polímeros condutores podem ser obtidos por síntese eletroquímica ou química [25], sendo os métodos eletroquímicos os mais usados. No

caso de uma síntese química, um agente oxidante é introduzido no meio reacional provocando a formação do cátion radical. A princípio, o requisito básico para uma espécie ser utilizada como oxidante é possuir um potencial de redução suficiente para a oxidação do monômero.

Na formação de sólidos e polímeros a ligação dos átomos ocorre pela interação de seus elétrons mais externos, que são os elétrons de valência. A deslocalização desses elétrons irá depender do material que será formado [25]. O grau de condutividade se explica pelo número de portadores de cargas que estão livres para deslocar-se quando um campo elétrico é aplicado.

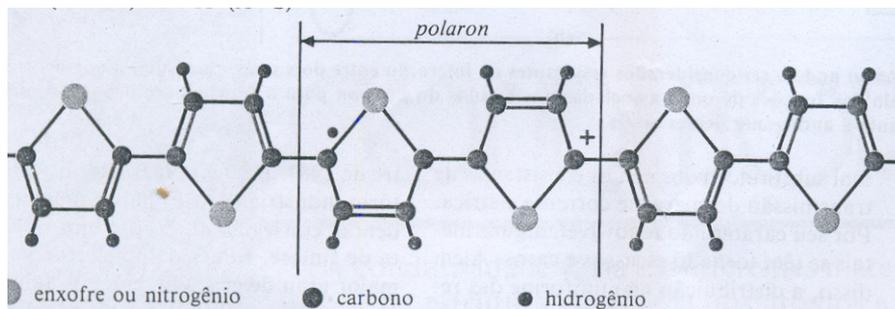
A descrição teórica geralmente empregada para explicar a condução elétrica em polímeros se baseia no modelo de bandas. Moléculas e sólidos apresentam estruturas eletrônicas determinadas pelo número, tipo e distribuição espacial dos átomos que neles interagem [39]. Numa molécula, o número de átomos é relativamente pequeno resultando em níveis de energia discretos bem definidos. Já num sólido ou polímero, os níveis de energia se dispõem de maneira muito próxima entre si, a ponto de não ser possível distingui-los, originando uma distribuição contínua em regiões de energia que são chamadas de bandas. As diferentes bandas são separadas por regiões de energia inacessível para os elétrons; essas faixas proibidas são conhecidas pelo nome em inglês de “gap” [39]. Por exemplo, no caso de uma cadeia infinita de átomos de hidrogênio, os níveis eletrônicos seriam tão próximos que uma única banda seria resultante. Se cada nível pode conter dois elétrons, apenas a metade inferior da banda seria ocupada, então caso os elétrons de maior energia fossem excitados passariam a ocupar os níveis vagos que estão mais próximos: dessa forma caso existisse uma cadeia unidimensional de átomos, o hidrogênio seria um material condutor. [39]

Os níveis eletrônicos ocupados de maior energia constituem a banda de valência e os níveis eletrônicos vazios de menor energia, a banda de condução. Se o gap entre a banda de valência e condução é alto, diz-se que o material é isolante. Com a diminuição da energia do gap, o material pode ser tido como semicondutor, pois agora os elétrons podem ser excitados e transições entre as bandas podem ocorrer [25].

Utilizando um processo chamado dopagem é possível aumentar a condutividade de materiais tais como polímeros orgânicos e semicondutores inorgânicos. Enquanto que a dopagem de semicondutores corresponde à introdução de impurezas no retículo cristalino, promovendo assim uma alteração na estrutura de bandas do sólido, no caso de polímeros orgânicos esse processo deve ser visto como uma reação de oxidação. Quando se adiciona um íon dopante na reação de síntese do polímero, há a formação de um complexo iônico envolvendo um cátion polimérico e um contra-íon. O contra-íon perturba o polímero alterando a geometria da molécula [25]

Estudos realizados com o *cis* e *trans* poliacetileno mostraram que a condução elétrica em polímeros orgânicos poderia ser explicada através da presença de sólitons livres na cadeia. Entretanto, alguns polímeros orgânicos tais como o polipirrol e o politiofeno, que apresentam estruturas mais complexas que o poliacetileno, embora não possuam sólitons livres, apresentam propriedades elétricas semelhante às do poliacetileno. Para o caso específico do polipirrol a dopagem se caracteriza pela reação de oxidação, e a remoção de um elétron na dopagem origina uma carga localizada na cadeia do polipirrol, junto com uma distorção da rede polimérica. Essa carga localizada se situa em defeitos conformacionais chamados de pólarons, que podem ser conceitualmente entendidos

como resultantes de combinação de sólitons (defeitos que se propagam num meio). Assim, o modelo de sólitons, sofreu alterações e surgiu então o conceito de pólarons. Por alterarem de forma adequada a distribuição de cargas na cadeia polimérica, os pólarons podem mover-se livremente ao longo da estrutura polimérica e explicar de uma forma genérica o mecanismo de condutividade em polímeros conjugados, entre eles o polipirrol. Na Fig. 9 é mostrada a representação esquemática de um pólaron no polipirrol. Observa-se que à medida que podem ser vistos como resultantes da interação entre dois sólitons, os pólarons unem porções idênticas da cadeia, o que os torna defeitos móveis.



**Fig. 9 – Pólarons na cadeia do polipirrol [39].**

Nos dias de hoje, a gama de aplicação dos polímeros condutores é muito grande, como pode ser observado na Fig. 10.



**Fig. 10 – Possíveis áreas de aplicações tecnológicas de polímeros condutores [38].**

Assim, por exemplo, músculos artificiais, vêm sendo desenvolvidos com base em polímeros condutores, com a finalidade de aplicação na área médica. Esse tipo de material poderá ser aplicado em pacientes que tenham sofrido lesões e necessitem substituir partes dos músculos naturais.

Outras aplicações do polipirrol, por exemplo, podem ser encontradas na indústria de componentes eletrônicos e em tecidos condutores para utilização por militares para camuflar equipamentos, entre outras.

## 1.8 POLIPIRROL SOLÚVEL

O polipirrol é conhecido desde o início do século como “pirrol black” e foi polimerizado pela primeira vez em 1916 [40] pela oxidação do pirrol em água oxigenada ( $H_2O_2$ ), originando um pó amorfo. Em 1968 pesquisadores obtiveram um precipitado insolúvel, também denominado de “pirrol black” através da oxidação eletroquímica do pirrol em solução de ácido sulfúrico [40]. A chamada síntese

eletroquímica do polipirrol surgiu em 1979 quando Diaz [40] e colaboradores obtiveram um filme depositado na superfície de um eletrodo de platina.

As sínteses química e eletroquímica são os principais métodos para obtenção do polipirrol e em geral o polipirrol obtido pelos dois processos é insolúvel, devido às fortes interações inter e intra-molecular e também a formação de ligações cruzadas [41].

Recentemente pesquisas estão sendo desenvolvidas utilizando dopantes e solventes orgânicos que contribuem para a obtenção de polipirrol solúvel [41-42]. A síntese do polipirrol solúvel tem sido realizada a partir da reação do pirrol com pequenas quantidades de um oxidante tal como o persulfato de amônio e a utilização de agentes dopantes tal como o ácido dodecilbenzenosulfônico. A reação ocorre em baixas temperaturas (entre 0<sup>o</sup>-5<sup>o</sup>C) durante 24h [41-42]. O polipirrol obtido é solúvel em solventes orgânicos tais como dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), clorofórmio, entre outros. Dentre as possíveis explicações para a solubilidade do polímero está a que a utilização dos dopantes que possuem estruturas grandes pode reduzir as interações inter e intra-moleculares ou que, devido ao fato de que a síntese é feita a baixas temperaturas pode ocorrer um retardamento da formação de ligações cruzadas, ou ainda que, como a concentração do monômero utilizada geralmente é baixa, polímeros de baixo peso molecular podem estar sendo formados. Obtendo polipirrol solúvel aumenta-se sua gama de aplicações, na medida em que é aumentada a sua processabilidade.

No capítulo que segue serão descritos todos os procedimentos experimentais realizados para a obtenção do material de interesse, o nanocompósito de montmorilonita/polipirrol.

## **REFERÊNCIAS**

- [1] P. S. Santos, *Tecnologia de Argilas*, Vol.1 Fundamentos, FTD, (1975).
- [2] P. S. Santos, *Tecnologia de Argilas*, Vol.2 Aplicações, FTD, (1975).
- [3] D. Hurlbut, *Manual de Mineralogia*, Vol.2, LTC, (1985).
- [42] Introduction to Hybrid Organic-Inorganic Materials / Etienne Duguet / university Bordeaux-1 acesso em 10/2004
- [5] A . P. Chagas, *Argilas as essências da Terra, Moderna*, 2ªedição, São Paulo, (1996).
- [6] Baseado em R.J.Hunter, *Foundations of Colloid Science*, Vol.1 (Oxford: Oxford University Press, 1987.
- [7] [www.biomedix.com/zeta/page2.html](http://www.biomedix.com/zeta/page2.html)
- [8] L. V. Amorim , E. Pereira , C. M. Gomes , J. D. Viana , K. V. Farias , M. I. R.Barbosa,K. B. França , H. L. Lira e H. C. Ferreira, *Águas Subterrâneas*, 18, 9-18, (2004).
- [9] [http: /www.Rc.unesp.br/museumdpm/banco/silicatos/filossilicatos/montmorilonita.html](http://www.Rc.unesp.br/museumdpm/banco/silicatos/filossilicatos/montmorilonita.html), acesso em : 10/07/2004.
- [10] [http:// www.remco.com/ix.htm](http://www.remco.com/ix.htm), acesso em 11/05/2006.
- [11] V. C. Vasconcelos, *Apostila do Congresso Nacional de estudantes de Engenharia*, Bahia, (1961).
- [12] D. O´Hare, D. W. Bruce and D. O´Hare, , *Inorganic Materials*, second Edition, Jonh Wiley, New York (1997).
- [13] R. Schollhom, *Physica*, 98B 89 (1980).
- [14] M. Ogawa e K. Kuroda, *Chemical Review*, 95, 399 (1995).
- [15]M.B. Dines, *J. Chem.Educ.* 51 221 (1974).
- [16] A. L. Blumenfeld , *Solid State Ionics* 68 105 (1994).
- [17] A. Clearfield and D.S. Thakur, *Appl. Catal.*, 26 ( 1986).
- [18] E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*,5, 334 (1993).
- [19] M. Narkis et al, *Polymeric Materials: Science & Engineering* 86, 13 (2000).
- [20] L. A. Ultracid e M. R. Kamal, *Arab. J. Sci. Eng.* 27,43 (2003) .
- [21] J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, S. H. Hong and J. Joo, *Polymer* 44, 289 (2003).
- [22] Y. Lu, A. Pich e H Adler, *Synthetic Metal*, 135-136, 37(2003).

- [23] B. H. Kim, S. H. Hong, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo, *Synthetic Metals*, 135-136, 713 (2003).
- [24] B. H. Kim, S. H. Hong, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo, *Synthetic Metals*, 135-136, 771(2003).
- [25] J.E.G. Souza, *dissertação de mestrado*, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, (2000).
- [26] <http://www.azom.com/details>, acesso em 10/07/2004.
- [27] <http://www.azom.com/details>, acesso em 10/07/2004.
- [28] D Lee, S.H Lee, K Char, J Kim, *Macromol. Rapid Commun.* 21,1136 (2000).
- [29] <http://polymer.che.ncku.edu.tw/papers/E-Nano/E013.pdf>, acesso em 01/08/2005
- [30] A. Kalendova, L. Kovarova, J. Malac, J. Simonik, University in Zlin , Faculty of Technology, Czech Republic, apresentação, internet, acesso em 15.07.2004.
- [31] E. L. do Canto, *Plástico: Bem supérfluo ou mal necessário*. Moderna, São Paulo, (1996).
- [32] H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polymer* 2, 231 (1971).
- [33] H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polymer Sci., Chem.* 12, 929 (1974).
- [34] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.* 578, (1977).
- [35] F. L. Santos, *dissertação de mestrado*, Departamento de Física, Recife, (1994).
- [36] P. Atkins, *Princípios de Química*, Química Geral, Bookman, Porto Alegre, (2001)
- [5]
- [37] H. S. Nalwa, Ed. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; John Wiley & Sons, Chichester, (1997).
- [38] J.M. Daltamir, Marco-A. De Paoli e O. L. Alves, A. J. G. Zarbin e S. das Neves, *Química Nova*, 23, 2 (2000).
- [39] Melo, C. P de, *Ciência Hoje*, 6, 36, 40-47 (1987).
- [40] A F. Diaz, K. K. Kanazawa, *J.C.S. Chem. Comm.*, 635-636, (1979).
- [41] J. Y. Lee, D. Y. Kim, C. Y. Kim, *Synthetic Metals*, 46, 53-69 (1992).
- [42] J. Joo, Y. C. Chung, W. P. Lee, *Synthetic Metals*, 84,831-832,(1997).

## **CAPÍTULO 2 - Parte Experimental**

A montmorilonita utilizada neste trabalho foi a de referência K10, da Aldrich (EUA) com capacidade de troca iônica em torno de 95 meq/100g, área de superfície de 220-270m<sup>2</sup>/g (Ref. 28,152-2) e coloração acinzentada que, de agora por diante será designada por MMTK10, e possui hidroxilas livres em sua superfície, o que lhe confere um caráter hidrofílico (ver estrutura descrita no capítulo anterior e mostrada na Fig. 1). Também foram utilizados sais quaternários de amônio (brometo de hexadeciltrimetilamônio (Ref. 85,582-0) e estrutura molecular CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br)(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o brometo de dodeciltrimetilamônio (Ref. 26,876-3) de estrutura molecular CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br) ambos adquiridos da Aldrich (EUA). O pirrol utilizado foi também adquirido da Aldrich (EUA) e destilado sob vácuo previamente e acondicionado em um frasco escuro na ausência de luz.

### **2.1 Preparação da Montmorilonita Organofílica**

Uma quantidade de 10g de argila foi misturada a 650mL de água deionizada em um béquer de 1000mL e levada para aquecimento em uma chapa aquecedora, sob agitação, para que as partículas se tornassem mais dispersas [1]. Em um outro béquer, 9g de brometo de hexadeciltrimetilamônio foram dissolvidos em um volume de 250mL de água deionizada e 1,5 mL de ácido clorídrico. A solução foi igualmente colocada em uma chapa aquecedora. Quando a temperatura de cada solução atingiu 80°C, ambas foram misturadas e deixadas reagir por 2 horas [1]. Em seguida, a solução resultante foi filtrada, com o material coletado em papel de filtro e secado em estufa à vácuo por aproximadamente 4 horas. O mesmo procedimento foi repetido utilizando o brometo de dodeciltrimetilamônio.

A Fig.11 mostra a seqüência de etapas no tratamento da argila para torná-la organofílica, que será designada de agora em diante por MMTO. Em (a) a dispersão da argila, bem como a solução do sal de amina, estão em aquecimento, enquanto que em (b) é mostrada a transferência das duas soluções para um mesmo béquer que permanece em aquecimento e, finalmente, em (c) se mostra a filtração da dispersão após o tempo previsto.



**Fig.11- Preparação da argila organofilizada: (a) chapas aquecedoras com respectivas dispersões da argila e solução do sal de amônio, (b) transferência das soluções para um mesmo béquer, (c) filtração do material após tempo previsto.**

## 2.2 Síntese dos Nanocompósitos

Neste trabalho foram utilizadas três técnicas de síntese: (i) “**polimerização *in situ***”, (ii) “**via evaporação de solvente**” e (iii) “**via troca iônica**”. A seguir serão descritas as preparações dos nanocompósitos através dessas três técnicas.

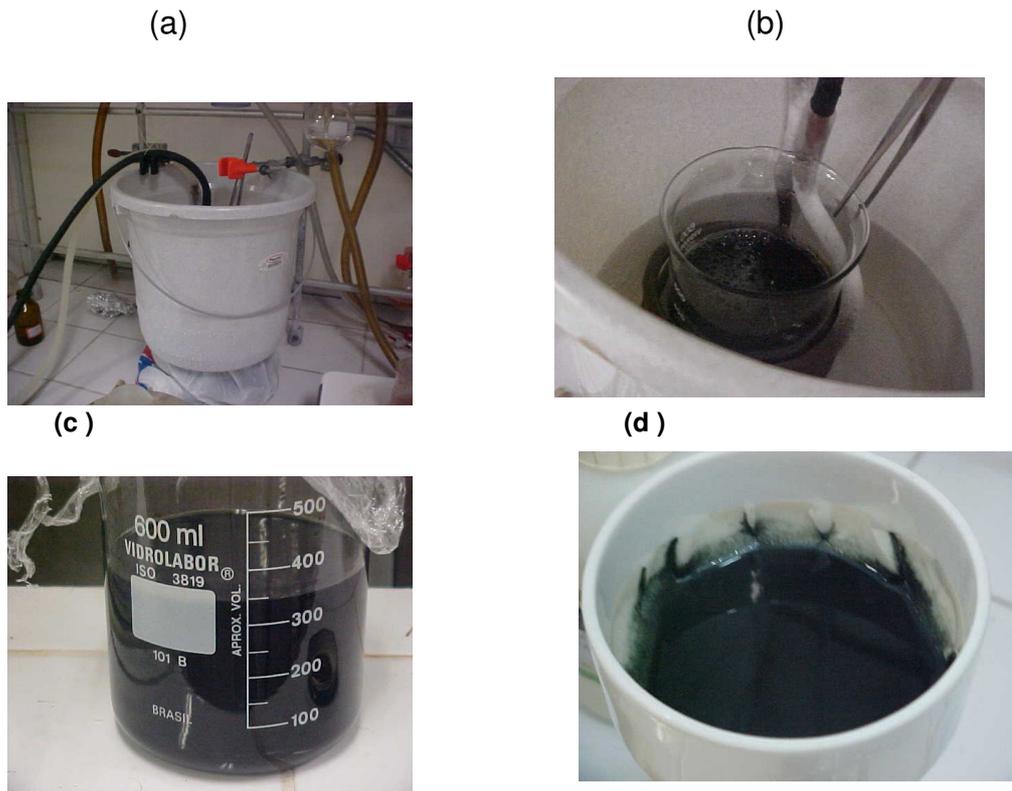
### 2.2.1 Síntese do nanocompósito por polimerização *in situ* (meio aquoso)

A fim de otimizar o processo de síntese dos nanocompósitos, realizamos algumas modificações nas sínteses, no que diz respeito à utilização de solventes: na polimerização *in situ*, por exemplo, utilizou-se a água como meio reacional, ao invés de solventes orgânicos como normalmente adotado na literatura, o que leva à diminuição do custo da síntese. A técnica via polimerização *in situ* consiste da preparação do material nanocompósito pela combinação da argila montmorilonita,

um surfactante que funciona também como dopante, o monômero do polipirrol e um iniciador da reação de polimerização. A razão em massa do pirrol/argila é 1:3; dessa forma, foram utilizadas 3g de argila para 1g de pirrol.

Inicialmente, 3g de MMT-K10 foram dispersos em um béquer com aproximadamente 100mL de água deionizada e a mistura foi mantida sob agitação por 2h. Em seguida, 5,33g do ácido dodecilbenzenosulfônico (DBSA), que atua tanto como surfactante quanto como dopante, foram adicionados a um outro béquer com 100mL de água. Em um terceiro recipiente, o agente oxidante iniciador, persulfato de amônio (PSA), foi igualmente dissolvido em água. Após a argila ter sido dispersa por 2h, ela foi misturada às soluções contendo DBSA e PSA em um mesmo béquer, onde permaneceu por 12h à temperatura de 1º C.

Um volume de 1mL (1g em massa) de pirrol foi então lentamente adicionado, ao béquer. O sistema permaneceu a uma temperatura de resfriamento de 1ºC por aproximadamente 24h, e então, adicionou-se acetona em excesso para precipitar o pó preto resultante. O material foi filtrado através de um funil de Büchner, e o pó recolhido no papel de filtro secado em estufa à vácuo por 12h [2,3]. O mesmo procedimento foi seguido para o caso da montmorilonita organofílica, que foi tratada com os sais de brometo de hexadecil e dodeciltrimetilamônio.



**Fig.12 - Etapas da preparação do nanocompósito, através da técnica da polimerização *in situ*.**

A Fig.12 mostra o sistema onde foi realizada a síntese: (a) recipiente contendo o béquer com a reação (monômero+surfactante+oxidante+água), ligado a um banho termostatizado à baixa temperatura, (b) uma vista superior do béquer onde ocorre a reação de polimerização, (c) a imagem da suspensão após 24h e, finalmente, (d) a filtração para coletar o material resultante.

### 2.2.2 Método de evaporação de solvente

Neste tipo de síntese ocorre a combinação da MMT diretamente com o polipirrol, usado na forma do polímero pronto em pó e solúvel. A argila e o polímero são dispersos em um mesmo solvente para que ocorra a intercalação da cadeia polimérica entre as lamelas da argila, assim, para a obtenção/preparação deste nanocompósito se faz necessária a síntese prévia do polipirrol na forma solúvel.

**2.2.2.1 Preparação do polipirrol solúvel:** 22g de 2-dietilhexilsulfossuccinato foram colocados em um béquer com 200mL de água deionizada, que foi deixado sob agitação por 2h. Em seguida, o persulfato de amônio (PSA), que funciona como iniciador da polimerização, foi igualmente dissolvido em água e deixado sob agitação por 2h. O passo seguinte foi a adição vagarosa de 10mL do pirrol, tendo o sistema permanecido sob agitação a uma temperatura constante de 1°C por 24h. Acetona foi então adicionada, em excesso, ao reator para cessar a reação. O material resultante foi filtrado e o pó que foi retido em papel de filtro foi secado por 12h em estufa a vácuo [4-5].

**2.2.2.2 Síntese do nanocompósito:** Para a preparação do nanocompósito, 1g de MMTK10 foi dispersa em 30,0 mL de clorofórmio, permanecendo sob agitação por 24h. Em um outro béquer, 0,5g de polipirrol solúvel (neste caso a razão polipirrol/argila foi de 1:2 em massa) foi também dissolvido em clorofórmio. Passadas 24h, ambas as dispersões foram misturadas em um mesmo recipiente e deixadas por mais 24h sob agitação à temperatura ambiente. O solvente foi a seguir evaporado, do que resultou uma massa úmida que foi então secada por 2h [5-6,7]. O mesmo procedimento foi adotado utilizando as argilas modificadas com brometo de hexadecil e dodeciltrimetilamônio. A Fig. 13 mostra a fotografia da montagem onde foi preparado o nanocompósito: pode ser vista a suspensão da argila já misturada ao polímero dissolvido em clorofórmio, colocada sobre um agitador magnético para a evaporação do solvente.



**Fig.13 - Preparação do nanocompósito por evaporação de solvente.**

## **2.3 Método de troca iônica**

A presença de íons metálicos na superfície das argilas pode influenciar na preparação dos compósitos argila/polímero condutor, dado que esses íons podem induzir a polimerização do monômero desejado [8]. Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Au}^{3+}$  foram utilizados para a preparação do material nanocompósito.

### **2.3.1 Montmorilonita contendo íons $\text{Fe}^{3+}$**

Um volume igual a 25 mL de uma solução de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) na concentração de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionado a 5g de montmorilonita organofílica, de modo a promover o processo de troca iônica [7].



**Fig. 14 - Preparação da argila organofílica com íons  $\text{Fe}^{3+}$ , utilizando uma solução de  $\text{FeCl}_3$ .**

Na Fig. 14 observa-se a dispersão da argila organofílica em uma solução de cloreto férrico (que possui cor amarelada) com o béquer colocado sob agitação em uma placa aquecedora. A dispersão foi deixada sob agitação e aquecimento a 40°C por 7h e, em seguida, foi filtrada e secada na estufa a vácuo a uma temperatura de 50°C por 12h.

**Nanocompósito montmorilonita-Fe<sup>3+</sup>/polipirrol:** 250µL de pirrol foram adicionados a 1g da montmorilonita-Fe (neste caso a razão pirrol/argila foi de 1:4 em massa) obtida anteriormente utilizando o cloreto férrico para propiciar a presença dos íons Fe<sup>3+</sup>. O sistema foi deixado sob repouso à temperatura ambiente e protegido de luz por 5 dias, para que ocorresse a polimerização iniciada pelos íons Fe<sup>3+</sup> presentes nas lamelas de argila, e conseqüente intercalação do polímero. Ao final o material resultante (um pó preto) foi secado sob vácuo por 2h [8].



**Fig. 15 – Fotos do experimento (montmorilonita-Fe + ppy).**

A Fig. 15 mostra uma fotografia com o experimento realizado para a obtenção do nanocompósito utilizando íons Fe<sup>3+</sup>. No béquer 1 temos a montmorilonita com íons Fe<sup>3+</sup>, em seguida o monômero é adicionado e todo o recipiente mantido na

ausência de luz (béquer 2) e, ao final, o nanocompósito como pode ser visto, no béquer 3, após a intercalação do polipirrol entre as lamelas da argila.

### **2.3.2 Nanocompósito montmorilonita-Au<sup>3+</sup>/polipirrol**

O nanocompósito montmorilonita/polipirrol foi também preparado na presença de íons Au<sup>3+</sup>, através da utilização do ácido cloroáurico. Os íons Au<sup>3+</sup> incorporados às lamelas também propiciam a polimerização do monômero [9]. Para isso 0,5g de argila MMTk10 foram dispersos em água e deixados sob agitação a aproximadamente 2°C por 2h; logo após, o dodecilbenzenosulfônico DBSA (1,5g), previamente dissolvido em 5mL de água, foi acrescentado à dispersão, que foi deixada sob agitação por mais 2h. 150µL do pirrol foram então adicionados e, por fim, 1mL do ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>,) foi vagarosamente acrescentado. O sistema permaneceu sob agitação a 2°C por 18h. O material formado foi filtrado e secado em estufa a vácuo a uma temperatura de 60°C por 20h.

### **2.4 Teste com sensores (sistema de teste dos sensores)**

O sistema de testes utilizado é composto por um tubo de vidro (78.0mL), que acolhe os solventes para teste. Acoplado a este há uma tampa removível, que suporta o sensor (Fig. 16b). Este conjunto tubo/tampa foi conectado a um multímetro, que, por sua vez, estará ligado a um computador para gravação dos dados obtidos na forma de diferença fracional, de agora por diante designada de DFR, que consta da variação da resistência do sensor quando este estiver frente aos voláteis (Fig.16 a) .

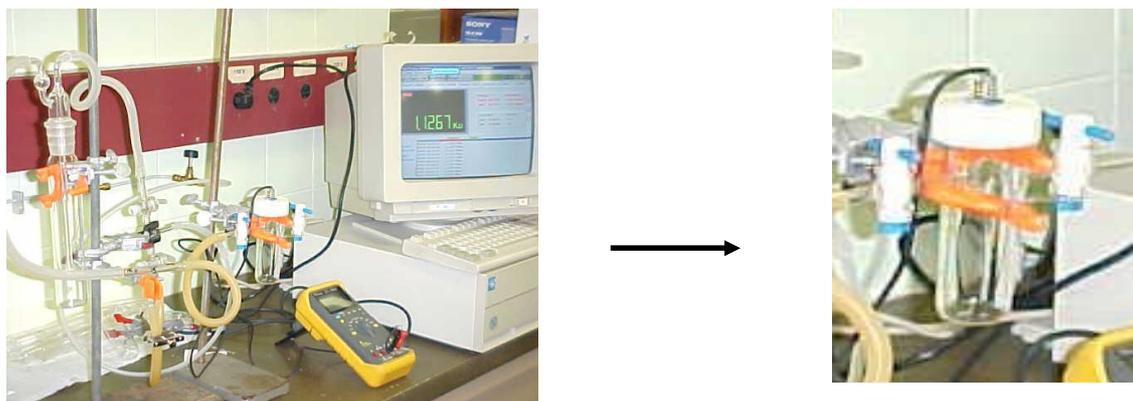


Fig. 16 - Sistema de testes: (a) esquema completo contendo (tubo com tampa) onde fica o sensor, e os vapores dos solventes, o multímetro e o computador, (b) detalhe da cabeça sensorial (tubo e tampa).

## 2.5 Sensibilidade do sensor aos vapores dos compostos orgânicos voláteis

Testamos a sensibilidade do sensor nanocompósito MMTO/PPi frente à presença de pequenas quantidades de vapores de solventes orgânicos e examinamos também a seletividade correspondente. Para isso, 25mL do solvente foram colocados no tubo de teste, com o sensor composto pelo nanocompósito montmorilonita/polipirrol colocado na tampa. A linha de base foi adquirida pelo monitoramento da resistência do nanocompósito durante 5min, na ausência de voláteis; em seguida, o sensor foi exposto de forma estática ao vapor de cada volátil separadamente, durante 5 min. Os vapores emanavam provenientes de 20mL de cada composto orgânico volátil colocado no tubo teste de vidro (ver Fig. 16b).

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.6.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com o uso do equipamento Diffract ACT série 1000-Siemens (USA), utilizando a linha de cobre  $K\alpha$ , com passo de  $0,02^\circ$ , com um tempo de integração de 1s por ponto e com ângulo de  $2\theta$  sendo varrido de

2º a 45º. A tensão utilizada foi de 40kV. As amostras da MMT bem como os nanocompósitos foram levados para análise sob forma de um pó fino, com aproximadamente 0.5g dispersados em uma lâmina. A análise de cada amostra levou cerca de 30min para ser completada.

### **2.6.2 Espectroscopia no Infravermelho**

O espectrômetro de infravermelho utilizado para a obtenção dos espectros das amostras deste trabalho foi o MB-100 FT-IR, da Bomem (Canadá). As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas preenchidas com KBr (brometo de potássio), material transparente ao infravermelho. Os espectros foram adquiridos na faixa de 4000 a 400cm<sup>-1</sup>.

### **2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras foram preparadas dispersando o nanocompósito de interesse em etanol. Em seguida, uma gotícula da dispersão foi dispersa na lamínula presa ao suporte de análise e deixou-se evaporar o solvente. As amostras foram metalizadas utilizando o equipamento SCD 050, da Baltec (Japão), enquanto que o microscópio utilizado para obtenção das imagens foi o JSM – 5900, da JEOL (Japão).

### **2.6.4 Análise de tamanho de partícula**

As amostras dos nanocompósitos foram dispersas em etanol, colocadas em cubetas e levadas para análise. O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano ZS90 (Malvern instruments, Reino Unido).

### **2.6.5 Potencial Zeta**

O potencial zeta foi medido para amostras do nanocompósito utilizando como meio dispersante o dimetilsulfóxido (DMSO) escolhido por permitir melhor dispersão

do material e o pH foi variado entre 1,0 e 14. O equipamento utilizado foi o Zetasizer Nano ZS90 ( Malvern instruments, Reino Unido).

Enquanto neste capítulo descremos os procedimentos experimentais utilizados para a preparação e caracterização dos nanocompósitos, a seguir mostraremos os resultados correspondentes.

## **REFERÊNCIAS**

- [1] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, *Polymer* 42 9819-9826, (2001).
- [2] J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, *Polymer* 44 289-293, (2003).
- [3] S.H. Hong, B.H. Kim, J. Joo, J.W. Kim, Hyung J. Choi, *Current Applied Physics* 1 447-450 (2001).
- [4] E. J. Oh, K. S. Jang, A. G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* 125 267-272 (2002).
- [5] D.P. Park, J.H. Sung, S. T. Lim, H. J. Choi, M.S. Jhon, *Journal of Materials Science Letters* 22 1299-1302 (2003).
- [6] D. P. Park, J. W. Kim, F. Liu, H. J. Choi, J. Joo, *Synthetic Metals* 135-136 713-714, (2003).
- [7] A. Filho, Termoquímica da interação de piridina com argila quimicamente modificada, dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1998).
- [8] S. Letaief, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Clay Sci*, 28, 183-198, (2005).
- [9] M. C. Henry, C-C Hsueh, B. P. Timko, M. S. Freund, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (11) D155-D162(2001)

## **CAPÍTULO 3 – Resultados e Discussão**

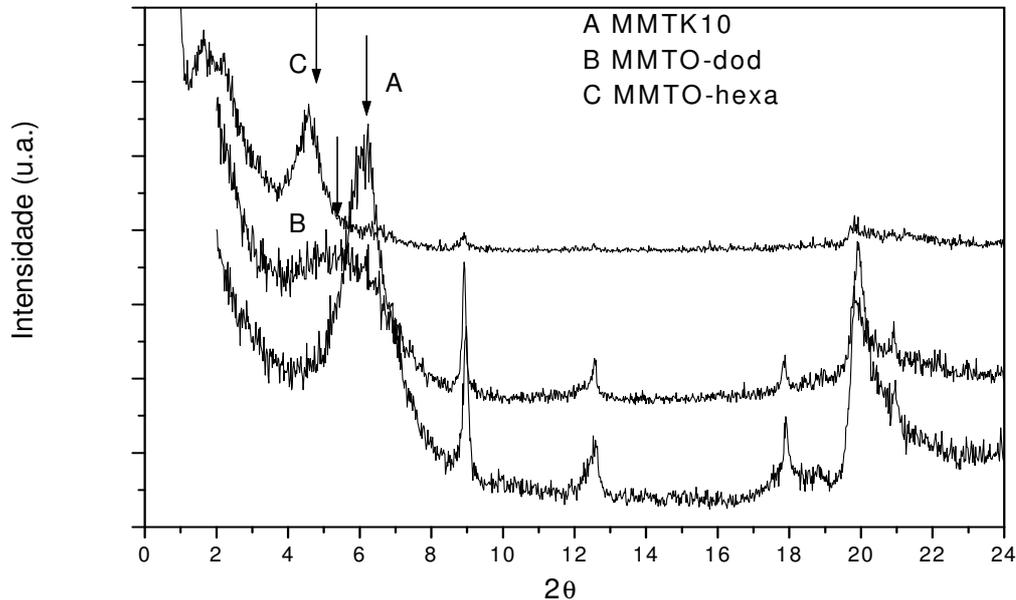
Como visto no capítulo anterior, após termos obtidos os nanocompósitos montmorilonita/polipirrol pela utilização das 3 técnicas, iniciamos o trabalho de caracterização com o objetivo de melhor entender as modificações ocorridas no decorrer das sínteses.

### **a) Montmorilonita organofílica**

O difratograma da argila do tipo MMT apresenta um pico em  $2\theta = 6.5^\circ$ , que caracteriza a periodicidade da estrutura cristalina na direção [001] [1], e que, de acordo com a lei de Bragg [2], corresponde a um espaçamento interlamelar de 1,35 nm.

Após o tratamento organofílico da argila [3], com a inclusão do sal de amônio contendo 16 átomos de carbono (brometo de hexadeciltrimetilamônio -  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3)$ ), é possível observar no difratograma de raios-X a existência de dois picos, que corresponde à reflexão por dois diferentes tipos de empilhamento da lamela [001], conforme apresentado na Fig.17c. A introdução desse sal provoca diferentes estágios de intercalação resultando na presença de dois picos no ângulo  $2\theta$ , e correspondendo a distintas separações interlamelares. Os deslocamentos correspondentes a  $2\theta = 4.5$  e  $2.5$  correspondem agora a espaçamentos de 1.83 nm e 3.58 nm, respectivamente [3]. Esta argila organofílica será designada de agora em diante como MMTO-hexa. O brometo de dodeciltrimetilamônio ( $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$ ) também foi utilizado para o tratamento organofílico da montmorilonita; neste caso a cadeia possui 12 átomos de carbonos,

resultando em uma expansão para 1,63 nm ( $2\theta = 5,4^\circ$ ), ver Fig.17b, agora chamada de MMTO-dod.



**Fig. 17– Difratoograma de raios-X da (a) montmorilonita K10, (b) montmorilonita organofilizada com brometo de hexadeciltrimetilamônio e (c) dodeciltrimetilamônio.**

Através da difração de raios-X é possível a descrever o aumento interlamelar, a depender do empacotamento e da densidade da cadeia do sal de amônio inserida entre as lamelas é possível supor o comprimento da cadeia [4]. Em nossos resultados podemos observar que quando um sal contendo 12 átomos de carbono é intercalado entre as lamelas o aumento resultante de  $d$  é bem menor que quando se utiliza o sal com 16 átomos de carbono. Em ambos os casos podemos estimar o comprimento da cadeia salina através dos valores do comprimento da ligação entre carbonos do tipo  $sp^3$ . Na primeira situação, onde o sal contendo 12 átomos de carbono a cadeia apresenta um tamanho 1.8nm relativos ao número de carbonos contidos na cadeia já que cada ligação apresenta comprimento de 0.15 nm [5]. Para o sal com 16 carbonos, o tamanho é 2.4nm, o que nos leva a supor que a

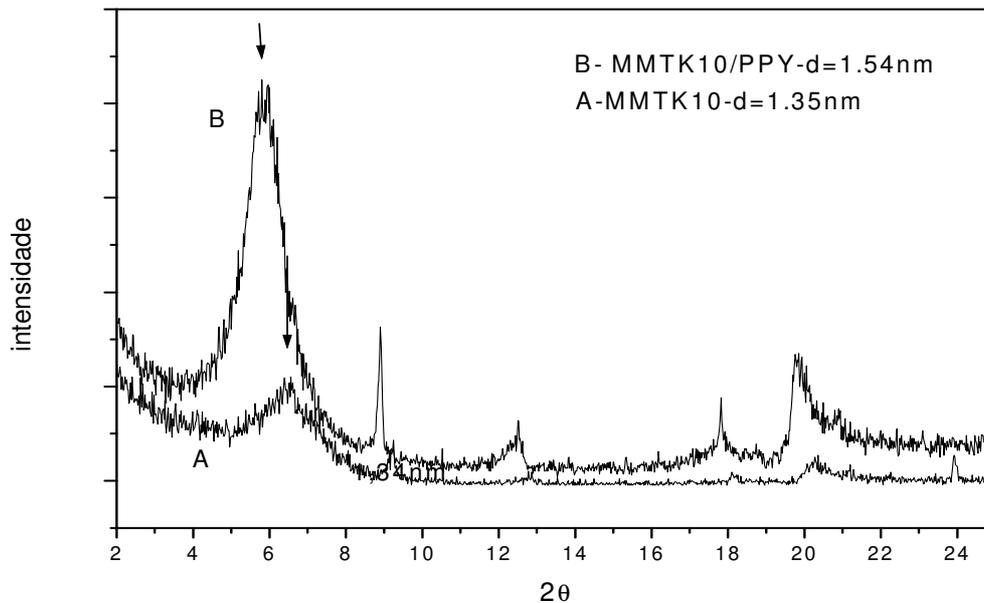
intercalação destes sais resultará em aumentos distintos do espaço interlamelar. Embora com espaçamentos distintos, as cadeias dos sais provavelmente devem encontrar-se numa posição perpendicular às lamelas de argila, visto que as cargas negativas na estrutura da superfície da argila atraem a parte polar ou catiônica da molécula do alquilamônio, deixando a cauda orgânica longe da superfície e voltada para região interna das lamelas [6]. Isto pode ser também apreciado com os difratogramas de raios-X, na Fig. 17, onde é observada variação de espaçamentos interlamelares de 0.48nm para a intercalação do hexadeciltrimetilamônio e 0.28nm para o dodeciltrimetilamônio, o que é coerente com a descrição do tamanho das cadeias citadas anteriormente. Hakett *et al* [6] destacaram que interpretações acerca da posição das cadeias entre as lamelas vêm sendo recentemente confirmadas por simulações de dinâmicas moleculares, através das quais tem sido encontrado um forte comportamento de desordem do arranjo das cadeias no interior das lamelas, mas, que, no entanto podem vir a se tornar mais ordenadas com o aumento da cadeia. Isso pode ser interpretado de forma que quanto maior a cadeia, maior a probabilidade de se obter uma ordem no espaço interlamelar. Dessa maneira, monocamadas ou bicamadas podem ser formadas entre as lamelas.

O alargamento do pico [001] observado para a MMTO-dod parece indicar a ocorrência de intercalação com aumento no grau de desordem na estrutura cristalina da MMTO (ver Fig. 17). Os difratogramas mostrados por Wang *et al* [3] para nanocompósitos de MMTOs com polietileno (PE) de baixa cristalinidade apresentam picos semelhantes para o uso de argila organofilizada com dodeciltrimetilamônio, o que vem reforçar o argumento sobre a diminuição da cristalinidade.

### **3.1 NANOCOMPÓSITO OBTIDO POR EVAPORAÇÃO DE SOLVENTE**

#### **3.1.1 Difração de raios-X**

##### **a) Nanocompósito MMTK10 /PPi**



**Fig.18 - Difratoograma de raios - X do nanocompósito MMTK10 e MMTK10/PPi.**

Como a técnica da evaporação do solvente envolve a dispersão da MMT e do polipirrol na forma de pó em um mesmo solvente, em nosso caso utilizamos o clorofórmio. Devido a fortes interações inter e intramoleculares, o polipirrol é geralmente insolúvel em solventes orgânicos típicos [7,8]. Essa foi a razão para, com o objetivo de obter solubilidade em compostos orgânicos tal como o clorofórmio termos preparado polipirrol solúvel como descrito na seção experimental do Capítulo 2.

No difratograma mostrado na Fig. 18, pode ser observado um pico a  $6^\circ$  referente ao empilhamento [001] da lamela correspondendo a um espaçamento de 1.35 nm. Esse deslocamento varia quando o PPi é introduzido nas lamelas [7,9].

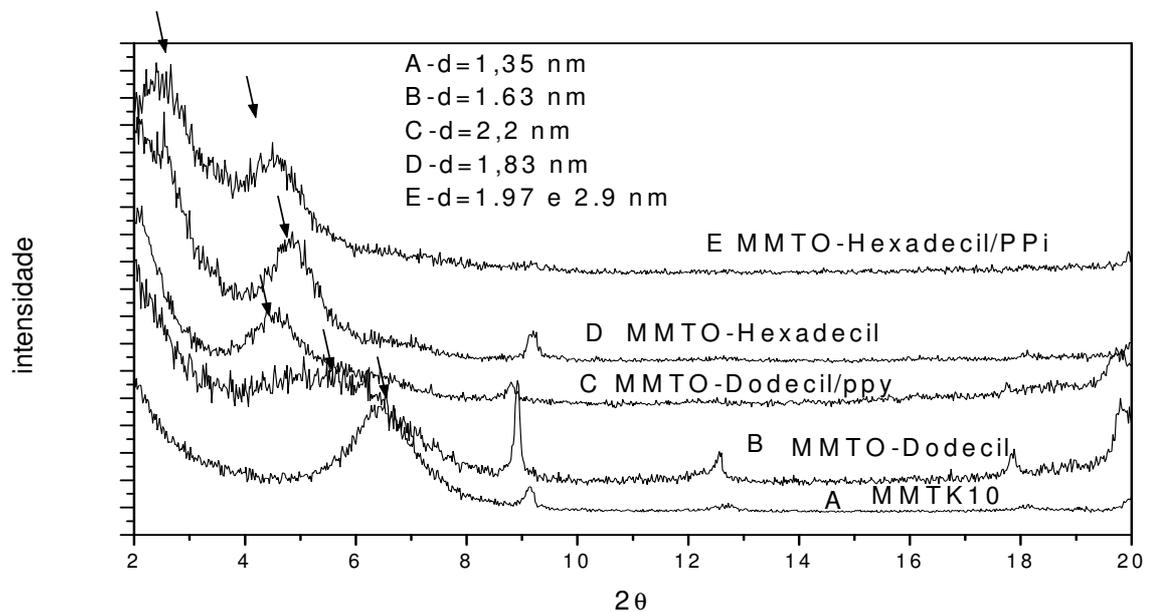
Embora a solubilidade do polipirrol em pó tivesse sido testada em diversos solventes, tais como o dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF), a solubilidade do mesmo em clorofórmio apresentou-se maior, o que foi fator relevante para a escolha da preparação do nanocompósito utilizando este solvente.

Para Park *et al* [7] a solubilidade do polipirrol em clorofórmio foi menor que em solventes tais como o DMF, o que não ocorreu em nosso caso. Dessa forma, pode-se supor que o processamento ou a síntese deste polímero por rotas diferentes pode levar a variações de solubilidade em alguns solventes orgânicos, na medida em que na síntese podem ainda restar fortes ligações cruzadas. Com base na literatura, o que de fato pode ser observado, é que quanto maior a solubilidade do polímero maior sua introdução entre as lamelas e maior espaço interlamelar.

A utilização da MMTK10 na preparação deste nanocompósito mostrou que mesmo sem o tratamento organofílico é possível a intercalação do polipirrol entre as lamelas da argila, ainda que a superfície lamelar possua um caráter hidrofílico. Isso pode ser atribuído ao fato de que a MMTK10 se expande quando na presença de um líquido. Tendo em vista que toda a síntese foi realizada em clorofórmio, a MMTK10 se expandiu a ponto de permitir a entrada do polímero que, por sua vez, é solúvel no solvente o que contribuiu para a intercalação. Esta intercalação resultou em aumentos no espaçamento interlamelar que correspondem a distâncias que variam de 1,35 nm no caso da MMTK10 para 1,54nm após intercalação do polímero (ver Fig.18).

**b) Nanocompósito com MMT organofílica/polipirrol****MMTO hexadecil/PPi e MMTO dodecil/PPi**

Com a utilização dos sais de amônio para a expansão das camadas da MMTK10 era de se esperar que o aumento interlamelar fosse ainda maior ao ser intercalada a cadeia polimérica, o que de fato foi confirmado (ver Fig. 19).



**Fig. 19 – Nanocompósito obtido por evaporação de solvente utilizando a MMT organofílica (MMTO) hexadecil/PPi e dodecil/PPi.**

Assim a montmorilonita utilizada neste trabalho apresenta uma distância interlamelar de 1.35 nm, ou seja, mostrou valor de  $d$  coerente com os de Wang et al [3]. Em nossos resultados de difração de raios -X, podemos observar que o nanocompósito MMTO-hexa/PPi, apresenta intercalações que podemos considerar ocorrer em diferentes estágios, o que é revelado pela presença de dois deslocamentos no ângulo  $2\theta$  e originando aumentos interlamelares distintos (1.97nm e 2.90nm) para uma mesma amostra. Isso também pode ser observado na Fig. 17c,

o que confirma a presença de dois picos característicos quando a argila é organofilizada com sal de hexadeciltrimetilamônio. Note no entanto que o mesmo não ocorre para o nanocompósito MMTO-dod, que apresentou um distinto aumento da região interlamelar (2.2 nm). O aumento do espaço interlamelar para os nanocompósitos MMTK10/PPi, MMTO-dod/PPi e MMTO-hexa/PPi foram respectivamente 0,20 nm 0.53 nm, 014 nm e 1.07 nm. Apoiado nos valores obtidos, podemos confirmar que o tratamento organofílico é relevante para a preparação dos nanocompósitos MMT/PPi, uma vez que pode proporcionar uma maior intercalação do polímero entre as lamelas, resultado de acordo com o sugerido por Park *et al* [7].

A ocorrência de intercalação para o nanocompósito MMTO-hexa/PPi em mais de um estágio corresponde a dizer que o processo de intercalação pode ter ocorrido de forma alternada, ou seja, a cadeia polimérica pode ter sido introduzida em alguns espaços interlamelares sem que todos os espaços tenham sido preenchidos, ou ainda que a cadeia do polipirrol pode ter sido intercalada mais de uma vez no mesmo espaço interlamelar, formando duas camadas apresentando o valor de  $2d$ . Em ambos os casos, o material resultante mostrará  $d_s$  distintos.

A quantidade de polímero intercalada poderia ser descrita, por exemplo, através da técnica de termogravimetria (TG), em que pode ser observado a quantidade de polipirrol, que foi incorporado. Entretanto o uso dessa técnica não foi possível neste trabalho. O que pode ser proposto é que levando-se em consideração que a cadeia do polipirrol, como a da maioria dos polímeros, é extensa e assim há a possibilidade de que ela esteja intercalada de forma ordenada, podendo formar mono ou bicamadas, assim como descrevem Dubois et al [6] em suas simulações computacionais envolvendo dinâmica molecular. A Tabela 2 sumariza a variação do espaço interlamelar para os nanocompósitos estudados.

Tabela 2 – Espaços interlamelares antes e depois da intercalação por evaporação de solvente.

Material	MMTK10	MMTO-Hexa	MMTO-dod	MMTO-hexa/PPi	MMTO-dode/PPi	MMTK10/PPi
d 001 (nm)	1.35	1.83	1.60	1.97 – 2.90	2.2	1.54
$\Delta$ d 001 (nm)	-	-	-	0.14 – 1.07	0.53	0,20

### 3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

#### a) Montmorilonita MMTK10 e Organofilizada (MMTO)

Como mostrado na Fig. 20 ( curva A), o espectro de infravermelho da montmorilonita apresenta bandas características das vibrações das ligações Si-O em  $1032\text{ cm}^{-1}$  [10].

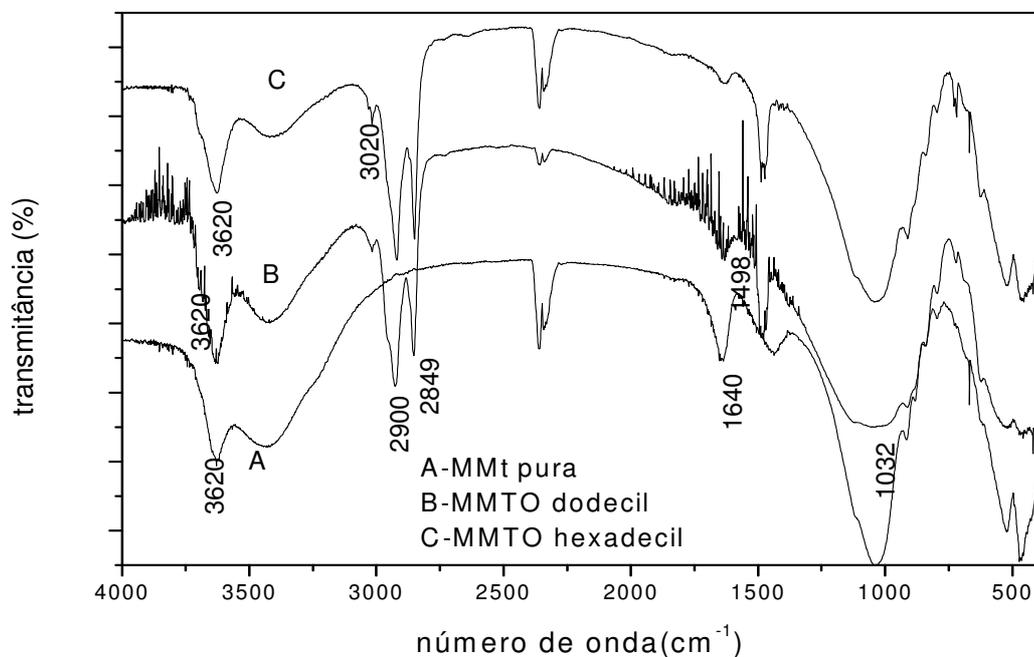


Fig. 20 - Espectro da montmorilonita modificada com hexadeciltrimetilamônio e com dodeciltrimetilamônio.

Em  $3620\text{ cm}^{-1}$  surgem as bandas representando as hidroxilas presentes e pode ser ainda observada uma banda de vibração em  $1632\text{ cm}^{-1}$  proveniente das moléculas de água presentes nas lamelas de argila [10].

Após a modificação da argila pelo tratamento com sais de amina, outras bandas se fazem presentes no espectro de infravermelho, tais como bandas intensas em  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $2849\text{ cm}^{-1}$  que correspondem, respectivamente, às vibrações do estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-H [11,12] presentes nas cadeias dos sais de amônio:  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3)$ , no caso do hexadeciltrimetilamônio e  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br})$  para o dodeciltrimetilamônio. Os espectros B e C da Fig. 20 mostram-se semelhantes também na presença da vibração do grupo  $\text{CH}_3$  em  $1498\text{ cm}^{-1}$  [12], como mostrado na Tabela 3.

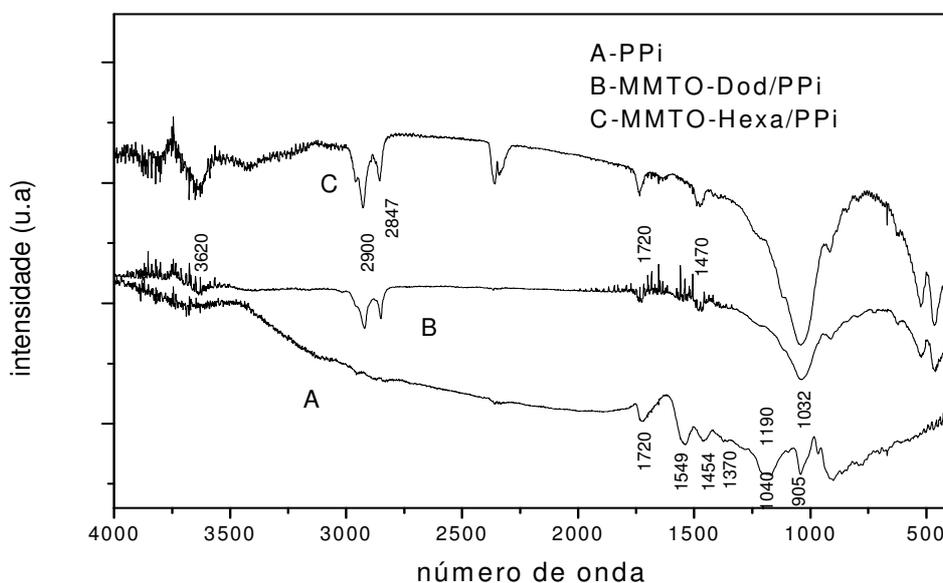
**Tabela 3- Principais atribuições das bandas da MMTK10 e MMTO.**

Atribuições [17]	MMTK10 ( $\text{cm}^{-1}$ )	MMTO ( $\text{cm}^{-1}$ )
Si – O ( $\delta$ )	1032	1032
OH ( $\nu$ )	3620	3620
H <sub>2</sub> O ( $\delta$ )	1632	
C-H ( $\nu$ )		2900 e 2849
CH <sub>3</sub> ( $\delta$ )		1498

#### **b) Nanocompósito MMTO/PPi.**

No espectro da Fig. 21 é mostrado o espectro do nanocompósito MMTO-hexa/PPi (B), MMTO-dod/PPi (C) e o PPi solúvel em forma de pó (A). Como usual, as vibrações características do polipirrol se encontram entre  $2000$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  [13] e a banda em  $1549\text{ cm}^{-1}$  evidencia a presença de vibrações da ligação C-C no anel do pirrol. Já a banda de vibração de estiramento C-N no anel foi observada em  $1454\text{ cm}^{-1}$  no espectro. Em  $1370\text{ cm}^{-1}$ ,  $1190\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$  podemos verificar a banda

característica de ligações do tipo C-H ou C-N agora no plano de deformação. Apenas em  $905\text{ cm}^{-1}$  encontramos a região de C-H fora do plano de deformação da vibração do anel [13].



**Fig. 21 – Espectros na região do Infravermelho dos nanocompósitos (a) nanocompósito com MMTOhexa/PPI e (b) nanocompósito MMTOdode/PPI e do PPI puro.**

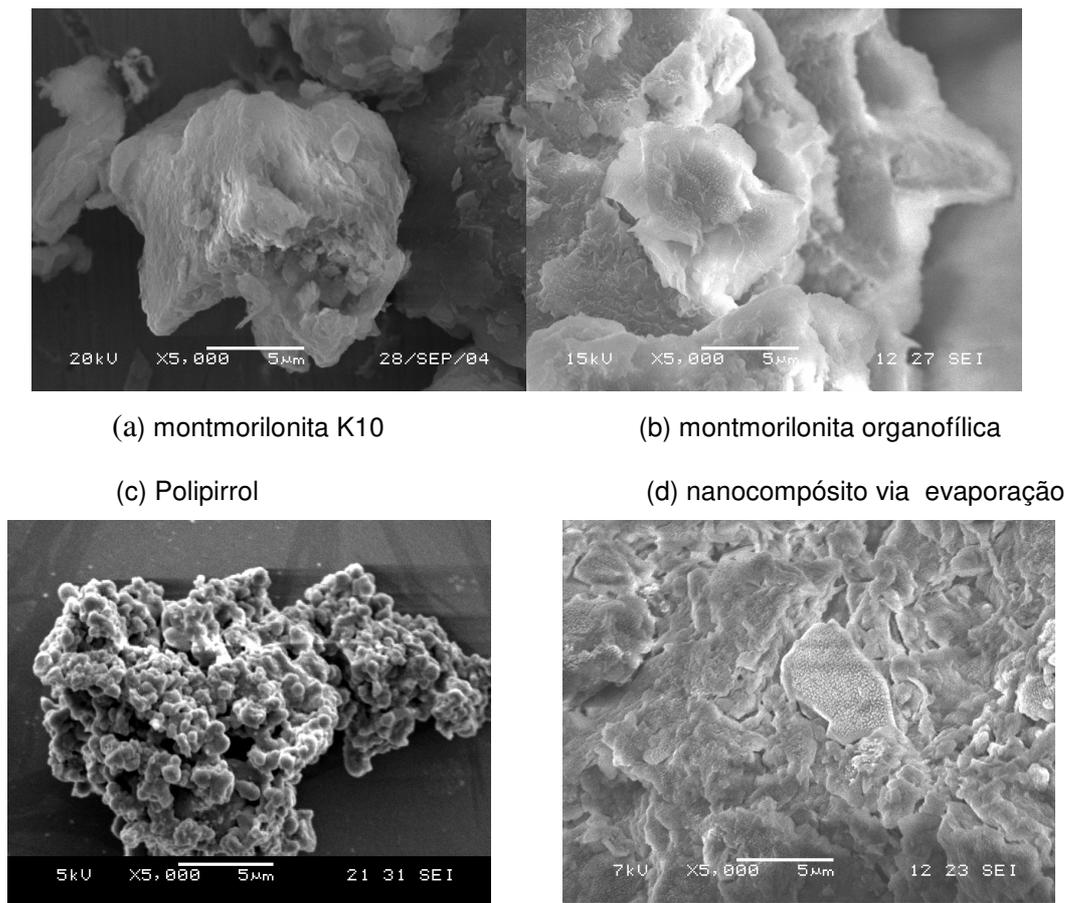
A Fig. 21 mostra que bandas características do polipirrol surgem nos espectros característicos dos nanocompósitos MMTO-dode/PPI e MMTO-hexa/PPI. As bandas  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$  são evidentes nos espectros citados acima e correspondem também a ligações C-N do polipirrol. A Tabela 4 mostra as principais atribuições das bandas para o PPI.

**Tabela 4 – Atribuições das bandas do PPI e MMTO/PPI**

Ligações	PPI (bandas em $\text{cm}^{-1}$ )	MMTO (bandas em $\text{cm}^{-1}$ )	MMTO/PPI (bandas em $\text{cm}^{-1}$ )
C-C ( $\delta$ )	1549		
C-N ( $\nu$ )	1454		1720 e 1470
C-H ( $\nu$ )	1370	2900 e 2849	2900 e 2849
C-N ( $\delta$ )	1190,1040		

### 3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando a técnica dos elétrons secundários e, portanto, as informações obtidas são topográficas, ou seja, descrevem a superfície das amostras. O nanocompósito utilizado para realização das análises foi o MMTO-hexa/PPI.



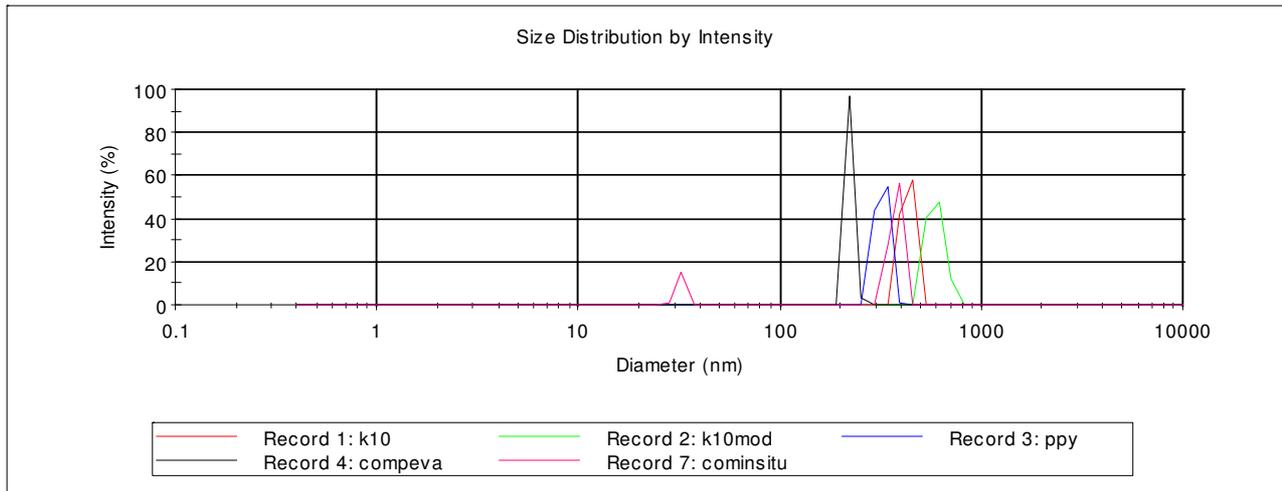
**Fig. 22** – imagens de microscopia eletrônica de varredura da (a) montmorilonita (b) MMT organofílica, (c) polipirrol e (d) nanocompósito obtido por evaporação do solvente.

Com as microfotografias mostradas na Fig. 22 pode-se examinar as mudanças morfológicas dos materiais aqui estudados à medida que se processam as modificações. A amostra de argila (Fig. 22a) revela um material aglomerado, que apresenta plaquetas com forma (largura e comprimento) irregulares da ordem de

micrometros [13]. Na micrografia da argila organofilizada MMTO (b) é possível perceber uma imagem mais clara com menos aglomerados e uma estrutura que difere daquela mostrada na Fig. 22 a, visto que há um composto orgânico de cadeia longa entre as lamelas. Por sua vez, a imagem do PPI solúvel na forma de pó (c) revela uma morfologia correspondente à uma estrutura com muitos poros e compacta, revelando ainda a presença de partículas globulares [8] e com tamanhos de 1 $\mu$ m [14]. Na imagem do nanocompósito MMTO-hexa/PPI (d) fornecida pelo MEV não é possível perceber a presença do polímero entre as lamelas da MMT, visto que as informações obtidas por esse tipo de microscopia resultam em imagens com aspectos superficiais. O que pode ser observado é a presença de estruturas globulares, características do PPI, na superfície lamelar (Fig. 22d), o que nos remete a hipótese de além da intercalação do PPI, confirmada por dados de difração de raios – X, pode ter ocorrido a adsorção do PPI na superfície [8].

#### **3.1.4 Tamanho de partículas**

Os tamanhos de partículas obtidos para todos os materiais estão em torno de aproximadamente 500nm. A Fig. 23 mostra a distribuição do diâmetro médio das partículas. Observa-se uma região com presença de picos que caracterizam aglomerados na faixa de 500 a 800nm, o que pode ser considerado razoável visto que o material medido consiste de plaquetas ou partículas de argila que costumam ser instáveis na presença de água e formar blocos que permanecem em suspensão.



**Fig. 23 – Medida de tamanho de partícula para as amostras, montmorilonita k10, K10 modificada, nanocompósito por evaporação de solvente e PPI solúvel.**

Enquanto a MMTK10 mostra tamanhos em torno de 500nm, com a organofilização parece haver uma maior dispersão das partículas, o que provoca um maior aumento do espalhamento de luz resultante de um possível aumento no tamanho de partícula. Com a intercalação do polímero há uma possível diminuição do tamanho da partícula, que volta a apresentar valores próximos aos da MMTK10.

Deve ser lembrado que os resultados mostrados acima, correspondentes às análises feitas pelas técnicas de raios-x, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura, foram obtidos os nanocompósito MMT/PPI resultante da evaporação do solvente.

## **3.2 NANOCOMPÓSITO OBTIDO POR TROCA IÔNICA**

### **3.2.1 Difração de Raios-X**

#### **a) MMTK10-Fe<sup>3+</sup>/PPI e MMTO-Fe<sup>3+</sup>/PPI**

É bem conhecido na literatura [15] que, quando em presença de pirrol, o cátion  $\text{Fe}^{3+}$  tem a capacidade de iniciar o processo de polimerização. Foi com base nisso que preparamos o nanocompósito MMT/PPi após troca iônica de sódio por  $\text{Fe}^{3+}$ . Esse método tem como uma de suas vantagens o fato de não necessitar de nenhum outro agente oxidante: o próprio íon  $\text{Fe}^{3+}$  atua como o iniciador da polimerização.

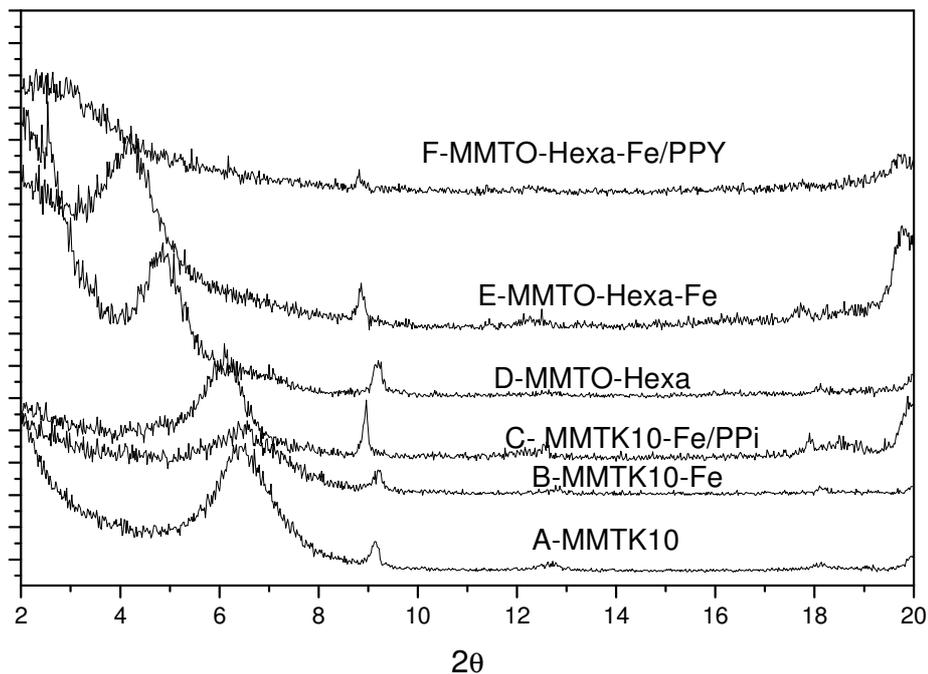


Fig.24 – Comparação dos difratogramas de raios-X da MMTK10 (a), MMT-Fe (b) e MMT-Fe/PPi(c) e MMTO com hexadeciltrimetilamônio (d), MMTO-hexa-Fe(e) e o nanocompósito MMTO-hexa-Fe/PPi (f).

Neste nanocompósito pode-se observar o deslocamento do ângulo  $2\theta$  de  $6.5^\circ$ , antes da intercalação de PPi, para  $6.1^\circ$ , após a intercalação, o que corresponde a uma variação do espaçamento interlamelar de 1,35 nm para 1,46 nm, respectivamente. As curvas B e C da Fig. 24 mostram os difratogramas desse nanocompósito [15].

Não foi observado, entretanto, um deslocamento do ângulo  $2\theta$  como resultado da troca iônica na superfície lamelar ao passarmos da montmorilonita pura

(MMTK10) para a MMTK10-Fe, como pode ser visto nas curvas A e B da Fig.24. Na Fig. 24B existe apenas um alargamento do pico na direção (001) da MMT, o que pode ser atribuído à diminuição da cristalinidade do material pela presença do íon  $\text{Fe}^{3+}$  no espaço interlamelar [16]. Isso pode resultar do fato de que no processo de troca iônica que é realizado em meio aquoso, a argila, que tem afinidade pela água, se expande alterando um pouco a estrutura cristalina.

O difratograma de raios-X da argila modificada com íons  $\text{Fe}^{3+}$  exibe um deslocamento significativo do ângulo  $2\theta$  após troca iônica utilizando a MMT organofilizada (curva E da Fig.24), que é ainda maior para o caso do polímero introduzido na argila (curva F da Fig.24), o que provoca uma expansão das lamelas, assim, a distância interlamelar variou de 2.2 nm, para o caso da MMTO- $\text{Fe}^{3+}$ , para 3.8nm, quando da formação do nanocompósito MMTO- $\text{Fe}^{3+}$ /PPi.

É importante ressaltar que nanocompósitos utilizando íons  $\text{Fe}^{3+}$  são possíveis de serem sintetizados mesmo que a argila não esteja modificada organofilicamente [15]. As reflexões do plano basal na direção (001) para a MMT intercalada pelo polipirrol sem a prévia modificação organofílica são muito menores que quando a montmorilonita é modificada organofilicamente. Isso pode ser atribuído ao fato de que, com a presença do sal de amina entre as lamelas, o polímero é mais atraído e se liga à superfície, que agora está apolar. Dessa forma, uma quantidade maior de polímero está sendo introduzida, o que não ocorre quando há apenas o íon  $\text{Fe}^{3+}$  sem a presença de um ligante apolar. Embora o alargamento das lamelas pela presença dos íons promova a entrada do polímero, isso ocorre, em menor quantidade, o que resulta em um menor deslocamento do ângulo  $2\theta$ , como constatado na Fig.24.

A maneira como as cadeias poliméricas estão inseridas entre as lamelas poderia ser melhor definida caso dados acerca do tamanho da cadeia e da quantidade de PPI introduzida tivessem sido obtidos neste trabalho. Entretanto, o que pode ser proposto é que como a cadeia polimérica é em geral extensa e densa, a limitada introdução do PPI entre as lamelas caracteriza um espaçamento pequeno, o que acontece quando o polímero é intercalado sem o tratamento organofílico. Quando se utiliza a MMTO para a preparação do nanocompósito, a entrada do polímero é mais favorecida, já que há a presença de maior quantidade de caudas apolares que atraem o polímero para dentro da lamela: neste caso, o aumento interlamelar é maior, sugerindo que mais cadeias poliméricas sejam introduzidas. Dubois et al [4] destacam que pode estar havendo uma maior organização da cadeia dentro das lamelas, formando bicamadas, o que leva à expansão da argila.

### **c) MMTK10 – Au<sup>3+</sup> sem modificação/PPI**

A utilização de íons Au<sup>3+</sup> presentes na superfície da MMT pode provocar a polimerização do monômero e conseqüente intercalação do polímero entre as lamelas, já que o potencial de redução do Au<sup>3+</sup> (aproximadamente 0,754V) na forma do ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>), é favorável à reação de polimerização do pirrol [17-20]. Os íons ouro irão funcionar como o agente oxidante na reação da formação do polímero, já que a síntese do polipirrol é oxidativa [21].

Na presença do ácido cloroáurico, íons Au<sup>3+</sup> se ligam à superfície lamelar da argila, pela troca de íons Na<sup>+</sup> pelos íons ouro. Como resultado, há a polimerização do monômero pirrol, seguida da introdução do polímero resultante entre as lamelas, fazendo com que a distância interlamelar passe de 1,35 nm para 1,45 nm, o que por sua vez leva a que o pico característico passe de  $2\theta = 6.5^\circ$  para  $5.9^\circ$  (como

mostrado na Fig. 25). É relevante ressaltar que pelo uso de íons  $\text{Au}^{3+}$  a argila sem modificação organofílica pode ser utilizada para a formação de nanocompósitos com polipirrol. Embora neste caso, em que a MMT usada é não organofilizada, o espaçamento interlamelar seja muito menor, é ainda possível formar materiais híbridos: como os íons  $\text{Au}^{3+}$  não foram previamente ligados à superfície lamelar, diferentemente do que ocorre para o nanocompósito preparado com íons  $\text{Fe}^{3+}$ , o processo se deu com a adição do ácido cloroáurico logo após o pirrol ter sido adicionado à argila, e a formação do nanocompósito ocorreu simultaneamente à polimerização do polipirrol. Isto pode ser confirmado com os difratogramas de raios-X, que mostram os deslocamentos ocorridos para este material. Embora não tenha havido a prévia troca iônica dos íons  $\text{Na}^+$  por íons  $\text{Au}^{3+}$ , toda a síntese foi realizada em meio aquoso, o que favorece a solubilidade do monômero, seguida da polimerização e ainda da expansão das camadas da argila, facilitando a entrada do PPI.

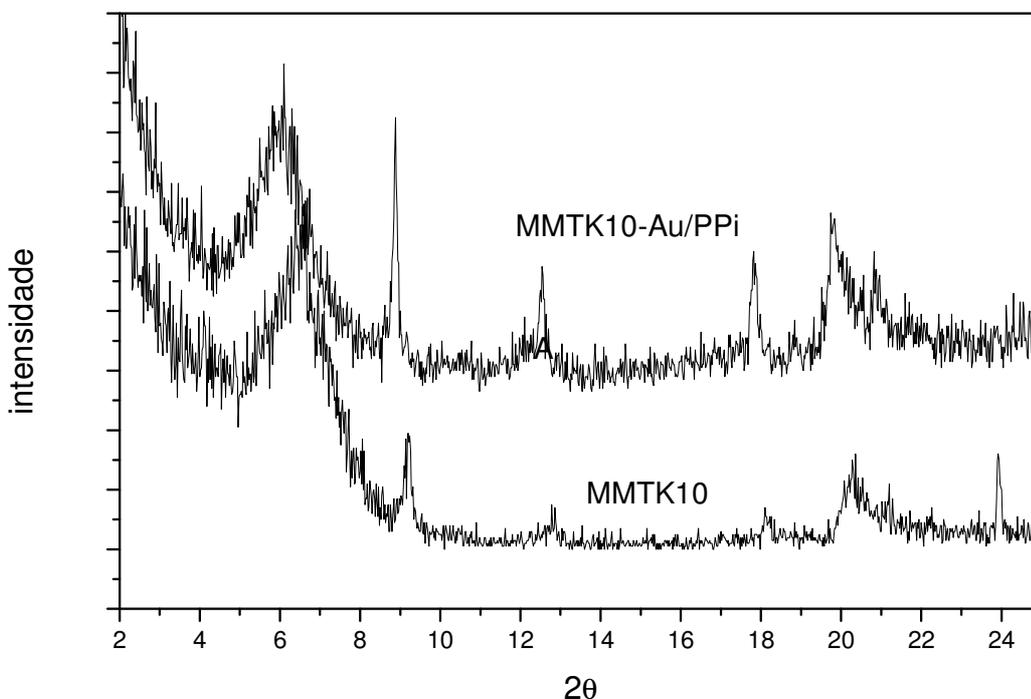


Fig. 25 - Difratograma de raios – X do nanocompósito MMTK10 e MMTK10-Au/PPi.

A Tabela 5 mostra os espaços interlamelares para os nanocompósitos obtidos por troca iônica.

**Tabela 5 – Espaços interlamelares antes e depois da intercalação por troca iônica.**

Material	MMTK10	MMTO-Hexa/Fe <sup>3+</sup>	MMTO-Fe <sup>3+</sup> /PPi	MMTK10-Fe <sup>3+</sup> /PPi	MMTK10-Au <sup>3+</sup> /PPi <sup>+</sup>
d 001 (nm)	1.35	2.2	3.8	1.46	1.45
Δ d 001 (nm)	-	-	1.6	0.15	0.10

### 3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para efeitos de comparação os espectros de infravermelho dos nanocompósitos obtidos utilizando os íons metálicos Fe<sup>3+</sup> e Au<sup>3+</sup> estão dispostos a seguir nas Fig. 26 e 27 e para ambos os casos, mostram a presença de bandas características do polipirrol, bem como na montmorilonita, como, por exemplo, as bandas das vibrações das ligações do tipo Si-O-Si em 1032 cm<sup>-1</sup> para a montmorilonita. Podem ser observadas ainda, as presenças em 3620 cm<sup>-1</sup> das bandas de vibração das hidroxilas (OH). Por sua vez, as vibrações das ligações C-C C=C, C-N e N-H em 1730 cm<sup>-1</sup>, 1549 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup> (estiramento) e 1370 cm<sup>-1</sup> (no plano de deformação do anel), respectivamente são atribuídas ao polímero incorporado ao nanocompósito.

#### a) MMTK10-Fe<sup>3+</sup>/PPi e MMTO-Fe<sup>3+</sup>/PPi

Quando o sal de amônio é intercalado na argila observam-se ainda bandas características do sal de amônio, tais como em 2900cm<sup>-1</sup> e 2849cm<sup>-1</sup>, correspondentes a vibração da ligação C – H.

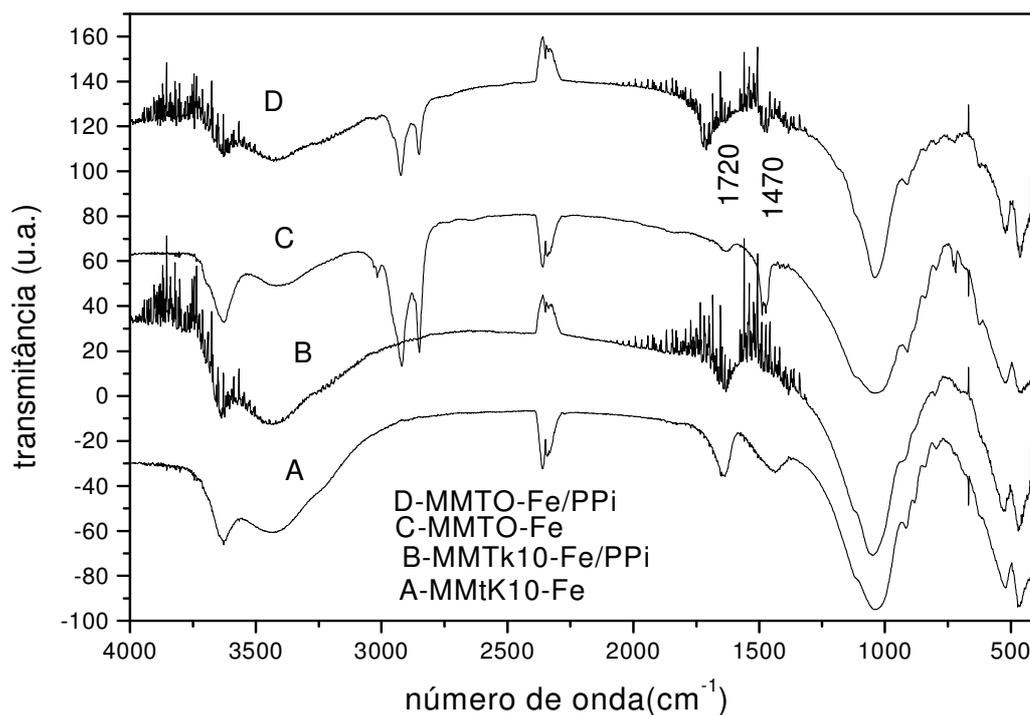


Fig. 26 – Espectros da MMTK10-Fe (A) e dos nanocompósitos MMTK-Fe/PPi (B), MMTO-Fe<sup>3+</sup>(C) e MMTO-Fe<sup>3+</sup>/PPi (D).

#### b) MMT K10 – Au<sup>3+</sup> sem modificação/PPi

O espectro do nanocompósito utilizando a MMT com íons Au<sup>3+</sup> é mostrado na Fig. 27, onde podem ser observadas as mesmas bandas de vibrações das ligações dos grupos presentes na montmorilonita, bem como no polipirrol. Neste caso, porém, o espectro de infravermelho da montmorilonita pura não mostra a banda intensa em 2900 cm<sup>-1</sup> que corresponde a ligações do tipo C-H (Fig.27A), já que nenhum composto orgânico foi ainda incorporado ao material. A banda de vibração do C-H pode ser vista na curva B, quando o polipirrol é intercalado entre as lamelas de argila [15].

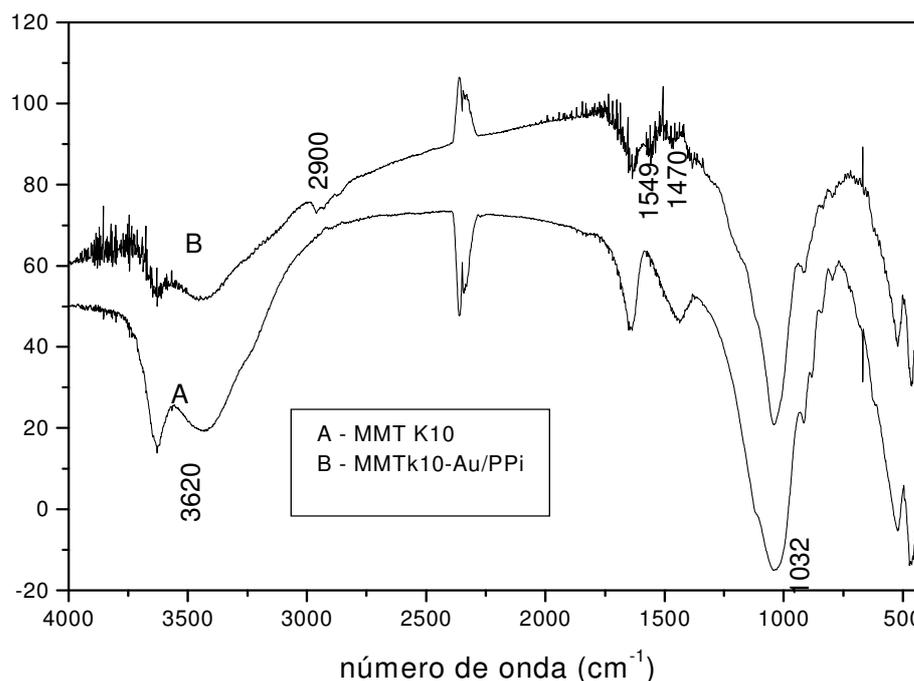
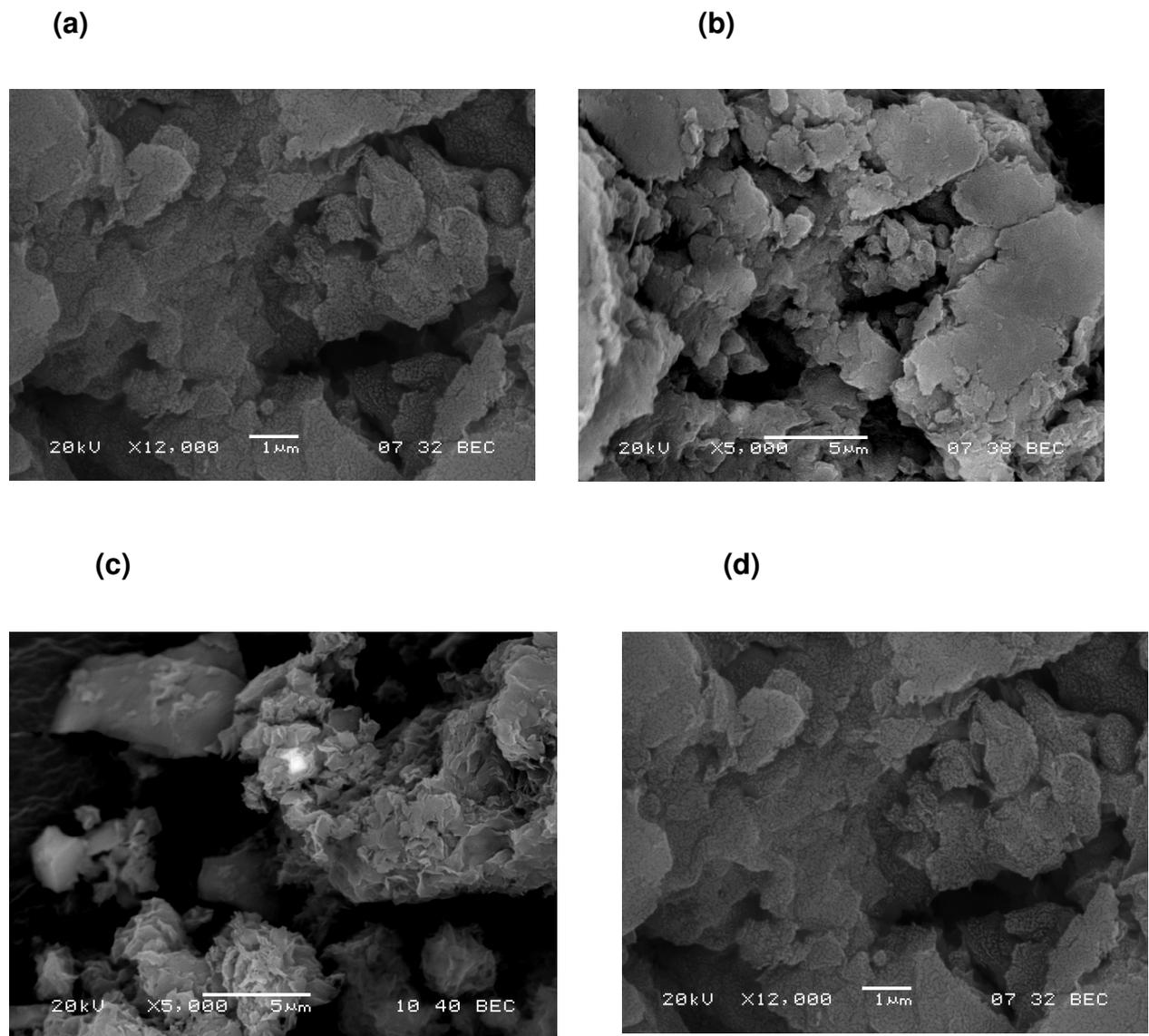


Fig. 27- Espectro de infravermelho da MMTK10 e do nanocompósito MMTk10 – Au/PPi.

### 3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

#### a) Nanocompósito MMTK10-Fe/PPi e MMTO-Fe/PPi

As micrografias mostradas na Fig. 28 revelam as mudanças morfológicas ocorridas na preparação dos materiais nanocompósitos. Na Fig 28<sup>a</sup>, onde é apresentada a imagem da MMTK10-Fe, é possível ver apenas plaquetas com perfis e tamanhos irregulares da argila mesmo com a adsorção dos íons Fe<sup>3+</sup>. Porém, em ambos os casos, ou seja, nanocompósitos preparados por MMTK10-Fe/PPi e MMTO-Fe/PPi, informações acerca da intercalação do polímero não podem ser obtidas apenas pela técnica de MEV.



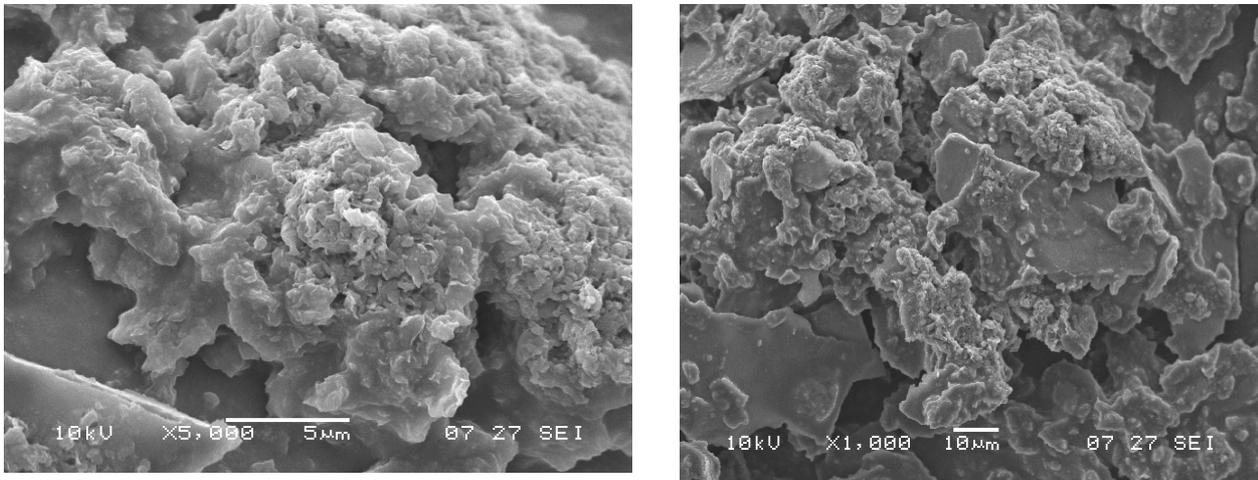
**Fig. 28 –** Imagens de microscopia dos nanocompósitos MMTK10-Fe/Ppi (a,b) e MMTO –Fe/Ppi (c,d).

Na Fig. 28d observam-se as plaquetas (conjunto de lamelas) da montmorilonita com estruturas globulares dispersas, o que é resultado da presença do polipirrol, que apresenta morfologia porosa e globular, também na superfície [13-14]]. A intercalação do polímero pode ser confirmada por difração de raios-X (ver Fig24).

**b) Nanocompósito MMTK10 – Au<sup>3+</sup> sem modificação/PPI**

(a)

(b)

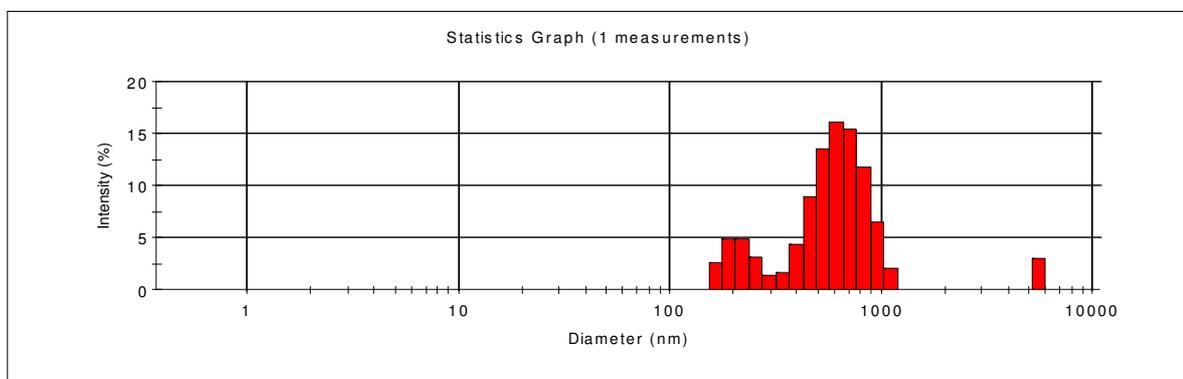


**Fig. 29 - Imagens de microscopia: (a) monmorilonita K10-Au, (b) MMTk10-Au/Ppi.**

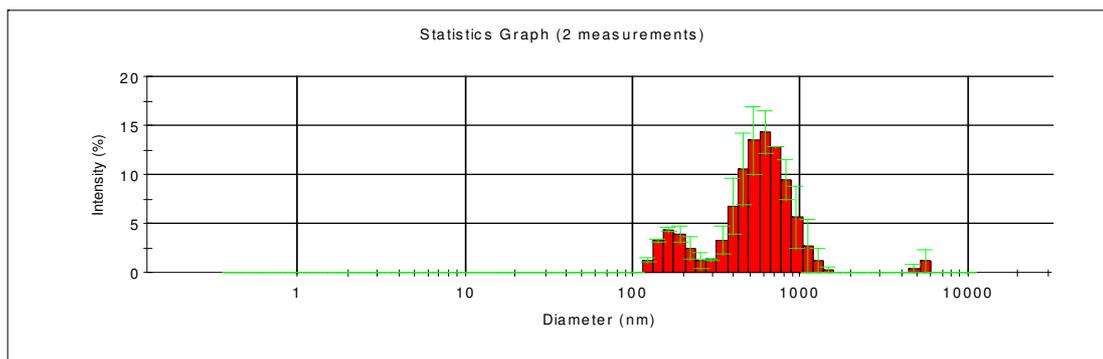
A Fig. 29 mostra as alterações da superfície das plaquetas da MMT. Além da intercalação, o polipirrol foi também adsorvido na superfície, o que pode ser visto na presença de estruturas porosas e globulares que são características do polipirrol [13].

### 3.2.4 Tamanho de partículas

Os tamanhos médios obtidos para as partículas dos nanocompósitos contendo íons Fe<sup>3+</sup> e Au<sup>3+</sup> foram 580 e 700nm, respectivamente (ver Figura 30 e 31).



**Fig. 30 – Medida de tamanho de partícula para o nanocompósito MMT/PPI com íons Fe<sup>3+</sup>**



**Fig. 31- Medida de tamanho de partícula para o nanocompósito MMT/PPi com íons Au<sup>3+</sup>.**

Observando as Fig. 30 e 31, vêem-se regiões que caracterizam os tamanhos de partícula para as amostras do nanocompósito MMT/PPi com íons Au<sup>3+</sup> que formam blocos resultantes das plaquetas da MMT intercalada com polipirrol.

### **3.3 NANOCOMPÓSITO OBTIDO POR POLIMERIZAÇÃO IN SITU EM MEIO AQUOSO**

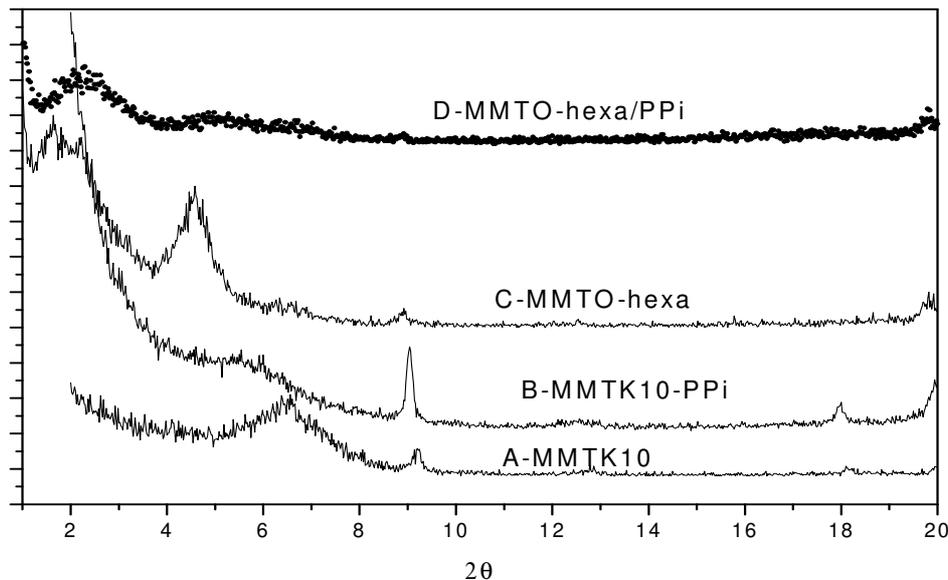
#### **3.3.1 Difração de raios-X**

##### **a) Nanocompósito MMTK10/PPi e MMTO-hexa/PPi**

Com a técnica da polimerização *in situ* em meio aquoso é possível obter um deslocamento no valor do pico  $2\theta$  característico de  $6.5^\circ$  para  $5.5^\circ$  (ver Fig. 32), o que corresponde a uma expansão interlamelar, que varia de 1,35nm (MMTK10) para 1,71nm (nanocompósito MMTK10/PPi) na direção (001) da amostra da montmorilonita [18].

Nesta técnica, a polimerização deve ocorrer simultaneamente à intercalação. É esperado que, ao mesmo tempo em que o polímero esteja sendo formado, o monômero do polipirrol seja introduzido entre as lamelas resultando em sua intercalação [1,18]. Observa-se, ainda, que a entrada do polímero provoca uma

diminuição do grau de cristalinidade do material (Fig.32b) [16], visto através do alargamento do pico antes em  $2\theta = 6.5^\circ$ , o que pode ser esperado como consequência do meio aquoso no qual foi preparada a síntese, o que contribui para uma maior expansão das lamelas e a alteração de seu grau de cristalinidade.



**Fig. 32– Difratoograma de raios-X do nanocompósito MMTK10 e MMTK10/PPi e MMTO-Hexa e MMTO-Hexa/PPi.**

O grande número de carbonos presentes na cadeia do sal de amônio utilizado no tratamento da MMT induz uma maior separação das lamelas: cada cadeia é composta por 16 átomos de carbono do tipo  $sp^3$ , com comprimento de ligação C-C igual a 0.15nm, totalizando um tamanho de aproximadamente 2.4 nm, o que facilita a introdução do polímero. A parte hidrofóbica da cadeia (carbonos) fica exposta entre as lamelas e irá se ligar à cadeia polimérica, uma vez que a parte hidrofílica (N) da estrutura do sal fica atrelada às lamelas [3]: isso nos permite propor que a cadeia do sal está provavelmente disposta de forma perpendicular às lamelas, já que os carbonos devem ficar voltados para o interior das lamelas. O difratograma de raios-X (ver Fig. 32) da MMTO apresenta dois picos  $2\theta$  característicos; assim, pode

ter ocorrido a intercalação do sal em dois estágios distintos, o que é refletido no aumento interlamelar de 1,83 nm e 5,1nm, no caso da MMTO-hexa, e 4.2nm, no caso do nanocompósito (MMTO-hexa/PPi). O difratograma da Fig. 32d mostra também mudanças na cristalinidade do material quando o polímero é intercalado: o que antes era um pico bem definido mostra-se depois como “bandas” que demonstram diminuição dessa cristalinidade [16]. Não é possível, porém, prever a posição da cadeia polimérica entre as lamelas, já que se faz necessário saber o quanto de polímero foi intercalado e o tamanho da cadeia, o que pode ser simulado via programas computacionais, através de cálculos de dinâmica molecular [5].

O efeito da introdução do polímero é evidente em todas as amostras, visto que na análise de raios-X podem ser visualizados os picos característicos de amostras cristalinas, sejam no caso da MMT seja no caso de seus híbridos.

**Tabela 6 – Espaços interlamelares antes e depois da intercalação do polipirrol por polimerização *in situ*.**

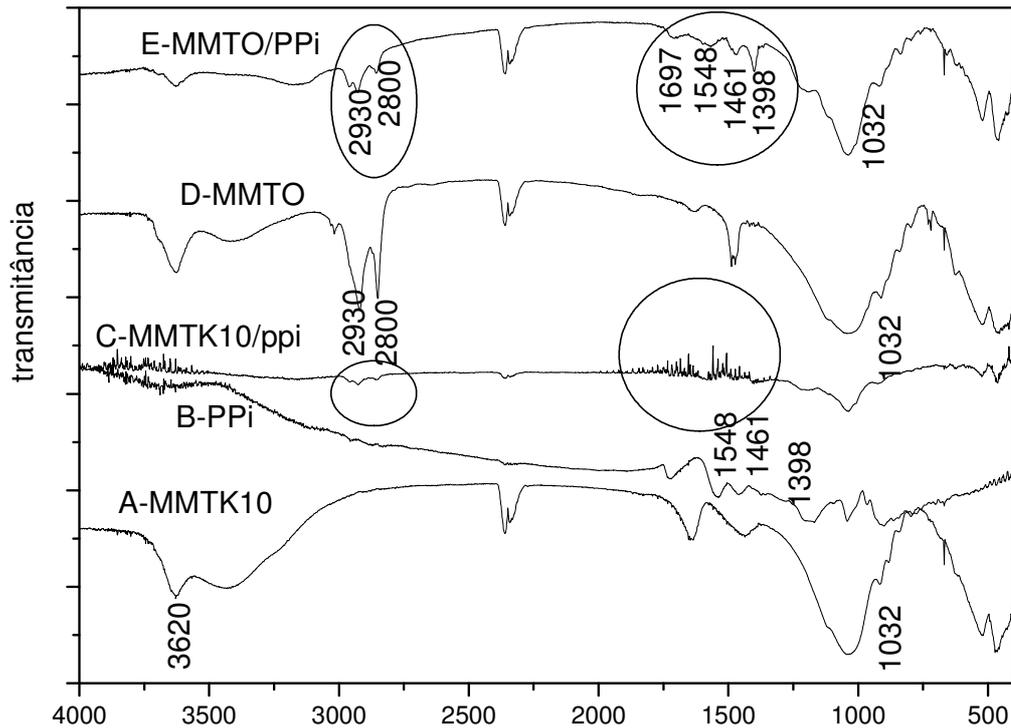
Material	MMTK10	MMTO-Hexadecil	Nano c/ MMTO-Hexadecil	Nano c/ MMTK10-
d001 (nm)	1.35	1.83 –5.10	4.23	1.71
$\Delta$ d001 (nm)	-	-	2.21	0.36

### 3.3.2 Espectros na Região do Infravermelho

O espectro do polipirrol (Fig. 33b) apresenta bandas vibracionais em  $1709\text{cm}^{-1}$ ,  $1569\text{cm}^{-1}$ ,  $1470\text{cm}^{-1}$  e  $1490\text{cm}^{-1}$ , que correspondem respectivamente às vibrações das deformações das ligações C-C, C=C, C-N, N-H, presentes na estrutura do polipirrol [1,14], o que não se observa quando apreciado o espectro da MMTk10

(Fig.33 a), que exibe bandas de vibração em  $3600\text{ cm}^{-1}$ , referente à  $\text{OH}^-$ , e  $1032\text{ cm}^{-1}$ , referente à ligação Si-O-Si [19,22].

### a) Nanocompósito MMTK10/PPi e MMTO/PPi



**Fig. 33 – Espectros de infravermelho (a) MMTk10, (b) PPI, (c) MMTk10/PPi, (d) MMTO e (e) MMTO/PPi.**

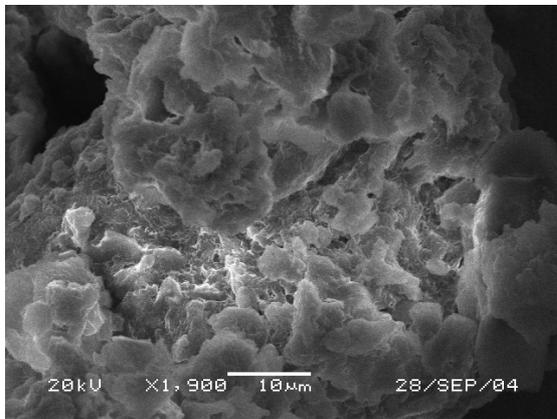
As regiões circuladas na curva da Fig. 33c mostram a presença das bandas de vibração das ligações C=C em  $2900\text{ cm}^{-1}$ , C-N e C=C em  $1730\text{ cm}^{-1}$  e  $1470\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao polipirrol, o que confirma a presença do polímero incorporado às lamelas da argila. Observa-se ainda na curva da Fig. 33c as vibrações das ligações do tipo C-H, que em cátions de grupos alquil amônio, ocorrem em  $2800\text{ cm}^{-1}$  [20]. Para a amostra da MMTO modificada com sal de amônio, duas fortes bandas

características de sais de amônio, presença de  $\text{CH}_2$  foram identificadas em  $2930\text{cm}^{-1}$  e  $2800\text{cm}^{-1}$  [22].

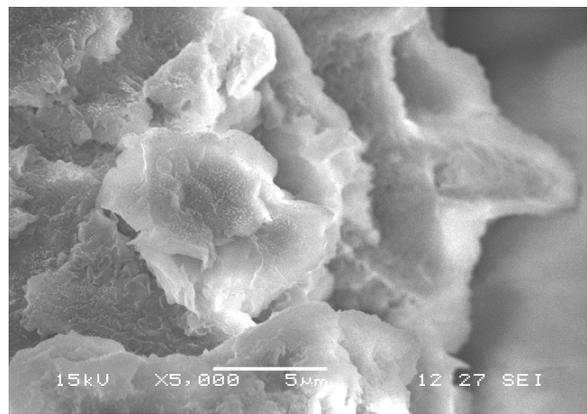
Fica evidenciada também a presença de bandas das vibrações características de ambos os materiais: por exemplo, bandas em  $1709\text{cm}^{-1}$  e  $1490\text{cm}^{-1}$  comprovam a presença do polipirrol [23,24], enquanto que em  $1032\text{cm}^{-1}$  e  $3620\text{cm}^{-1}$  surgem as bandas típicas da montmorilonita na Fig. 33 E.

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

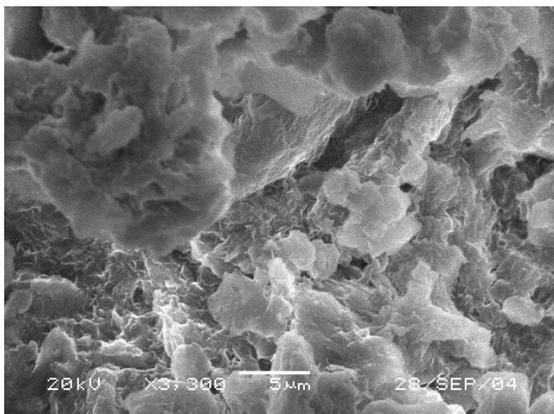
(a)



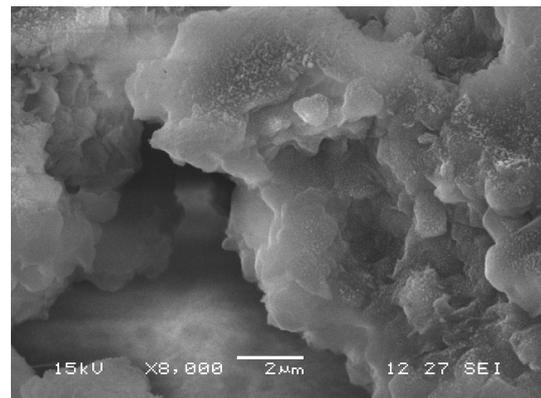
(b)



(c)



(d)

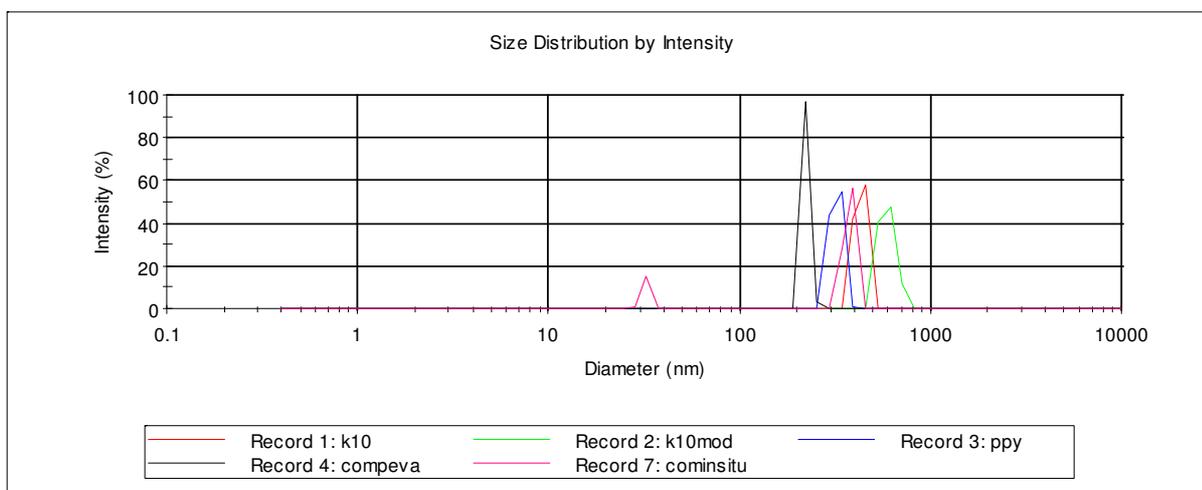


**Fig. 34** – Imagens da microscopia eletrônica de varredura; (a e b) MMT e MMTO e (c e d) MMTO/PPi

Por sua vez as micrografias mostradas na Fig. 34 revelam a morfologia da MMTK10 quando modificada com o sal de amônio (MMTO). Esta última é caracterizada nas imagens das Fig. 34 a-b por uma aparente dispersão das plaquetas [20], que apresentam formas irregulares e tamanhos da ordem de micrometros.

No entanto, as Fig. 34c-d, não revelam a intercalação do PPI entre as lamelas, devido ao fato de que a técnica de microscopia eletrônica de varredura não é a mais adequada neste sentido, já que as informações obtidas são de origem superficial.

### 3.3.4 Tamanho de partícula



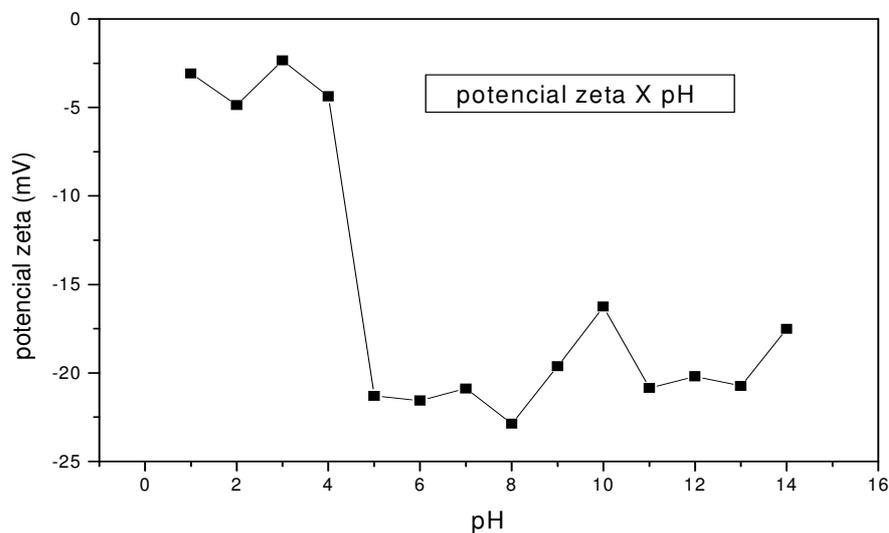
**Fig. 35 - Tamanho de partícula para as amostras MMTk10, K10 modificada, nanocompósito por polimerização in situ e PPI solúvel**

Os tamanhos de partícula obtidos através da medida estão mostrados na Fig. 35 e compreendem valores de 500nm para a MMTK10, 600nm para a MMTO, 300nm para o PPI, além de duas regiões que podem definir a dimensão do nanocompósito; uma região abaixo de 100nm e outra em torno de 400nm. Quando

dispersão, os materiais argilosos geralmente formam aglomerados de plaquetas, o que dificulta a medida do tamanho das partículas suspensas.

### 3.3.5 Potencial Zeta

Com o intuito de verificar a estabilidade do nanocompósito ou as cargas dispostas na superfície do material preparado, realizamos medidas de potencial zeta. A estabilidade de uma partícula coloidal (em nosso caso, as partículas da montmorilonita dispersas em água) pode ser estimada pela diferença de potencial estabelecida entre duas camadas rígidas de íons positivos e negativos situados na superfície das partículas [25]. Esta medida se faz importante para conhecermos o meio mais apropriado para que um material MMT/PPi se encontre de forma estável, com o mínimo de decantação e formação de aglomerados.



**Fig. 36 – Gráfico potencial Zeta do nanocompósito MMT/PPi preparado pela técnica *in situ* como função da variação do pH do meio.**

A variação na carga da superfície de argilas como função do pH do meio é mostrada na Fig 36. Wang et al [12] relatam que as cargas de superfície de MMT

são negativas quando examinadas em curvas de pH. Por outro lado, quando se utiliza sal de amônio para mudar a superfície da MMT tornando-a organofílica (MMTO), pode-se levar a valores menos negativos de potencial zeta em valores de pH baixos. Quanto maior a adição de sal de amônio, maior carga positiva observada em escalas de pH [12]. Em nosso caso, o nanocompósito medido (mostrado na Fig.36) foi preparado com a argila modificada com o sal de amina contendo 16 átomos de carbono (MMTO-hexa), o que pode ter resultado em valores de potencial zeta mais positivos para valores baixos de pH [12]; entretanto, quando o pH é aumentado, ocorre alteração nas cargas da superfície do material onde acredita-se atingir o ponto isoelétrico ( ponto estável do material) do material nanocompósito.

Resultados experimentais indicam que valores de potencial zeta próximos de 30mV (positivos ou negativos), correspondem a uma estabilidade da suspensão coloidal [25]. É ainda descrito na literatura, através de dados experimentais, que para sistemas que apresentam partículas muito finas tais como materiais argilosos que envolvem a presença de estruturas Si-O [5], a região de estabilidade sem a presença de aglomerados encontra-se em torno de pH = 7 e vai aumentando com o aumento do pH, o que é coerente com resultados obtidos para nosso nanocompósito.

Na Fig. 36 pode ser observado que a estabilidade do material é iniciada quando a argila está dispersa no meio com pH acima de 5,0. Nesse pH (5,0) tem-se uma região bastante estável em que os valores de potencial zeta oscilam em torno de 20 mV (negativo) o que ocorre também com o pH 10. A partir do pH 10 pode ocorrer um decréscimo da magnitude da dupla camada elétrica [5] que é formada ao redor da partícula do nanocompósito. Isto ocorre com o aumento da força iônica com

o aumento do pH. De certa forma pode-se considerar uma estabilidade do material para  $\text{pH} \geq 4$ .

As técnicas de preparação descritas neste capítulo mostraram-se eficientes na preparação de nanocompósitos MMT/polipirrol, muito embora os maiores espaçamentos interlamelares tenham sido observados para o uso de polimerização *in situ*, o que deve ser proveniente da polimerização em meio aquoso, com surfactante e simultânea polimerização e intercalação. Os menores espaçamentos foram obtidos quando a MMTK10 não foi tratada com sais de amina, seja na síntese através da troca iônica, da evaporação de solvente ou *in situ*, o que mostra a importância da organofilização das argilas para aumentar a possibilidade da introdução do polímero ou material de interesse.

Ao longo deste capítulo mostramos os resultados das caracterizações realizadas para os materiais de interesse neste trabalho, e as discussões. No próximo capítulo mostraremos uma aplicação deste nanocompósito em um dispositivo sensor na presença de voláteis.

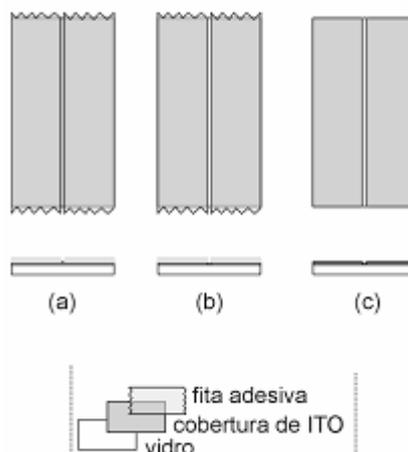
## REFERÊNCIAS

- [1] J.W.Kim, F. Liu, H. J. Choi, S. H.Hong, J.Joo, *Polymer* 44, 289-293 (2003).
- [2] S.V. Canevarolo, Artliber, São Paulo, (2004).
- [3] K. H. Wang, M.H. Choi, C. M. K., Y. S. Choi, I. J. Chung, *Polymer* 42, 9819-9826 (2001).
- [4] A. Michae, D. Philipe, *Materials Science and Engineering*, 28, 1-63 (2000).
- [5] <http://www.azom.com/details>, acesso em 10/07/2004.
- [6] E. Hackett, E. Manias, E.P. Giannelis, *Molecular dynamics simulatios of organically modified layered silicates*, *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 7410±7415
- [7] D. P. Park , J. W.Kim, F. Liu, H.J. Choi, J.Joo, *Synthetic Metals*, 135-136, 713-714 (2003).
- [8]D.P.Park, J.H.Sung, S.T.Lim, H.J. Choi, *Journal of Materials Science Letters* 22, 1299 –1302 (2003).
- [9]P.W. Faquy, R.A.lucas, W.Ma, *Colloids surface* 105, 105 (1995).
- [10] J. Xiao , Y. Hu ,Z. Wang , Y. Tang ,Z. Chen, I. Fan, *European Polymer Journal* 41, 1030–1035 (2005).
- [11] P. S. Santos, *Tecnologia de Argilas*, Vol.1 Fundamentos, FTD (1975).
- [12]C-C Wang, L-C Juang, C-K Lee, T-C Hsu, J-F Lee, H-P Chao, *Journal of Colloid and Interface science* 280, 27-35 (2004).
- [13] M. Mravcakova, K. Boukerma, M. Omastová, M. M. Chehimi, *Materials Science and Engineering C*, 26, 306-313 (2006)
- [14] K. Boukerma, J-Y Piquemal, M. M. Chehimi, M. Mravcakova, M. Omastová, P. Beaunier, *Polymer*, 47, 569-5576 (2006)
- [15] S. Letaief, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Appl.Clay Sci.* 28, 183-198 (2005).
- [16] L. M. Nunes, Tese de Doutorado, Universidade de Campinas, São Paulo (1999).
- [17] M. C. Henry, C-C Hsueh, B. P. Timko, M. S. Freund, *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (11) D155-D162(2001).
- [18]H. Hong, B.H.Kim, J.Joo, J. W. Kim, H. J. Choi, *Current Applied Physics* 1, 447-450 (2001).
- [19] W.Liu, Y. Ni, H. Xiao, *Journal of Colloids and Interface Science*, 275, 584-589 (2004).

- [20] M. Kozak, L. Domka, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 441-445 (2004)
- [21] J.E.G. Souza, dissertação de mestrado, Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, (2000).
- [22] R.M. Silverstein, F. Webster, *Identificação espectrométrica de compostos Orgânicos*, LTC, sexta edição, Rio de Janeiro, (2000).
- [23] T. Agag, T. Takeichi, *Polymer* 41, 7083-7090 (2000).
- [24] H. Liu, W. Zhang, S. Zheng, *Polymer* 46, 157-165 (2005).
- [25] Manual zeta-sizer, Malvern Instruments Ltd., United Kingdom (2004).

## **CAPÍTULO 4 – Desenvolvimento dos Sensores Para Voláteis**

Com o intuito de explorar a possibilidade de uma aplicação tecnológica para os nanocompósitos preparados neste trabalho, realizamos testes de caracterização como sensores de voláteis, utilizando como material ativo o nanocompósito MMTO-hexa/PPi obtido por polimerização *in situ*. A escolha deste nanocompósito ocorreu devido à estabilidade de sua resistência elétrica, com valor em torno de  $1M\Omega$  (as outras amostras preparadas por evaporação de solvente e troca iônica tinham resistência em torno de  $20M\Omega$ , valor considerado alto para utilização como sensor). As amostras foram preparadas utilizando um substrato de lâmina de vidro recoberto com ITO (óxido de índio e estanho), um material condutor. O substrato foi então corroído com ácido clorídrico, com o objetivo de criar uma abertura (gap) de aproximadamente 1mm, no centro da lâmina, onde o nanocompósito deve ser depositado [1].



**Fig. 37 – Preparação do substrato: (a) o substrato coberto com a fita adesiva, (b) corrosão do substrato e (c) abertura no substrato.**

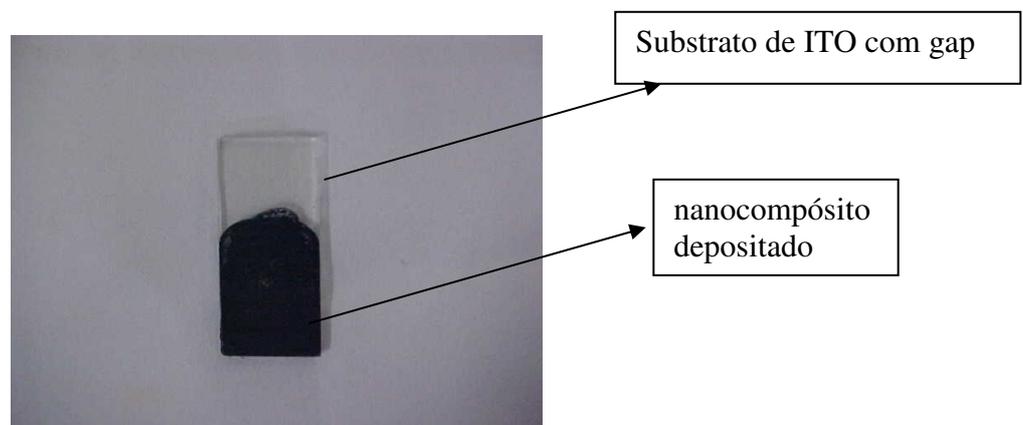
Em seguida, as lâminas foram submetidas a uma limpeza padrão para que fossem retiradas quaisquer resquícios de gordura, de modo a deixá-las com a superfície hidrofílica [1-2].

#### 4.1 Limpeza do substrato

A limpeza dos substratos já com o “gap” aberto, foi realizada através de sucessivas imersões das lâminas, em seqüência, nos solventes orgânicos; clorofórmio, acetona e metanol, sendo cada imersão de cerca de 5min, intercalada com água deionizada proveniente do equipamento deionizador Millipore, modelo Sinergy (EUA).

#### 4.2 Deposição do Nanocompósito no substrato

Para que possam ser realizados os testes do sensor, após a limpeza dos substratos foi depositado o material nanocompósito sobre ele. Para isso, 0,2g do nanocompósito preparado por polimerização *in situ* foram adicionados em um béquer com 1mL de clorofórmio e, por meio de “casting”, uma técnica de espalhamento e evaporação de solvente, o material foi depositado sobre a lâmina de ITO e deixado secar a temperatura ambiente. Um multímetro foi usado para medir a resistência do material antes do início dos testes.



**Fig. 38 – Sensor preparado com o nanocompósito de MMTO/polipirrol, em substrato de ITO, após deposição via *casting* e seco à temperatura ambiente, apresentando uma resistência de aproximadamente  $1M\Omega$ .**

Após 1h de preparação a resistência do sensor foi medida na presença de voláteis orgânicos. Os voláteis utilizados foram vapores de metanol e etanol, solventes polares, e benzeno, tetracloreto de carbono e hexano, como solventes apolares. Em princípio, foram escolhidos solventes que apresentassem propriedades químicas diferentes para observar a variação das respostas do sensor frente aos mesmos.

#### 4.5 Sensibilidade e seletividade frente aos voláteis dos compostos orgânicos

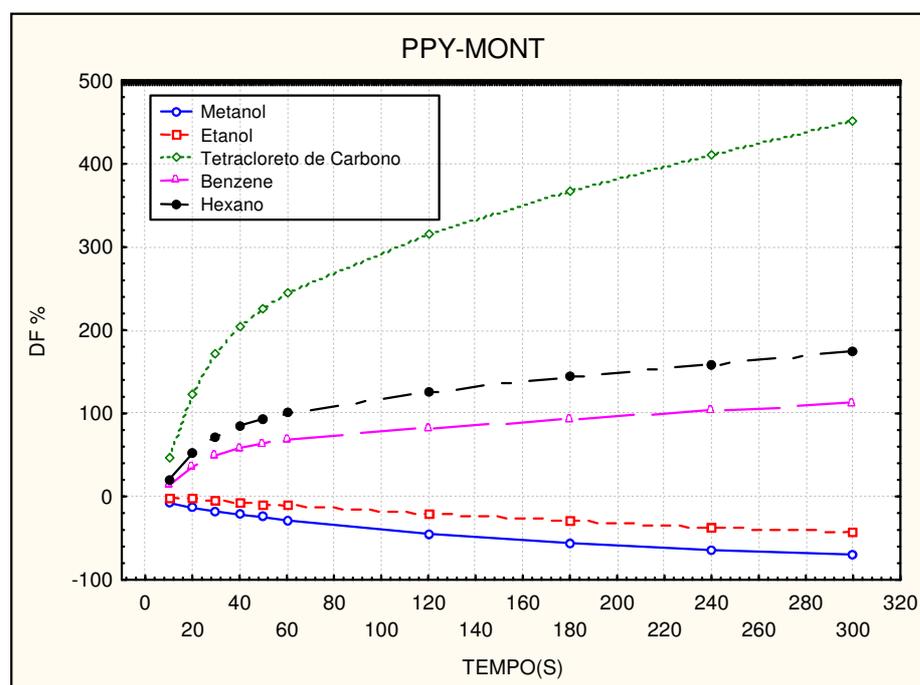


Fig. 39 - Sensibilidade, em termos de diferença fracional, do sensor MMTO/PPi frente aos compostos orgânicos polares e apolares em função do tempo.

Os resultados obtidos (Fig.39) revelaram que o nanocomposito MMT/PPi exibe alta sensibilidade à presença de compostos polares e apolares: no entanto, enquanto a variação da resistência do sensor quando da exposição aos vapores dos compostos apolares mostrava-se sempre positiva, para os compostos polares a variação era negativa. Como definido anteriormente (cap. 2), a diferença fracional (DFR) é o sinal resultante da interação sensor-volátil [3-5]. Os valores das DFRs do

sensor usado neste trabalho medidas após 5 min de exposição são mostradas na Fig 39.

A resposta positiva e crescente em termos de diferença fracional do sensor frente aos vapores dos compostos orgânicos apolares pode ser atribuída à quase nenhuma separação de cargas nas moléculas de hexano, benzeno e tetracloreto de carbono (que não possuem momento dipolo). Assim, ao interagir com o sensor, elas não permitem a passagem de cargas, elevando a resistência do mesmo, tornando o ambiente menos condutor. De forma contrária, os vapores dos compostos polares, que possuem uma separação de cargas, ao entrar em contato com o sensor facilita a passagem de carga por tornarem o ambiente mais condutor e diminuir assim a resistência. Pode ser assim explicada a seletividade observada para a resposta do sensor de MMT/PPI em relação aos vapores de compostos de diferentes grupos químicos.

Uma evidência adicional da boa sensibilidade apresentada pelos sensores é o fato de que já a partir dos 10 segundos de exposição aos voláteis dos compostos orgânicos obtém-se uma resposta considerável (Fig.40).

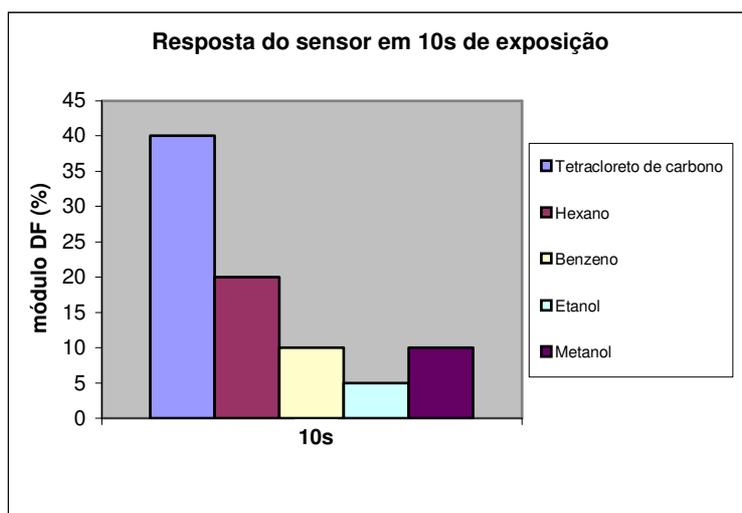


Fig. 40 – Sensibilidade, em termos de diferença fracional, do sensor frente aos compostos orgânicos para  $t = 10s$ .

É importante também ressaltar a resposta do sensor de MMT/PPi frente a esses voláteis, que é maior que aquelas obtidas com o uso de blendas poliméricas ou de filmes de PPi dopado [1-2]. Assim, por exemplo, os filmes de PPi dopado [1] apresentam boa resposta em termos de diferença fracional tanto para solventes polares quanto apolares: para o benzeno (que é um solvente apolar), essa resposta é em torno de 5%. Da mesma forma, no caso do benzeno as blendas [2] também respondem com baixos valores (em torno de 15%). Já o nanocompósito montmorilonita/PPi respondeu com uma diferença fracional de 22% para esse volátil, o que mostra a eficiência desse sensor em relação a compostos apolares.

Podemos concluir então que os resultados preliminares dos testes com o sensor de nanocompósito MMT/PPi na presença de voláteis mostraram-se bastante promissores. No entanto, algumas otimizações devem ser ainda implementadas, como por exemplo, a sua operação em um ambiente seco, livre ao máximo de umidade do ar, fator que afeta sua condutividade.

## **REFERÊNCIAS**

- [1] J.E.G. de Souza, F.L. dos Santos, B.B. Neto, C.G. dos Santos, M.V.B. dos Santos, C.P. de Melo, *Sensors and Actuators B* 88, 246 (2003).
- [2] C.P. de Melo, B.B. Neto, E.G. de Lima, L.F.B. de Lira, J.E.G. de Souza, *Sensors and Actuators B* 109, 348–354 (2005).
- [3] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, *Sensors and Actuators B* 18/19, 211–220 (1994).
- [4] K. Arshak, E. Moore, G.M. Lyons, J. Harris e S. Clifford, *Sensor Review Volume 24 · Number 2* 181–198 (2004).
- [5] W. B. Robert, *Sensor Review Volume 24 · Number 3* 253–260 (2004).

## **CONCLUSÕES**

Nanocompósitos MMT/PPi foram sintetizados com sucesso neste trabalho. Para tal utilizaram-se técnicas de síntese distintas; polimerização *in situ* em meio aquoso, evaporação do solvente, bem como a utilização de íons metálicos. Muito embora todas essas técnicas tenham se mostrado convenientes para preparação dos materiais de interesse, aquela que se mostrou mais eficiente foi a polimerização *in situ* que por sua vez forneceu um nanocompósito com maior espaçamento interlamelar, o que pode ser atribuído a uma maior introdução da cadeia polimérica no interior da argila. A técnica da evaporação de solvente necessita de um maior tempo de preparação já que é realizada em partes distintas, com a preparação prévia do polímero solúvel para posterior síntese do nanocompósito.

A utilização dos íons metálicos mostrou-se também como uma interessante rota para a preparação destes nanocompósitos, já que neste caso o próprio íon funciona como agente oxidante, o que pode ser uma maneira de reduzir custos de síntese, excetuando a utilização do ouro.

As caracterizações por difração de raios-X evidenciaram a intercalação do polímero condutor entre as lamelas de montmorilonita, à medida que mostraram picos das reflexões nas direções do plano basal da mesma. Os espectros de infravermelho foram fundamentais para comprovar a obtenção do material nanocompósito, por mostrarem bandas de vibração das ligações tanto para a montmorilonita pura, quanto para a organofilizada e o polipirrol. A organofilização da argila mostra-se importante, mas, não essencial para a preparação dos nanocompósitos MMT/PPi;

As imagens da microscopia eletrônica de varredura revelaram detalhes da morfologia do nanocompósito obtido bem como da MMT e do polipirrol, o que permitiu analisar e comparar as estruturas individuais e em conjunto.

Por sua vez, o sensor de MMT/PPi, apresentou sensibilidade na presença dos voláteis utilizados para teste. Boas respostas foram obtidas tanto para voláteis de compostos polares quanto apolares. Para o tetracloreto de carbono, por exemplo, houve uma variação de resistência em torno de 300% após a exposição do sensor. Para os voláteis do benzeno, solvente apolar, o nanocompósito mostrou-se mais eficiente que os filmes puros de PPi e as blendas poliméricas, que geralmente respondem com 5% - 15%, respectivamente, de mudança na diferença fracional na presença de vapores voláteis desse solvente. O sensor com nanocompósito respondeu com 30% de sensibilidade em percentual de diferença fracional em um valor mais satisfatório.

Futuramente, após a otimização da produção dos nanocompósitos bem como a utilização dos testes com voláteis, os sensores poderão ajudar no controle de qualidade de diversos produtos tais como bebidas, alimentos, controle da qualidade de combustíveis, assim como no controle e monitoramento ambiental. De uma maneira geral, os sensores de MMT/PPi podem ser úteis na melhoria da qualidade de produtos consumidos pela sociedade, otimizando processos e diminuindo custos laboratoriais.

## **PERSPECTIVAS**

Como perspectivas para trabalhos futuros propomos um estudo mais detalhado em relação a preparação destes materiais nanocompósitos com o intuito do desenvolvimento de novas rotas de síntese. O segundo passo será estudar a estrutura das argilas para uma melhor compreensão da interação entre o polímero e a argila. Em seguida pretendemos otimizar o sensor utilizado a fim de melhorar as respostas em relação a outros compostos voláteis. Testes relacionando a concentração das partículas com a sensibilidade dos sensores também poderão ser realizados com a intenção de perceber se a concentração do material de fato interfere nas respostas do sensor.

A partir destes dados poderemos inferir com maior propriedade acerca do material nanocompósito MMT/PPi desenvolvido neste trabalho.