



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

Síntese Não-Convencional para Polianilina: *Radiação X, Radiação γ , Radiação Ultravioleta e Ultrassom*

ROBSON AMÉRICO DE BARROS

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

Recife, 2011

ROBSON AMÉRICO DE BARROS

**Síntese Não-Convencional para Polianilina:
Radiação X, Radiação γ , Radiação Ultravioleta e
Ultrassom**

Tese apresentada ao Departamento de
Química Fundamental da Universidade
Federal de Pernambuco para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Área de Concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes de
Azevêdo

Recife, 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário C. da Silva, CRB 4-1204

Barros, Robson Américo de.

Síntese não-convencional para polianilina:
radiação x, radiação γ , radiação ultravioleta e
ultrassom. / Robson Américo de Barros. - Recife: o
Autor, 2011.

x. 105 f.: fig. tab.

Orientador: Walter Mendes de Azevedo.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Físico-química. 2. Polímeros condutores. 3. Híbridos. 4. Fotoquímica. I. Azevedo, Walter Mendes de.
II. Título.

541.3 (22. ed.)

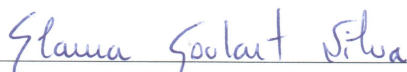
FQ 2011-026

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

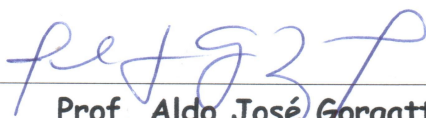
Aprovada:



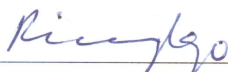
Prof. Walter Mendes de Azevedo
(Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Profª Glaura Goulart Silva
Instituto de Ciência Exatas
Universidade Federal de Minas Gerais



Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin
Departamento de Química
Universidade Federal do Paraná



Prof. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco



Prof. Lothar Wilhelm Bieber
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

**"Síntese Não-Convencional para Polianilina: Radiação-X,
Radiação γ , Radiação Ultravioleta e Ultrassom"**

por

Robson Américo de Barros

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
02 de março de 2011

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos são para:

O povo brasileiro.

Minha família, sem a qual não teria conseguido realizar este trabalho.

O CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

O professor Walter pela incondicional assistência durante toda a execução da pesquisa.

Todos os amigos que trabalham na central analítica.

Todos os colaboradores e co-autores que tiveram participação em trabalhos publicados em periódicos.

Os amigos do laboratório de química do estado sólido (LQES).

Todos os professores e amigos do DQF.

Todos os secretários do DQF.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	VI
ABREVIATURAS E SIGLAS	VII
RESUMO	IX
ABSTRACT	X
CAPÍTULO 1- Introdução	1
1.1.Motivações	1
1.2. Objetivos e Estratégias	2
1.3. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs)	3
CAPÍTULO 2- Polianilina	7
2.1. Polianilinas: informações gerais	7
CAPÍTULO 3- Radiação Ultravioleta, raiosX, raiosγ e Ondas Ultra sônicas	14
3.1. Fotoquímica	14
3.2. Radiação de alta energia	16
3.2.1. Radiação gama (γ)	17
3.2.2. Produção de Elétrons Hidratados e Radicais Livres em meio Aquoso	18
3.3. Ultra som: conceitos básicos e aplicações	23
CAPÍTULO 4- Processo Sol-gel	28
4.1. Processo Sol-gel e Materiais Híbridos	28
CAPÍTULO 5- Parte Experimental	32
5.1. Reagentes	32
5.2. Equipamentos	32
5.3. Experimentos com Radiação gama	34
5.3.1. Preparo de solução	34
5.3.1.1. Solução de $C_6H_5NH_3^+NO_3^-$ 0,50 mol. L ⁻¹	34
5.3.1.2. Solução de $AgNO_3$ 0,50 mol. L ⁻¹	35
5.3.2. Síntese da PANI com Radiação γ	35
5.3.3. Experimentos Secundários para Síntese com Radiação γ	35
5.3.4. Preparação de Híbrido de Polifosfato de Alumínio/Polianilina (AlPP/PANI)	35

5.3.4.1. Síntese do Gel de AlPP	35
5.3.4.2. Síntese do Gel de AlPP/PANI	36
5.3.5. Experimentos com Raios X	38
5.4. Experimentos com Ultrassom	38
5.4.1. Preparo de solução	38
5.4.1.1. Solução de $C_6H_5NH_3^+NO_3^-$ 0,50 mol. L ⁻¹	38
5.4.2. Mistura de $C_6H_5NH_3^+NO_3^-$ 0,50 mol. L ⁻¹ com $AgNO_3$	38
5.4.3. Síntese da PANI com Ultrassom	38
5.4.4. Experimentos Secundários para Síntese Ultra sônica	38
5.4.4.1. Redução de Íons Ag^+ por Radicais $H\cdot$ Oriundos da Sonólise do H_2O	38
5.4.5. Síntese Ultra Sônica de PANI alquiladas com NaCl	39
5.4.5.1. Saturação da Solução de $C_6H_5NH_2$ 0,50 mol. L ⁻¹ com NaCl e Polimerização com Ultra som	40
5.5. Síntese da PANI com Radiação Ultravioleta	40
CAPÍTULO 6- Resultados e Discussão	41
6.1. Síntese da PANI com Radiação gama (PANI/Ag)	41
6.2. Síntese de PANI por Radiólise na Ausência de $AgNO_3$ (PANI-RG)	46
6.3. Síntese de PANI com Raios-X (PANI-RX)	49
6.4. Síntese de PANI com Radiação Ultravioleta (PANI-UV)	55
6.5. Preparação de Híbrido de Polifostato de Alumínio/Polianilina (AlPP/PANI)	60
6.5.1. Considerações Finais Sobre o Gel	72
6.6. Preparação de Vidro TEOS/PANI	73
6.7. Síntese do Compósito Polianilinas/Prata Induzida por Ultra Som (PANI-ULTRA)	75
6.7.1. Mecanismo Reacional	77
6.7.1.1. Adição de Gases O_2 , N_2 e A	77
6.7.1.2. Estudos Espectroscópicos na Região do UV-visível.	78
6.7.2. Síntese Ultra Sônica de Nanofios de Ag co-assistida por Isopropanol.	78
6.7.3. Síntese Ultra Sônica de PANI-alquiladas	87
CAPÍTULO 7- Conclusões e Perspectivas	97
REFERÊNCIAS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Unidades constitucionais repetitivas (UCR) de alguns polímeros conjugados.	4
Figura 02: Representação estrutural da PANI.	7
Figura 03: Dopagem protônica da base esmeraldina (PANI-EB) para sal de esmeraldina (PANI-ES).	8
Figura 04: Mecanismo de polimerização de Wei.	10
Figura 05: Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR da PANI. Formas não dopadas: leucoesmeraldina (a), esmeraldina (b) e pernigranilina (c). Forma dopada da esmeraldina (sal de esmeraldina ES)(d). Adaptado da referência [51].	12
Figura 06: Mecanismo de polimerização fotoquímica para PCIs: (a) sistemas com fotoiniciadores; (b) sistemas por fotoexcitação do monômero.	16
Figura 07: Modelo para o mecanismo da interação da radiação γ com a PANI em presença de H_2O [87].	21
Figura 08: Etapas de crescimento e implosão de microcavidades num líquido irradiado com ultrassom [90].	23
Figura 09: Três regiões de reação no processo de cavitação[150].	24
Figura 10: Hidrólise do TEOS e policondensação do silanol.	29
Figura 11: Esquema representando a formação de gel de AlPP pela associação eletrostática entre os íons de Al^{3+} e polifosfato.	30
Figura 12: Sistema utilizado na titulação potenciométrica. (a) Solução de NaCl; (b) Eletrodo de trabalho (Ag); (c) Eletrodo de referência (Ag/AgCl); (d) Solução saturada de KCl; (e) Solução de nitrato de sódio $0,50 \text{ mol. L}^{-1}$; (f) Amostra.	33
Figura 13: (A) Curva de calibração (conc. de $C_6H_5NH_2$ versus absorbância); (B) Espectros de absorção da $C_6H_5NH_2$ em CH_3Cl .	37
Figura 14: Montagem experimental: a) Reator antes da reação; b) Reator após a reação; (c) Gerador de ultrassom.	40
Figura 15: Espectro vibracional do compósito PANI/Ag obtido por radiólise da mistura 1:1 de soluções aquosas de $C_6H_5NH_3NO_3$ e $AgNO_3$ $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$.	41
Figura 16: Espectro de absorção do compósito PANI/Ag obtido por radiólise:	

(a) Compósito dopado (PANI-ES/Ag) com HCOOH (verde). (b) compósito desdopado (PANI-EB/Ag) em DMSO (azul).	42
Figura 17: Difratoograma de raios-x do compósito PANI/Ag obtido com radiação γ (dose 10 kGy).	43
Figura 18: Imagem de FEG-SEM do compósito PANI/Ag (dose de 10 kGy) (a) Baixa magnificação (b) Alta magnificação.	45
Figura 19: Imagens de FEG-SEM para amostras de PANI-RG sintetizadas com 5 kGy (a) e 50 kGy (b).	46
Figura 20: Espectro de absorção na região do IV da PANI-RG sintetizada com diferentes doses.	47
Figura 21: Imagens da solução aquosa de $C_6H_5NH_3NO_3$; (A) antes da irradiação, (B) após dose de 5 kGy (vista frontal), e (c) após dose de 10 kGy (vista lateral).	49
Figura 22: Espectro de absorção da PANI-RX (dose de 5 kGy): (a) em DMSO e (b) em HCOOH.	50
Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho da PANI-RX.	51
Figura 24: TGA das nanofibras de PANI-RX obtida sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de $10^\circ C min^{-1}$.	52
Figura 25: Imagens de FEG-SEM das nanofibras de PANI-RX sintetizadas com dose de 5 kGy (a) imagem em baixa magnificação, (b) imagem em alta magnificação.	54
Figura 26: Imagem de SEM da PANI-UV obtida por irradiação da solução de $C_6H_5NH_3NO_3$; o polímero apresenta uma morfologia globular.	55
Figura 27: (a) Solução de $C_6H_5NH_3NO_3$ em presença de íons Ag^+ e DMSO após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta. (b) Solução de $C_6H_5NH_3NO_3$ em presença de íons Ag^+ após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta na ausência de DMSO.	57
Figura 28: Espectro de absorção em função do tempo da solução de $C_6H_5NH_3NO_3$ em presença de íons Ag^+ e DMSO.	58
Figura 29: Difratoograma de raios X do compósito PANI/Ag.	58
Figura 30: Proposta de mecanismo para foto polimerização para PANI-UV.	59
Figura 31: Imagens do gel (AlPP): (a) imediatamente após centrifugação do	

precipitado obtido depois completa mistura das soluções de $[(\text{NaPO}_3)_n]$ 2,0 mol. L^{-1} (previamente misturada com $1,07 \times 10^{-4}$ mols de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol. L^{-1} (misturado com 0,1g de $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ou $6,0 \times 10^{-4}$ mols de cátions Ag^+); (b) 12 horas depois de pronto; (c) após uma dose de 10 kGy. 61

Figura 32: Espectros de absorção na região do UV-vísivel de uma amostra dopada com $1,07 \times 10^{-4}$ mols de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e $6,0 \times 10^{-4}$ mols de AgNO_3 em função da dose da radiação: (a) não irradiada; (b) irradiada com 5 kGy; (c) irradiada com 10 kGy; (d) irradiada com 30 kGy. 63

Figura 33: Amostra de *gel* (AlPP) dopado com $1,07 \times 10^{-4}$ mols de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e $6,0 \times 10^{-4}$ mols de Ag^+ , após exposição a dose de 70 kGy. 64

Figura 34: Espectros de RMN MAS ^{31}P (121 MHz, 5 kHz) para uma mesma amostra de gel de AlPP não dopado, onde (a) amostra irradiada com 75 kGy e (b) amostra não irradiada. 65

Figura 35: Espectros de RMN de ^{31}P (121 MHz) de polifosfato em solução aquosa: (a) amostra depois da irradiação com 75 kGy; (b) amostra antes da irradiação. 66

Figura 36: Espectros de Transmissão na Região do Infravermelho de uma amostra de (a) gel de AlPP não irradiado e do (b) gel de AlPP dopado com $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e AgNO_3 após exposição à radiação (dose 10 kGy). 67

Figura 37: Espectros Raman: (a) AlPP; (b) AlPP/PANI-Ag. 68

Figura 38: Espectros Raman: (a) AlPP dopado com AgNO_3 (preto) e AlPP (azul); (b) detalhe do deslocamento provocado pela interação eletrostática das cadeias do polifosfato com o íon Ag^+ . 68

Figura 39: Curva de titulação potenciométrica. 70

Figura 40: Espectro de absorção na região do UV-visível do produto de extração (com CHCl_3) do gel de AlPP dopado com $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e AgNO_3 ; (a) antes da irradiação; (b) após irradiação com 10 kGy. 70

Figura 41: Amostras A (0,0103 g): A1 (02 dias); A2 (20 dias); A3 (90 dias). Amostras B (0,1008 g); B1 (02 dias); B2 (20 dias); B3 (90 dias). 72

Figura 42: Imagens do vidro dopado com 200 μL de sol. de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ 0,5 mol. L^{-1} e 10 μL de sol. de AgNO_3 0,5 mol. L^{-1} : (a) antes da exposição; (b) dose

de 5 kGy; (c) Dose de 10 kGy; (d) visualização simultânea (esquerda: não irradiada; direita superior e inferior, 5 e 10 kGy respectivamente. 73

Figura 43: Espectros de absorção na região do UV-Visível do vidro-TEOS dopado com 200 μL de solução 0,5 mol. L^{-1} de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e 10 μL de solução de AgNO_3 0,5 mol. L^{-1} . Antes da exp (III) (laranja) depois da exposição a 10 kGy (verde). 74

Figura 44: Espectro de absorção na região do UV-visível da mistura de soluções de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ (0,5 mol. L^{-1}) e AgNO_3 (0,5mol. L^{-1}) como função do tempo de irradiação: (A) 1 hora de sonicação (b) 3 horas de sonicação (c) 5 horas de sonicação. 75

Figura 45: Difratoograma do compósito PANI-ULTRA preparado com ultrassom (PANI-ULTRA). 76

Figura 46: Imagem de SEM do compósito PANI-ULTRA crescido na mistura durante 2 horas de interação ultra sônica. 76

Figura 47: Espectro de IV do compósito PANI-ULTRA obtido por sonicação da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 durante 2 horas. 77

Figura 48: Espectros de absorção em função do tempo. Amostra: 10 mL de solução 0,5 mol/L de AgNO_3 misturado com 5 mL de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (p.a). 78

Figura 49: Espectro de Absorção na região do UV-visível em função do tempo. Amostra: 10 mL de solução 0,5 mol. L^{-1} de AgNO_3 misturado com 5 mL de DMSO (p.a). 78

Figura 50: Espectro de Absorção na região do UV-visível obtido após 8 horas de sonicação. Amostra: 10 mL de solução 0,5 mol. L^{-1} de AgNO_3 misturado com 5 mL de H_2O . 79

Figura 51: Espectro de absorção na região do UV-visível da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 em função do tempo de sonicação: (a) com 0,130 mol de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; (b) sem $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. 81

Figura 52: Intensidade de absorção da banda em 800 nm como função do tempo de sonicação:(■) com;(▲) sem. 82

Figura 53: Fotografia da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 após 3 horas de sonicação: (a) com $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; (b) sem $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. 82

Figura 54: SEM do compósito Ag/PANI sintetizado em presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ após 12 horas de sonicação.	83
Figura 55: Difratoograma do compósito Ag/PANI sintetizado em presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ após 12 horas de sonicação.	84
Figura 56: SEM dos compósitos Ag/PANI preparados em presença de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ (a) 12, (b) 24, (c) 48 e (D) 72 horas após sonicação.	85
Figura 57: (a) imagem referência contendo as áreas 1 e 2; (b) EDS na área 1; (c) EDS na área 2.	86
Figura 58: Espectro de RMN- ^1H (CDCl_3) do monômero de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ após purificação.	87
Figura 59: Espectro de RMN- ^{13}C (CDCl_3) do monômero de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2]$ após purificação.	88
Figura 60: Voltamograma cíclico das soluções monoméricas ($0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ em monômero e 1 mol. L^{-1} em HNO_3) obtidas a temperatura ambiente e com taxa de varredura de 50 mVs^{-1} .	90
Figura 61: Representação esquemática; (a) Ordem decrescente de efeito indutivo dos substituintes alquílicos sobre o nitrogênio dos monômeros; (b) Ordem crescente de facilidade de acoplamento cabeça-calda dos cátions radicais dos monômeros.	91
Figura 62: Voltamograma cíclico das alquil-PANIs em solução de HNO_3 , 1 mol. L^{-1} : PANI (verde), <i>N</i> -metil-PANI (preto) e <i>N</i> -isopropil-PANI (vermelho). Velocidade de varredura 50 mV. s^{-1} ; eletrodo de trabalho de carbono vítrio; contra-eletrodo de Au; eletrodo de referência de calomelano.	92
Figura 63: Espectros de absorção na região do UV-visível para PANI (preto), <i>N</i> -isopropil-PANI (azul) e <i>N</i> -metil-PANI (violeta).	93
Figura 64: Espectros na região do infravermelho para: (a) <i>N</i> -isopropil-PANI; (b) <i>N</i> -metil-PANI; (c) PANI.	93
Figura 65: RMN ^1H da PANI (abaixo) e da <i>N</i> -isopropil-PANI (acima) em DMSO (deuterado).	94

(IV)

LISTA DE TABELAS

Tabela 01: Análise elementar do compósito PANI/Ag após tratamento com solução de NH_4OH obtido com dose de 10 kGy.	44
Tabela 02: Resultados da Análise Elementar.	48
Tabela 03: Dados de condutividade, σ , e rendimento da PANI-RG sintetizada com diferentes doses.	49
Tabela 04: Análise elementar da PANI-RX após tratamento com solução de NH_4OH .	51
Tabela 05: Medidas de condutividade (σ) e rendimento sintético da PANI-RX (dose 5 kGy).	53
Tabela 06: Concentração de Ag^+ como Função do Tempo de Irradiação.	56
Tabela 07: Área de Integração relativa entre os grupos Q^n antes e depois da Irradiação.	65
Tabela 08: Área de Integração relativa entre os grupos Q^n antes e depois da Irradiação (70 kGy) da solução de polifosfato de sódio.	66
Tabela 09: Diâmetro dos fios em função do tempo.	84
Tabela 10: Rendimento das Sínteses de Alquil-PANIs com Ultra som em presença de NaCl.	89
Tabela 11: Solubilidade das alquil-PANIs em vários solventes.	95

ABREVIATURAS E SIGLAS

AOT = Tecnologia de Oxidação Avançada.
AlPP = polifosfato de alumínio.
CDCl₃ = clorofórmio deuterado.
DCPVA = álcool polivinílico dopado com K₂Cr₂O₇.
ECM = materiais eletrocrômicos.
EDS = Detector de Raios-X Característico.
EI = efeito indutivo.
e_{hidratado} = elétron hidratado.
e_s = elétron secundário.
FEG-SEM = Microscopia Eletrônica de Varredura por Força de Campo.
Gy = Unidade de energia absorvida 1J/kg.
HOMO = Orbital Molecular Ocupado de mais Alta Energia.
IV = infravermelho.
LE = leucoesmeraldina.
LUMO = Orbital Molecular Desocupado de mais Baixa Energia.
LQES = Laboratório de Química do Estado Sólido.
NA = nitrato de anilínio.
PAC = poliacetileno.
PANI = polianilina.
PANI-EB = polianilina na forma de base esmeraldina.
PANI-ES = polianilina na forma de sal de esmeraldina.
PANI-RG = polianilina obtida com radiação gama.
PANI-RG5 = polianilina obtida com radiação gama, dose 5 kGy.
PANI-RG10 = polianilina obtida com radiação gama, dose 10 kGy.
PANI-RG20 = polianilina obtida com radiação gama, dose 20 kGy.
PANI-RG30 = polianilina obtida com radiação gama, dose 30 kGy.
PANI-RG40 = polianilina obtida com radiação gama, dose 40 kGy.
PANI-RX = polianilina obtida com radiação X.
PANI-UV = polianilina obtida com radiação ultravioleta.
PANI-ULTRA = polianilina obtida com ondas ultra sônicas.
PCI = polímeros condutores intrínsecos.
ppm = partes por milhão.
PP = polifosfato (poliânion).
PPp = poli(p-fenileno).
PPV = poli(p-fenileno vinileno).
PPy = polipirrol.
Q⁰ = ortofosfato.
Q¹ = grupos fosfatos terminais.
Q² = grupos fosfatos de meio de cadeia.
RMN = ressonância magnética nuclear.
RMN MAS ³¹P = ressonância magnética nuclear de ³¹P com rotação em ângulo mágico.
SDS = dodecil sulfato de sódio.

SEM = microscopia eletrônica de varredura.

TEOS = tetraetilortosilicato.

TGA = análise termogravimétrica.

UV-Vis = ultra violeta-visível.

U. A = unidade arbitrária.

UCR = Unidade constitucional repetitiva

Vidro-TEOS = vidro obtido a partir da hidrólise do tetraetilortosilicato.

σ = condutividade elétrica.

λ = comprimento de onda.

RESUMO

Polianilina (PANI), na forma de sal de esmeraldina, e compósitos de polianilina e prata (PANI/Ag) foram sintetizados por via não convencional, utilizando-se radiação ionizantes (raios X e γ), ultravioleta e ultrassom, em lugar de oxidantes químicos ou eletroquímicos normalmente empregados na síntese da PANI. Nos dois primeiros processos, fótons de média e alta energia interagem com solução aquosa ácida de anilina, íons Ag^+ e NO_3^- , e desencadeiam o processo de polimerização, enquanto que no último processo, as altas temperaturas e altas pressões geradas pela implosão de cavidades produzidas pela interação de ondas ultra sônicas com a solução, induz a formação de radicais, que são responsáveis pela polimerização do monômero. O mecanismo de polimerização da anilina em todos os casos foi investigado utilizando substâncias sequestradoras de radicais (tais como, DMSO e álcool isopropílico). Estes resultados indicam fortemente que radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados *in situ* durante a exposição seriam os principais agentes responsáveis pela polimerização do monômero, enquanto que $\cdot\text{H}$, dímeros, tetrâmeros e oligômeros de anilina agiriam como redutores dos íons de Ag^+ . Os produtos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do UV-Vis e infravermelho, difratometria de raios X, termogravimetria e análise elementar. A caracterização morfológica dos produtos foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, e a condutividade elétrica medida pelo método quatro pontas. O desenvolvimento da rota de síntese com ultrassom possibilitou a preparação de nanofibras e fios de Ag e o desenvolvimento de um novo método para a síntese de PANI alquiladas a partir de derivados de anilina com impedimento estérico. As nanofibras e os fios de prata foram obtidos adicionando-se álcool isopropílico a uma solução aquosa contendo anilina e nitrato de prata; neste caso o álcool tem a função de reduzir a cinética de polimerização e permitir a formação de uma dispersão estável do compósito que, por sua vez, favorece o crescimento lento das fibras e permite a obtenção de fibras com diâmetro e comprimentos médios controlados. As PANI alquiladas foram obtidas saturando-se, com NaCl, soluções aquosas de *N*-metil-anilina e *N*-isopropil-anilina contendo íons NO_3^- . Outra aplicação da metodologia desenvolvida com radiação ionizante possibilitou a obtenção de híbridos de polifosfato de alumínio e polianilina (AlPP/PANI) e de vidro e polianilina.

Palavras-chave: polianilina, fotoquímica, híbridos, PANI- alquiladas.

ABSTRACT

Polyaniline (PANI), in the emeraldine salt form, and polyaniline/silver (PANI/Ag) composites were synthesized through non-conventional routes with ionizing radiation (X-ray and γ -ray), ultraviolet light, and ultrasound, instead of conventional chemical or electrochemical oxidizing agents traditionally used in the synthesis of PANI.

For the ionizing radiation and ultraviolet syntheses, photons with medium and high energies interact with an acidic aqueous solution of aniline, Ag^+ , and NO_3^- ions, and promote the polymerization processes. In the ultrasound synthesis, high temperature and pressure from the collapse of cavitation bubbles lead to the formation of radicals, which initiate the polymerization processes. The polymerization mechanisms in all synthetic routes were investigated using scavenger substances [DMSO and isopropyl alcohol (IPA)]. The results strongly suggest that hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) formed *in situ* during exposure are the main oxidizing agents in the polymerization, while $\cdot\text{H}$, dimers, tetramers, and higher aniline oligomers act as reducing agents for the Ag^+ ions. The products were characterized by UV-Vis and Infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis and elemental analysis. Morphology studies were carried out by scanning electron microscopy, while the electrical conductivity was measured using the four points method. The development of ultrasound synthesis routes led to the production of nanowires and wires of Ag, as well as to a new strategy to prepare alkyl-PANIs from substituted-anilines with steric hindrance. The nanowires were obtained after sonicating an aqueous silver nitrate and aniline solution in the presence of IPA. In this case IPA attenuates the polymerization kinetics and allows the formation of a stable dispersion of the composite. This, in turn, favors the slow growth of the fibers and the consequent control of their average diameters and lengths. Alkyl-PANIs were prepared by sonicating *N*-methyl-aniline and *N*-isopropyl-aniline acidic aqueous solutions, previously saturated with NaCl. Another application of the methodology consisted in the preparation of aluminium polyphosphate -polyaniline (AIPP/PANI) and glass-PANI hybrids through the ionizing radiation method with γ -rays.

Keywords: polyaniline, photochemical, hybrids, alkyl-PANIs

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1. Motivações

Dentre os inúmeros materiais de interesse científico e tecnológico sintetizados nas últimas décadas, os polímeros condutores intrínsecos (PCIs) vêm ocupando uma posição de destaque em diversas áreas de pesquisa, em parte devido às suas propriedades óticas, ou em parte devido às suas propriedades elétricas. Como consequência do alto potencial tecnológico apresentado, estes materiais têm sido largamente utilizados no desenvolvimento de baterias recarregáveis [1], mostradores eletrônicos [2], sistemas militares de camuflagem [3], revestimentos contra corrosão [4], entre outras aplicações. A polianilina (PANI), um dos membros dessa classe de materiais, tem recebido uma atenção especial devido ao seu baixo custo de síntese, elevada estabilidade térmica e ambiental, como também pela possibilidade da sua condutividade poder ser controlada por dois processos independentes: dopagem oxidativa ou por protonação [5]. Geralmente a PANI é sintetizada através de oxidação química ou eletroquímica, obtendo-se o polímero na forma de pó ou de filme, respectivamente. A síntese química convencional [6-8] é realizada utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 e FeCl_3 , em meio aquoso ácido, geralmente, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_3 ou outros ácidos inorgânicos ou ainda políácidos ou ácidos orgânicos funcionalizados. A síntese eletroquímica, por outro lado, é realizada pela oxidação anódica da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (anilina) sobre um eletrodo de metal inerte ou outros materiais [9].

Apesar do alto potencial tecnológico que a PANI e demais PCIs apresentam, a baixa processabilidade destes materiais limita significativamente sua aplicação em larga escala em diversas áreas. Sendo assim, este problema, precisa ser resolvido de maneira a aumentar sua atuação. Várias abordagens têm sido desenvolvidas com a finalidade de contornar as atuais dificuldades de processamento como, por exemplo, a preparação de blendas com polímeros convencionais, polimerização *in situ* em matrizes hospedeiras (poros, lamelas, cavidades) [10] etc. Entretanto, a maioria dos métodos desenvolvidos resultam em uma diminuição da condutividade elétrica.

Dentre as abordagens, uma pouco explorada, mas com grande probabilidade para superar as dificuldades de processamento, foi o desenvolvimento de rotas alternativas de sínteses. Por exemplo, imagens ativas de PANI incorporada a uma matriz de polímero convencional são difíceis de serem obtidos por via química ou eletroquímica, entretanto, foram facilmente obtidas fotoquimicamente com extraordinária resolução imitando processos fotográficos [11]. As imagens, diferentemente dos processos da fotografia convencional, são condutoras e não requerem etapas posteriores de revelação e fixação.

Dentro desta linha de investigação, e ainda em fase de observação e testes, estudos realizados no campo da ótica, da eletrônica e de síntese, pelo LQES (Laboratório de Química do Estado Sólido), têm conseguido nos últimos anos alcançar resultados interessantes através da exploração de rotas fotoquímicas de síntese. Assim, grades de difração de baixo custo e de fácil preparação à base de PANI-DCPVA (blenda de polianilina e álcool polivinílico dopado com íons dicromatos) foram obtidas por simples adaptação do método fotolitográfico convencional (técnica amplamente utilizada para preparação de circuitos integrados) [12], e, circuitos eletrônicos impressos à base PCIs obtidos fotoquimicamente, também com baixo custo e rapidez de preparação, estão em fase de desenvolvimento [13]. Na área de síntese, compósitos de PANI-Ag foram facilmente obtidos através da irradiação de mistura de soluções monoméricas (de anilina ou pirrol) e de Ag^+ com luz ultravioleta e visível. Desse modo, e em face ao rápido progresso, é possível antever que para as próximas décadas uma crescente ampliação na aplicação tecnológica de PCIs pode vir a ser dada como resultado do estudo de novas abordagens sintéticas. Como exemplo, pode-se citar o uso de PCIs em dosimetria para radiação ionizante e ultravioleta, onde o parâmetro de interesse se baseie não em mudanças elétricas do polímero pré-formado, mas na quantidade de polímero sintetizado em função da exposição.

1.2. Objetivos e Estratégias

Assim, pelos motivos apresentados, este trabalho se propõe a:

- 1) desenvolver novas rotas para a síntese da PANI utilizando para isto: radiação gama (γ), radiação ultravioleta, raios X e ondas ultra sônicas;
- 2) caracterizar o processo de síntese em cada um dos métodos propostos;

- 3) estudar o mecanismo reacional para cada um dos métodos propostos empregando substâncias capazes de inibir a polimerização da $C_6H_5NH_2$ tais como isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$) e dimetilssulfóxido (DMSO) (substâncias seqüestradoras de radicais);
- 4) desenvolver novos materiais compósitos com potencial de aplicação tecnológica, tais como híbridos de polifosfato de alumínio (AlPP) com PANI e vidro (TEOS-tetraetilortosilicato) com PANI obtidos através da técnica sol-gel.

1.3. Polímeros Condutores Intrínsecos (PCIs)

Há pouco mais de 30 anos foi descoberto acidentalmente que a forma dopada de poliacetileno (PAC) era capaz de conduzir eletricidade [6, 9,16-17]. Até então os polímeros eram conhecidos por suas excelentes propriedades isolantes. Com esta descoberta surgiu então uma nova e promissora classe de materiais: a dos polímeros orgânicos condutores de eletricidade, ou simplesmente polímeros condutores intrínsecos. Esses novos materiais, também chamados de “metais sintéticos”, aliam características típicas de moléculas orgânicas e polímeros, como flexibilidade, resistência mecânica e baixa densidade, com propriedades tais como: elétricas, magnéticas e ópticas que geralmente estão associadas a metais e semicondutores.

Desde a descoberta do PAC condutor até hoje, diversos polímeros condutores foram sintetizados e caracterizados, como, por exemplo, o politiofeno (PTh) [18], o polipirrol (PPy) [17, 19], a polianilina (PANI) [9], o poli(p-fenileno) (PPp) [20] e o poli(p-fenileno vinileno) (PPV) [20], cujas unidades constitucionais repetitivas são mostradas na Figura 01.

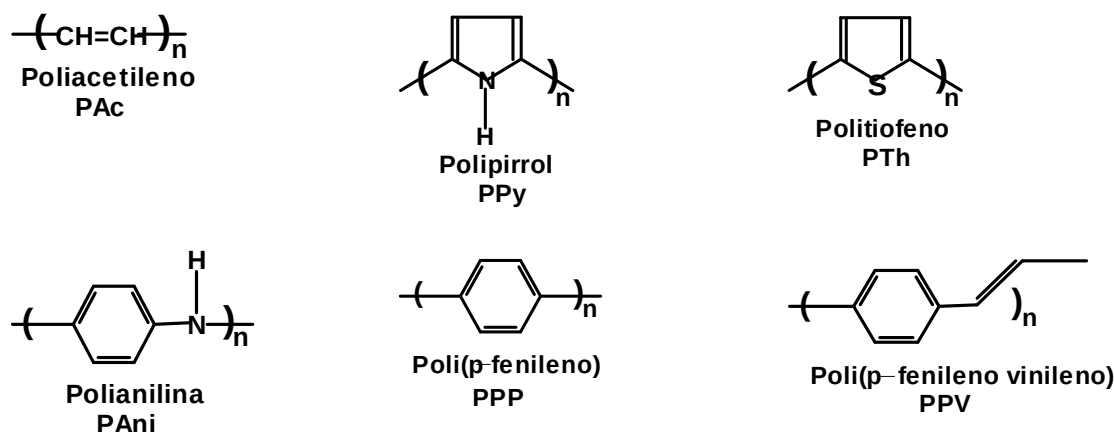


Figura 01. Unidades constitucionais repetitivas (UCR) de alguns polímeros condutores.

Uma característica comum às estruturas esquematizadas na Figura 01 é a existência de ligações simples e duplas alternadas ao longo de toda a cadeia polimérica (exceto para a PANI, que é mostrada na forma totalmente reduzida (leucoesmeraldina) e será discutida em detalhes na próxima seção). Sequências de ligações deste tipo são chamadas de ligações conjugadas, e permitem uma alta deslocalização dos elétrons π [21].

Apesar desta estrutura conjugada, os polímeros derivados das UCRs da Figura 01 não conduzem eletricidade [21]. A condutividade elétrica dos PCIs está associada à criação de defeitos em seus sistemas de elétrons π . Estes defeitos são gerados por um processo chamado de dopagem, em analogia à dopagem de semicondutores inorgânicos [22]. Essa dopagem ocorre através de uma reação química entre a cadeia conjugada e uma substância redutora ou oxidante, que adiciona ou retira elétrons na cadeia.

Além da condutividade, propriedades ópticas e eletrocromáticas [23-25], fotoquímicas [26] e magnéticas [27] também são explicadas devido à geração de defeitos na cadeia conjugada. Estas propriedades foram e continuam a ser intensivamente estudadas, o que tem levado a uma compreensão mais precisa destes polímeros, além de permitir que sejam propostas diversas aplicações, tanto substituindo materiais existentes em tecnologias “estabelecidas”, como em novas funções.

Diversas aplicações inicialmente propostas para os PCIs já são realidade em nossos dias, e outras estão bem próximas de se concretizar [28]. Uma das primeiras aplicações propostas consistiu em utilizar estes polímeros como eletrodos reversíveis em baterias

recarregáveis, cujo princípio são os processos eletroquímicos de dopagem [1]. Baterias de lítio-polímero, principalmente com PPy e PANI [1, 29], têm recebido considerável atenção ao longo dos anos apresentando vantagens específicas como flexibilidade em geometria e design, compatibilidade ambiental e baixo custo.

Por outro lado materiais eletrocromicos (*Electrochromic materials, ECM*), isto é que têm a capacidade de mudar persistentemente e reversivelmente sua cor de acordo com estímulos eletroquímicos, utilizando PCIs também têm atraído muito interesse ultimamente [25, 30]. PPy, PTh e PANI, seus derivados e alguns outros PCIs têm sido largamente estudados devido a suas propriedades eletrocromicas [25, 30, 31]. Estes ECMs têm sido utilizados para formação de imagens e mostradores eletrônicos, janelas “inteligentes” [25, 30] e em sistemas militares de camuflagem [3].

Os PCIs também têm se mostrado uma alternativa bastante atraente para vários materiais tradicionalmente utilizados na indústria da microeletrônica, apresentando potencial para uma ampla variedade de aplicações. Em microlitografia [32] é utilizada para definir os padrões condutores sobre substratos isolantes nos circuitos integrados onde os PICs podem funcionar como dissipadores de carga para litografia por feixe de elétron ou para metrologia microscópica por varredura eletrônica [33]. O objetivo é evitar o acúmulo de cargas sobre o material, o que acarretaria imprecisão nos processos de gravação e de medidas dimensionais do padrão condutor no circuito integrado, um vez que estes processos funcionam à base de feixes de elétrons. Camadas de PCIs também têm sido desenvolvidas para proteger circuitos contra problemas associados a carga ou descarga eletrostática, com numerosas vantagens sobre materiais convencionais [34]. Na área de corrosão PANI e derivados têm sido estudados há bastante tempo para proteção de metais, como Ag (prata), Cu (cobre) e aços em geral, onde resultados bastante promissores têm sido conseguidos [35]. Há ainda muitas aplicações potenciais para polímeros condutores em microeletrônica, tais como substituição de Cu nos circuitos [36], mas diversos avanços ainda se fazem necessários, principalmente no sentido de aumentar a condutividade e melhorar a estabilidade ambiental desses materiais.

Algumas outras aplicações ainda se encontram em desenvolvimento, entre as quais: dispositivos de conversão fotoelétrica (como baterias solares e sensores luminosos) [37], “músculos artificiais” (dispositivos eletromecânicos capazes de converter eficientemente

eletricidade em energia mecânica) [38], sensores químicos sensíveis e seletivos (principalmente para moléculas inorgânicas como O₂, Cl₂, NO₂ ou CO₂ e compostos orgânicos voláteis em fase gasosa) [39] e dispositivos fotônicos [40]. Vários resultados promissores têm sido obtidos, embora diversos progressos ainda sejam necessários. Assim, pode-se especular que novas rotas e interessantes aplicações surgirão nas próximas décadas para estes materiais.

CAPÍTULO 2 – POLIANILINA

2.1. Polianilinas: informações gerais

Dentre os membros da família dos polímeros intrinsecamente condutores (PCIs), a polianilina (PANI) tem despertado interesse por apresentar inúmeras vantagens como baixo custo, facilidade de síntese e de dopagem em meio aquoso, estabilidade ambiental, propriedades semicondutoras, efeito eletrocromico e etc. Estas e outras propriedades a tornam promissora para diversas aplicações tecnológicas tais como: baterias recarregáveis [37], microeletrônica [41], dispositivos eletrocromicos [25, 30, 31], sensores químicos e bioquímicos [42] blindagem contra interferência eletromagnética [28], dosímetros para radiação ionizante [43] e dispositivos fotônicos [44].

As PANIs representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é em geral dada pela fórmula abaixo (Figura 02):

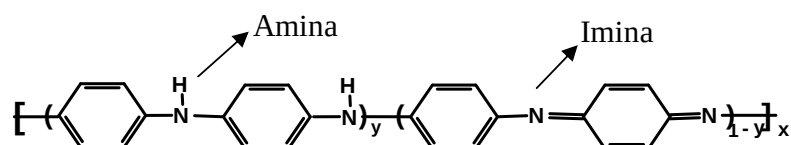


Figura 02: Representação estrutural da PANI.

em que y pode variar continuamente de 0 (PANI completamente oxidada, contendo somente nitrogênio imina) a 1 (PANI completamente reduzida, contendo somente nitrogênio amina). Os diferentes estados de oxidação da PANI dependem do valor de y , sendo designados pelos termos leucoesmeraldina ($y = 1$), protoesmeraldina ($y = 0,75$), esmeraldina ($y = 0,5$), nigranilina ($y = 0,25$) e pernigranilina ($y = 0$). Esmeraldina (ou sal de esmeraldina) é o estado de oxidação em que a PANI, após dopagem, alcança os mais altos valores de condutividade (até dez ordens de grandeza maiores que o polímero não-dopado [9]). A dopagem ocorre através da protonação dos nitrogênios imina da base esmeraldina (de cor azul, PANI-EB), resultando na formação do sal esmeraldina (de cor verde, forma dopada condutora, PANI-ES), onde o ânion do ácido dopante age como contra-íon, neutralizando as cargas positivas dos prótons como mostra a Figura 03.

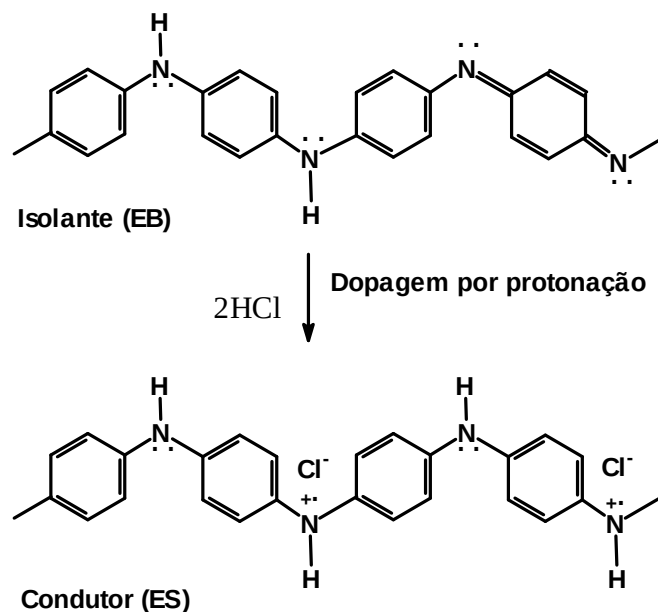


Figura 03: Dopagem protônica da base esmeraldina (PANI-EB) para sal de esmeraldina (PANI-ES).

A condutividade em PCIs tem sido descrita com base na teoria de bandas para semicondutores inorgânicos. Nos PCIs o *overlap* dos orbitais p_z provenientes das duplas e triplas ligações do sistema conjugado é que dão origem as bandas de valência (BV) π e bandas de condução (BC) π^* necessária ao comportamento semicondutor. A remoção de um elétron da banda de valência faz gerar um buraco, ou cátion radical com spin $\frac{1}{2}$, que se desloca apenas parcialmente ao longo de algumas unidades monoméricas causando uma distorção estrutural localizada. Esta distorção, por sua vez, cria a um nível de energia, antes inexistente, que se situa no *band gap* do polímero. Um cátion radical polimérico com tais características recebe o nome de *pólaron*. A remoção de um segundo elétron da banda de valência pode vir a gerar duas situações: 1) o segundo elétron pode vir a ser removido de um outro segmento de cadeia, que estando distanciado o suficientemente daquele outro que contém o *pólaron* formado pela remoção do primeiro elétron, comporta-se como um novo *pólaron* independente. Ou (2), o segundo elétron pode vir a ser removido do segmento que

contém o *pólaron*, levando a formação agora de um dicátion radical conhecido como bipólaron. Assim como o nível de energia dos *pólarons*, o nível de energia dos bipólarons situa-se no *band gap* do polímero. *Pólarons* e *bipólarons*, sob ação de um campo elétrico, podem mover-se em um sistema π conjugado [152].

Com relação à síntese, a PANI é usualmente obtida pelo método químico ou eletroquímico, sendo o polímero obtido na forma de pó ou de filme, respectivamente [6]. A síntese química convencional é feita utilizando-se uma grande variedade de agentes oxidantes (por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 e FeCl_3) em meio ácido (geralmente HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ou outros ácidos inorgânicos ou orgânicos) e as propriedades do material resultante são fortemente influenciadas pelo meio reacional [45]. A síntese química tem ainda a vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e também em grande quantidade, na forma de um pó verde. A síntese eletroquímica [6,17], por sua vez, é obtida pela oxidação anódica da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ sobre um eletrodo de metal inerte como Pt ou Au, vidro condutor ou outros materiais menos comuns como carbono vítreo. A síntese eletroquímica tem as vantagens de não necessitar de agentes oxidantes e ser de fácil caracterização *in situ* por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

Independentemente da síntese da PANI ser química ou eletroquímica, acredita-se que o mecanismo de polimerização em meio ácido é cátion-radicalar, iniciando-se a partir da oxidação do monômero de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, pela remoção de um elétron do par isolado do nitrogênio, para formar um cátion-radical que é estabilizado por ressonância. Dependendo do pH do meio este cátion-radical pode reagir com um outro cátion radical para formar as espécies diméricas: *p*-aminodifenilamina, *N*, *N*-difenilhidrazina e benzigidina. Estas espécies, uma vez formadas, apresentam um potencial de oxidação menor [46] do que as do monômero de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e são conseqüentemente mais facilmente oxidadas fazendo com que acoplamentos sucessivos às moléculas do monômero promovam o crescimento da cadeia (Figura 04).

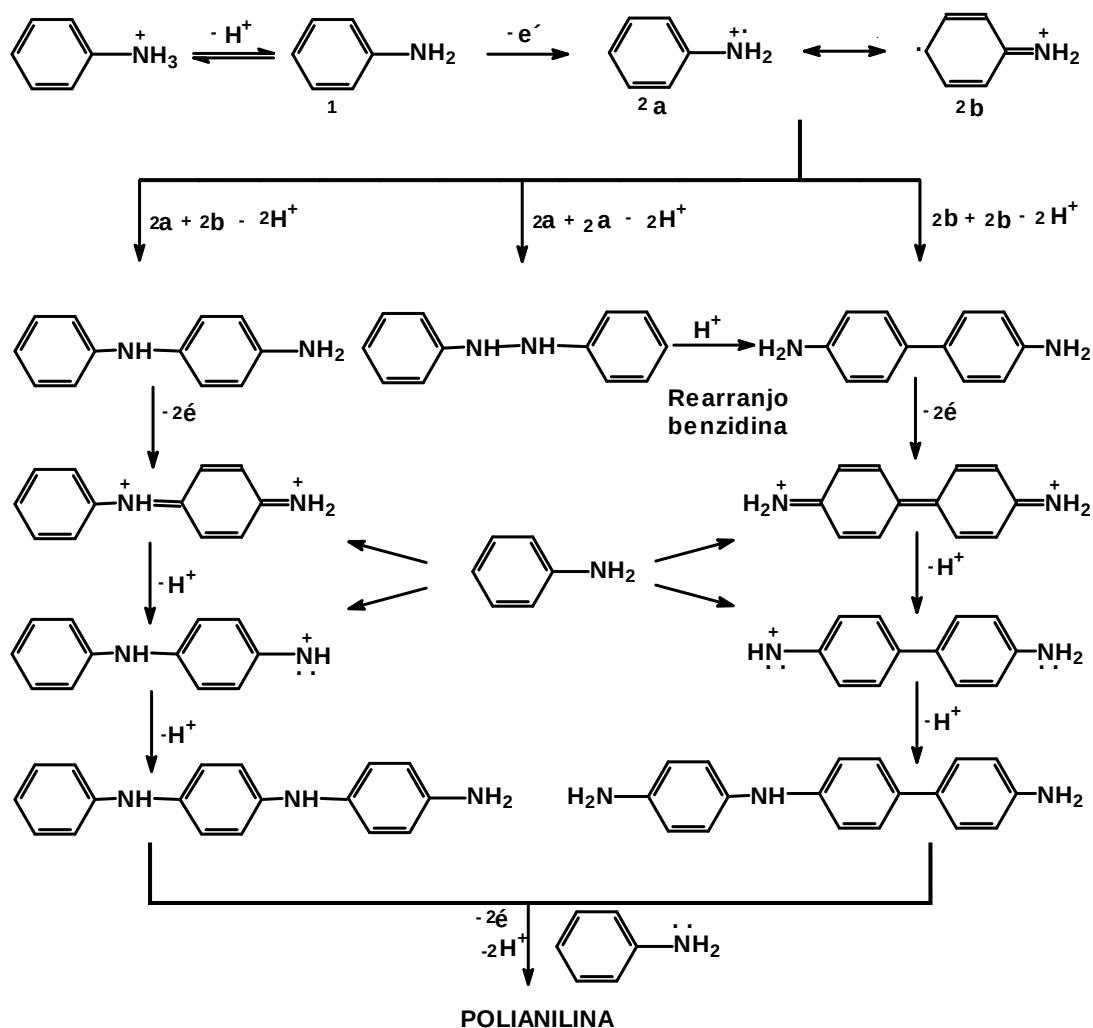


Figura 04: Mecanismo de polimerização de Wei [46].

Outras propriedades bastante estudadas nas polianilinas são as suas propriedades óticas, estando bem estabelecido na literatura a relação entre seu estado de oxidação e o espectro eletrônico. Sendo assim, a forma completamente reduzida, leucoesmeraldina (LE), apresenta apenas uma absorção, muito intensa, centrada entre 320 e 340 nm, normalmente atribuída a transição eletrônica $\pi-\pi^*$ [24, 47, 48]. Para o estado intermediário de oxidação (EB, *emeraldine base*), além da transição $\pi-\pi^*$ em 330 nm, surge uma nova transição em torno de 630 nm, em geral associada à formação de *éxcitons* (um par elétron buraco formado por excitação de um elétron de um nível eletrônico de baixa energia para um de alta energia) [147] entre o anel benzênico e o anel quinônico [24, 30, 47, 48]. Outra

atribuição considera esta banda como sendo uma transição $n-\pi^*$ envolvendo os pares isolados não-ligantes dos nitrogênios e os grupos quinônicos [49]. Quando a EB é dopada esta apresenta um espectro bastante característico [24, 30, 50], com três bandas de absorção, centradas em 320-350 ($\pi-\pi^*$), 420-440 e 800 nm. As duas últimas são associadas a transições $\text{pólaron}-\pi^*$ e $\pi\text{-pólaron}$, respectivamente [24, 51]. No caso do polímero estar em sua forma mais oxidada, pernigranilina, a banda de *excitons* é deslocada para energias mais altas [24], passando a ser centrada em torno de 530-580 nm. Esta banda é algumas vezes associada à formação de defeitos do tipo bipólaron em torno das estruturas quinônicas [52]. Além da banda em 330 nm, tem sido verificado também uma banda em torno de 280 nm, atribuída a transição $\pi-\pi^*$ relacionada ao anel quinônico [53].

Na Figura 05(a, b e c) são mostrados os espectros de absorção na região do UV-visível da PANI na forma de base (não dopada) em seus três principais estados de oxidação: base leucoesmeraldina, esmeraldina (estado de oxidação intermediário) e pernigranilina. A forma dopada da base esmeraldiana também é mostrada na Figura 05d.

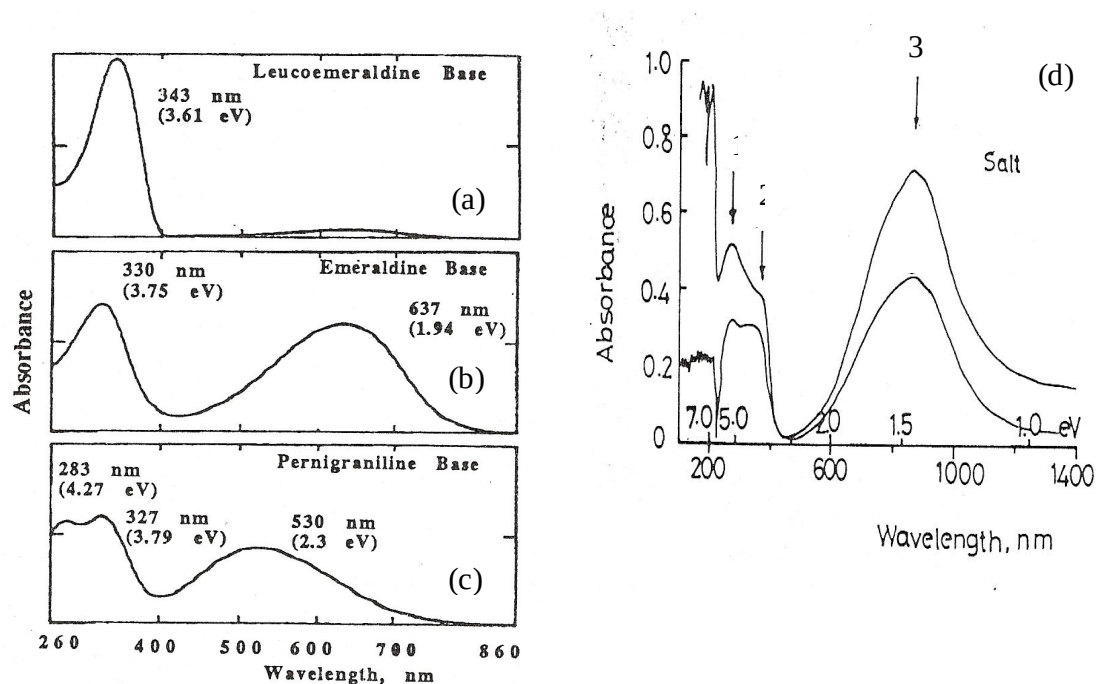


Figura 05: Espectros de absorção na região do UV-vis-NIR da PANI. Formas não dopadas: leucoesmeraldina (a), esmeraldina (b) e pernigranilina (c) forma dopada da esmeraldina (sal de esmeraldina ES) (d). Adaptado da referência [51].

Desde que as classes de PANIs são materiais versáteis, diversas tentativas foram realizadas para melhorar suas propriedades físicas de modo que já se sabe que fatores como condições de oxidação, tipo de ácido dopante (isto é, contra-íon), tempo de reação, meio reacional e, principalmente, temperatura, influenciam decisivamente no tamanho das cadeias, morfologia, condutividade e demais propriedades (espectroscópicas, eletroquímicas, etc).

Entretanto, apesar do conhecimento adquirido sobre os vários parâmetros de síntese que servem para melhorar certas propriedades do polímero condutor, problemas referentes à solubilidade permanecem ainda sem solução, e conseqüentemente o desenvolvimento comercial de dispositivos ainda não é uma realidade. Sendo assim, várias estratégias foram desenvolvidas para contornar este problema, onde entre as mais comuns se destacam: solubilização do polímero em sistemas especiais [54, 55], síntese de derivados

solúveis da PANI com propriedades semelhantes [56, 57], solubilização induzida pelo contra-íon [58], preparação de blendas com polímeros convencionais facilmente processáveis [59-68], suspensões em líquidos não-condutores [69], e polimerização interfacial [148]. Esta última abordagem tem apresentado resultados interessantes para a preparação de circuitos impressos, onde plantas piloto foram desenvolvidas para preparação de transistores [70].

Outra alternativa para resolver o problema consiste no desenvolvimento de novas rotas de síntese. Entre estas, a síntese fotoquímica se destaca por apresentar certas vantagens com relação aos métodos convencionais de síntese. A síntese fotoquímica, embora já conhecida e aplicada há algum tempo na indústria eletrônica para proteção de superfícies metálicas de dispositivos eletrônicos e na preparação de circuitos impressos com polímeros convencionais [71], somente recentemente vem recebendo atenção para obtenção de PCIs. Em comparação com as rotas de síntese química e eletroquímica, a rota fotoquímica para PCIs tem como vantagens a preparação de imagens ativas (imagens capazes de terem suas propriedades óticas e elétricas controladas por estímulos externos) [11] e também a preparação de padrões condutores com amplas utilidades em processos litográficos, fotográficos e a preparação de memórias óticas permanentes. Outra vantagem da síntese fotoquímica é a possibilidade da preparação *in situ* de filmes finos de PCIs sobre superfícies de materiais não condutores como plástico e papel, como também sobre superfícies condutoras e semicondutoras, superando os métodos eletroquímicos convencionais que são restritos à formação de filmes finos apenas sobre superfícies condutoras e semicondutoras [72].

Os métodos alternativos de síntese poderão contribuir para o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas com os PCIs. Na literatura [149], por exemplo, esta tendência tem se refletido pelo crescente número de publicações na área, as quais impressionam não somente pela quantidade, mas principalmente pela variedade de estratégias e métodos empregados. Nesta perspectiva, o uso de novas abordagens de síntese empregando rotas ainda pouco exploradas como o uso de radiação ionizante e ultrassom, pode se revelar bastante interessante na área de desenvolvimento de PCIs.

CAPÍTULO 3- RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA, RAIOS X, RAIOS γ E ONDAS ULTRA SÔNICAS

3.1 Fotoquímica: Conceitos Básicos

Reação fotoquímica é uma reação química induzida por luz que geralmente ocorre com a participação de uma espécie química (cromóforo) no estado excitado provocado pela absorção de luz. Por ser instável, a espécie química excitada pode sofrer decaimento radiativo retornando ao estado fundamental ou reagir quimicamente com outras espécies presentes no meio [73].

Para que ocorra uma reação fotoquímica é necessário que haja a geração de um estado excitado, que neste caso é formado por incidência de luz. A natureza da luz pode ser natural ou artificial. A fonte de luz natural mais importante é o sol, cuja luz chega à superfície terrestre numa larga faixa de comprimentos de onda que vai do infravermelho (700 nm), visível (370 - 700 nm), até ultravioleta (200 - 370 nm). As fontes artificiais mais importantes são as lâmpadas de origem convencional ou fluorescente. Nas lâmpadas convencionais um filamento metálico aquecido emite radiação na região do visível e do infravermelho, enquanto que as lâmpadas fluorescentes, emitem luz ultravioleta. Para os experimentos fotoquímicos deste trabalho utilizou-se uma lâmpada fluorescente com vapor de mercúrio sem revestimento [73].

Com relação aos mecanismos envolvidos nas reações fotoquímicas, denominam-se *mecanismos de iniciação* todos aqueles em que uma espécie química chamada de iniciador (*fotoiniciador*), **I**, absorve radiação e se decompõe em radicais livres dando início a um processo de reação radicalar (esquema 1), ou estando no estado excitado reage com moléculas presentes no meio para dar um produto final ou um precursor para outra reação (esquema 2) [73].

Esquema 1

- a) $I + h\nu \rightarrow I^*$ (I = iniciador; I^* = iniciador no estado excitado)
- b) $I^* \rightarrow A\cdot + B\cdot$ ($A\cdot$ e $B\cdot$, radicais livres oriundos da decomposição do iniciador após excitação por fótons)
- c) $A\cdot$ ou $B\cdot + M \rightarrow C$ ou $D + M\cdot$ (reação dos radicais livres gerados da decomposição do iniciador com moléculas (M) presentes no sistema; as moléculas M não necessariamente precisam ser monômeros)

Esquema 2

- d) $I + h\nu \rightarrow I^*$
- e) $I^* + MH \rightarrow I + M\cdot + H\cdot$ (reação do iniciador no estado excitado com moléculas presentes no sistema)

Para PCIs o mecanismo de polimerização fotoquímica pode se dar através do mecanismo com iniciador ou pela fotoexcitação do monômero. Na polimerização através do mecanismo com iniciador, o fotoiniciador geralmente é um sólido, em cuja superfície são gerados, por ação da radiação incidente, buracos (h^+) que são capazes de oxidar o monômero e promover a polimerização (Figura 5a). Já na polimerização por foto excitação, o monômero, que neste caso é o próprio cromóforo, é excitado e oxidado, por transferência de elétrons para um receptor presente no meio. O cátion radical formado a partir do monômero excitado, então reage com outro monômero e dá origem por meio de acoplamentos sucessivos ao crescimento da cadeia [25] (Figura 6b). Para processos com fotoiniciadores, polímeros como derivados de PTh e PPy já têm sido sintetizados satisfatoriamente sobre superfícies de GaAs e Si (silício) [74]. Para processos por fotoexcitação, poliazepinas e PPy também foram sintetizados [75].

Para PANI o processo de fotopolimerização descrito na literatura tem sido obtido pelo mecanismo com iniciador, onde TiO_2 (na forma alotrópica anatase) além de complexos de rutênio $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ e de cobre agem como iniciadores [76]. Entretanto,

deve-se ressaltar que para os últimos agentes iniciadores há o inconveniente de se requerer a presença tanto de dímeros de $C_6H_5NH_2$ (*p*-aminodifenilamina) como de substâncias receptoras de elétrons.

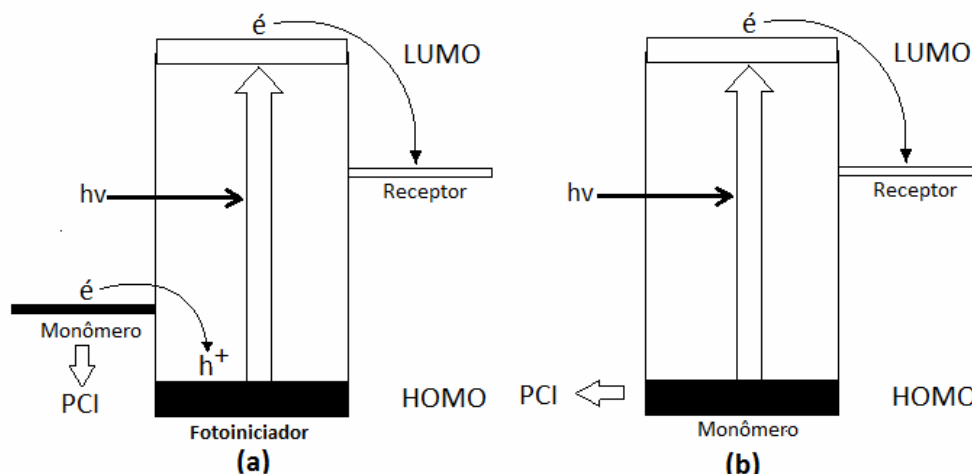


Figura 06: Mecanismo de polimerização fotoquímica para PCIs: (a) sistemas com fotoiniciadores; (b) sistemas por fotoexcitação do monômero.

3.2 Radiação de Alta Energia: Considerações Gerais

As radiações de alta energia, ou radiações ionizantes, são radiações eletromagnéticas cujos comprimentos de onda situa-se entre 10^{-5} a 100 nm, o que corresponde a energias da ordem de 10^{13} a 10^3 kJ mol⁻¹ [73]. Devido à sua elevada energia essas radiações não podem ser absorvidas por cromóforos como nas reações fotoquímicas da seção anterior.

Os principais tipos de radiação de alta energia são: a radiação gama e os raios X. Como principais fontes de radiação de alta energia destacam-se [73]: a fonte de Cobalto-60 - com tempo de meia vida de 5,3 anos e energia de 1,1 e 1,3 MeV; e a fonte de Césio-137 - com tempo de meia vida de 30,2 anos e energia de 0,6 MeV. Por outro lado, os raios x podem ser produzidos pela colisão de elétrons acelerados em alvos apropriados, ou produzidos em aceleradores de partículas do tipo *síncrotron*.

3.2.1. Radiação γ : Conceitos Básicos

Isótopos instáveis sofrem desintegração espontânea e transformam-se em isótopos mais estáveis. Este processo pode ocorrer através de vários mecanismos tais como emissão de partículas, ou fótons de alta energia, cuja natureza depende das propriedades do núcleo que está se desintegrando, denominado nuclídeo pai. Os tipos de partículas mais comuns emitidas pelos núcleos são: partículas alfa (α) e beta (β^- ou β^+). Outros processos de desintegração consistem na captura de elétrons e emissão de raios γ [77]. Esta última forma de desintegração (de maior interesse neste trabalho) consiste de um fóton de alta energia que está situada entre 0,03-3 MeV dependendo do tipo de núcleo.

A radiação γ se diferencia das demais formas de radiações eletromagnéticas principalmente quanto à sua origem: enquanto os raios X são emitidos quando elétrons de camadas internas são arrancados por elétrons de alta energia (resultando assim num estado eletrônico vazio, que será preenchido pelo decaimento de elétrons que estão no próximo nível), os raios γ são emitidos devido às mudanças ocorridas no núcleo atômico. Realmente isto ocorre quando um núcleo emite uma partícula alfa ou beta, neste caso o nuclídeo filho pode ser obtido no estado fundamental ou no estado excitado dependendo da energia da partícula emitida. Se o nuclídeo foi formado no estado excitado este decai para o estado fundamental emitindo um fóton de alta energia, que corresponde à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental.

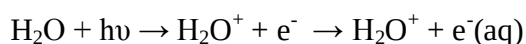
A interação da radiação γ ou raios X com a matéria é comumente conhecida como interação *indiretamente ionizante* em contraste com as interações de partículas carregadas eletricamente (partículas $\alpha(+)$ e $\beta(-;+)$) que são *diretamente ionizantes*. Tais interações independentemente de sua natureza produzem elétrons de alta energia (elétrons secundários, $e_{(s)}$) que, ao interagirem com o meio material, promovem ionizações ou excitações dos níveis de energias que levam a ruptura de ligações e a formação de radicais livres (altamente reativos) e pares iônicos. Um único elétron secundário resultante da interação de raios γ de uma fonte de ^{60}Co com energia 1,33 MeV com a matéria, é capaz de produzir algo em torno de 40 000 pares de íons [73, 77]

Os principais tipos de efeitos da interação das radiações γ com a matéria são: efeito fotoelétrico, efeito Compton, produção de pares e espalhamento Thomson [77]. A

probabilidade de ocorrência de cada um deles depende do nível de energia das radiações incidentes e da natureza dos átomos sobre os quais a radiação incide.

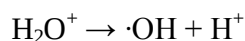
3.2.2 Produção de Elétrons Hidratados e Radicais Livres em meio Aquoso

Quando irradiamos com radiação γ soluções ou misturas onde a água é o solvente, o resultado da interação pode ser dado por [78]:

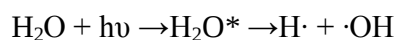


O elétron que deixa a molécula de H_2O no processo de ionização é então ‘aprisionado’ por outras moléculas de H_2O , que devido à sua natureza polar, se posicionam de tal forma que os átomos de hidrogênio, polarizados positivamente, ficam mais próximos do elétron e os átomos de oxigênio, mais distantes. Esse arranjo é denominado elétron hidratado, $\text{e}^-(\text{aq})$.

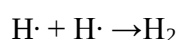
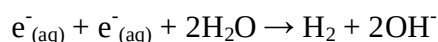
A molécula de água ionizada, H_2O^+ , pode também se dissociar, propiciando a formação de íons hidrogênio e ao radical livre hidroxila, conforme ilustrado abaixo.



Outro mecanismo possível devido à radiólise da molécula de água é à formação de radicais livres $\cdot\text{H}$ e $\cdot\text{OH}$ que, sendo altamente reativos interagem quimicamente entre si ou com as moléculas do meio, modificando-as [79].



Os principais produtos resultantes da radiólise do H_2O que reagem com substratos químicos ou entre si, são mostrados abaixo [79]:





Do ponto de vista de aplicação tecnológica o uso da radiação γ como método alternativo de esterilização tem despertado grande interesse nos últimos anos devido ao seu excelente desempenho frente aos métodos tradicionais. Produtos alimentícios, cosméticos, materiais cirúrgicos descartáveis, vacinas e soros são apenas alguns dos produtos que podem ser facilmente descontaminados [80]. Uma boa razão para este conjunto de aplicações nesta área pode em parte ser atribuída à baixa temperatura (este tipo de energia não aquece excessivamente o produto) e à facilidade de esterilização. O alto poder de penetração da radiação permite ainda que o material a ser esterilizado seja irradiado mesmo depois de embalado sem que haja perdas na eficiência da descontaminação, eliminando de forma notável o número de etapas envolvidas com surpreendente economia de tempo.

Outra área de aplicações da radiação γ tem sido a sua utilização na preparação de nanopartículas. Sínteses de nanopartículas coloidais de ouro e prata foram desenvolvidas em meio aquoso e na ausência de oxigênio, irradiando-se soluções diluídas dos respectivos íons com uma dose de 20 kGy. A concentração dos colóides formados foi 100 vezes maior do que a obtida por redução com citrato (um redutor padrão para síntese de nanopartículas de prata) [81]. Nanopartículas magnéticas cúbicas de Fe_3O_4 com tamanho de 21nm e elevada homogeneidade também foram obtidas à temperatura ambiente empregando uma dose de 10 kGy [82].

Para polímeros a interação com a radiação γ , em geral, provoca drásticas mudanças em sua estrutura molecular. Quebra de ligações, produção de insaturações, formação de radicais livres e reticulação são alguns dos principais efeitos que podem vir a ocorrer durante a interação. A reticulação e a quebra das cadeias, por influenciarem decisivamente as propriedades físicas do material, são as mudanças estruturais de maior interesse científico [83].

Apesar dessas limitações, a procura por polímeros sintéticos para pesquisas na área de dosimetria vem crescendo cada vez mais nos últimos anos devido à necessidade de materiais que possibilitem a determinação da dose. O polímero neste caso serve como matriz enquanto que a determinação da dose é realizada por um corante sensível à radiação que é previamente incorporado à matriz polimérica. Atualmente os polímeros mais

utilizados (ou que estão em estudo) com o intuito de atender as necessidades acima são: poli (metacrilato de metila) [84a], poliestireno [84b], polipropileno [84c], poli (cloreto de vinila)PVC [84d], poli (álcool vinílico) PVA [84e].

Com relação aos polímeros condutores, estudos relacionados aos efeitos da radiação ionizante neste material são escassos. Entretanto, já se sabe que a radiação pode provocar significativas mudanças no seu estado de oxidação e na sua estrutura molecular, alterando assim sua condutividade elétrica. Embora ainda não se tenha um conhecimento aprofundado sobre os mecanismos de interação da radiação ionizante com o polímero condutor, tem-se observado experimentalmente uma dependência entre a condutividade elétrica destes com a dose da radiação [85].

Em PANIs a irradiação de filmes sólidos e na forma de pastilhas (“pellet”) indicaram uma variação na condutividade elétrica do polímero em função da dose [43]. Em solução, interconversões entre diferentes estados de oxidação da PANI também foram observadas, onde se constatou a conversão quase completa da base esmeraldina para a base leucoesmeraldina quando irradiada com radiação γ .

Uma possível explicação para este comportamento da PANI baseia-se nas condições de irradiação. Um dos principais fatores que afetam as características físicas do polímero é a presença de H_2O residual, presa entre as cadeias, ou como solvente durante a irradiação. A irradiação provoca a radiólise das moléculas de H_2O , o que por sua vez gera diferentes espécies químicas, dentre as quais radicais livres altamente reativos. Estas espécies podem então reagir com a PANI provocando mudanças na cadeia com conseqüentes alterações nas propriedades do polímero [86].

Dois fenômenos simultâneos podem em geral ocorrer durante a irradiação da PANI: oxidação da cadeia polimérica e radiólise das moléculas de H_2O adsorvidas no polímero. Na Figura 07 é mostrado o modelo mais aceito para explicar o comportamento elétrico da PANI exposto a radiação γ do ^{60}Co [87].

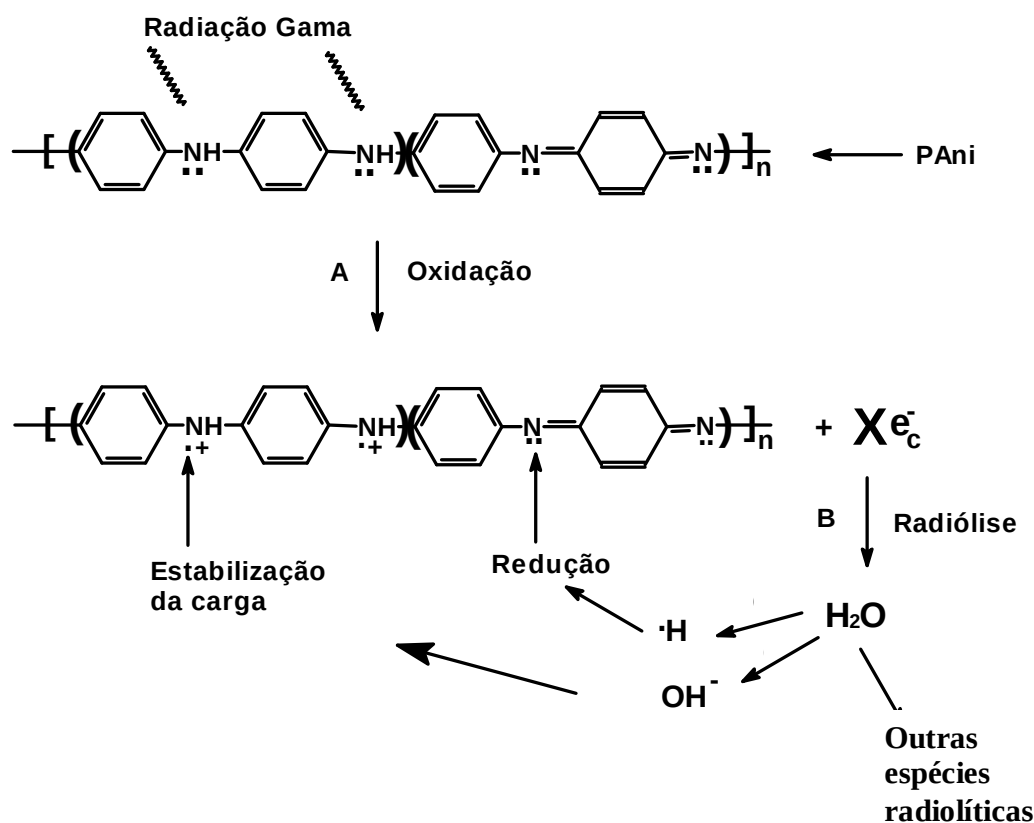


Figura 07: Modelo para o mecanismo da interação da radiação γ com a PANI em presença de H_2O [87].

Embora outras formas de interação da radiação γ com a PANI sejam possíveis, o efeito mais provável de ocorrer seria o efeito Compton. Neste caso o fóton incidente interagindo elasticamente com um elétron periférico (elétron Compton) cede parte de sua energia para este arrancando-o do átomo enquanto continua sua trajetória dentro do material com uma energia menor e numa outra direção. Para a PANI esta interação pode ser vista da seguinte maneira: ao interagir com a PANI geram-se íons (PANI^+) e elétrons Compton (e^-). Os elétrons Compton por sua vez ao interagirem com outras moléculas do polímero perdem sua energia cinética originando mais íons (PANI^+), elétrons secundários (e^-) e moléculas excitadas (PANI^*). Os elétrons secundários gerados possuem energia suficiente para ionizar e excitar várias outras moléculas poliméricas (ou de H_2O), antes de serem capturados pelo meio, podendo assim serem absorvidos por uma molécula neutra do polímero, formando um ânion (PANI^-), ou se recombinar com um cátion produzindo moléculas excitadas (PANI^*). Por sua vez as moléculas excitadas podem facilmente ser

dissociadas em radicais ($\text{PANI}^\bullet + \text{PANI}^\bullet$), íons ($\text{PANI}^+ + \text{PANI}^-$) ou dissipar sua energia e voltar a seu estado inicial (PANI).

Desde que a PANI é um polímero higroscópico [88] este modelo propõe que ocorra ao mesmo tempo oxidação do polímero e radiólise das moléculas de H_2O , originando espécies radiolíticas. Dentre estas destacam-se o $\text{H}^\bullet$ e OH^- as quais interagem com a PANI provocando diferentes efeitos como mostrado na Figura 07. O $\text{H}^\bullet$ age como redutor e a OH^- como um contra-íon, ambos promovendo a dopagem da PANI, e conseqüentemente um aumento na condutividade do polímero.

Este modelo permite concluir que as mudanças mais significativas na condutividade da PANI depois de irradiada estão diretamente relacionadas com o grau de umidade existente no sistema polimérico.

Apesar dos progressivos avanços na área de dosimetria, estudos relacionados à aplicação da radiação γ como metodologia para obtenção de PCIs permanecem um campo ainda pouco explorado. Isto é comprovado pelo reduzido número de publicações encontrados na literatura. Basicamente os trabalhos encontrados envolvem sínteses com Au ou Ag, onde um oxidante auxiliar (p.e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) é adicionado para aumentar o rendimento da síntese [89]. Nestes trabalhos, enfatiza-se a influência da radiação γ sobre a morfologia e no tamanho das nanopartículas de PANI e do metal reduzido (Au e Ag). Pouca ênfase é dada ao estudo do mecanismo de síntese como, por exemplo, a influência sobre o produto final das diferentes espécies químicas presentes no meio reacional como contra-íons, solventes, os quais podem eventualmente vir a sofrer radiólises gerando novas espécies químicas (espécies transientes altamente reativas como radicais livres). Informações sobre a possibilidade das nanopartículas metálicas formadas desempenharem um papel catalítico também continuam desconhecidas, como também os limites de doses acima dos quais o polímero passa a sofrer degradação. Estas são algumas questões importantes que permanecem sem solução mas que precisam ser melhor compreendidas antes que se pense utilizar metodologia de síntese em larga escala.

3.3. Ultrassom: Conceitos Básicos e Aplicações

Denominam-se ondas ultra sônicas as ondas cuja frequência (do som) situa-se entre 16 KHz a 1 MHz [90]. Estas, ao contrário das ondas eletromagnéticas, requerem um meio com propriedades elásticas para que possam se propagar. Dessa maneira o material vibrante (em geral um material piezolétrico) transfere para as moléculas vizinhas seu movimento, e estas moléculas, antes de retornarem para posição de equilíbrio, transmitem esse movimento para outras moléculas ao seu redor, dando origem a ciclos periódicos de compressão e expansão. Tais ciclos são responsáveis pelo aparecimento do fenômeno conhecido como cavitação, que surge quando as forças de atração intermoleculares das moléculas no líquido não são fortes o bastante para mantê-las coesas, resultando na formação de pequenas microcavidades que ao atingir um tamanho crítico sofrem colapso (implodindo) como mostra a Figura 08.

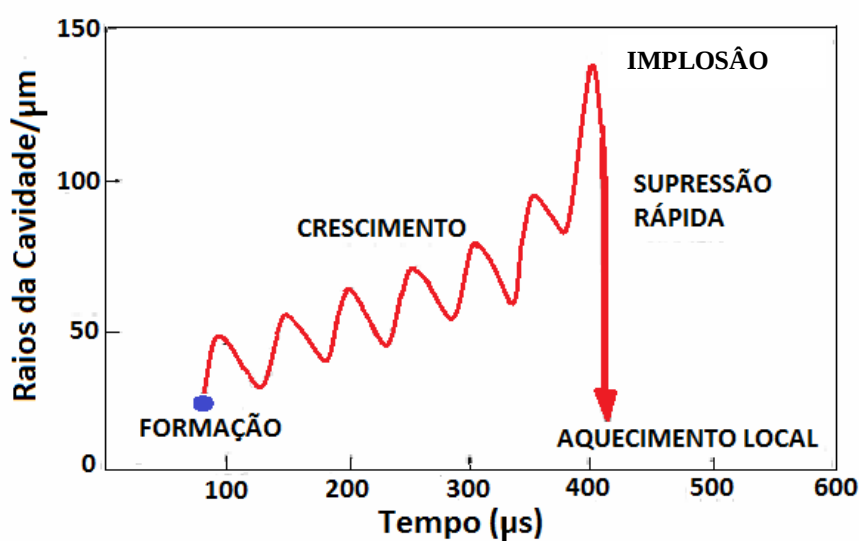


Figura 08: Etapas de crescimento e implosão de microcavidades num líquido irradiado com ultrassom [90].

Quando, em consequência destas implosões, várias substâncias capazes de promover reações químicas são produzidas, este fenômeno é chamado de *sonoquímica* [91]. As duas principais teorias que tentam explicar os eventos sonoquímicos são: (1) teoria “*hot-spot*” (2) teoria “*elétrica*”[92]. Neste trabalho adotamos a teoria hot-spot por ser a mais usual da literatura e por ter se mostrado satisfatória.

Na teoria hot-spot as reações químicas em solução ocorrem devido à interação entre substâncias estáveis presentes no meio (substrato) e substâncias transientes instáveis (geralmente radicais) que são formadas como consequência do fenômeno de cavitação. Três regiões distintas na teoria hot-spot são postuladas para a ocorrência dessas reações [93]: (1) núcleo da microcavidade; (2) interface e (3) bulk da solução (seio da solução)(ver Figura 09).

**Seio da solução
ou região de
bulk**

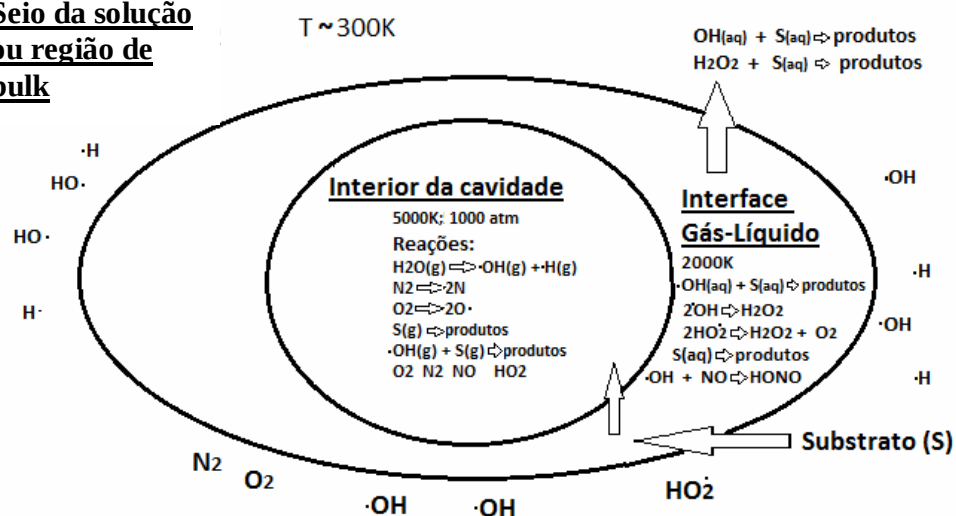


Figura 09: Três regiões de reação no processo de cavitação [150].

No núcleo da microcavidade, condições extremas de temperatura (5000 K) e pressão (1000 atm) são geradas causando quebra de ligações de moléculas no estado gasoso, formação de radicais livres e estados excitados (sonoluminescência). Os radicais gerados por sua vez podem também reagir uns com os outros para formar novas moléculas e novos radicais que se difundem para o bulk da solução para atuarem como oxidantes, ou como redutores. Na interface líquido-gás a temperatura pode chegar a 2000 K no momento da implosão. Com efeito, é nesta região onde se acredita ocorrerem a maior parte das reações importantes envolvendo radicais e substratos. No bulk da solução apenas uma pequena fração dos radicais formados nos dois primeiros sítios reagem com substratos, sendo mais pronunciadas reações secundárias [94].

Se o meio for aquoso, as condições de temperatura e pressão pontualmente gerados durante a cavitação dão origem a espécies químicas altamente reativas, tais como: $\cdot OH$, $\cdot H$,

HO_2 e H_2O_2 . Estes por sua vez podem dar início a diversas reações de óxido-redução. Com efeito, oxidação sonoquímica tem sido uma ferramenta bastante eficaz junto com diversas outras tecnologias de oxidação avançada, para o tratamento de poluentes orgânico, o qual tem na formação do radical $\bullet\text{OH}$ (oxidante poderoso) seu mais importante aliado [95].

A produção de espécies químicas por ultrassom é uma excelente alternativa para geração *in situ* de reagentes para análise química. Sendo assim, processos de análise que necessitam, por exemplo, de H_2O_2 para que determinada reação ocorra, podem fazer uso da produção sonoquímica desse reagente empregando H_2O deionizada. A concentração e a natureza das espécies assim geradas, porém, são dependentes das características químicas do meio. Dessa forma quando se satura diferentes soluções com Ar, N_2 , O_2 ou He, verifica-se um significativo aumento na concentração de peróxido gerado em presença de Ar em comparação com os outros gases. Entretanto, é possível diminuir drasticamente a taxa de formação de H_2O_2 quando se adiciona NaCl à solução aquosa [96]. Outros fatores como a frequência e potência, pressão de vapor, condutividade térmica do solvente, presença de sólidos no meio exposto ao campo ultra sônico, temperatura, viscosidade e tensão superficial também exercem uma marcante influência na formação das espécies químicas, uma vez que estas influenciam diretamente a formação e colapso das microcavidades (cavitação) [97].

Do ponto de vista de aplicação, ondas ultra sônicas têm sido largamente utilizada na indústria para limpeza de materiais, soldas de plásticos, preparação de emulsão e suspensão, desgaseificação de solventes e avaliação não destrutiva de materiais, isto é, a obtenção de informações sobre defeitos, fraturas e aglomerados. Em hospitais o ultrassom tem sido usado para análise de imagem e estimulação do calo ósseo [90].

Com relação às reações químicas, o ultrassom pode promover uma maior homogenização do sistema reacional contribuindo para uma maior cinética de reação. Neste caso cuidados com certos fatores como controle da temperatura de reação, potência do ultrassom e do intervalo de tempo de sonicação são indispensáveis para que resultados reprodutíveis sejam alcançados. Na maioria das sínteses orgânica o uso do ultrassom favorece a interação entre diferentes fases da mistura, facilitando assim a migração do nucléofilo para fase orgânica e o seu conseqüente ataque. A redução de hidrocarbonetos aromáticos com metal alcalino e reações que utilizam zinco metálico como catalisador

também são fortemente favorecidos pelo ultrassom em razão da limpeza da superfície provocados pela vibração, e pelo aumento da área superficial do metal, contribuindo para um maior contato entre reagentes e catalisador [90]. Como exemplo podemos citar a formação de carbeno e a redução de haletos metálicos binários com ultrassom [98].

Com relação aos polímeros convencionais a exposição prolongada de suas soluções ao ultrassom de alta energia provoca uma diminuição progressiva na viscosidade do meio. Esta diminuição está associada à degradação das cadeias, que ocorre em virtude do aumento das forças de fricção desenvolvidas entre o rápido movimento das moléculas grandes e pelos radicais livres gerados no meio. Resultados experimentais mostram que é possível aumentar ou minimizar respectivamente esta degradação através da adição de gases diatômicos (N_2 , O_2 , H_2) e gases poliatômicos (NH_3 , SO_2 , CO_2). Mas para todos os casos solventes pouco voláteis ou intensidades altas do ultrassom degradam indiferentemente o polímero, tornando irrelevantes aspectos referentes à natureza do gás [90]. Entretanto, também é possível utilizar o ultrassom para promover a polimerização em sistemas contendo apenas monômeros ou monômeros mais iniciador originando a polímeros e copolímeros. Assim, nitrobenzeno, metilmetacrilato e outros monômeros já foram polimerizados [90]. Porém, devido ao fato de haver degradação posterior do polímero esta rota tem recebido pouca atenção.

Outro exemplo sobre a utilização das ondas ultra sônicas pode ser dado na área de nanotecnologia onde diversas metodologias utilizando ultrassom foram propostas para preparação de materiais nanoestruturados. Uma das razões para isso se deve às vantagens que o uso do ultrassom apresenta para síntese de nanopartículas quando comparada a outras metodologias. As nanopartículas obtidas com ultrassom atingem um tamanho mínimo, devido ao atrito e porque são impedidas constantemente de sofrer agregação pelas ondas ultra sônicas que agem sempre no sentido de dispersá-las. Várias formulações empregando os mais diferentes tipos de substâncias já foram empregadas para preparação de nanopartículas com ultrassom como exemplos temos a preparação de nanopartículas de Au, Ag, Fe, Pd; de óxidos nanofásicos como: ZnO , ZrO_2 de nanotubos de carbono e etc [91].

Com relação aos PCIs o uso primário ou auxiliar do ultrassom em reações de polimerização tem progressivamente aumentado nos últimos anos. Possivelmente devido à influência que o mesmo causa na morfologia do polímero e conseqüentemente nas suas

propriedades elétricas e magnéticas. Além disso, como em geral a síntese ocorre em paralelo à formação de nanopartículas metálicas (isto é, formação de compósito polímero/nanometal) isto deve ter motivado a sua utilização mais acentuada nas pesquisas. Como exemplo, nanocompósitos de PPy com Au e Pt em presença de dodecil sulfato de sódio e *N*-vinil-2-pirrolidona (usados como estabilizantes das nanopartículas) têm sido obtidos empregando ultrassom [99]. A eletrodeposição de filmes de politiofeno e derivados auxiliados por ultrassom também tem sido preparada [100]; neste caso as ondas ultrasônicas aumentam a difusão dos monômeros diretamente para a superfície dos eletrodos resultando em um polímero com baixa dopagem e, conseqüentemente, com baixa condutividade elétrica.

Em particular, para PANI o uso do ultrassom como ferramenta auxiliar de síntese tem permitido a obtenção de um polímero com morfologia predominantemente fibrilar e melhor solubilidade. A influência na solubilidade decorre do atrito entre as partes da fibra e do efeito dispersante provocado pelas ondas de ultra sônicas que evitam que as dimensões das fibras sofram um aumento prejudicando a solubilidade. Através de variações na nova rota de síntese soluções coloidais e compósitos de PANI-Au [101], PANI-Cu, PANI-CuO [102] foram preparados.

Na maioria desses trabalhos, entretanto foi feita a adição de um oxidante (tais como H_2O_2 e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, Au^{3+} , etc) para promover a polimerização da anilina em solução, em lugar de se utilizar os radicais livres obtidos da sonólise do H_2O . Assim, em experimento não tão recente, Azevedo e colaboradores [151] observou que uma reação redox ocorre ao se sonicar uma solução de PANI-EB em DMSO, mas que o mesmo não ocorre se condições anídras forem mantidas no experimento. A investigação levou a constatação de que uma reação entre as cadeias do polímero e os radicais $\text{H}\cdot$ e $\cdot\text{OH}$ formados da sonólise do H_2O seriam responsáveis pela reação redox. Como consequência desses resultados, foi criado nesse trabalho uma nova linha de investigação que tem como finalidade explorar o potencial oxidativo dos radicais formados com ultrassom na síntese de PCIs.

CAPÍTULO 4- PROCESSO SOL-GEL

4.1 Processo Sol-gel e Materiais Híbridos

O desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho juntamente com a necessidade de se otimizar estas propriedades forma uma área de grande interesse e de constante expansão nas ciências de materiais [103]. Como exemplo pode citar a preparação de matrizes inorgânicas hospedeiras pelo processo sol-gel, o qual tem conseguido estabelecer um elo, antes pouco explorado, entre a química inorgânica (hospedeiro) e a química orgânica (convidado), fato este comprovado pelo crescente número de publicações de trabalhos sobre híbridos encontrados na literatura [104].

Historicamente a primeira síntese pelo método sol-gel data do século XIX com os trabalhos de Enbeman e Graham [103] que prepararam um vidro de SiO_2 a partir da hidrólise ácida do tetraetil ortossilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Até então a metodologia para preparação de vidros e cerâmicas consistia na fusão de óxidos em fornos a altas temperaturas. A possibilidade de se trabalhar a temperatura ambiente sem degradação térmica de substâncias orgânicas estimulou a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais inorgânico/orgânico via sol-gel.

Conceitualmente sol é uma dispersão coloidal de sólido em líquido que experimentalmente pode ser comprovado devido à capacidade de espalhar luz visível [103]. Inversamente, gel é definido como sendo uma dispersão coloidal de líquido em sólido. A transição entre os dois estados, sol e gel, pode se dá pelo crescimento de uma rede tridimensional através do arranjo de partículas coloidais, ou pela formação de um polímero inorgânico, ou através da hidrólise e policondensação de um composto organometálico [103]. Os detalhes do processo para a formação do SiO_2 a partir da hidrólise do TEOS pode ser visto na Figura 10, onde inicialmente, as moléculas do TEOS sofrem hidrólise formando moléculas de silanol. As moléculas de silanol por sua vez reagem entre si através da formação das ligações Si-O-Si através do processo conhecido como policondensação. À medida que a rede vai se formando, e as reações de eliminação de H_2O envolvendo os grupos OH do silanol vão progredindo, a distância intermolecular diminui, e, conseqüentemente, ocorre uma contração na estrutural tridimensional da rede em formação

levando a expulsão de moléculas do solvente da matriz. Este processo é chamado de *sinérese*.

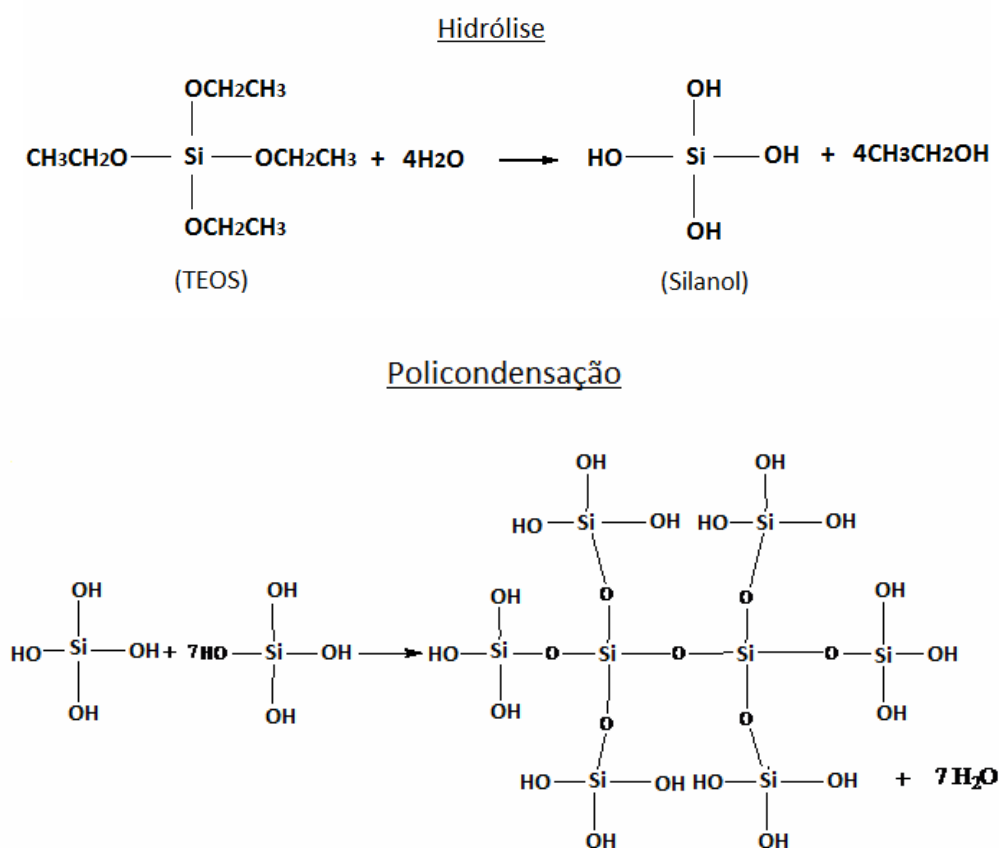


Figura 10: Hidrólise do TEOS e policondensação do silanol.

A formação de géis também pode ocorrer por meio da ligação entre cadeias poliméricas dispersas em um líquido (chamados de géis poliméricos). Como exemplo podemos citar géis formados a partir da mistura de soluções de sais de Al, Ca e Fe (III) com soluções de polifosfato de sódio $[(\text{NaPO}_3)_n]$ [105].

Os géis formados pela combinação de sais de Al e soluções de $[(\text{NaPO}_3)_n]$, polifosfato de alumínio (AlPP), são redes supramoleculares iônicas, onde as cadeias do polímero se mantêm interconectadas por íons Al^{3+} . Diferentemente do gel de SiO_2 , não ocorre policondensação, mas interações eletrostáticas entre sítios negativos da cadeia do polifosfato e os íons positivos do alumínio formando uma estrutura tridimensional (Figura

11). A fase líquida aprisionada na matriz é um excelente meio para a incorporação de substâncias (convidado) previamente dissolvidas na solução inicial. O gel de AlPP (*aluminium polyphosphate*) obtido é transparente, o que o torna interessante para a inclusão de moléculas orgânicas que possuam propriedades óticas como a PANI.

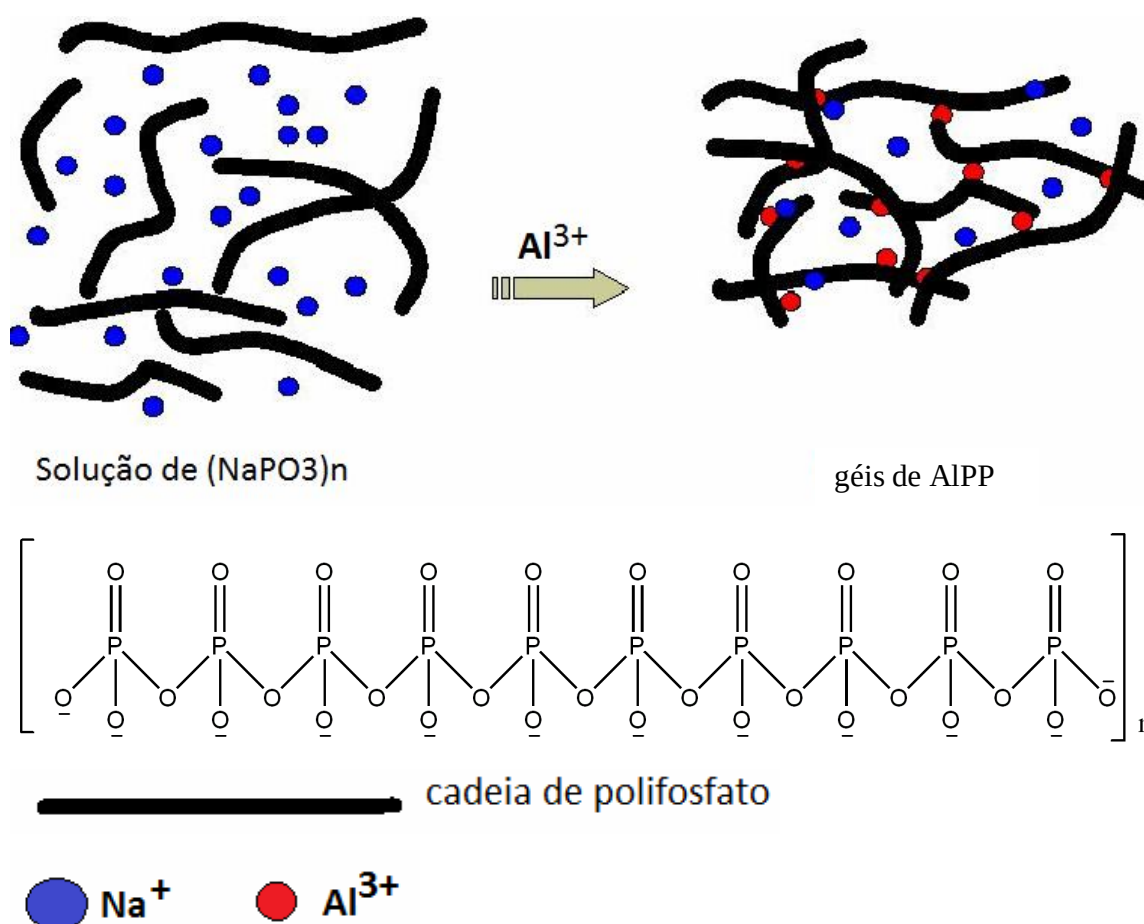


Figura 11: Esquema representando a formação de gel de AlPP pela associação eletrostática entre os íons de Al^{3+} e polifosfato.

Do ponto de vista tecnológico, algumas propostas de aplicação para híbrido orgânico/inorgânicos utilizando PCIs tem sido desenvolvido em diversas áreas. Sendo assim, híbridos com PCIs para utilização como eletrodo em eletroquímica foram desenvolvidos onde a fase inorgânica do eletrodo é constituída pelo próprio anion dopante ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) proveniente do ácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (ácido fosfomolibdico) que atua como

oxidante na polimerização da anilina e do pirrol (os quais irão constituir a fase orgânica). Estes eletrodos apresentam boa condutividade e desempenho eletroquímico [106]. Através do método sol-gel híbridos de sílica e PANI foram obtidos na forma de filmes visando futuras aplicações como proteção transparente a radiação eletromagnética [107]. Da mesma forma híbridos de sílica e PANI foram obtidos por de Azevedo W. M e colaboradores [108] através do método sol-gel, onde TEOS (precursor da fase inorgânica) e PANI foram simultaneamente dissolvidos em HCOOH (ácido fórmico). Nesta proposta de preparação um único solvente desempenha uma dupla função: a de solvente e a de catalisador para hidrólise ácida do alcóxido de silício. Esta nova metodologia tem a vantagem de eliminar o número de etapas do processo de preparação como também a de produzir um híbrido com excelentes propriedades óticas, cuja sensibilidade a vapores ácidos ou básicos foi proposta como novo sensor de pH no estado sólido. Outro exemplo de preparação de híbridos é o sistema PANI-V₂O₅ para uso como cátodo em células eletroquímicas de lítio [109] e nanocompósitos de vidro poroso Vycor (PVG) com PANI e PPy para utilização como sensores óticos de pH [110].

Com relação aos híbridos de AlPP com PCIs as propostas de aplicação tecnológicas são praticamente inexistentes apesar das vantagens únicas de transparência e maleabilidade da matriz de AlPP. Os únicos híbridos de AlPP com PCIs (PANI e PPy) relatados na literatura foram sintetizados por via química por Zarbin et al [111], cujo produto final é um material com coloração e propriedades óticas do PCIs e com propriedades mecânicas do gel de AlPP [112]. A porosidade e a permeabilidade deste híbrido a vapores de NH₃, o qual tem como consequência a desprotonação do polímero que é acompanhada por uma notável mudança espectral na região do visível do mesmo, permitiu aos autores sugerir sua aplicação como sensor de gás NH₃.

Na área de dosimetria para radiação ionizante (raios γ e raios X) o crescente interesse de inúmeros grupos de pesquisa para o desenvolvimento de materiais híbridos combina com a procura por novos materiais capazes de substituir os atuais sistemas de detecção. Neste caso, a preparação de materiais híbridos de baixo custo capazes de dar uma resposta rápida mediante uma mudança de cor, seriam extremamente interessante para o desenvolvimento de um novo sensor ótico para medir altas doses de radiação.

CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Reagentes

Todos os reagentes empregados nos experimentos foram de grau analítico. Anilina ($C_6H_5NH_2$), *N*-metil-anilina ($C_6H_5NHCH_3$) e Hidróxido de Amônio (NH_4OH), Nuclear; Ácido Nítrico (HNO_3), Clorofórmio (CH_3Cl) e Acetona ($(CH_3)_2CO$), Cinética; Nitrato de Prata ($AgNO_3$); Dimetil Sulfóxido (DMSO), Riedel-de Haen; Ácido Clorídrico (HCl), Nitrato de Sódio ($NaNO_3$), Cloreto de Sódio (NaCl), Acetato de Sódio e Nitrato de Alumínio($Al(NO_3)_3$), Zinco Metálico (Zn) e Brometo de Iridio ($IrBr_3$) Merck; Polifosfato de Sódio [$(NaPO_3)_n$], (Vertec); Iodeto de Potássio (KI) isopropanol ($CH_3CH(OH)CH_3$), Vertec; Acetonitrila (CH_3CN) e Ácido Fórmico ($HCOOH$), Aldrich; Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) Quimex; e suas soluções, quando necessário, foram preparadas com água destilada e deionizada (H_2O) e purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore.

5.2. Equipamentos

Para os experimentos com radiação gama utilizou-se uma fonte de cobalto (Co-60) com uma taxa de dose de $10,042 \text{ kGy h}^{-1}$ da Radionics Laboratory, Scotch Plains, New Jersey, USA. Para os experimentos com raios X foi usada uma fonte modelo PW 1720 da Philips com alvo de Cu ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) operando a uma taxa de dose de $0,570 \text{ Gy/s}$, com voltage de 30 kV e corrente de 40 mA, onde a distância entre as amostras e a fenda do tubo foi de 33 mm.

Para os experimentos com ultrassom de alta frequência utilizou-se um equipamento montado em nosso próprio laboratório o qual operava com frequência 475 kHz e potência de 50 W cm^{-2} .

Os experimentos eletroquímicos para determinação do teor de cátions Ag^+ não incorporados ao gel de AlPP foram realizados com um potenciômetro METHRON modelo 744 pH Meter, onde uma célula convencional de dois eletrodos foi usada nos experimentos. Um eletrodo de disco de prata ($d = 5 \text{ mm}$) foi usado como eletrodo de trabalho, onde, após cada medida, o eletrodo era cuidadosamente polido usando uma suspensão aquosa de alumina $0,5 \mu\text{m}$ de diâmetro. Todos os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo

de referência de Ag/AgCl (em KCl saturado), como mostra o diagrama esquemático da montagem experimental na Figura 12.

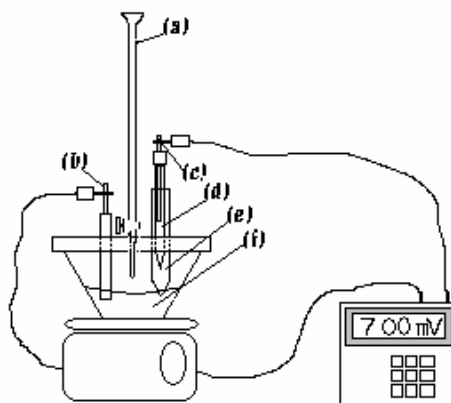


Figura 12: Sistema utilizado na titulação potenciométrica. (a) Solução de NaCl; (b) Eletrodo de trabalho (Ag); (c) Eletrodo de referência (Ag/AgCl); (d) Solução saturada de KCl; (e) Solução de NaNO_3 0,50 mol. L^{-1} ; (f) Amostra.

Os experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e medidas foram realizados num potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT 30 conectado a um computador PC através da interface externa USB, utilizando o programa Autolab the Software versão 4.9. para tratamento de dados.

Os espectros de RMN de ^{31}P dos híbridos de AIPP/PANI foram obtidos utilizando um espectrômetro da Varian Unity plus 300, e processados usando uma largura de linha de 10Hz. A deconvolução dos espectros foi realizada utilizando uma função Gaussiana disponível no software VNMR versão 6.1C. Os espectros de RMN de ^1H das PANIs alquiladas foram obtidos utilizando um espectrômetro da Varian VNMRS400-probe PFG de 5 mm.

As medidas de absorção na região do UV-visível foram realizadas num espectrômetro modelo CHEM2000-UV-Vis da Ocean Optics Inc, utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm para amostras líquidas. Para os géis de AIPP/PANI as medidas foram realizadas colocando-se diretamente um filme do gel irradiado (após prensá-

lo em placas de acrílico e deixá-lo secar até atingir uma consistência mais ou menos rígida) no suporte para cubetas do espectrômetro.

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se a técnica de pastilhas de KBr, usando o espectrômetro Bruker modelo IFS66 com transformada de Fourier (FTIR), e os resultados analisados pelo programa Spectroscopic Software OPUS da Bruker. Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro portátil da Ocean Optics, tendo como fonte de excitação um laser emitindo em 785 nm com potência de 200 mW.

As microanálises das amostras foram obtidas usando-se o Analisador elementar Carlo Erba Instruments modelo EA 1110.

As micrografias e as microanálises das amostras foram obtidas usando os microscópios eletrônicos de varredura da Jeol, modelo JSM 5900 ou o microscópio eletrônico Jeol, modelo JSM-6360 acoplado com o dispositivo EDS da Noran. As amostras foram fixadas em uma fita dupla face de carbono (presa a um cilindro de alumínio, *stubs*) e recobertas com uma fina camada de ouro com espessura de ~20 nm, depositada por *sputtering*, sob vácuo.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas utilizando um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50 e uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de N₂.

A condutividade da PANI foi determinada utilizando equipamentos da Keithley, modelo 6517A, como fonte de corrente e da Mminipa, modelo ET-2500, como voltímetro.

O estudo da massa molar média e distribuição de massas molares da PANI-RX foi realizado pelo método de cromatografia de permeação em gel (GPC), utilizando um equipamento da Viscotec Viscogel column operando a 40 °C.

As análises de difração de raios X das amostras foram realizadas no difratômetro de raios X da Rigaku DMAX, modelo 2400 usando radiação de Cu, $\alpha = 1,54178$ angstroms.

5.3. Experimentos com Radiação γ

5.3.1. Preparo de Solução

5.3.1.1. Solução de (C₆H₅NH₂) 0,50 mol L⁻¹

A C₆H₅NH₂ utilizada neste trabalho foi purificada através de destilações sucessivas e guardada em um freezer até o momento de preparar a solução. A solução foi preparada

dissolvendo-se a $C_6H_5NH_2$ pura em solução aquosa de HNO_3 para resultar, no final, nas concentrações: $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em monômero e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 (formalmente, solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de anilínio ($C_6H_5NH_3^+NO_3^-$), NA).

5.3.1.2. Solução de $AgNO_3$ $0,50 \text{ mol L}^{-1}$

A solução de $AgNO_3$ foi preparada dissolvendo-se quantidade suficiente deste sal para resultar em uma solução aquosa $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em $AgNO_3$.

5.3.2. Síntese da PANI com Radiação γ

A polimerização da $C_6H_5NH_2$ com raios γ foi realizada irradiando-se duas soluções de NA: uma com e outra sem $AgNO_3$. Em ambos os casos obteve-se um pó escuro após uma dose 10 kGy. Para a síntese com $AgNO_3$ o sistema reacional consistiu numa mistura 1:1 de soluções $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NA e de $AgNO_3$. Para a síntese sem $AgNO_3$ apenas um volume equivalente da solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NA foi irradiado. Nas duas sínteses o pó escuro obtido após irradiação foi lavado exaustivamente com H_2O , CH_3CN e, por fim, com solução $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH .

5.3.3. Experimentos Secundários para Síntese com Radiação γ

Por se tratar de uma nova rota de polimerização e por já se saber dos efeitos oxidativos que este tipo de radiação de alta energia pode causar aos polímeros em geral, decidiu-se realizar um estudo preliminar com o intuito de se avaliar de forma qualitativa o grau de degradação do polímero formado (sem prata) em diferentes doses. Sendo assim, irradiou-se por 5; 4; 3; 2; 1; 0,5 horas, volumes de 100 mL de solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de NA. Em todos os casos o pó obtido foi lavado conforme procedimento do item 5.3.2, antes de ser caracterizado.

Outros experimentos consistiram na utilização de inibidores (seqüestradores de radicais $\bullet OH$) da reação de polimerização tais como: DMSO e $CH_3CHOHCH_3$, onde uma mistura 1:1 para inibidores e solução de NA $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (com e sem $AgNO_3$) foi irradiada com dose de 10 kGy.

5.3.4. Preparação de Híbrido de Polifosfato de Alumínio/Polianilina (AIPP/PANI)

5.3.4.1. Síntese do Gel de AIPP

Os géis foram preparados misturando-se sob vigorosa agitação 10 mL de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $Al(NO_3)_3$ com 10 mL de solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de $(NaPO_3)_n$. O processo de gelificação ocorre em poucos minutos, dando origem a uma massa de cor branca e viscosa

que após centrifugação foi guardada em recipiente com umidade de 60 % (controlada pela presença de NaCl e solução saturada deste sal colocados dentro do mesmo recipiente). Após 12 h a massa branca tornou-se transparente e incolor.

5.3.4.2. Síntese do Gel de (AlPP/PANI)

Para preparar os géis de AlPP/PANI, $C_6H_5NH_2$ puro (10 μ L ou 100 μ L) e $AgNO_3$ (0,10 g) foram previamente dissolvidos nas soluções de $(NaPO_3)_n$ 2,0 mol L^{-1} e $Al(NO_3)_3$ 1,0 mol L^{-1} respectivamente, em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento do item anterior, para obter no final um gel de AlPP transparente e dopado com $C_6H_5NH_2$ e $AgNO_3$. O gel dopado de AlPP assim obtido foi então irradiado por 1h (dose de 10 kGy), tornando-se verde ao final deste tempo.

A determinação analítica do teor de $AgNO_3$ incorporado ao gel depois de pronto, foi feita recolhendo-se, em balões volumétricos de 100 mL, a fase líquida provenientes da etapa de centrifugação. Da solução resultante (após completar-se, o volume do balão volumétrico com H_2O) foram retirados 5 mL e determinado o teor de $AgNO_3$ com solução padrão de NaCl por meio de uma titulação potenciométrica.

Do mesmo modo a quantificação do percentual de $C_6H_5NH_2$ incorporado a matriz de AlPP foi feito usando uma curva analítica construída seguindo as etapas abaixo:

10 μ L de $C_6H_5NH_2$ (previamente destilada) foram dissolvidos em CH_3Cl para resultar em 50 mL de uma solução 0,0022 mol L^{-1} de $C_6H_5NH_2$ (solução padrão). Em seguida, alíquotas de 0,1^A; 0,15^B; 0,3^C; 0,35^D e 0,4^E mL do padrão foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL e diluídas com CH_3Cl . A curva analítica obtida a partir da absorção como função da concentração e os espectros de absorção para cada uma das soluções A, B, C, D e E são mostrados na Figura 13.

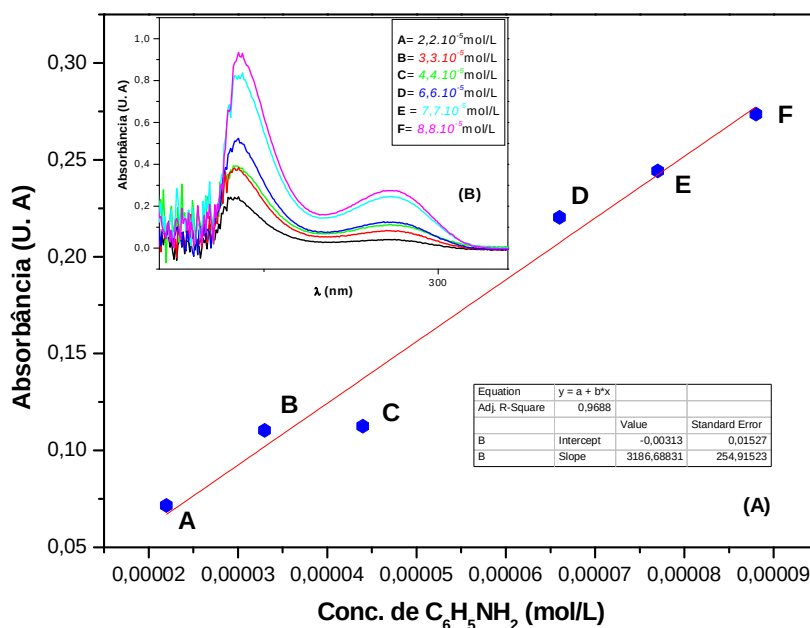


Figura 13: (A) Curva analítica (absorbância em 280 nm *versus* conc. de $C_6H_5NH_2$); (B) Espectros de absorção da $C_6H_5NH_2$ em CH_3Cl .

Para a construção da curva analítica, utilizou-se as intensidades da banda de absorção em $\lambda = 280$ nm. A razão para tal escolha foi o fato de que esta banda absorve em uma região mais distante da região do ruído instrumental do espectrômetro ($\lambda \leq 200$ nm).

Para extração da $C_6H_5NH_2$ contida no gel usamos o seguinte procedimento: a amostra de gel dopado (irradiado ou não) foi transferido da placa de Petri direto para um béquer de 50 mL contendo 20 mL de H_2O . Em seguida o material foi pressionado contra o fundo do béquer, com bastão de vidro, e deixado sob vigorosa agitação por 4 horas, até tornar os fragmentos resultantes o menor possível. Após isto, o pH da mistura foi elevado de 4 para 12 com NaOH, resultando na completa dissolução do gel. Devido à baixa polaridade da $C_6H_5NH_2$ não-protonada, comparada com a polaridade do meio, esta se separa deste.

A extração consistiu na transferência de pequenas porções da solução anterior (5 a 8 mL) para um funil de separação (125 mL) e ao mesmo acrescentar uma porção 3 vezes maior de CH_3Cl . Ao extrato resultante, foi adicionado $MgSO_4$ (anidro) para remoção de

H₂O residual. Por fim, filtrou-se a mistura, e o filtrado foi diluído e aferido com CH₃Cl em balão volumétrico de 50 mL.

5.3.5. Experimentos com Raios X

A síntese foi realizada irradiando-se, em uma cubeta de plástico (caminho ótico de 1 cm), soluções de cloreto de anilínio (C₆H₅NH₃⁺Cl⁻), sulfato de anilínio [(C₆H₅NH₃⁺)₂SO₄²⁻] e nitrato de anilínio (C₆H₅NH₃⁺NO₃⁻) todas com concentração 0,5 mol L⁻¹ em monômero e 1,0 mol L⁻¹ no ácido correspondente. No caso das soluções de NA, misturas contendo AgNO₃ (0,25 mol L⁻¹) também foram irradiadas.

5.4. Experimentos com Ultrassom

5.4.1. Preparo de Solução

5.4.1.1. Solução de C₆H₅NH₂ Anilina 0,50 mol L⁻¹

Esta solução foi preparada de acordo com o item 5.3.1.1.

5.4.2. Mistura de NA 0,50 mol L⁻¹ com AgNO₃

A mistura foi preparada por meio da dissolução de AgNO₃ em solução 0,50 mol L⁻¹ de NA em quantidade suficiente para resultar em uma mistura aproximadamente 0,50 mol L⁻¹ em AgNO₃ e 0,50 mol L⁻¹ em NA.

5.4.3. Síntese da PANI com Ultrassom

A síntese foi realizada sonificando por duas horas a mistura do item 5.4.2. Ao final, obteve-se uma fase líquida de cor amarelada e uma fase sólida de cor verde escura que foi lavada (ver item 5.3.2.) após filtração.

5.4.4. Experimentos Secundário para Síntese Ultra sônica

Com o objetivo de se obter informações sobre o mecanismo reacional da síntese ultra sônica realizou-se alguns experimentos adicionais cuja descrição segue baixo:

5.4.4.1. Redução de Íons Ag⁺ por Radicais •H Oriundos da Sonólise do H₂O

A possibilidade dos íons Ag⁺ serem reduzidos por radicais •H provenientes da sonólise da H₂O (e não somente pela C₆H₅NH₂) foi testada empregando-se substâncias sequestradoras de •OH (DMSO e CH₃CH(OH)CH₃). A adição de sequestradores à solução aquosa de AgNO₃, teve o propósito de remover os radicais •OH, impedindo que os mesmo sofressem recombinação com os radicais •H (gerados simultaneamente durante o processo de cavitação) para recompor a molécula de H₂O. Deste modo os radicais •H uma vez impedidos de se combinarem com os •OH estariam disponíveis para reagir com os íons Ag⁺, reduzindo-os a Ag⁰. Na ausência de sequestradores e em H₂O pura não se observa

experimentalmente a redução dos íons Ag^+ . O experimento consistiu, então, na sonificação por duas horas de uma misturas 1:1 de solução $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 com DMSO, e depois com $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Para descobrir se houve ou não redução do Ag^+ , utilizou-se como parâmetro o aparecimento da banda de absorção em 400 nm na solução, o qual é característico da formação de prata coloidal. Assim, a solução foi continuamente monitorada retirando-se em intervalos regulares alíquotas da mistura, e analisando o espectro de absorção na região do UV-Vis.

5.4.5 Síntese ultra sônica de PANI alquiladas com NaCl

Exceto para N-isopropilanilina [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$], que foi sintetizada, os demais monômeros $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ foram obtidos comercialmente e utilizados para preparação das soluções monoméricas imediatamente após destilação.

A síntese da [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$] foi feita adicionando-se a 30 mL de H_2O contidos em um balão de fundo redondo: 9 mL de HCOOH ($0,12 \text{ mol}$), $6,6 \text{ mL}$ de $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ($0,09 \text{ mol}$), $2,82 \text{ mL}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ($0,09 \text{ mol}$), 10 mL de IrBr_3 e $0,09 \text{ mol}$ de Zn . A mistura foi mantida sob vigorosa agitação por 48 horas . Em seguida, adicionou-se solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ NH_4OH ao meio, tornando-o básico ($\text{pH} = 9$) antes de realizar a etapa de extração com CH_3Cl . A extração consistiu na transferência de pequenas porções da solução anterior (5 a 8 mL) para um funil de separação (125 mL) e ao mesmo acrescentar uma porção 3 vezes maior de CH_3Cl . Ao extrato resultante, foi adicionado MgSO_4 (anidro) para remoção de H_2O residual. Por fim, filtrou-se a mistura. Os reagentes em excesso, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ e HCOOH e o CH_3Cl , foram removidos por evaporação a vácuo (rotaevaporação). Um líquido oleoso, ligeiramente amarelado, resistente à evaporação foi obtido ao final desta etapa. Este, por sua vez, foi destilado a vácuo e resultou em duas frações: uma correspondente a $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ que não reagiu, e uma outra correspondente ao produto de interesse a [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$]. Para garantir o máximo de pureza, esta última fração foi novamente destilada.

Para síntese ultra sônica do polímero, todas as soluções monoméricas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ e [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$] foram preparadas de maneira a resultar em uma concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em monômero e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 . Em seguida, tomou-se uma alíquota de 20 mL de cada uma das soluções monoméricas, e, após saturá-las com NaCl , transferiu-as para o reator da Figura 14. Duas horas depois de sonicado, o sistema foi

desligado e o produto formado transferido para um tubo de centrifuga, onde foi inicialmente lavado com H_2O destilada e em seguida com CH_3CN em abundância. Por fim, o pó verde escuro obtido em cada uma das sínteses foi lavado com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH .

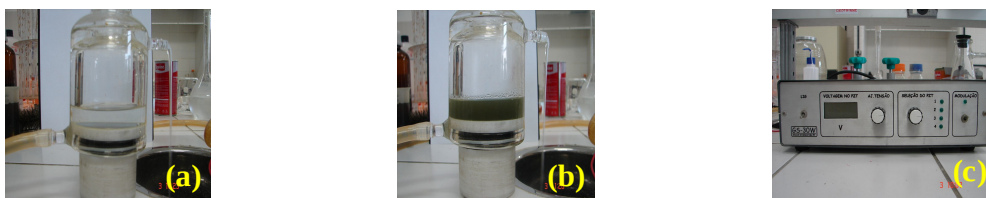


Figura 14: Montagem experimental: a) Reator antes da reação; b) Reator após a reação; c) Gerador de ultrassom.

5.4.5.1. Saturação da Solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com NaCl e Polimerização com Ultrassom

Para esta síntese, saturou-se com NaCl soluções de cloreto de anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$), sulfato de anilínio [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)_2\text{SO}_4^{2-}$] e nitrato de anilínio ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$) todas com concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em monômero e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ no ácido correspondente. Em seguida, sonificou-se uma a uma cada mistura por 2 horas. Ao final, o produto verde formado no caso da mistura com $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ foi lavado inicialmente com H_2O , depois com CH_3CN e em seguida caracterizado. As demais misturas, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ e $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+)_2\text{SO}_4^{2-}$, por não apresentarem de imediato formação de precipitado foram guardadas em tubos de ensaios para posteriores observações.

5.5. Síntese da PANI com Radiação Ultravioleta

A polimerização da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ com radiação ultravioleta foi realizada irradiando-se, por duas horas em placas de Petri, duas soluções de nitrato de anilínio, $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no monômero e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em HNO_3 , uma com e outra sem AgNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), com uma lâmpada germicida de comprimento de onda 254 nm e potência de 8W . A temperatura da reação foi mantida em torno de 30°C . Em seguida o precipitado foi lavado diversas vezes com água e acetonitrila. A variação da concentração de Ag^+ no meio como função do tempo de irradiação foi medida através da técnica de titulação potenciométrica utilizando-se uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl , como solução titulante.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese do compósito PANI/Ag com Radiação Gama

A Figura 15 mostra o espectro vibracional, após tratamento com solução 1 mol L⁻¹ de NH₄OH, do compósito PANI/Ag obtido após irradiação da mistura de soluções de C₆H₅NH₃⁺NO₃⁻ e AgNO₃ 0,5 mol L⁻¹ com uma dose de 10 kGy. A presença dos modos vibracionais em 1493 e 1569 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformações em anéis benzênicos e anéis quinônicos, respectivamente. Outros modos característicos da PANI, localizam-se em torno de 3040 (estiramento C-H) e 3250 (estiramento N-H), 1297 (deformação C-H nos anéis benzênicos), 1142 (deformação nos anéis quinônicos), 745 (estiramentos C=C), 503 cm⁻¹ (deformações no plano do anel). A banda em 825 cm⁻¹ é atribuída à deformação angular C-H fora do plano em anéis aromáticos, e é compatível com anéis para-substituídos. Assim, exceto pelo modo que aparece em 1345 cm⁻¹ [113] o qual é atribuído a presença de íons NO₃⁻ remanescentes do ácido dopante (HNO₃) que resistiram às lavagens e permaneceram presos a cadeia polimérica, todos os demais modos estão plenamente em concordância com os modos vibracionais encontrados na literatura para PANI [114].

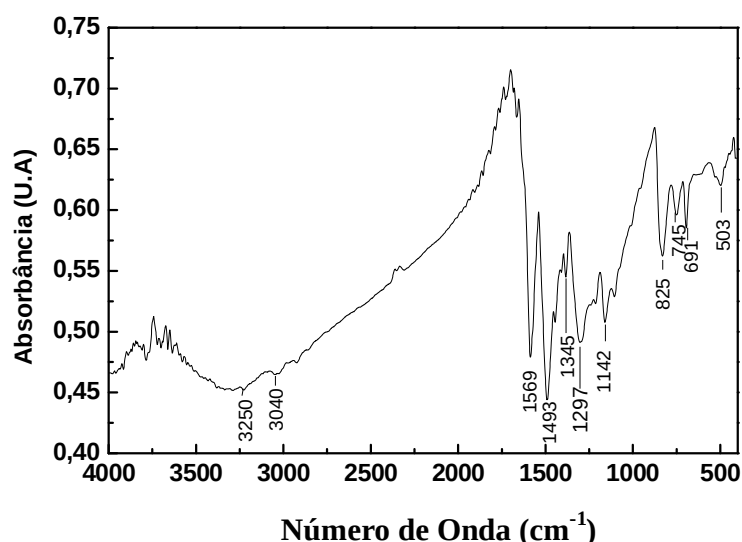


Figura 15: Espectro FTIR do compósito PANI/Ag obtido por radiólise da mistura 1:1 de soluções aquosas de C₆H₅NH₃⁺NO₃⁻ e AgNO₃ 0,5 mol. L⁻¹.

Os espectros de absorção do compósito na região do UV-Vis, após dopagem em HCOOH juntamente com espectro de absorção do compósito desdopado com NH₄OH e dissolvido em DMSO, são mostrados na Figura 16. Novamente, verifica-se que existe uma boa concordância destas bandas de absorção com as que são prevista para PANI [55].

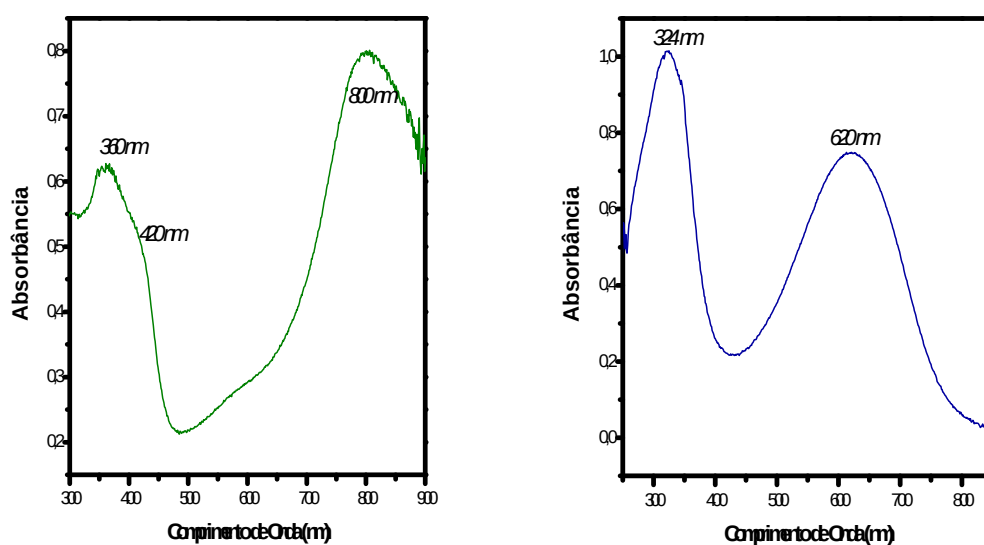


Figura 16: Espectro de absorção do compósito PANI/Ag obtido por radiólise: (a) Compósito dopado (PANI-ES/Ag) com HCOOH (verde). (b) Compósito desdopado (PANI-EB/Ag) em DMSO (azul).

A Figura 17 mostra o difratograma de raios X do compósito PANI/Ag. Os dois picos intensos, $2\theta = 38,3^\circ$ e $2\theta = 44,5^\circ$, são atribuídas as reflexões de Bragg nos planos (111) e (200) para estrutura cristalina cúbica de face centrada (cfc) da prata [115]. Ausência de bandas definidas na região expandida do difratograma (Figura 17b) é indicativo de que a quantidade de PANI no compósito é bastante inferior a quantidade de Ag.

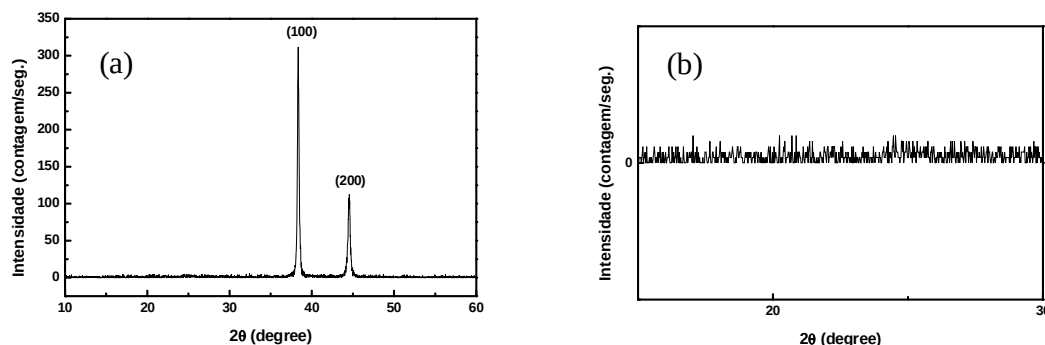


Figura 17: Difratoograma de raios X do compósito PANI/Ag obtido com radiação γ (dose 10 kGy).

Para a determinação do tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de Ag com base no difratograma da Figura 17 foi utilizada a equação de Scherrer [115] (equação 01).

$$\beta = K\lambda/L\cos\theta \quad (\text{equação 01})$$

Em que na equação, λ corresponde ao comprimento de onda dos raios X, θ é o ângulo de Bragg, L é a largura do pico, e K é uma constante cujo valor depende da forma do cristalito [116]. Para o cálculo do tamanho, assumiu-se $K = 0,9$, e obteve-se um valor aproximado de 54 nm para tamanho médio dos cristalitos.

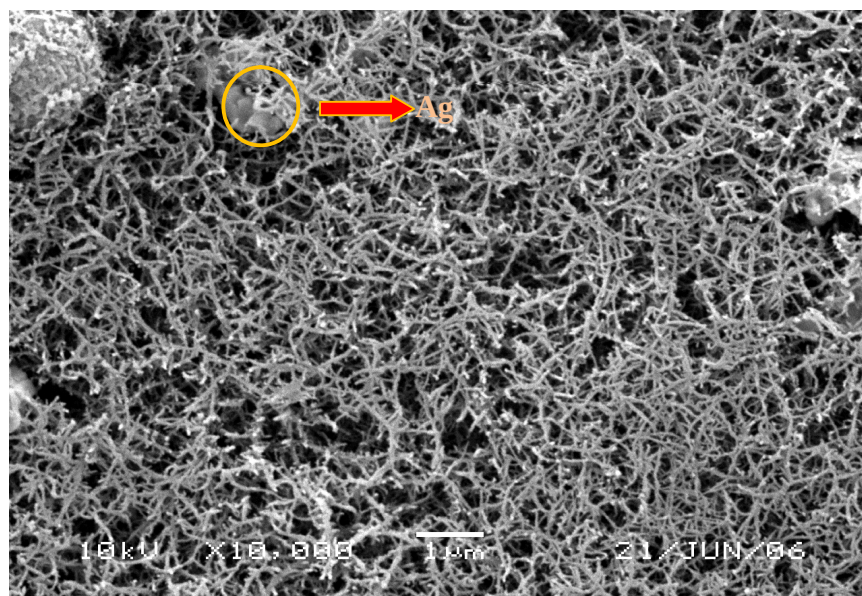
A Tabela 01 apresenta os resultados da análise elementar da PANI/Ag sintetizada com dose de 10 kGy após tratamento com solução $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$ de NH_4OH . O baixo percentual de C (carbono), H (hidrogênio) e N (nitrogênio) para o compósito da PANI/Ag é devido a presença da prata. O excesso de hidrogênio na fórmula mínima do compósito é atribuído a H_2O de hidratação, devido ao caráter higroscópico do polímero. A extensão da hidrólise de valor menor do que 6, que é expressa pela razão entre os percentuais de carbono e nitrogênio ($\text{C/N} = 5,2$), também indica que a PANI sintetizada não apresenta defeitos estruturais decorrentes de hidrólise ou degradação [117]; quando ocorre hidrólise, os nitrogênios de final de cadeia são substituídos por oxigênios diminuindo o percentual de nitrogênio na análise elementar e, conseqüentemente, aumentando o valor da razão C/N.

Tabela 01: Análise elementar do compósito PANI/Ag após tratamento com solução de NH_4OH obtido com dose de 10 kGy.

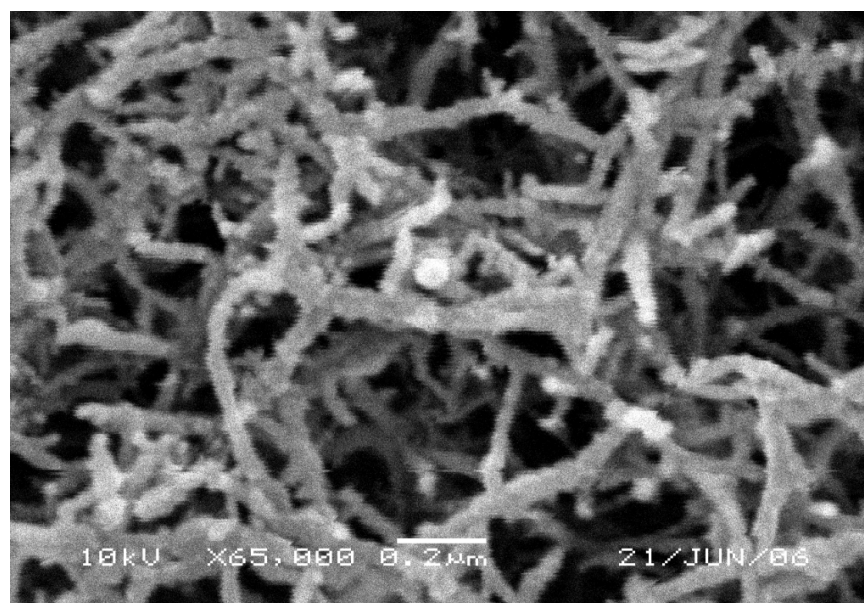
PANI	C%	H%	N%	Fórmula
<i>PANI/Ag</i>	<i>30,0</i>	<i>2,23</i>	<i>5,7</i>	<i>$\text{C}_{24,7}\text{H}_{22}\text{N}_4$</i>
<i>PANI-EB (teórico)</i>	<i>79.1</i>	<i>5.5</i>	<i>15.5</i>	<i>$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$</i>

A condutividade elétrica do compósito, obtida através do método quatro pontas, é de $0,3 \times 10^{-3}$ S/cm enquanto o rendimento sintético foi de 16,34% em massa.

A Figura 18 mostra uma típica micrografia do compósito PANI/Ag obtido por radiólise. Estes resultados mostram uma morfologia fibrilar, com diâmetro em torno de 50 nm, ao invés de estruturas globulares, geralmente obtidas para PANI por síntese química [118]. De fato, esta influência que a radiação gama provoca na morfologia da PANI foi primeiramente descrita por Pillalamarri et al [89], que demonstraram experimentalmente que nanofibras de PANI podem ser obtidas irradiando-se com radiação γ uma mistura aquosa de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ com sais de AgNO_3 , ou AuCl_3 . Entretanto, segundo Pillalamarri na síntese os sais de AgNO_3 e AuCl_3 têm pouco efeito sobre a morfologia das nanofibras de PANI, podendo as fibras serem obtidas em presença apenas dos fótons de alta energia e de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [119]. Ainda segundo os autores a radiação γ não tomaria parte da reação de polimerização; este papel seria desempenhado apenas pelo oxidante químico empregado ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$).



(a)

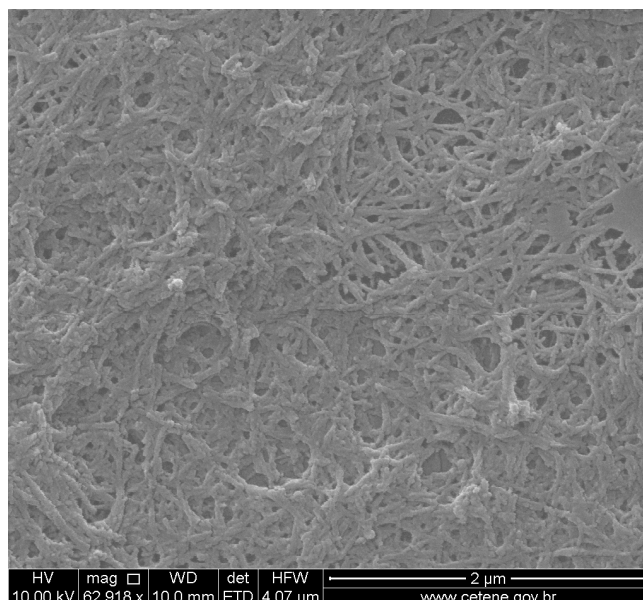


(b)

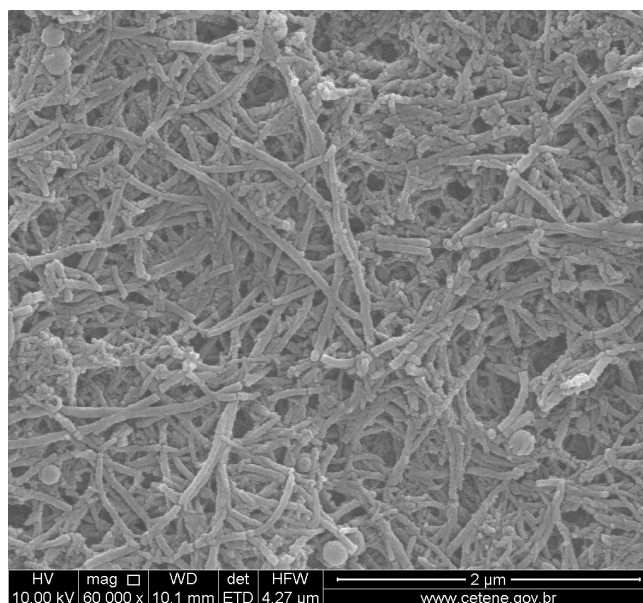
Figura 18: Imagem de FEG-SEM do compósito PANI/Ag (dose de 10 kGy) (a) Baixa magnificação (b) Alta magnificação

6.2. Síntese de PANI por Radiólise na Ausência de AgNO_3 (PANI-RG)

Na Figura 19 são apresentadas as imagens de FEG-SEM para PANI-RG sintetizada empregando doses de 5 e 50 kGy.



(a)



(b)

Figura 19: Imagens de FEG-SEM para amostras de PANI-RG sintetizadas com 5 kGy (a) e 50 kGy (b).

Como pode ser observado, o polímero apresenta uma morfologia fibrilar que parece independe da dose empregada. O diâmetro médio das fibras, entre 90 e 100 nm, também parece ser invariável com o aumento da dose. No que se refere à síntese, o resultado se contrapõe a literatura [119] e revela que a radiação ionizante interage com a solução monomérica com efeitos também sobre as etapas de oxidação e de polimerização do monômero.

A Figura 20 mostra os espectros na região do IV da PANI-RG sintetizada com diferentes doses de radiação, onde se observa a presença dos modos em 1493 e 1569 cm^{-1} em todos os espectros os quais são característicos de deformações dos anéis benzênicos e quinônicos presentes na cadeia da PANI [114] (como previamente mencionado em seções anteriores). A relação entre a absorção desses dois estiramentos no espectro de IV permite estimar o grau de oxidação da PANI [120].

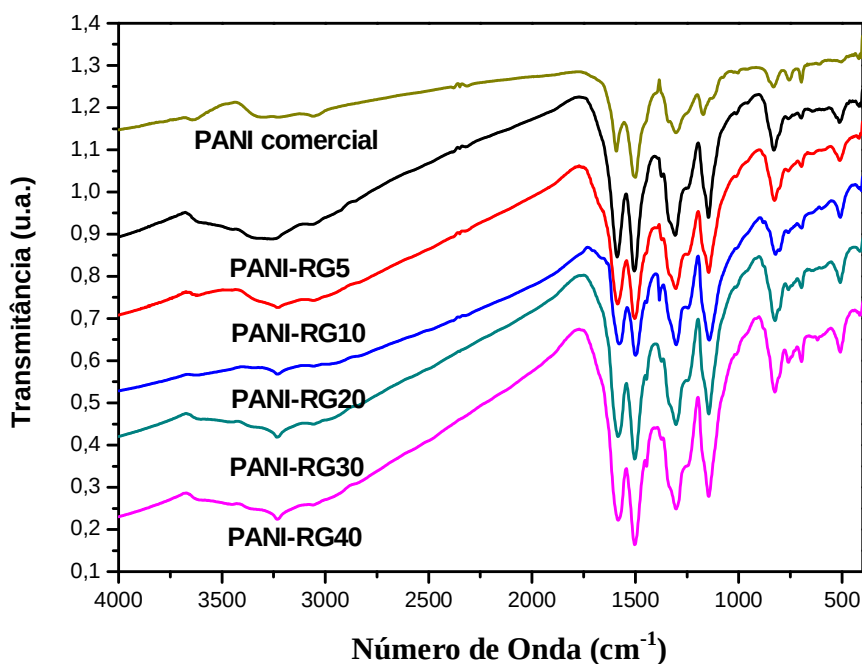


Figura 20: Espectro de absorção na região do IV da PANI-RG sintetizada com diferentes doses.

A Tabela 02 mostra os resultados de análise elementar da PANI-RG em diferentes doses. Nota-se, a partir dos percentuais de C%, N% e H%, que a fórmula mínima obtida para a PANI-RG5 é a que se assemelha melhor com a fórmula mínima calculada teoricamente para polianilina no estado de base esmeraldina (PANI-EB). A fórmula mínima das PANI-RG 10, 20, 30 e 40 se afasta da fórmula teórica da PANI-EB com o aumento da dose. A taxa de hidrólise das cadeias (“quebra de cadeias”) que é indicada pela razão entre os percentuais de C/N também corrobora as atribuições, e mostra um aumento de 5,1 para 5,7 quando a dose aumenta de 5 para 50 kGy.

Os dados de condutividade elétrica (σ) e rendimento das sínteses das PANIs-RG são mostrados na Tabela 03. O aumento no rendimento da síntese observado quando o polímero é sintetizado a doses mais altas é atribuído ao tempo maior de interação da radiação com a solução monomérica. Essa maior interação, entretanto leva a efeitos de oxidação das cadeias como notados a partir da Tabela 02. Os baixos valores de condutividade elétrica das PANIs-RG (da ordem de 10^{-4} S/cm) em comparação ao da PANI-ES obtido por via química (1-10 S/cm) é atribuído ao nível de oxidação das cadeias, ou a reticulação das mesmas, que confere propriedades isolantes ao polímero [121, 122].

Tabela 02: Resultados da Análise Elementar.

Amostras	C %	N %	H %	C/N	Fórmula
<i>PANI-RG5</i>	70,59	13,84	4,46	5,1	$C_{23,8}H_{17,84}N_4$
<i>PANI-RG10</i>	70,65	13,16	4,41	5,4	$C_{23,52}H_{17,48}N_{3,76}$
<i>PANI-RG20</i>	66,25	12,15	4,34	5,4	$C_{22,00}H_{17,16}N_{3,48}$
<i>PANI-RG30</i>	62,93	12,03	4,43	5,2	$C_{20,96}H_{17,56}N_{3,44}$
<i>PANI-RG40</i>	62,21	12,39	4,14	5,0	$C_{20,72}H_{16,40}N_{3,52}$
<i>PANI-RG50</i>	65,70	11,59	4,27	5,7	$C_{22,00}H_{16,92}N_{3,32}$
<i>PANI-EB</i> (teórico)	79,54	15,46	5,01	5,1	$C_{24}H_{18}N_4$

Tabela 03: Dados de condutividade, σ , e rendimento da PANI-RG sintetizada com diferentes doses.

Amostra	Condutividade, σ (S/cm)	Rendimento (%)
<i>PANI-RG5</i>	$2,0 \times 10^{-4}$	5,52
<i>PANI-RG10</i>	$6,5 \times 10^{-4}$	8,91
<i>PANI-RG20</i>	$0,7 \times 10^{-4}$	12,62
<i>PANI-RG30</i>	$7,1 \times 10^{-4}$	14,01
<i>PANI-RG40</i>	$9,1 \times 10^{-4}$	14,55
<i>PANI-RG50</i>	$3,0 \times 10^{-4}$	15,04

6.3. Síntese de PANI com Raios X (PANI-RX)

O efeito visual da interação da radiação X com a solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ é mostrado na Figura 21. A solução inicialmente incolor [Figura 21 (a)], dá lugar a um precipitado verde escuro na direção do feixe (área selecionada), quando a dose aumenta de 5 para 10 kGy [Figura 21, (b) e (c)]. A exposição a doses mais altas aumenta a quantidade de polímero formado, enquanto houver monômero disponível no meio reacional.

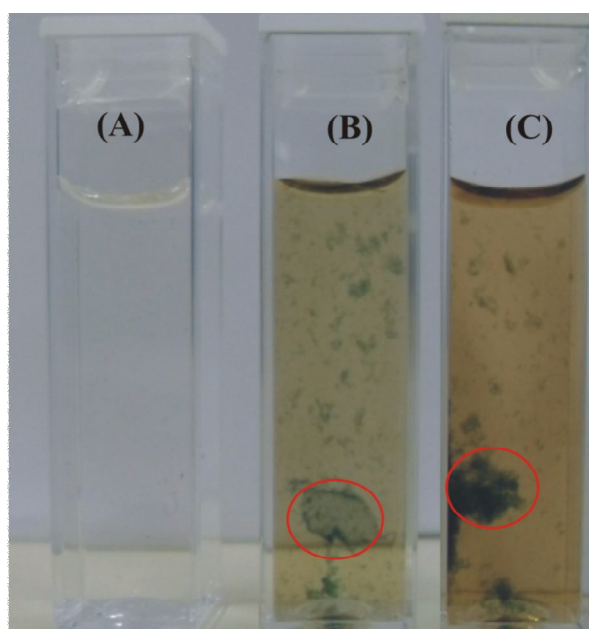


Figura 21: Imagens da solução aquosa de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$: (A) antes da irradiação, (B) após dose de 5 kGy (vista frontal), e (C) após dose de 10 kGy (vista lateral).

A Figura 22 mostra o espectro de absorção da PANI-RX após centrifugação do precipitado, tratamento com solução NH_4OH , secagem e dissolução em DMSO. Observa-se que o espectro apresenta duas bandas de absorção, uma em torno de 300 nm e outra em 650 nm, as quais são características da PANI no estado de base esmeraldina [55]. Quando o polímero é dissolvido em HCOOH , duas novas bandas surgem, uma em 420 nm e outra em 800 nm, que são atribuídas às transições π -pólaron e pólaron- π^* da PANI no estado dopado (sal de esmeraldina) [51, 123]

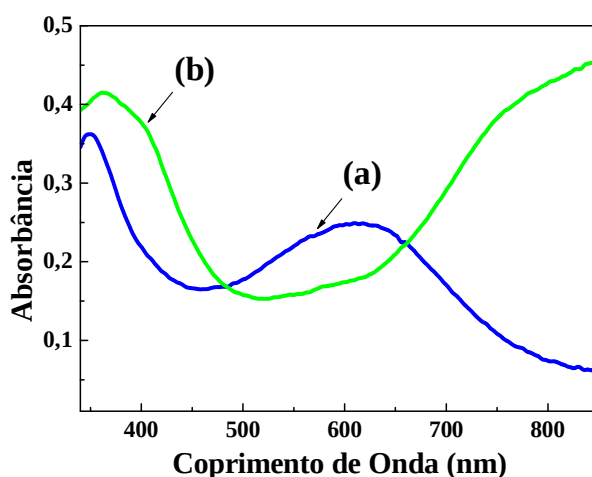


Figura 22: Espectro de absorção da PANI-RX (dose de 5 kGy):(a) em DMSO e (b) em HCOOH .

Na Figura 23 é mostrado o espectro de IV do material polimérico na região de 400 a 4000 cm^{-1} obtido através do método de pastilha de KBr. As duas bandas intensa, 1575 cm^{-1} e 1494 cm^{-1} , que aparecem no espectro, podem ser atribuídas a deformações em anéis quinóides e bezenóides da PANI. Todos os demais estiramentos, excetuando o que aparece em 1387 cm^{-1} devido a NO_3^- residual [113], confirmam a identidade do polímero e estão de acordo com os resultados da literatura [114].

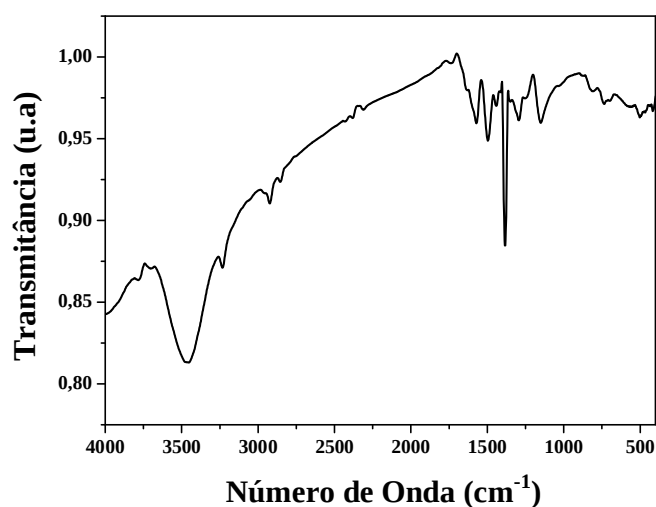


Figura 23: Espectro de absorção na região do infravermelho da PANI-RX.

A Tabela 04 apresenta os resultados da análise elementar da PANI-RX sintetizada com dose de 5 kGy depois de tratada com NH_4OH . O percentual de C(carbono), H(hidrogênio) e N(nitrogênio) para PANI-RX, bem como a sua fórmula empírica, concordam com os valores calculados teoricamente. A taxa de hidrólise menor do que 6, que é expressa pela razão entre os percentuais de carbono e nitrogênio (C/N), também indica que a PANI-RX não apresenta defeitos estruturais na cadeia decorrentes de hidrólise ou degradação [117].

Tabela 04: Análise elementar da PANI-RX após tratamento com solução de NH_4OH .

PANI	C%	N%	H%	Fórmula
<i>PANI-RX</i>	<i>70,90</i>	<i>13,90</i>	<i>4,40</i>	<i>$\text{C}_{23,8}\text{H}_{16,2}\text{N}_4$</i>
<i>PANI-EB (teórico)</i>	<i>79.54</i>	<i>15,46</i>	<i>5,01</i>	<i>$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4$</i>

Para verificar se PANI havia sido obtida em vez de oligômeros de baixa massa molecular, medidas de GPC foram realizadas. A massa molecular média do polímero obtida ficou em torno de 13.800 g/mol, o que é compatível com a massa prevista para PANI.

O comportamento térmico (TGA) da PANI-RX, na faixa de temperatura de 27°C a 900°C, é mostrado na Figura 24. A pequena perda de massa antes de 120°C pode ser atribuída a H_2O presente na amostra, enquanto que a perda entre 120°C e 300°C pode ser atribuída ao ácido dopante (HNO_3) [124]. A ligeira perda de massa na região, de 300°C até

365°C, indica que este possui uma boa estabilidade térmica. A elevada perda de massa que tem início a partir de 365°C se deve a decomposição térmica das cadeias da PANI-RX. Este comportamento térmico está de acordo com os resultados obtido para PANI sintetizada por metodologias convencionais [125].

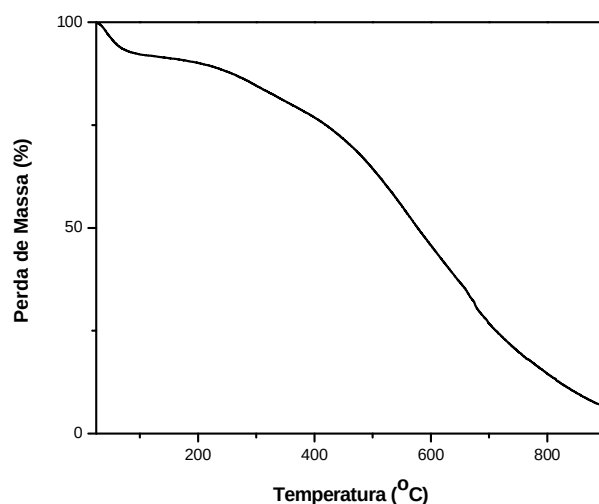


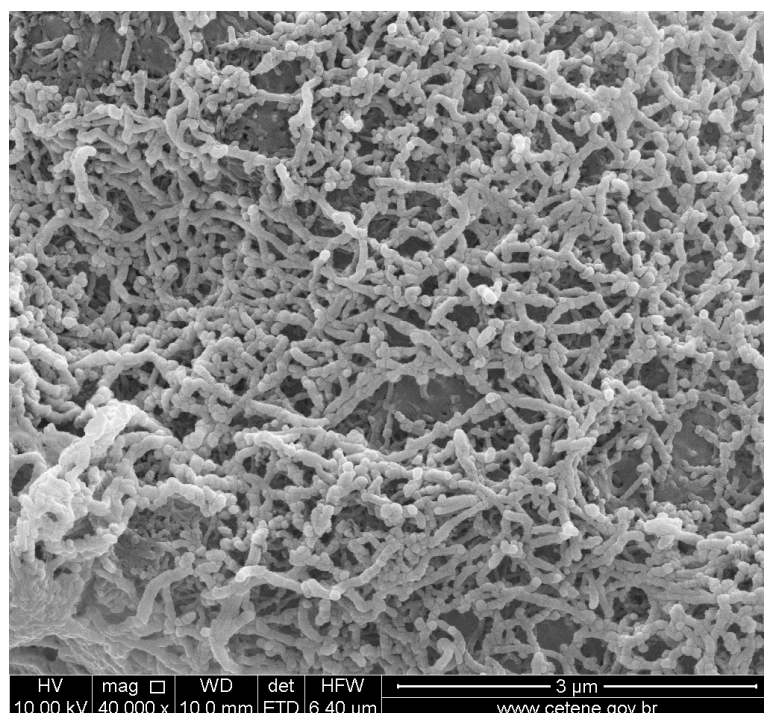
Figura 24: TGA das nanofibras de PANI-RX obtida sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

A Tabela 05 apresenta as medidas de rendimento e condutividade elétrica da PANI-RX obtida com dose de 10 kGy. O baixo rendimento da síntese é atribuído as configurações geométricas da câmara de irradiação; o curto caminho ótico percorrido pelo feixe através da cubeta (1 cm) aliada a convergência do mesmo em um área pequena, diminuem a interação dos fótons de raios X com a solução (ver Figura 21). Adicionando AgNO₃ (0,1mol L⁻¹) a solução de C₆H₅NH₃⁺NO₃⁻ o rendimento aumenta consideravelmente (21,6 %). A medida de condutividade obtida pelo método quatro pontas para a PANI-RX resultou em um valor (6,5x10⁻⁴ S/cm) inferior ao encontrado na literatura para a PANI-ES (1-10 S/cm) [121,122]. Entretanto, esse valor é consideravelmente maior que a condutividade encontrada para oligômeros (2,4x10⁻¹⁰ S/cm) [126], o que sugere que a síntese leva a formação de polímeros em vez de oligômeros [127].

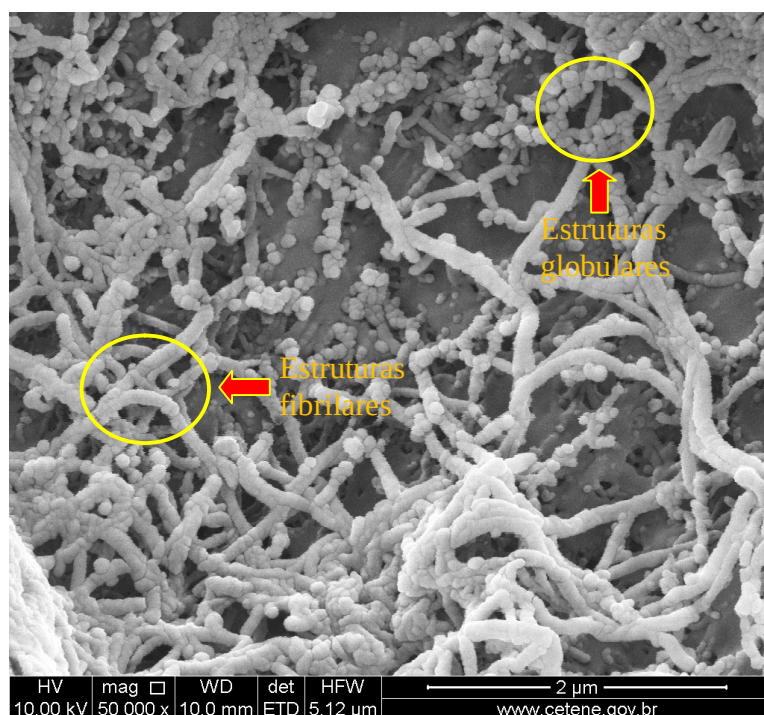
Tabela 05: Medidas de condutividade (σ) e rendimento sintético da PANI-RX (dose 5 kGy).

PANI	Rendimento (%)	Condutividade, σ (S/cm)
<i>PANI-RX</i>	<i>5,1</i>	<i>$6,5 \times 10^{-4}$</i>

A Figura 25 mostra as imagens de FEG-SEM da PANI-RX obtida com dose de 5 kGy após lavagem e dispersão do precipitado em acetonitrila usando ultrassom. As imagens revelam que ao invés de morfologias globulares normalmente obtidas para síntese química, obtém-se uma morfologia fibrilar com diâmetro de 90 nm e comprimento de alguns micrômetros para PANI-RX. Nota-se, também, que as fibras de PANI formam uma rede altamente entrelaçada, cujo provável mecanismo de formação pode ter origem na fusão das estruturas esféricas presentes no sistema. A razão para esta morfologia ainda permanece desconhecida. Entretanto é interessante mencionar que ao ser comparada com a morfologia da PANI sintetizada quimicamente [128] e por radiação gama (Figuras 18 e 19), a morfologia parece estar correlacionada com a energia dos fótons da radiação ionizante. Enquanto a morfologia da PANI da síntese química é globular e da síntese com radiação gama as estruturas fibrilares são mais definidas, a morfologia da PANI-RX parece estar a meio caminho entre as duas morfologias.



(a)



(b)

Figura 25: Imagens de FEG-SEM das nanofibras de PANI-RX sintetizadas com dose de 5 kGy (a) imagem em baixa magnificação, (b) imagem em alta magnificação.

Por fim, é importante mencionar que a polimerização ocorre apenas quando HNO_3 é usado como ácido dopante. Soluções aquosas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ em HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 e HClO_4 não sofrem polimerização ao serem irradiadas com radiação X ou γ (exceto no caso de se adicionar a solução destes ácidos um sal de NaNO_3 , NH_4NO_3) significando que os íons NO_3^- possuem um papel importante no processo de polimerização da PANI com fótons de alta energia.

6.4. Síntese de PANI com Luz Ultravioleta (PANI-UV)

O comportamento oxidativo do anion NO_3^- na polimerização da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ foi demonstrado por nosso grupo recentemente empregando fótons de comprimento de onda de 256 nm (luz ultravioleta) em meio aquoso contendo HNO_3 [129]. Neste caso, em vez de uma morfologia fibrilar para polianilina, forma-se um polímero com morfologia globular (Figura 26).

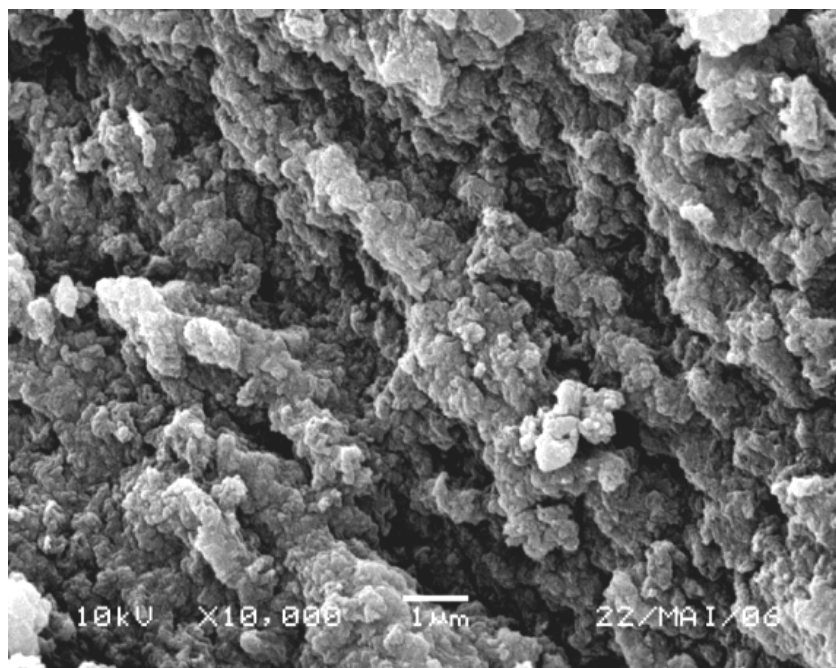


Figura 26: Imagem de SEM da PANI-UV obtida por irradiação da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$; o polímero apresenta uma morfologia globular.

Medidas de concentração de íons Ag^+ em solução ácida de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ em função do tempo de irradiação (Tabela 06), sugere fortemente que o baixo consumo de Ag^+ após 20 horas de irradiação poderia estar associado a um mecanismo de polimerização fotoquímica diferente do proposto inicialmente pelo nosso grupo em 2003 [130], que se baseou no mecanismo proposto por Kobayashi [11], onde considerou que os fótons excitam o monômero de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e em seguida ele é oxidado pelos íons de Ag^+ .

Tabela 06: Concentração de Ag^+ em função do tempo de irradiação.

Tempo (h)	Volume de sol. de NaCl Vi(mL)	Conc. de Ag^+ (mol L^{-1})	Varição de Conc.de Ag^+ (mol L^{-1})	Varição percentual de Conc.(%)
0	$V_1 = 4,00$	$C_1 = 2,0 \times 10^{-1}$	0	0
4	$V_2 = 3,90$	$C_2 = 1,9 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	5
19	$V_3 = 3,80$	$C_3 = 1,9 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	5
48	$V_4 = 3,69$	$C_4 = 1,8 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	10
70	$V_5 = 3,55$	$C_5 = 1,8 \times 10^{-1}$	$2,00 \times 10^{-2}$	10
94	$V_6 = 3,44$	$C_6 = 1,7 \times 10^{-1}$	$3,00 \times 10^{-2}$	15
116	$V_7 = 3,25$	$C_7 = 1,6 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{-2}$	20
188	$V_8 = 2,93$	$C_8 = 1,5 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	25

Eletrodo de trabalho= Ag; eletrodo de referência= Ag/AgCl; Titulante =solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Entretanto pesquisas na área de tratamento de poluentes orgânicos em água utilizam o íon NO_3^- como fonte alternativa para produção de radicais $\cdot\text{OH}$ de elevado poder destrutivo. Essas novas metodologias de tratamento de poluentes (AOT do inglês, *Advanced Oxidation Technologies*) levam em conta o fato do íon NO_3^- ser uma substância capaz de sofrer decomposição (*fotólise*) em água sob ação de fótons com energia na região do visível e do ultravioleta [131].

Para testar se a hipótese do radical $\cdot\text{OH}$ como oxidante da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ na preparação de PANI era consistente, repetiu-se os experimentos com Ag^+ em presença de 5% v/v de DMSO (seqüestrante de radical $\cdot\text{OH}$). Os resultados do experimento após 2 horas de irradiação com uma lâmpada germicida ($\lambda = 254 \text{ nm}$, Pot.= 8 W) são mostrados na Figura 27.



Figura 27: (a) Solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ em presença de íons Ag^+ e DMSO após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta. (b) Solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ em presença de íons Ag^+ após 2 horas de irradiação com luz ultravioleta na ausência de DMSO.

A Figura 27(a) mostra claramente que o DMSO inibe o processo de polimerização, e, como conseqüência, não há formação do precipitado verde escuro de PANI, (Figura 27 (b)). Além disso, ocorre um forte amarelamento da solução irradiada em decorrência da redução de Ag^+ e formação de partículas coloidais de Ag [132]. Para melhor caracterizar este efeito a Figura 28 mostra o espectro de absorção da solução como função do tempo de irradiação. O aparecimento da banda em 380 nm é uma forte evidência de que nanopartículas de Ag são obtidas, o qual pode ser comprovado pelo difratograma de raios X do compósito (Figura 29). No difratograma os picos em $2\theta = 38,6^\circ$ e $2\theta = 44,2^\circ$, correspondem as reflexões dos planos (111) e (200) da rede cúbica de faces centrada (cfc) da prata [115]. O tamanho médio do cristalito pode ser obtido a partir da análise do plano (111) usando a equação de Sherrer, esta análise resulta em um tamanho de cristalito médio de 38,53 nm.

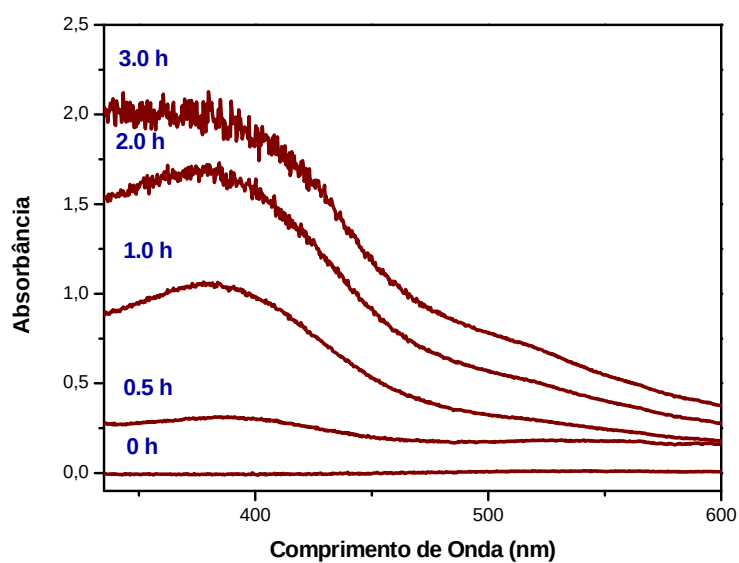


Figura 28: Espectro de absorção em função do tempo da solução de $C_6H_5NH_3^+NO_3^-$ em presença de íons Ag^+ e DMSO.

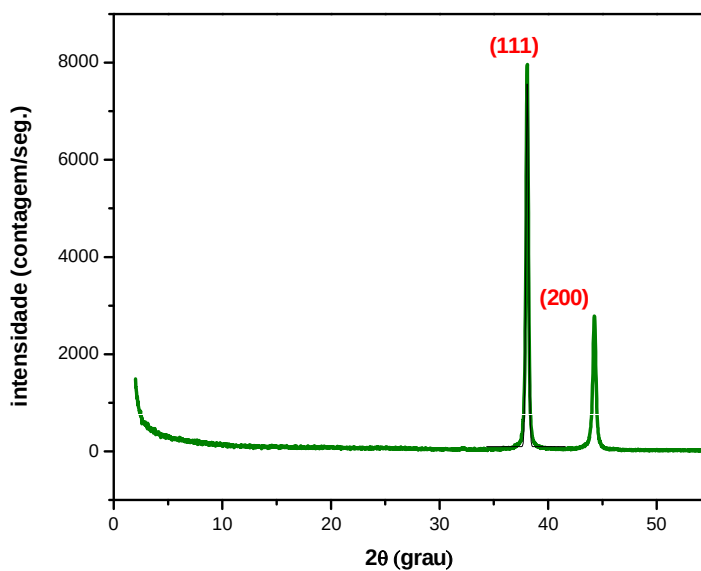
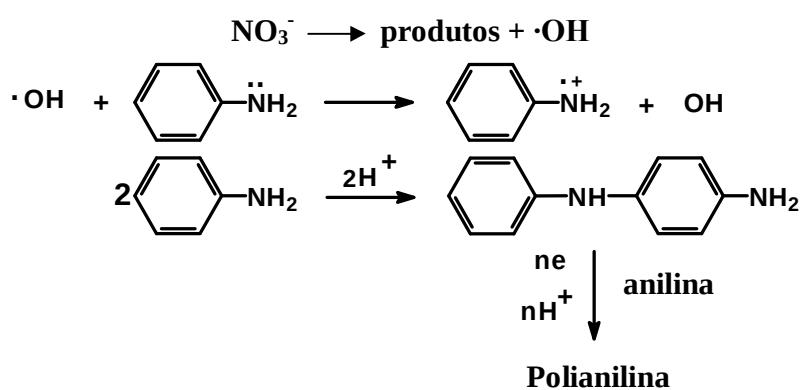


Figura 29: Difratoograma de raios X do compósito PANI/Ag formado em solução sem DMSO.

Estes resultados sugerem que o mecanismo de polimerização ocorre em duas etapas; inicialmente os radicais $\cdot\text{OH}$ formados a partir da fotólise do NO_3^- seriam responsáveis pela fotopolimerização num primeiro estágio, e em seguida os íons Ag^+ , quando presentes no meio, agiriam apenas como oxidante químico dos oligômeros, de mais baixo potencial de oxidação [133] do que o monômero $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, que seriam formados nesta etapa. A Figura 30 mostra o mecanismo proposto para a foto polimerização da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ pelo íon NO_3^- .

ETAPA I



ETAPA II

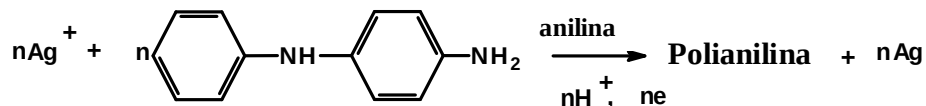


Figura 30: Proposta de mecanismo para foto polimerização para PANI-UV.

O mecanismo consistiria de uma etapa inicial onde há a formação de radicais $\cdot\text{OH}$ a partir da fotólise do NO_3^- . Em seguida o $\cdot\text{OH}$ pode oxidar o monômero de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ para formar o cátion radical $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2]^{\cdot+}$, que acopla com outro monômero para formar dímeros, tetrâmeros, octâmeros e finalmente a PANI.

6.5. Preparação de Híbrido de Polifosfato de Alumínio/Polianilina (AlPP/PANI)

Inicialmente adotou-se como metodologia para preparação do gel a dissolução prévia da anilina em solução de polifosfato e AgNO_3 em $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, porque quando esta ordem era invertida ocorria a formação de um precipitado de cor branca ao se tentar dissolver o sal de prata na solução de polifosfato. As amostras de gel obtidas empregando-se 100 μL de anilina em geral apresentaram depois de prontas uma massa visivelmente menor do que aquelas obtidas empregando-se 10 μL de anilina pura. Possivelmente, isto se deve a um efeito de diluição que a solução de polifosfato sofre quando se utiliza 100 μL de anilina ao invés de 10 μL , fazendo com que a concentração deste se distancie ligeiramente da concentração ideal de polifosfato que melhor reage com o $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, prejudicando desse modo o processo de *gelificação*. Outro inconveniente quando se trabalha com 100 μL de anilina diz respeito à lentidão da etapa de dissolução; leva-se em média uma hora meia sob vigorosa agitação para dissolver completamente toda anilina, enquanto que para 10 μL de anilina 15 minutos de agitação foi o suficiente. Por este motivo optou-se em trabalhar com 10 μL de anilina nos experimentos seguintes, visto que também não se observava nenhuma distinção nos resultados obtidos para ambos os casos depois da irradiação.

Na Figura 31 são mostradas as características visuais do *gel* nas três etapas do processo: (a) imediatamente após centrifugação do precipitado obtido depois da completa mistura das soluções de $[(\text{NaPO}_3)_n]$ 2,0 mol L^{-1} (previamente misturada com $1,07 \times 10^{-4}$ mols de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 1,0 mol L^{-1} (misturado com 0,1 g de AgNO_3 (s) ou $6,0 \times 10^{-4}$ mols de cátions Ag^+); (b) 12 h depois de pronto; (c) após uma dose de 10 kGy.

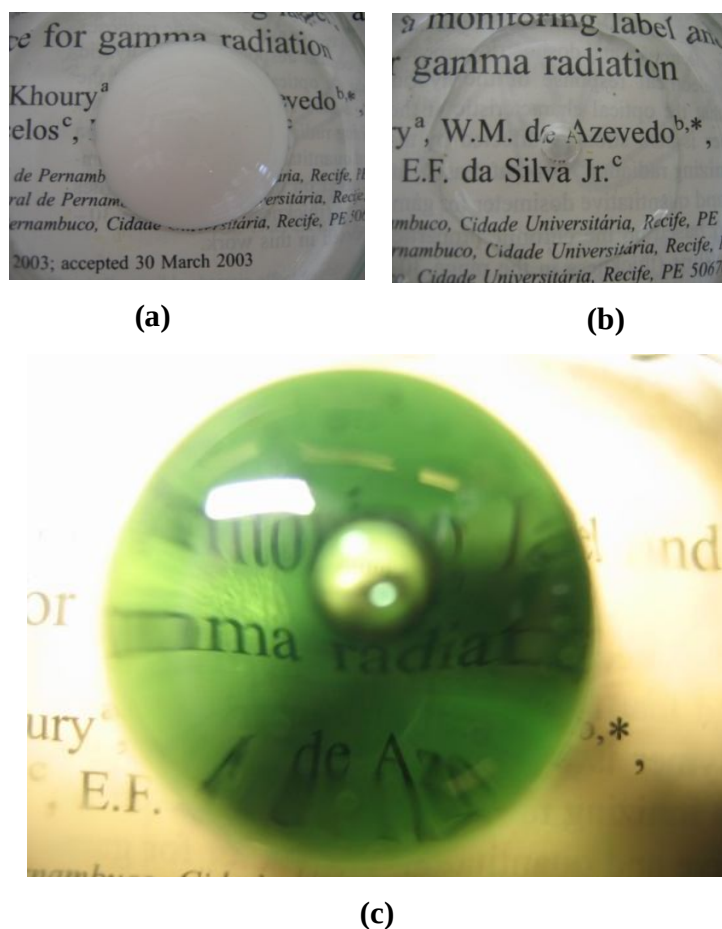


Figura 31: Imagens do gel (AlPP): (a) imediatamente após centrifugação do precipitado obtido depois completa mistura das soluções de $[(\text{NaPO}_3)_n]$ $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (previamente misturada com $1,07 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (misturado com $0,1 \text{ g}$ de $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ou $6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ de cátions Ag^+); (b) 12 h depois de pronto; (c) após uma dose de 10 kGy .

Comparando-se as imagens da Figura 31a e 31b, observa-se uma nítida diferença relacionada à consistência e a opacidade das amostras. Estas diferenças são atribuídas à transição de estado sol-gel [111]. Assim, as cadeias de $[(\text{NaPO}_3)_n]$ (poliânion) encontram-se parcialmente dispersas, contendo inicialmente apenas alguns poucos pontos de contato entre elas, devido às fortes atrações eletrostáticas que os grupos $-(\text{PO}_3^-/\text{Q}^1)$, $-(\text{PO}_2^-/\text{Q}^2)$, (negativos) do poliânion sofrem pelos íons Al^{3+} (Figura 11). À medida que estes pontos de contatos vão progressivamente aumentando, em direção a formar uma rede, ocorre

simultaneamente uma contração de volume devido à diminuição de espaço entre as cadeias e a conseqüente eliminação de H₂O (*sinérese*) [111, 112]. A contração faz com que os poros atinjam uma dimensão inferior ao comprimento de onda da luz incidente, resultando em uma diminuição drástica dos efeitos de espalhamento de luz, tornando o material transparente.

Quando a amostra da Figura 31b foi exposta à radiação- γ (dose 10 kGy), observou-se uma notável mudança na sua coloração. A amostra inicialmente incolor torna-se verde, cor característica da PANI-ES (Figura 31c). Nestas condições verifica-se que o gel depois de irradiado torna-se, em geral, um pouco mais rígido (devido à perda de H₂O provocada pelo aquecimento da amostra durante a irradiação), embora permaneça com uma boa transparência, homogeneidade e um excelente aspecto visual. Se a amostra for exposta a um ambiente úmido (80% de umidade) em pouco tempo sua consistência original é recuperada.

O espectro de absorção na região do visível para o gel dopado em função da dose de irradiação é mostrado na Figura 32. Nos espectros a banda larga que surge em 800 nm é atribuída a absorção π -pólaron da PANI (haja visto que o AlPP não absorve nesta região (Figura 32 (a))). A banda apresenta um aumento na intensidade quando passa de 5 para 10 kGy de dose, provavelmente devida um aumento na quantidade da PANI sintetizada no interior do gel. Já em relação às demais bandas de absorção esperadas para PANI (380 e 420 nm), verifica-se que estas não aparecem de forma nítida nos espectros, mas surgem aparentemente como uma única banda larga que se estende entre os comprimentos de onda de 380 e 450 nm. Sabe-se, entretanto que nanopartículas de Ag normalmente exibem absorção de *plasmon* superficial (oscilações coerente de elétrons da banda de condução das partículas induzidas pela interação do campo elétrico da luz incidente) nesta região [132], de forma que a falta de distinção entre as bandas pode ser atribuída a uma sobreposição (*overlap*) envolvendo as duas bandas da PANI [24, 30, 50] e a banda de *plasmon* superficial de Ag formada na matriz do gel durante a etapa de irradiação. Tal conjectura é ainda corroborada pelo aumento de intensidade desta banda como função do aumento da dose de exposição que ocorre devido a um aumento da concentração de Ag no interior do gel como conseqüência direta da redução dos Ag⁺ pelos e⁻_(aq) gerados pela radiólise. Contrariamente, uma diminuição na intensidade da absorção em 800 nm é notada em doses

maiores. E uma vez que esta diminuição é acompanhada por uma mudança de coloração da amostra de verde para marrom, acredita-se que este decréscimo de intensidade seja devido a uma degradação da PANI no interior do gel. A Figura 33 mostra o gel dopado após exposição a 70 kGy.

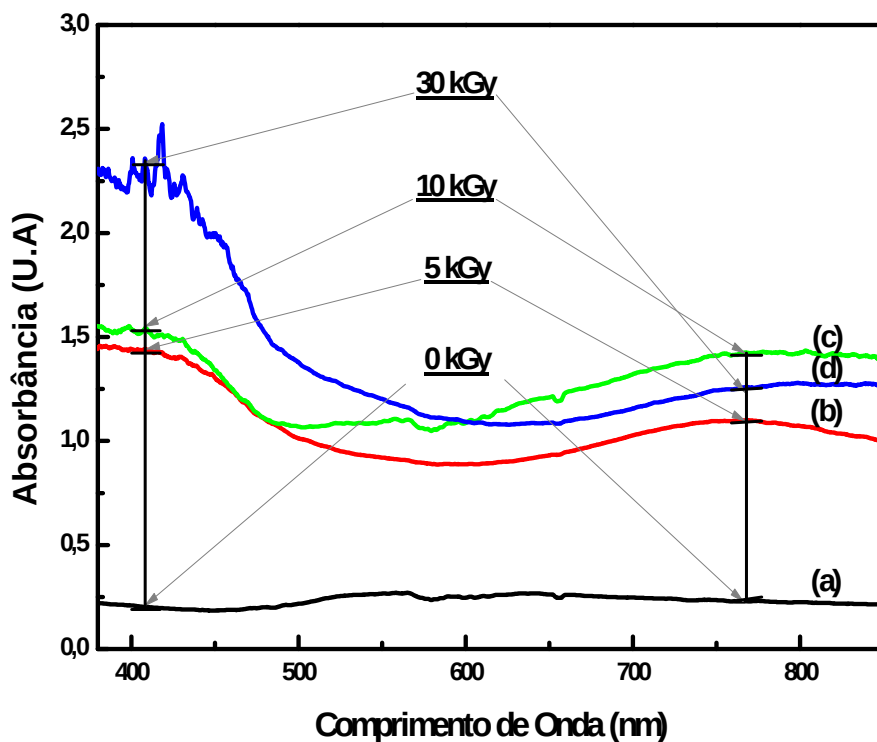


Figura 32: Espectros de absorção na região do UV-vísivel de uma amostra dopada com $1,07 \times 10^{-4}$ mol de $C_6H_5NH_2$ e $6,0 \times 10^{-4}$ mol de $AgNO_3$ em função da dose da radiação: (a) não irradiada; (b) irradiada com 5 kGy; (c) irradiada com 10 kGy; (d) irradiada com 30 kGy.



Figura 33: Amostra de gel (AlPP) dopado com $1,07 \times 10^{-4}$ mol de $C_6H_5NH_2$ e $6,0 \times 10^{-4}$ mol de Ag^+ , após exposição a dose de 70 kGy.

Simultaneamente ao escurecimento da amostra com o aumento da dose, observa-se um enrijecimento na superfície da mesma, e o aparecimento de bolhas no seu interior (Figura 33). Esse comportamento pode ser entendido da seguinte forma: quando o gel é irradiado parte da energia dos fótons é convertida em calor, aquecendo a amostra, e formando uma fina camada rígida, mas permeável ao vapor de H_2O . A contínua evaporação de H_2O provoca o surgimento das bolhas em seu interior, uma vez que há uma redução da massa, sem que a superfície do gel seja reduzida [134].

Com a finalidade de se observar os efeitos da radiação sobre a estrutura do AlPP foi realizado um estudo de uma amostra do gel de AlPP não-dopado antes e após exposição à radiação gama empregando RMN de ^{31}P [135]. A Figura 34 mostra os resultados, onde os sinais de deslocamento químico (δ) observados entre 0 e -5 ppm foram atribuídos aos grupos Q^0 (PO_4^{3-}), enquanto que os δ observados entre -13 e -20 ppm, e δ em torno de -23,3 ppm, foram atribuídos respectivamente aos grupos Q^1 (grupos fosfatos de final de cadeias- PO_3^-) e Q^2 (grupos fosfatos de meio de cadeias- PO_2^-). A Tabela 07 mostra os percentuais

referentes à integração das áreas sobre a curva para Q^0 , Q^1 e Q^2 calculada para a amostra antes e após irradiação sob 75 kGy. Comparando esses percentuais, verifica-se que a variação percentual que Q^0 sofreu após a irradiação é de apenas -0,5%, enquanto que o de Q^1 e Q^2 é de -1,5 e 1,9%. A pequena diferença entre as áreas de integração sugere que as cadeias de polifosfato no gel de AlPP não sofre danos ao ser exposta a altas doses de radiação.

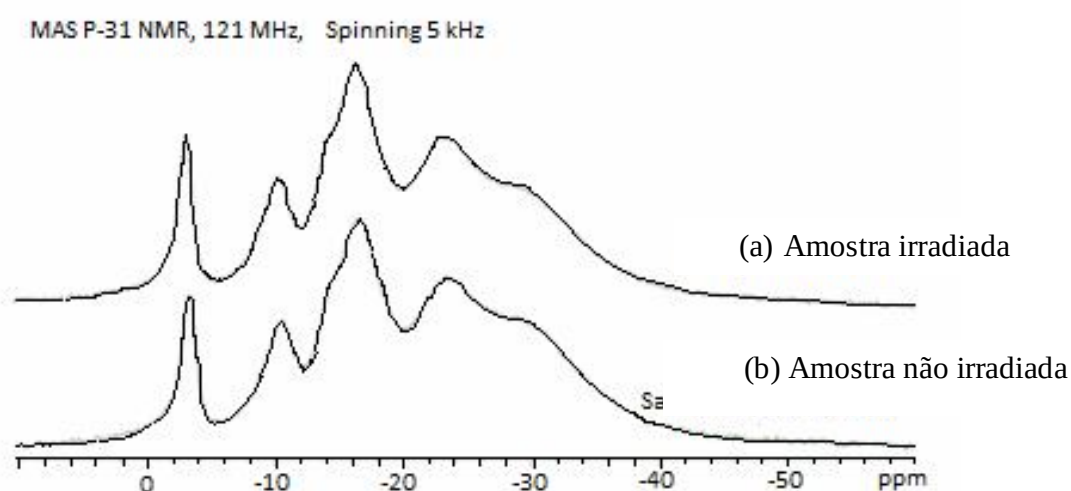


Figura 34: Espectros de RMN MAS ^{31}P (121 MHz, 5 kHz) para uma mesma amostra de gel de AlPP não dopado, onde (a) amostra irradiada com 75 kGy e (b) amostra não irradiada.

Tabela 07. Área de integração dos grupos Q^n antes e depois da irradiação.

Q^n	Não - irradiada (N-i)	Irradiada (i)	Diferença (N-i)- (i)
	%	%	%
Q^2	57,77	55,83	1,9
Q^1	35,82	37,25	-1,5
Q^0	6,42	6,93	-0,5

Outro experimento adicional, para eliminar suspeitas a respeito da estabilidade do polifosfato a altas doses de radiação, foi feito analisando-se o RMN de ^{31}P em solução (Figura 35). Neste caso as cadeias do poliânion estão livres e dispersas no meio aquoso ao invés de ligadas umas com as outras pelos íons Al^{3+} como ocorre no gel de AlPP. Novamente, observa-se pouca diferença entre as áreas de integração (Tabela 08) indicando, mais uma vez, que as cadeias do poliânion são estáveis a altas doses de radiação (70 kGy).

Tabela 08. Área de integração relativa entre os grupos Q^n antes e depois da irradiação (70 kGy) da solução de polifosfato de sódio.

Q^n	Não - irradiada (N-i)	Irradiada (i)	Diferença (N-i)- (i)
	%	%	%
Q^2	57,85	55,84	2,0
Q^1	35,78	37,23	-1,4
Q^0	6,37	6,93	-0,6

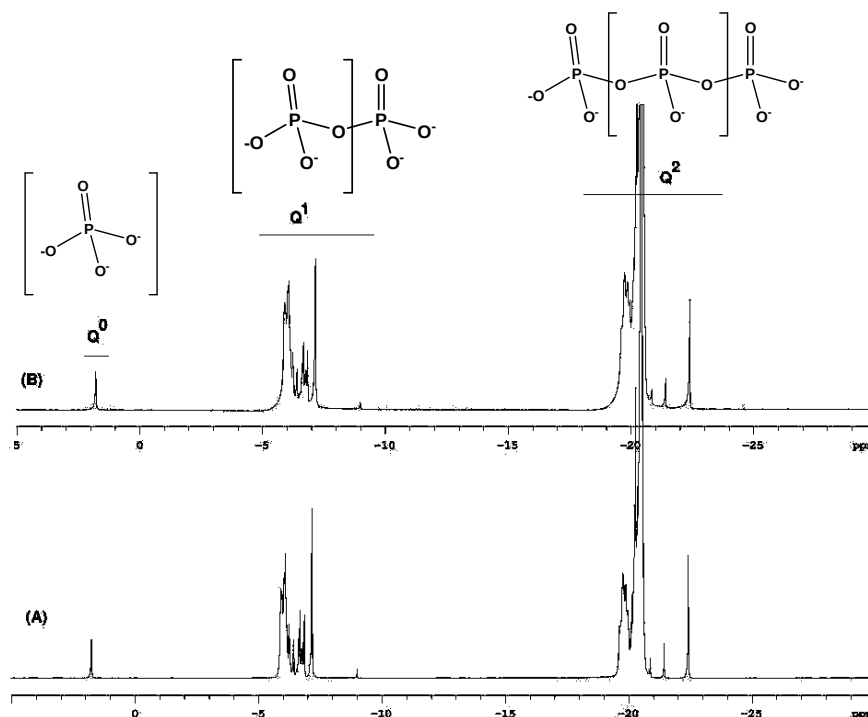


Figura 35: Espectros de RMN de ^{31}P (121 MHz) de polifosfato em solução aquosa: (a) amostra depois da irradiação com 75 kGy; (b) amostra antes da irradiação.

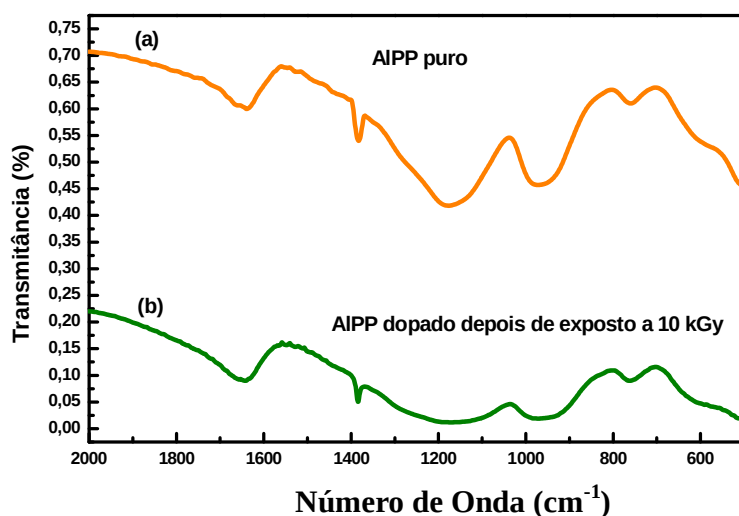


Figura 36: Espectros de transmissão na região do infravermelho de uma amostra de (a) gel de AlPP não irradiado e do (b) gel de AlPP dopado com $C_6H_5NH_2$ e $AgNO_3$ após exposição à radiação (dose 10 kGy).

A Figura 36 apresenta os espectros de IV das amostras do gel de AlPP não dopado e dopado após exposição a uma dose 10 kGy. Os espectros exibem um perfil similar e não se observa bandas de absorção associadas à PANI. Sendo, exceto pelo pico em 1380 cm^{-1} devido NO_3^- , todas as bandas associadas à matriz do gel de AlPP e de H_2O [111, 136]. O alargamento da banda próximo a 1200 cm^{-1} (estiramento O-P-O) após a irradiação pode estar associado ao aparecimento de interações com os grupos $(-C_6H_4-NH^+)$ da PANI formada.

Os espectros Raman para as mesmas amostras de AlPP e AlPP/PANI são mostrados na Figura 37. O baixo poder de espalhamento do gel de AlPP, comparado ao da fase orgânica de PANI, torna esta técnica mais eficiente do que a espectroscopia na região do infravermelho para o estudo de híbridos de AlPP/PANI [137]. Assim, as bandas em 1610 e 1535 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C-C de anéis benzênicos e C=C de anéis quinônicos. As bandas em 1338 e 1348 cm^{-1} são atribuídas à presença de cátion radical. Outros picos característicos da PANI localizam-se em torno de 1499 (estiramentos C=N em

anéis quinônicos), 1285 (estiramentos C-N em anéis benzênicos) e 1207 cm^{-1} (deformações C-H de anéis quinônicos) [112].

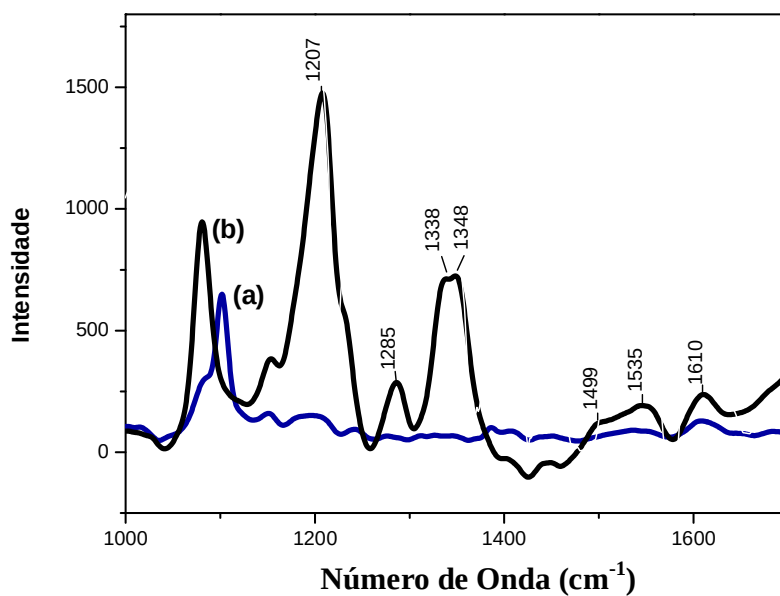


Figura 37: Espectros Raman: (a) AlPP; (b) AlPP/PANI-Ag.

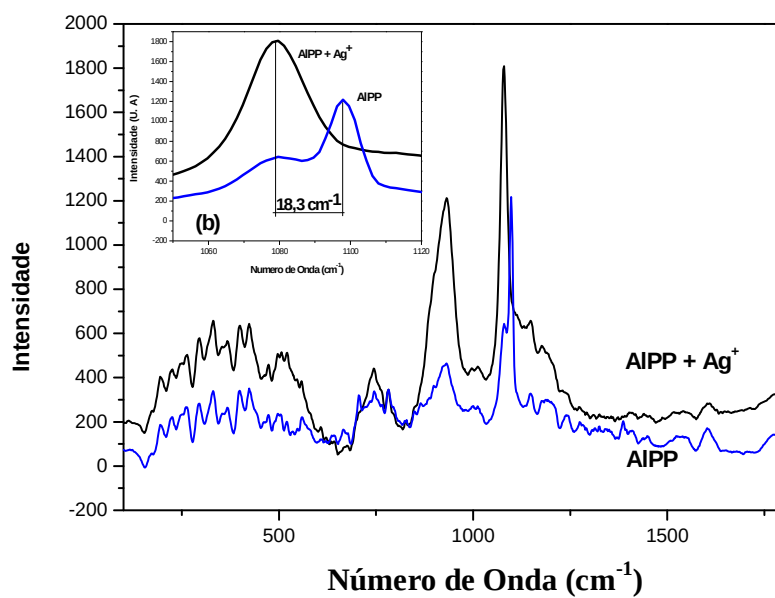


Figura 38: Espectros Raman: (a) AlPP dopado com AgNO_3 (preto) e AlPP (azul); (b) detalhe do deslocamento provocado pela interação eletrostática das cadeias do polifosfato com o íon Ag^+ .

Analisando-se o espectro da Figura 37, observa-se um deslocamento da banda próximo a 1100 cm^{-1} (referente a estiramentos P-O de Q^1 e Q^2) do AlPP puro para 1060 cm^{-1} no híbrido AlPP/PANI. Este deslocamento ($\Delta = 40\text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuído as interações, de natureza eletrostática, entre os dois cátions, Ag^+ e $(=\text{NH}^+)$ contido no híbrido AlPP/PANI, e os oxigênios contidos nas cadeias do poliânion (PP). A Figura 39 mostra o espectro Raman para duas amostras de AlPP em que uma amostra foi dopada com Ag^+ enquanto a outra se encontrava pura. Observa-se claramente um deslocamento de $18,3\text{ cm}^{-1}$ da banda em 1100 cm^{-1} do AlPP com íons Ag^+ (Figura 38b). O efeito de deslocamento mais pronunciado na presença da PANI (40 cm^{-1}) Figura 37, confirma a contribuição proveniente também dos grupos NH^+ da polianilina sobre os estiramentos P-O do polifosfato. Por fim, o aumento na intensidade da banda após complexação provavelmente está associada ao fato dos estiramentos P-O-- Ag^+ ou $\text{PO}^--\text{PANI}^+$ serem melhores espalhadores Raman que os estiramentos P-O não complexados.

O percentual de Ag^+ incorporado ao *gel* após etapa de precipitação foi de 10% (aprox. $6,0 \times 10^{-4}\text{ mol}$). A Figura 39A apresenta a curva de titulação potenciométrica (da fase líquida obtida após precipitação) e o gráfico da 1ª derivada (Figura 39B) que indica o ponto de equivalência para o equilíbrio $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})} \leftrightarrow \text{AgCl}_{(\text{s})}$.

A quantidade de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ incorporada à matriz após a etapa de precipitação foi de $4,2 \times 10^{-6}\text{ mol}$; 3,9% da quantidade total adicionada ao sistema ($1,07 \times 10^{-4}\text{ mol}$). Esta quantidade foi calculada a partir do espectro de absorção na região do UV-visível da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ em CH_3Cl (Figura 40a), e da curva analítica da Figura 13. Não foi possível por esse método determinar a quantidade de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ que não sofreu polimerização após a etapa de irradiação com 10 kGy, pois os oligômeros formados nessa etapa também são removidos da matriz de AlPP por extração com CH_3Cl . Desde que os oligômeros absorvem na mesma região do UV-visível que a $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, o resultado final é uma sobreposição de bandas envolvendo ambos (Figura 40b).

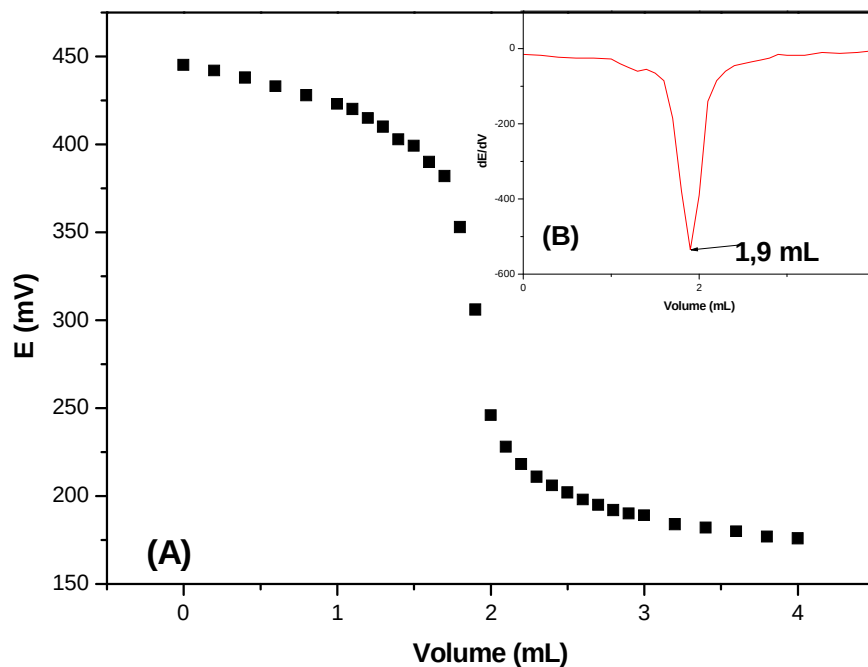


Figura 39: Curva de titulação potenciométrica.

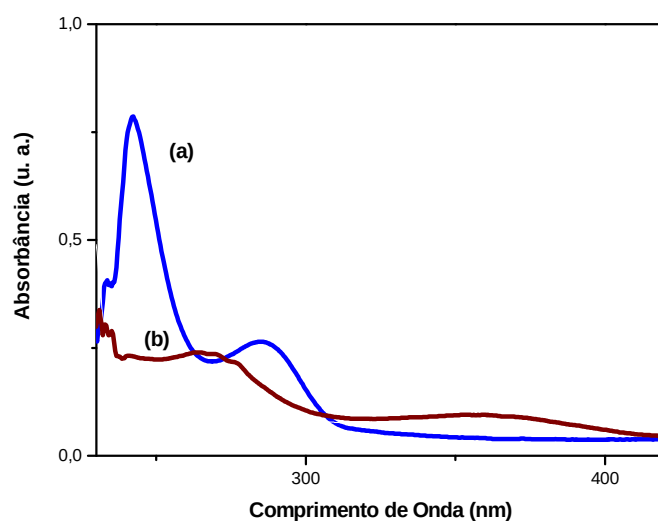


Figura 40: Espectro de absorção na região do UV-visível do produto de extração (com CHCl_3) do gel de AlPP dopado com $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e AgNO_3 : (a) antes da irradiação; (b) após

irradiação com 10 kGy.

Assumindo como oxidante os íons Ag^+ , a razão estequiométrica [oxidante]/[monômero], R_I ($R_I = [\text{Ag}^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 6,18 \times 10^{-5} \text{ mol}/4,2 \times 10^{-6} \text{ mol} = 14,71$), foi de 14,71 no interior do gel. Dividindo-se R_I por R_T (onde R_T é a razão molar do total de Ag^+ e de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ adicionados ao sistema, $[\text{Ag}^+]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol}/1,07 \times 10^{-4} \text{ mol} = 5,59$), conclui-se que $R_I = 2,63R_T$, e que portanto a razão molar entre Ag^+ e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ dentro da matriz é quase três vezes maior do que fora dela.

A explicação para o alto valor de R_I no gel pode estar relacionada com o fato da densidade de carga no cátion Ag^+ ser maior que no cátion anilínio $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$, tornando o primeiro mais fortemente atraído pela cadeia do PP. De fato, em solução aquosa contendo somente Ag^+ e PP existe um equilíbrio ($\text{PP} + \text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{AgPP}$), tal que se a razão molar entre eles for maior $[\text{PP}]/[\text{Ag}^+] = 25$, implica que mais de 90% dos íons Ag^+ estão ligados eletrostaticamente a cadeia do poliânion [138]. Para o nosso sistema o cálculo da razão molar resulta em $[\text{PP}]/[\text{Ag}^+] = 33,33$, implicando portanto que mais de 90% dos íons Ag^+ estariam ligados fortemente a cadeia de PP [138]. Dessa discussão era de se esperar que uma porção muito maior de íons Ag^+ , e não apenas 10% (como de fato acontece), ficassem retidos no interior do *gel* após a etapa de precipitação. Isto, entretanto não ocorre porque na presença de íons de Al^{3+} surge uma disputa, entre os dois íons, pelos sítios negativos da cadeia do PP. Porém, os cátions Al^{3+} por terem raio iônico menor que o dos cátions Ag^+ , e conseqüentemente uma densidade de carga maior, acabam deslocando-os diretamente dos sítios negativos, deixando-os, mas fracamente ligados, facilitando sua saída da matriz nas etapas de precipitação e de *sinérese*.

6.5.1. Considerações Finais Sobre o Gel

A Figura 41 mostra a aparência do *gel* em função do tempo para duas amostras dopadas com $0,0103 \pm 0,0001$ g e $0,1008 \pm 0,0001$ g de AgNO_3 .

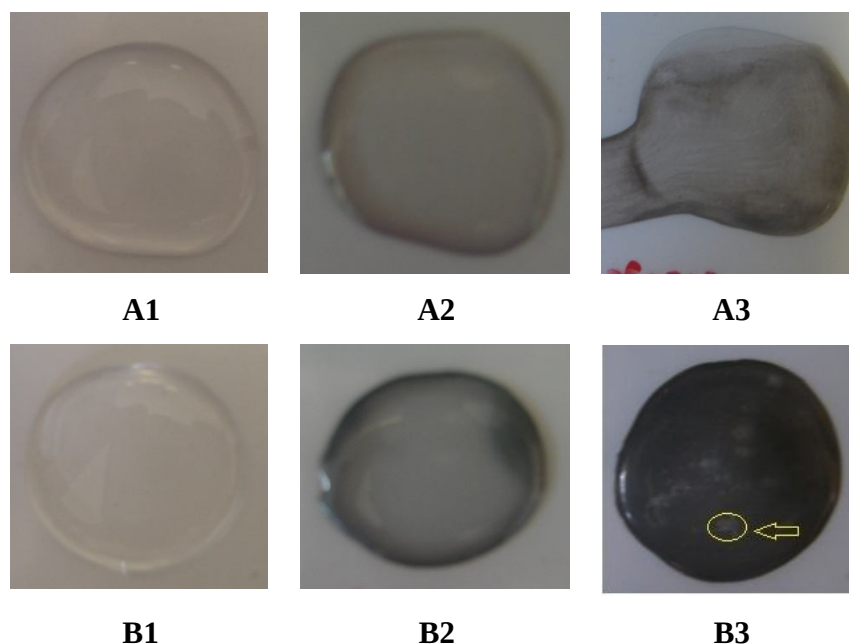


Figura 41: Amostras A ($0,0103$ g): A1 (02 dias); A2 (20 dias); A3 (90 dias). Amostras B ($0,1008$ g): B1 (02 dias); B2 (20 dias); B3 (90 dias).

Pode-se observar claramente a partir das imagens acima que o gel não é estável, escurecendo gradativamente com o passar do tempo devido à redução dos íons Ag^+ . Note também que a amostra mais concentrada em Ag^+ (amostra 41B) escurece mais rapidamente, sugerindo que quantidades menores de AgNO_3 podem minimizar o escurecimento e aumentar a estabilidade das amostras. Por fim, pode-se verificar a partir das amostras mais velhas de ambos os casos que aparentemente a redução do íons Ag^+ ocorre apenas na superfície do material deixando a parte mais interna menos escura. Uma vez que as amostras não foram guardadas ao abrigo da luz, os íons Ag^+ na superfície devem ter sofrido redução induzida pela luz levando a formação de uma camada de Ag que protege as camadas mais internas de novas reduções fotoquímicas.

6.6. Preparação de vidro TEOS/PANI

A Figura 42 apresenta uma amostra de vidro-TEOS dopado (com $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e Ag^+) antes e depois de exposição a doses de 5 kGy e 10 kGy. Observa-se que após a irradiação ocorre uma mudança de cor, de incolor para verde. Um escurecimento maior da cor verde do vidro também é observado quando a dose de exposição é elevada de 5 para 10 kGy, indicando que uma maior quantidade de PANI formada dentro do vidro.

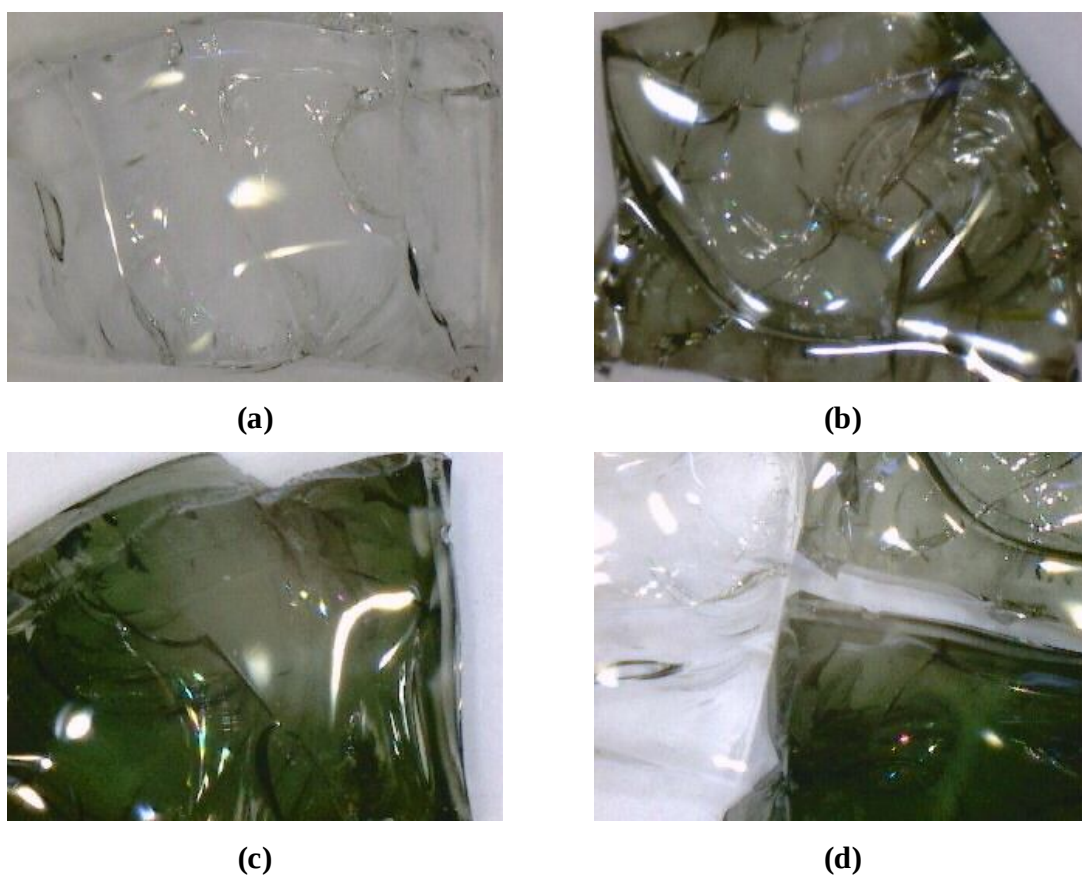


Figura 42: Imagens do vidro dopado com 200 μL de solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ 0,5 mol L^{-1} e 10 μL de solução de AgNO_3 0,5 mol L^{-1} : (a) Antes da exposição; (b) Dose de 5 kGy; (c) Dose de 10 kGy; (d) visualização simultânea (esquerda: não irradiada; direita superior e

inferior, 5 e 10 kGy respectivamente.

A Figura 43 mostra o espectro de absorção na região do UV- visível do híbrido TEOS-PANI formado por exposição do vidro-dopado a dose de 10 kGy, após dissolução da matriz com solução 10% de HF. As duas bandas que surge no espectro, uma em 420 nm, referente a transições pólaron- π^* e outra em 800 nm referente a transição π - pólaron, do vidro irradiado, as quais são atribuídas a PANI [51, 123]. O aparecimento destas bandas e a característica coloração verde no vidro após exposição a doses 5 e 10 kGy indicam que a polianilina foi formada dentro do vidro.

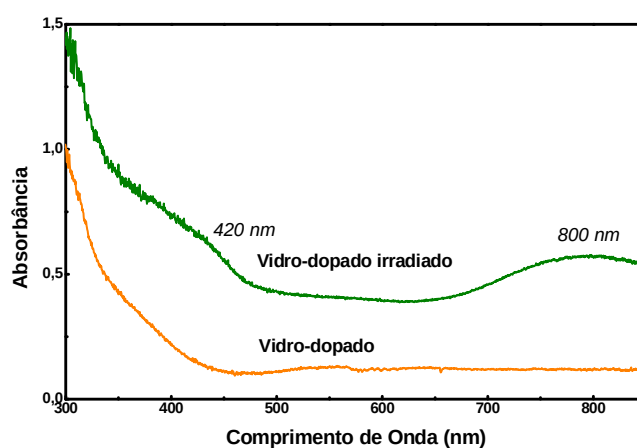


Figura 43: Espectros de Absorção na Região do UV-Visível do vidro-TEOS dopado com 200 μL de solução 0,5 mol L^{-1} de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{NO}_3^-$ e 10 μL de solução de AgNO_3 0,5 mol L^{-1} . Antes da exposição (laranja) depois da exposição a 10 kGy (verde).

A utilização da matriz de vidro-TEOS para preparação de híbridos TEOS-PANI apresenta a vantagem de não depender de mudanças de umidade e de temperatura comparada ao híbrido de AlPP-PANI. Entretanto problemas associados à instabilidade mecânica (trincamentos e quebra das amostras durante a etapa de secagem) precisam ser solucionados para obtenção de sensores de radiação mais estáveis.

6.7. Síntese do Compósito Polianilinas/Prata Induzida por Ultrassom (PANI-ULTRA)

Os efeitos da interação das ondas ultra sônicas, com a mistura de soluções 1:1 de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e Ag^+ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), podem ser observados no espectro de absorção como função do tempo mostrado na Figura 44.

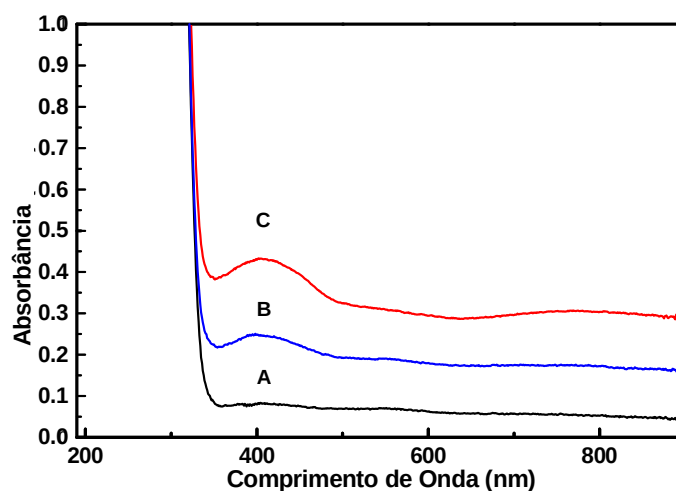


Figura 44: Espectro de absorção na região do UV-visível da mistura de soluções de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e AgNO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) como função do tempo de irradiação: (A) 1 hora de sonicação (B) 3 horas de sonicação (C) 5 horas de sonicação.

A solução antes da interação exibe, na região do espectro visível, apenas uma absorção intensa abaixo de 350 nm, o qual é, portanto transparente nos comprimentos de onda de interesse (380 a 900 nm). Após 1 hora (Figura 44A), começa a surgir em 410 nm uma banda de absorção, que se intensifica com o passar do tempo. Esta banda foi atribuída à *banda de ressonância de plásmon* dos elétrons de condução das nanopartículas de prata [139]. O aparecimento desta banda é responsável pela mudança de cor da solução de incolor para amarelo. Além desta banda, nota-se ainda, após 5 horas de sonicação, o surgimento de uma banda em 800 nm, no qual é atribuída a transições polaron- π da PANI no estado dopado [51, 123]. As demais bandas características da PANI (em 380 e 420 nm)

não são determinadas sem ambigüidade no espectro da Figura 44B e 44C devido ao *overlap* com a banda, muito mais intensa, do *plásmon* superficial dos colóides Ag.

A Figura 45 mostra o difratograma de raios X do composto PANI-ULTRA. Como visto na seção 6.1, para o composto PANI-Ag obtido com radiação γ (Figura 17), os picos em $2\theta = 38,3^\circ$ e $2\theta = 44,5^\circ$ são atribuídos à partículas de Ag [115]. O diâmetro médio do cristalito calculado pela equação de Scherrer resultou no valor de 40 nm, o qual está de acordo com as previsões feitas pelos espectros de absorção e com as imagens de SEM obtidas para o composto (Figura 46).

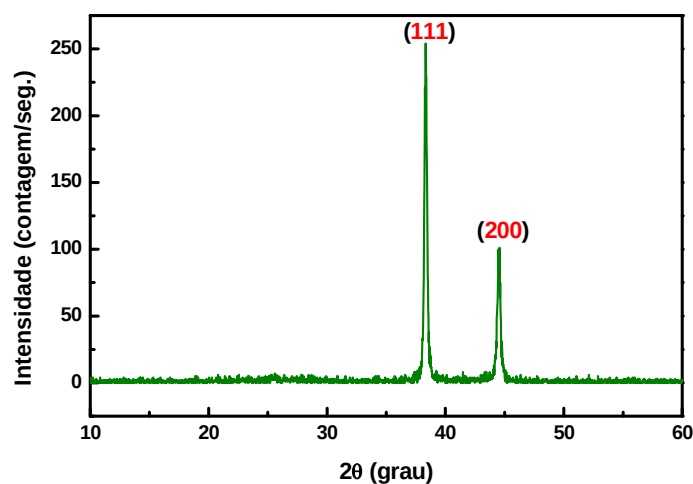


Figura 45: Difratoograma do composto PANI-ULTRA preparado com ultrassom (PANI-ULTRA).

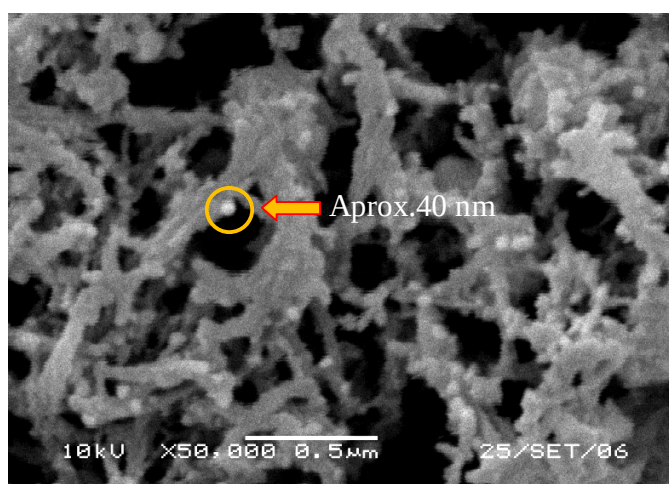


Figura 46: Imagem de SEM do compósito PANI-ULTRA crescido na mistura durante 2 horas de interação ultra sônica.

A Figura 47 mostra o espectro de IV na região entre 400 e 4000 cm^{-1} do compósito PANI-ULTRA. A presença dos modos em 1497 e 1567 cm^{-1} pode ser atribuída a deformações em anéis benzênicos e em anéis quinônicos, respectivamente. Outros modos característicos da PANI situam-se em 1292 cm^{-1} (deformações C-H nos anéis benzênicos) e 1132 cm^{-1} (deformações nos anéis quinônicos), os quais confirmam a identidade do polímero [114]. O modo intenso que aparece em 1383 cm^{-1} é atribuído aos íons NO_3^- do ácido dopante [113].

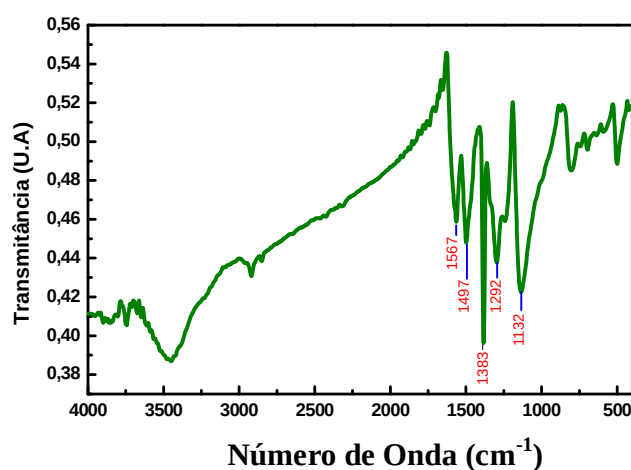


Figura 47: Espectro de absorção na região do infravermelho do compósito PANI-ULTRA obtido por sonicação da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 durante 2 horas.

6.7.1. Mecanismo Reacional

6.7.1.1. Adição de Gases O_2 , N_2 e Argônio

Inicialmente, repetiu-se a síntese da PANI com ultrassom (secção 5.4.3) borbulhando os gases O_2 , N_2 e Argônio com a intenção de verificar se estes influenciavam no processo de polimerização. Ao final dos testes, observou-se que nenhum dos gases contribuiu no aumento ou diminuição a quantidade do produto sólido formado, como também não alteraram, aparentemente, o estado de oxidação da PANI.

A sonicação da solução de $C_6H_5NH_3NO_3$ na ausência de íons Ag^+ por um tempo superior a 4 horas também não leva à formação de PANI.

6.7.1.2. Estudos Espectroscópicos na região do UV-visível

Os espectros de absorção das soluções aquosas de $AgNO_3$ com $CH_3CH(OH)CH_3$ e DMSO são mostrados nas Figuras 48 e 49. Pode-se observar o aparecimento de uma banda próxima 310 nm quando uma substância que seqüestra radicais ($\cdot OH$) está presente no meio [140]. Esta banda é atribuída à *superfície de ressonância de plásmon* dos elétrons de condução das nanopartículas de prata formadas durante a sonicação.

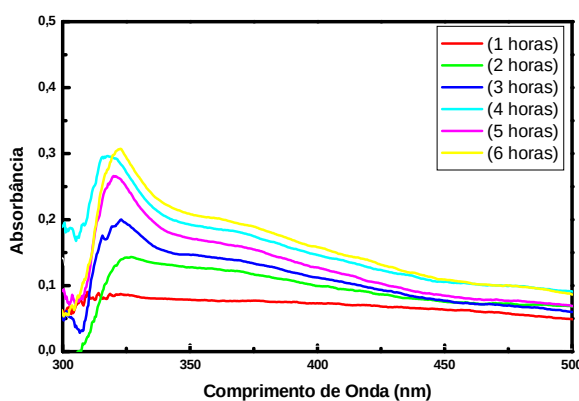


Figura 48: Espectros de absorção em função do tempo. Amostra: 10 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ de $AgNO_3$ misturado com 5 mL de $CH_3CH(OH)CH_3$ (p.a.).

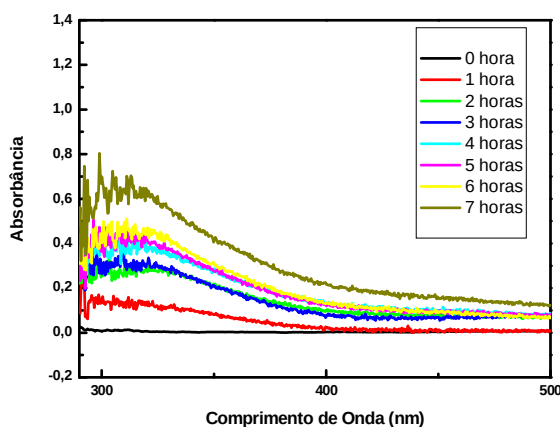


Figura 49: Espectro de Absorção na região do UV-visível em função do tempo. Amostra: 10 mL de solução 0,5 mol L⁻¹ de $AgNO_3$ misturado com 5 mL de DMSO (p.a.).

Quando uma solução aquosa de AgNO_3 de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é irradiada por 8 horas, na ausência de substâncias seqüestrantes ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ e DMSO), obtém-se o espectro mostrado na Figura 50, o qual demonstra que não há formação de nanopartículas de Ag nestas condições.

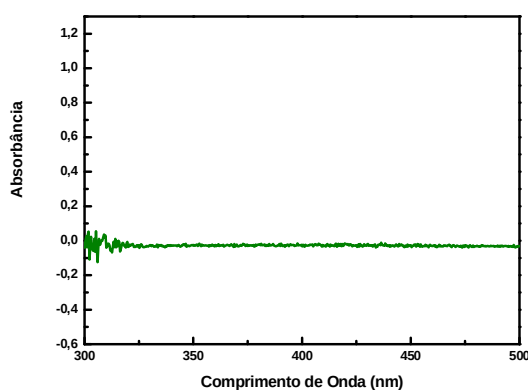


Figura 50: Espectro de absorção na região do UV-visível obtido após 8 horas de sonicação. Amostra: 10 mL de solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de AgNO_3 misturado com 5 mL de H_2O .

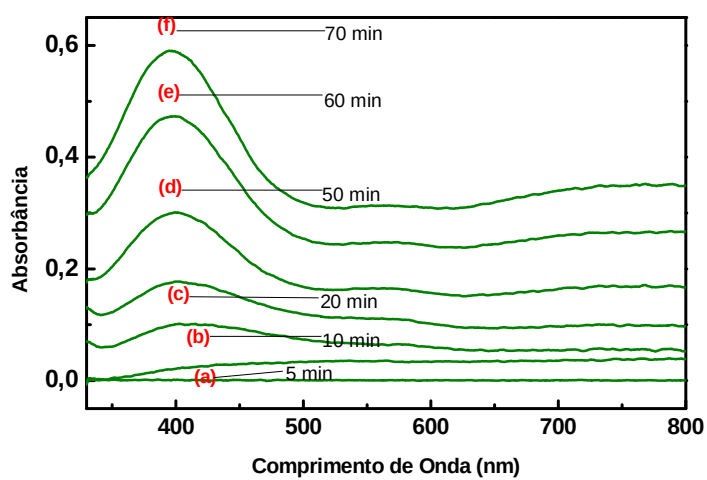
Os resultados espectroscópicos mostrados nas Figuras 48, 49 e 50 demonstram que os íons Ag^+ somente são reduzidos na solução, quando substâncias capazes de seqüestrar radicais ($\cdot\text{OH}$) estão presentes no meio. Na presença destas substâncias, os radicais ($\cdot\text{H}$), gerados da sonólise da H_2O (esquema 3, reação 1), reagem com os íons Ag^+ , reduzindo-os a Ag^0 (esquema 3, reação 6). Quando uma solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ e Ag^+ é sonicada, propomos que os monômeros de anilina atuem como substâncias seqüestrantes de radicais ($\cdot\text{OH}$) (esquema 3, reação 5), reduzindo-os a OH^- , enquanto são oxidadas para formar dímeros, tetrâmeros, octâmeros, oligômeros e finalmente polímero em solução. Nestas condições, os íons Ag^+ , presentes no meio reacional, são inicialmente reduzidos a Ag através da reação com os radicais ($\cdot\text{H}$), entretanto após o avanço da reação de polimerização eles poderiam também agir como oxidantes para os dímeros e outros oligômeros presentes no sistema, aumentando o rendimento da síntese (esquema 3, reação 6).

Esquema 3

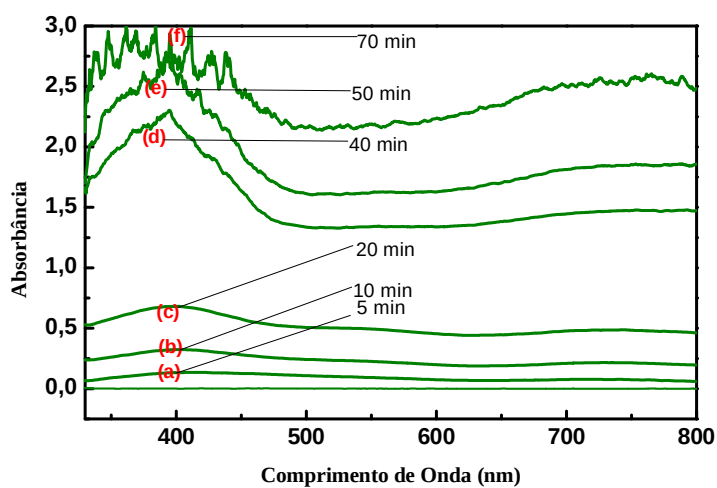
- 1) $\text{H}_2\text{O} \gg \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$
- 2) $\cdot\text{OH} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$
- 4) Scarvenger (DMSO, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ produto
- 5) Monômero + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ oligômeros + PANI
- 6) $\text{Ag}^+ + \cdot\text{H} \rightarrow \text{Ag} + \text{H}^+$
- 7) $\text{Ag}^+ + \text{oligômeros} \rightarrow \text{Ag} + \text{PANI}$

6.7.2. Síntese Ultra Sônica de Nanofios de Ag co-assistida por Isopropanol

A sonicação de uma solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 na presença e na ausência de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ apresenta inicialmente um efeito de mudança de cor; a solução inicialmente incolor torna-se amarela, e depois verde. Entretanto, essas mudanças ocorrem mais rapidamente na ausência de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, como pode ser visto no espectro de absorção em função do tempo mostrado na Figura 51. Em ambos os casos, uma única banda, próximo de 400 nm, a qual é atribuída ao *plásmon superficial de Ag*, surge para curtos intervalos de sonicação [139]. Para intervalos maiores de tempo, observa-se o aparecimento de um ombro em 420 nm e uma banda nítida em 800 nm, as quais estão associadas a transições $\text{pólaron-}\pi^*$ e $\pi\text{-pólaron}$ da PANI na forma de sal esmeraldina [51, 123]. Quando se compara graficamente (Figura 52) a intensidade da banda de absorção em 800 nm, das duas misturas, para um mesmo intervalo de tempo, nota-se que a taxa de crescimento para a mistura sem o álcool é maior, o que significa que uma maior quantidade de PANI é formada neste meio. A Figura 53 mostra uma imagem típica das misturas, após 3 horas de sonicação, através da qual se pode verificar que os produtos de reação formados em presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ permanecem estáveis (Figura 53a) enquanto que na mistura isenta do álcool ocorre precipitação (Figura 53b) do polímero.



(a)



(b)

Figura 51: Espectro de absorção na região do UV-visível da solução de $C_6H_5NH_3NO_3$ e $AgNO_3$ em função do tempo de sonicação: (a) com $0,130$ mol de $CH_3CH(OH)CH_3$; (b) sem $CH_3CH(OH)CH_3$.

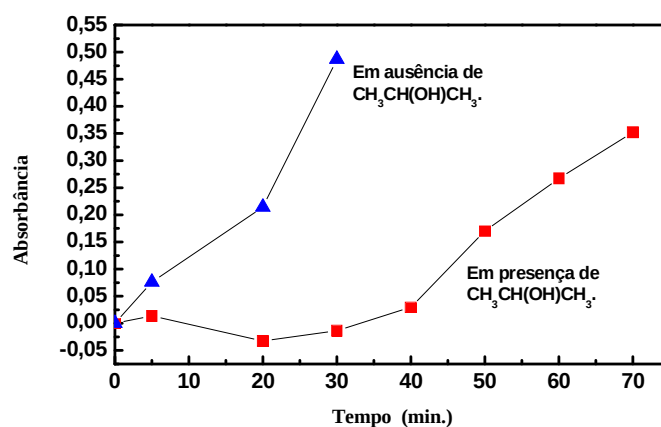


Figura 52: Intensidade de absorção da banda em 800 nm como função do tempo de sonicação: (■) com; (▲) sem.



(a)



(b)

Figura 53: Fotografia da solução de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{NO}_3$ e AgNO_3 após 3 horas de sonicação: (a) com $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$; (b) sem $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$.

A Figura 54 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura do compósito sintetizado em presença de $\text{CH}_3\text{CH(OH)CH}_3$ (após 12 horas de sonicação). Como pode ser visto, ao invés de partículas esféricas de Ag com diâmetro de 40 nm obtido por meio da síntese sonoquímica sem álcool (Figura 46), obtém-se uma enorme quantidade de nanofios de Ag, cujo diâmetro é da ordem de 120 nm e o comprimento é da ordem de 4 μm .

O difratograma do compósito PANI/Ag, Figura 55, mostra um significativo aumento na intensidade dos picos de difração em $2\theta = 38,6^\circ$ e $2\theta = 44,2^\circ$, além de um estreitamento dos mesmos, quando comparado com o difratograma da síntese sem $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (Figura 46). Este efeito é, portanto, um indicativo de que partículas de Ag maiores do que 40 nm têm sido formadas.

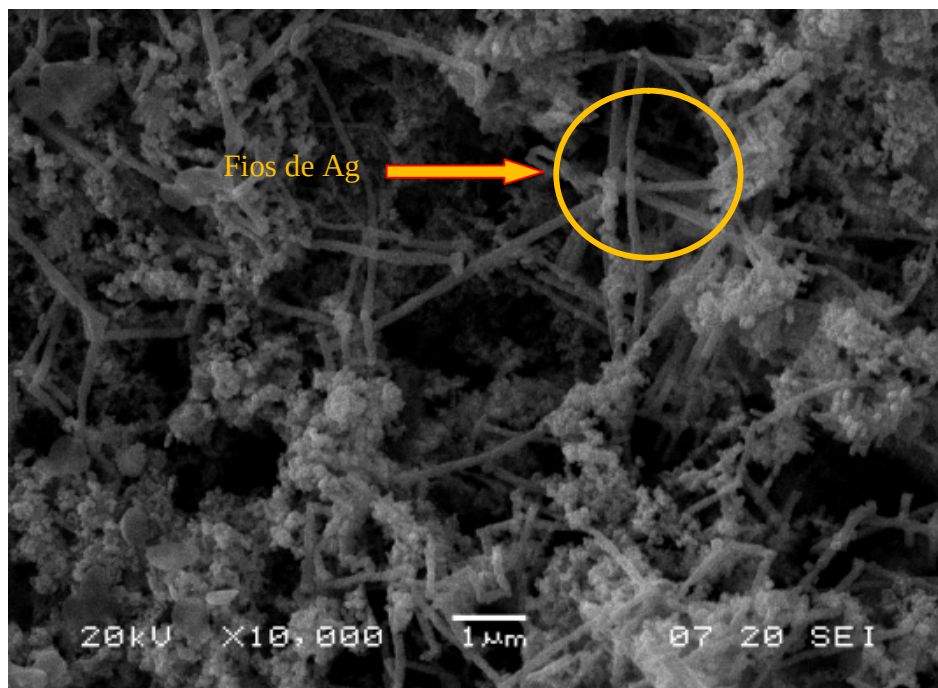


Figura 54: SEM do compósito PANI/Ag sintetizado em presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ após 12 horas de sonicação.

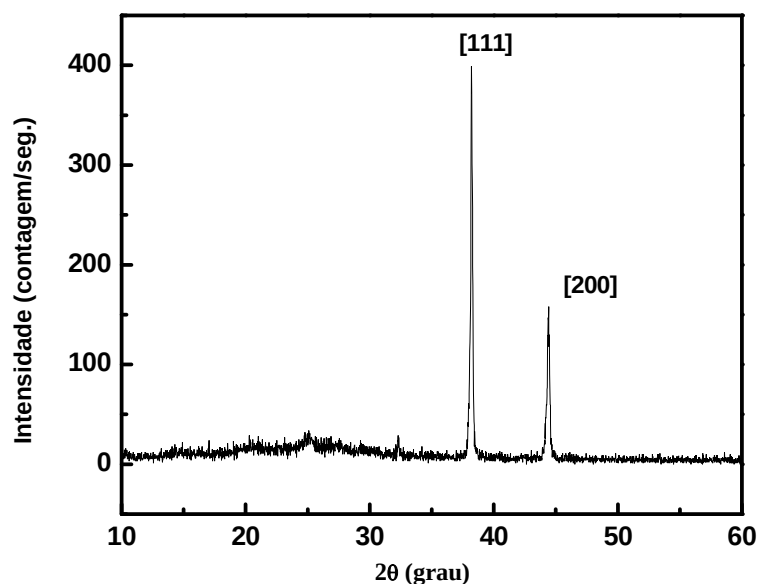


Figura 55: Difratograma do compósito PANI/Ag sintetizado em presença $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ de após 12 horas de sonicação.

A Figura 56 e a Tabela 09 mostram a morfologia e o diâmetro médios dos fios de Ag obtidos após 2 horas de sonicação e após repousar por 12, 24, 48 e 72 horas. Como pode ser observado, após 72 horas, os fios de Ag aumentam de tamanho, podendo apresentar um diâmetro médio de 2,5 μm . Este comportamento é um indicativo de que a cinética de reação que leva a formação de Ag e PANI é alterada pela presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Ademais, experimentos sugerem que para intervalos de tempo mais curtos, fios de Ag com diâmetros menores do que os apresentados na Figura 56 poderão ser obtidos.

Tabela 09: Diâmetro dos fios em função do tempo.

Tempo de reação (h)	Diâmetro médio (μm)
12	0,20
24	0,34
48	1,6
72	2,5

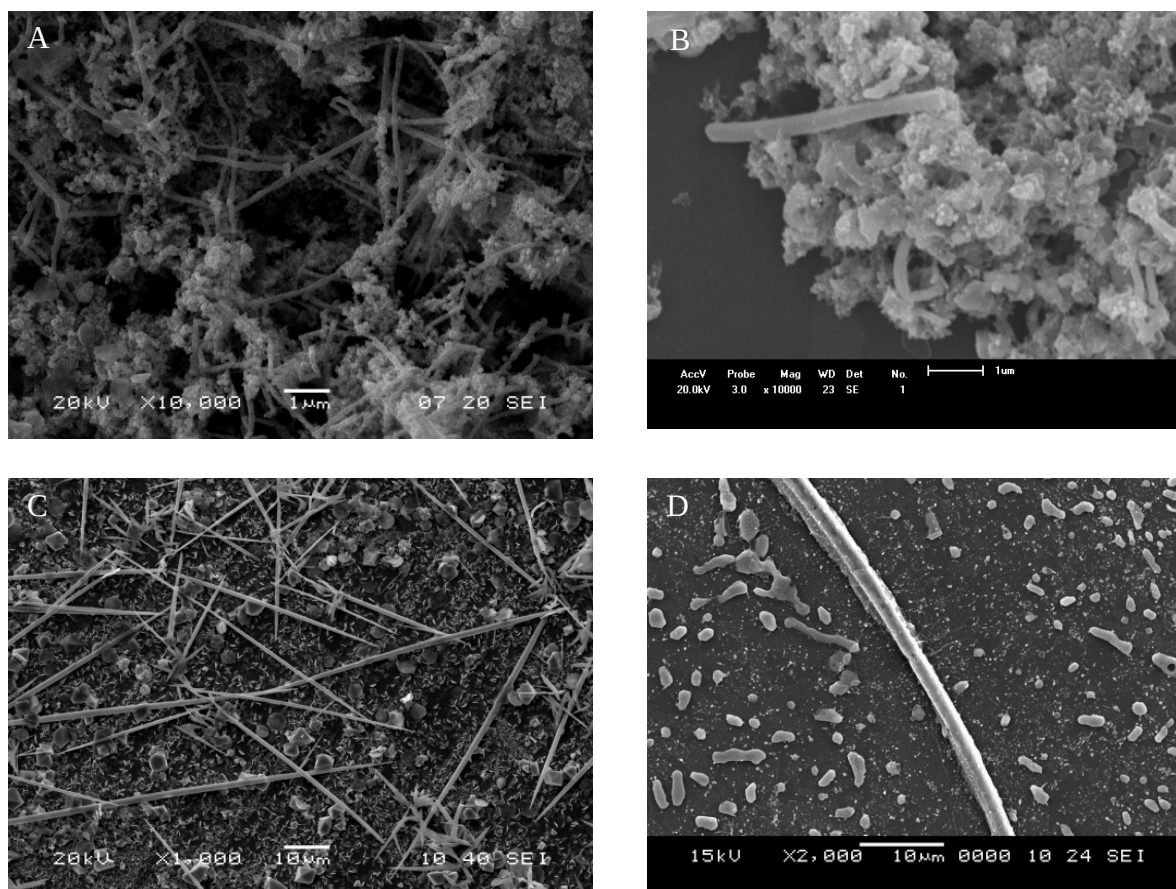


Figura 56. SEM dos compósitos PANI/Ag preparados em presença de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (a) 12, (b) 24, (c) 48 e (D) 72 horas após sonicação.

Para melhor caracterizar o compósito da Figura 56, uma vez que a PANI pode vir a apresentar tanto uma morfologia globular (mais comum) como fibrilar (Figuras 18, 19, 25), uma análise de EDS (*energy dispersive ray detector*) para duas áreas diferentes do compósito (Figura 57a) foi realizada. No EDS da área 1 (Figura 57b) um sinal intenso para carbono é observado, indicando que o material depositado sobre a fibra é rico neste elemento. Uma vez que a única fonte de carbono provém da fase orgânica ela foi, então, identificada como sendo PANI. Um certo teor de Ag também pode ser visualizado na Figura 57b, indicando que o depósito é um compósito formado por PANI e Ag. O EDS da fibra, área 2 (Figura 57c), inversamente, mostra um sinal muito mais intenso para o elemento prata do que para o elemento carbono que aparece bastante reduzido na Figura

57b. Esses resultados estão em concordância com as medidas de difração da Figura 55, e confirmam a natureza metálica dos fios formados.

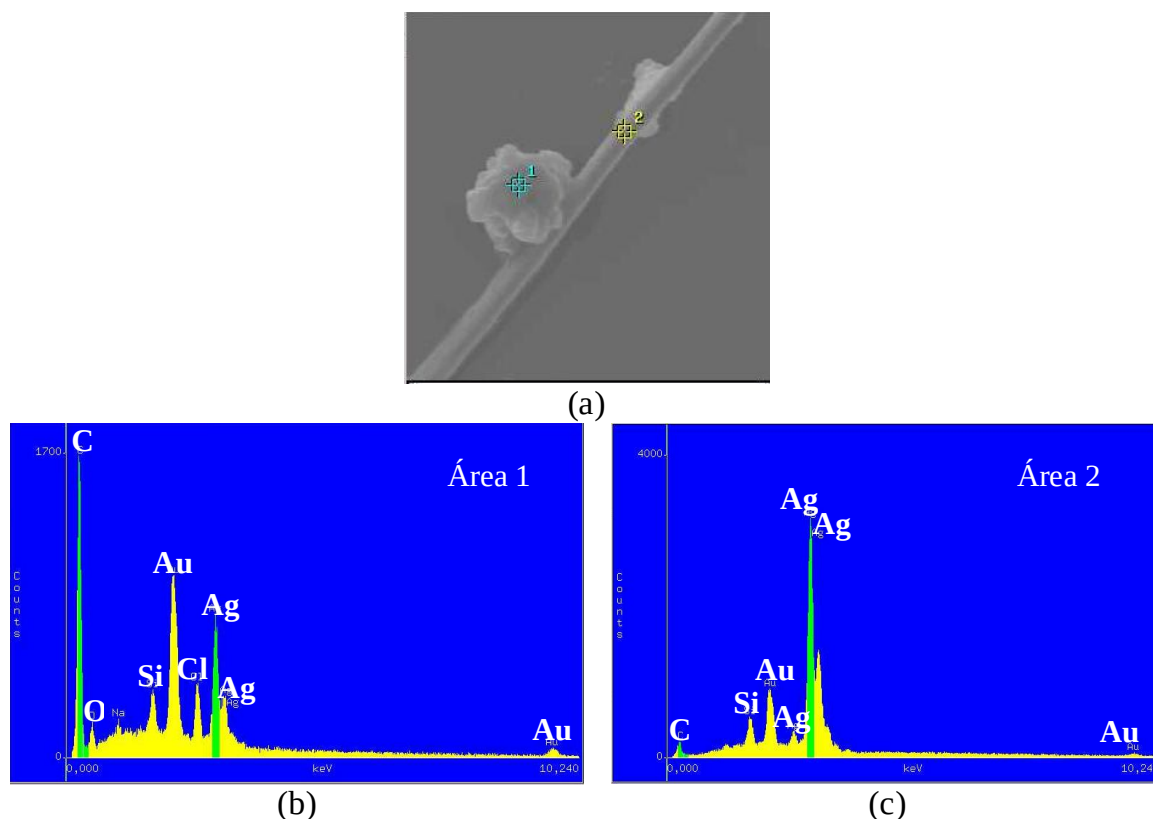


Figura 57: (a) Imagem referência contendo as áreas 1 e 2; (b) EDS na área 1; (c) EDS na área 2.

Com respeito ao mecanismo de reação, estudos adicionais ainda precisam ser realizados para se ter uma melhor descrição dos fatores físico-químicos que privilegiam o crescimento em uma determinada direção do metal neste sistema. Entretanto, acredita-se que o co-solvente ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) pode estar desempenhando pelo menos duas funções no sistema; ora atuando como sequestrante de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) [141] provenientes da sonólise do H_2O , ora atuando como estabilizante, para evitar a precipitação da PANI. Concluindo, podemos destacar que outros sistemas contendo substâncias capazes de diminuir a velocidade de redução de íon Ag^+ em solução também têm levado à formação de fios como, por exemplo, a redução de Ag^+ por ácido ascórbico em presença de SDS [142]. Esta semelhança sugere que os mesmos parâmetros são responsáveis pela formação dos fios de prata.

6.7.3. Síntese Ultra sônica de PANI-alquiladas

A *N*-isopropilanilina [$C_6H_5NHCH(CH_3)_2$] é uma molécula que apresenta impedimento estérico no nitrogênio, devido aos dois grupos $-(CH_3)$ que se projetam no espaço ao redor do nitrogênio da molécula, bloqueando a aproximação de substâncias oxidantes volumosa. Esta característica, provavelmente, é uma das razões pela qual a polimerização da [$C_6H_5NHCH(CH_3)_2$] não é relatada na literatura, além do que existem outros derivados de $C_6H_5NH_2$ menos impedidas que podem polimerizar mais facilmente, como no caso da *N*-metilanilina ($C_6H_5NHCH_3$) [143].

As Figuras 58 e 59 mostram os espectros de RNN 1H e de RMN ^{13}C para o monômero [$C_6H_5NHCH(CH_3)_2$]. A estrutura da molécula inserida no espectro da Figura 59 revela que os hidrogênios presentes são de natureza alifática H(a) e H(c), ou aromática H(f), H(d) e H(e). Duas regiões, portanto, uma em campo alto e outra em campo baixo, são observadas no espectro de RMN 1H da Figura 58.

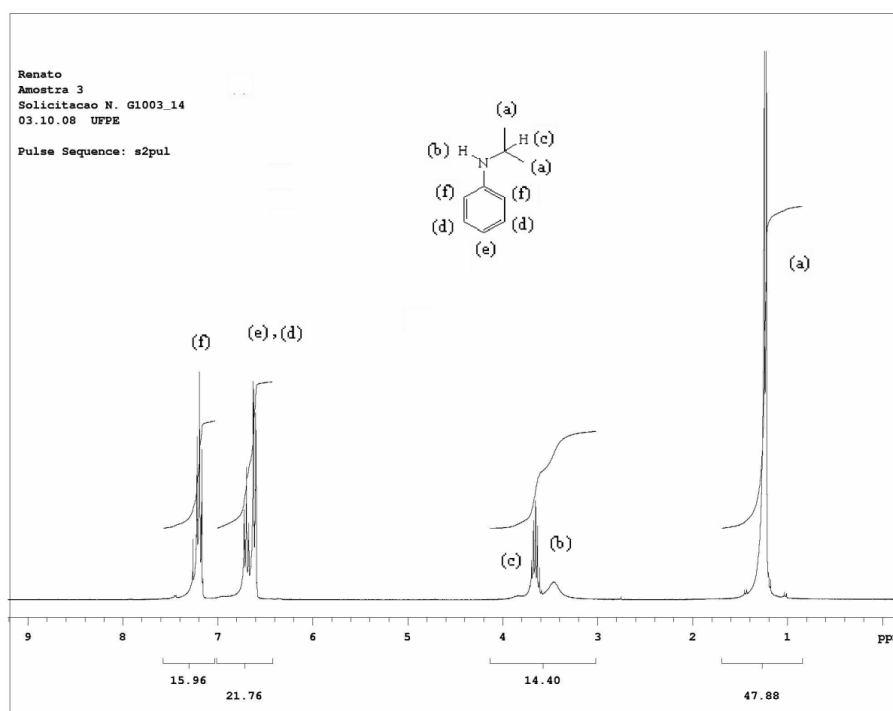


Figura 58. Espectro de RMN 1H ($CDCl_3$) do monômero de [$C_6H_5NHCH(CH_3)_2$] após purificação.

Com base no ambiente químico em que se encontram cada um dos núcleos de hidrogênios da molécula, e nas áreas de integração para cada sinal, foram feitas as seguintes atribuições: o sinal 1,30 ppm aos seis hidrogênios H(a) ligados aos dois carbonos primários; o sinal em 3,70 ppm a H(c); os sinais em 6,60 e 6,70 ppm foram atribuídos a H(d) e H(e), respectivamente. O sinal em 7,20 ppm foi atribuído aos hidrogênios H(f) que por estarem mais próximos do nitrogênio estão mais desblindados que os hidrogênios H(d) e H(e). A banda em 3,50 ppm se deve ao hidrogênio H(b) ligado diretamente ao nitrogênio amínico e reflete o equilíbrio dinâmico com o deutério.

O espectro de RMN ^{13}C da molécula mostrado na Figura 59 confirma nossas atribuições. Assim, os dois sinais em campo alto 22,963 e 44,104 ppm são atribuídos aos carbonos sp^3 C(a) (um único sinal aparece para as duas metilas porque elas são quimicamente equivalentes) e C(b), respectivamente. Os quatro sinais em campo baixo (112,146; 116,360; 129,217 e 147,445 ppm) foram atribuídos na mesma ordem aos carbonos C(e), C(d), C(c) e C(f).

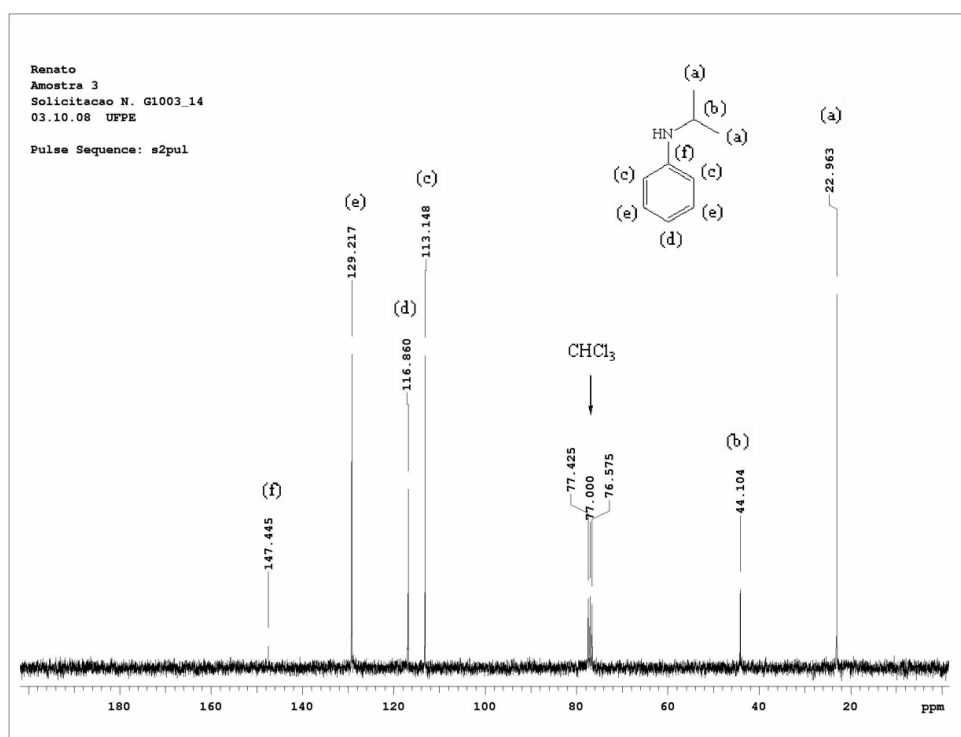


Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) do monômero de $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2]$ após purificação.

Do ponto de vista sintético todas as soluções monoméricas, sem exceção, deram origem a um pó de cor verde escuro depois da exposição ao ultrassom em presença de NaCl. Na Tabela 10 são mostrados os rendimentos das sínteses.

Tabela 10. Rendimento das Sínteses de alquil-PANIs com ultrassom em presença de NaCl.

Polímeros	Rendimento (%)
PANI	15
<i>N</i> -metil-PANI	10
<i>N</i> -isopropil-PANI	8

O rendimento de 15% para a síntese com a solução ácida de $C_6H_5NH_2$, está em concordância com a observação teórica de que o nitrogênio deste monômero é o menos impedido dos três. Quando oxidantes convencionais da PANI ($(NH_4)_3S_2O_8$, $KMnO_4$ e $K_2Cr_2O_7$ todos de concentração $0,1mol\ L^{-1}$) são usados para polimerizar os monômeros alquilados. É observado que o monômero da $C_6H_5NHCH_3$, polimeriza facilmente formando um precipitado verde-escuro, enquanto que o monômero $[C_6H_5NHCH(CH_3)_2]$, mais impedido, não sofre polimerização. Entretanto, usando um oxidante menos volumoso, como o NaClO, é observado que a solução da $[C_6H_5NHCH(CH_3)_2]$, embora não dando origem a um precipitado como a solução de $C_6H_5NHCH_3$, apresenta neste caso reatividade, tornando-se inicialmente azul, depois verde e por fim violeta.

Um estudo experimental para se investigar a razão para a maior ou menor facilidade de polimerização dos monômeros pode ser realizado por meio da determinação do potencial de oxidação destes monômeros. O potencial de oxidação revelará a facilidade, ou dificuldade da molécula de perder ou ganhar elétrons nas condições experimentais. Na Figura 60 é mostrado o primeiro ciclo voltamétrico para cada uma das soluções ácidas estudadas.

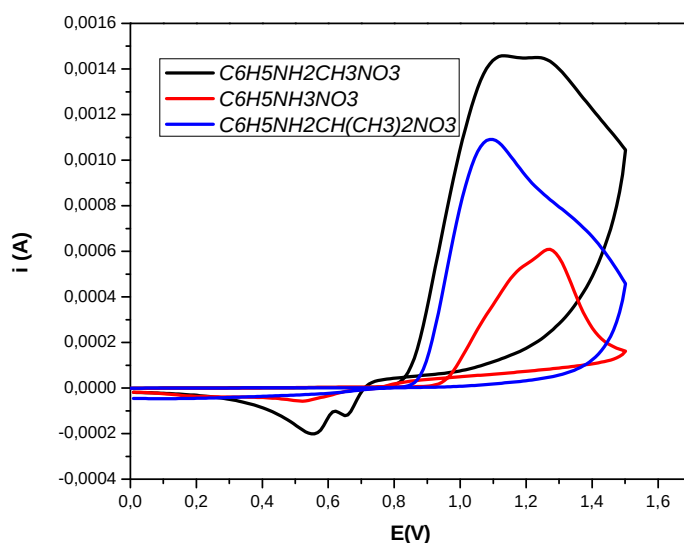
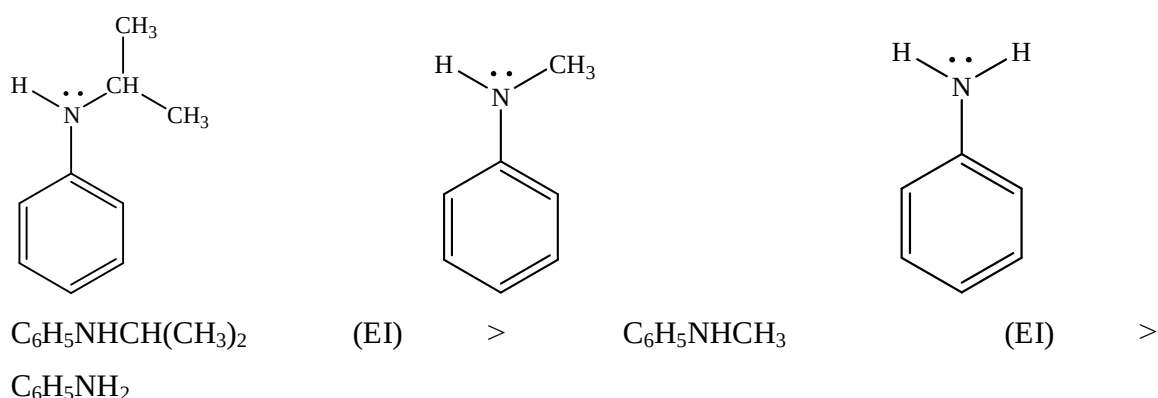


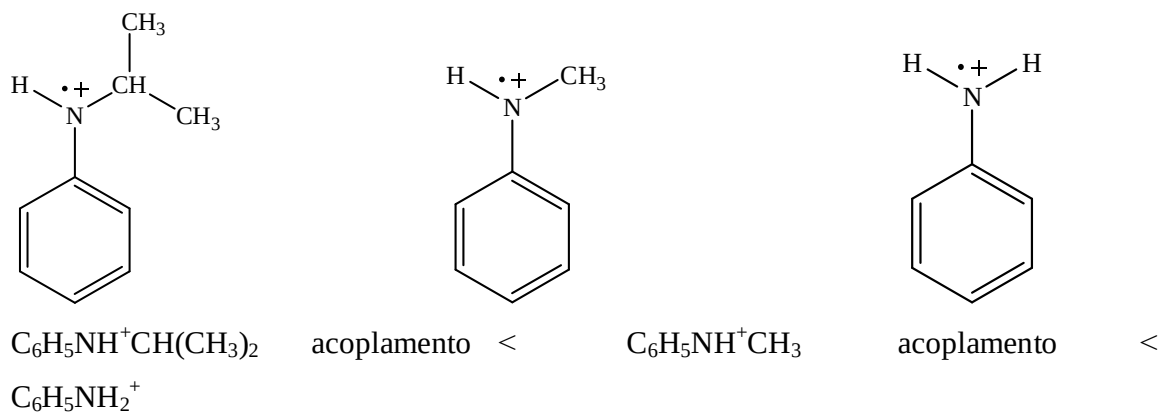
Figura 60. Voltamograma cíclico das soluções monoméricas ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em monômero e 1 mol L^{-1} em HNO_3) obtidas a temperatura ambiente e com taxa de varredura de 50 mV s^{-1} .

Na Figura 60, o primeiro pico de corrente que surge entre 1,0 e 1,3 Volts depois da primeira varredura está associado ao potencial de oxidação do monômero nas condições do experimento [144]. Comparando os potenciais associados aos picos de corrente para cada uma das soluções de mesmas concentrações, verifica-se que a $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$, e não a $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, é a que apresenta o menor potencial de oxidação (1,07 V), devendo, portanto, ser o monômero que deveria ser mais facilmente polimerizável. Entretanto, não é o que se observa experimentalmente, e pode ser entendido levando-se em conta dois fatores que estão relacionados entre si; o impedimento estérico (que compromete o acoplamento cabeça-cauda [145], necessário para que a cadeia cresça) e o efeito indutivo dos grupos alquílicos diretamente ligados ao nitrogênio do grupo amino. O efeito indutivo no nitrogênio é proporcional ao tamanho do grupo alquílico ligado a ele (Figura 61a), e afeta o potencial de oxidação de maneira inversamente proporcional. Por esta razão o monômero da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ é o que apresenta o menor potencial de oxidação no voltamograma da Figura 60 (1,07 V), seguido em ordem crescente pelo monômero da $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ (1,2 V) e por último pela $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (1,3 V). Entretanto, uma vez formado o cátion radical, a

ordem de facilidade para o acoplamento cabeça-cauda dos monômeros, que é necessário a polimerização, sofre uma inversão devido ao impedimento estérico nas vizinhanças do nitrogênio (Figura 61b). Por esta razão o monômero da $C_6H_5NH_2$ apesar de possuir o menor efeito indutivo e, conseqüentemente, o maior potencial de oxidação (1,3 V), é a que polimeriza mais facilmente na superfície do eletrodo vítreo, seguida pela $C_6H_5NHCH_3$ e pela $C_6H_5NHCH(CH_3)_2$ que praticamente não sofre polimerização. O voltamograma dos três monômeros após 50 varreduras são mostrados na Figura 62.



(a) Efeito Indutivo



(b) Acoplamento cabeça-cauda

Figura 61: Representação esquemática: (a) Ordem decrescente de efeito indutivo dos substituintes alquílicos sobre o nitrogênio dos monômeros; (b) Ordem crescente de facilidade de acoplamento cabeça-cauda dos cátions radicais dos monômeros.

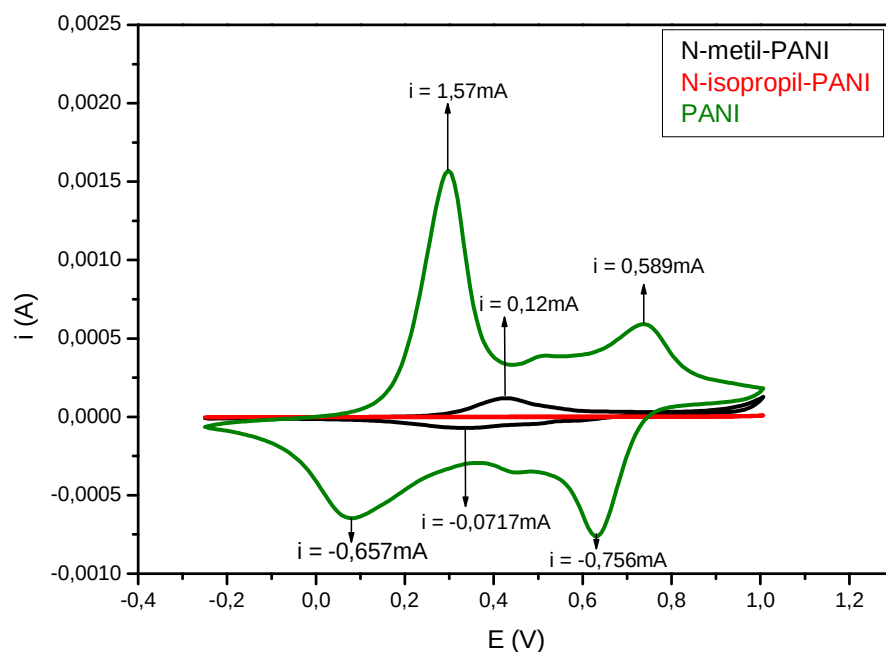


Figura 62: Voltamograma cíclico das PANI-alquiladas em solução de HNO_3 1 mol L^{-1} : PANI (verde), *N*-metil-PANI (preto) e *N*-isopropil-PANI (vermelho). Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} ; eletrodo de trabalho de carbono vítreo; contra-eletrodo de Au; eletrodo de referência de calomelano.

Nas Figuras 63 e 64 são mostrados os espectros de absorção das PANIs-alquiladas, na região do UV-visível e do infravermelho, após tratamento com solução 0,1 mol L^{-1} de NH_4OH . Na Figura 63 as duas bandas de absorção, uma em torno de 300 nm e outra em 650 nm, que aparecem nos três espectros, as quais são características da PANI-EB, não exibem alterações notáveis em suas absorções (posição ou intensidades relativas de absorção) decorrentes dos grupos alquílicos ligados as cadeias dos polímeros. O espectro vibracional da Figura 64, das PANI alquiladas apresentam novos modos de absorção quando comparados com o da PANI não alquilada. Nos espectros de vibraçõais da *N*-isopropil-PANI [Figura 64a] e da *N*-metil-PANI [Figura 64b], além da presença dos modos em 1493 e 1569 cm^{-1} (atribuído a deformações em anéis benzênicos e em anéis quinônicos, característicos da PANI [114]), surgem bandas de intensidade moderada acima de 3000 cm^{-1} . Onde estas bandas estão associadas a deformações dos grupos alquílicos diretamente

ligados ao nitrogênio [146], e aparecem como bandas estreitas no espectro vibracional dos monômeros, como pode ser visto na Figura 64(a)' para a $C_6H_5NHCH(CH_3)_2$.

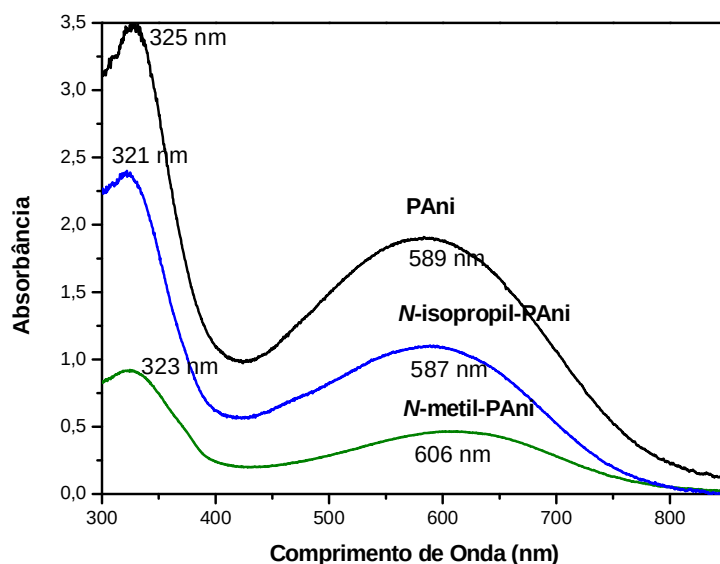


Figura 63: Espectros de absorção na região do Uv-visível para PANI (preto), *N*-isopropil-PANI (azul) e *N*-metil-PANI (violeta).

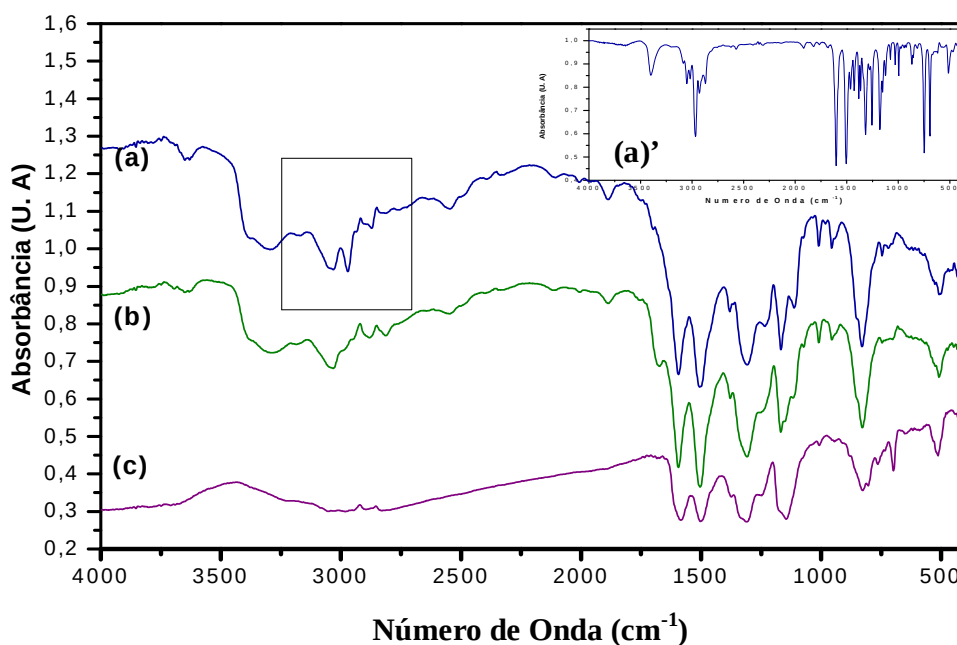


Figura 64: Espectros na região do infravermelho para: (a) *N*-isopropil-PANI; (a)' *N*-isopropil-anilina; (b) *N*-metil-PANI; (c) PANI.

Os espectros de RMN ^1H da *N*-isopropil-PANI e da PANI em DMSO (deuterado) são mostrados na Figura 65. O sinal em campo baixo que aparece em torno de $\delta = 7,0$ ppm nos dois espectros é devido aos hidrogênios aromáticos presentes nos anéis benzenóides e quinóides dos polímeros. O sinal em torno de $\delta = 2,5$ ppm que aparece nos espectro da PANI e da *N*-isopropil- PANI é atribuído ao hidrogênio residual do DMSO $[(\text{CH}_3)_2\text{SO}]$, enquanto que o sinal em torno de $\delta = 3,3$ ppm é devido aos hidrogênios da água. Este último sinal, no espectro da *N*-isopropil-PANI, é bastante intenso e alargado em razão da grande quantidade de H_2O no meio. Os sinais pouco pronunciados que aparecem em $\delta = 1,2$ e $\delta = 1,8$ ppm no espectro da PANI, se devem, respectivamente, a hidrogênios provenientes de impurezas e de acetonitrila (CH_3CN) usada na etapa de lavagem para remoção de oligômeros. Por fim, o sinal largo e de intensidade moderada que aparece em campo alto em torno de $\delta = 1,20$ ppm no espectro da *N*-isopropil-PANI é atribuído aos hidrogênios alquílicos do grupo $[(\text{CH}_3)_2\text{C}-]$ diretamente ligados a cadeia polimérica.

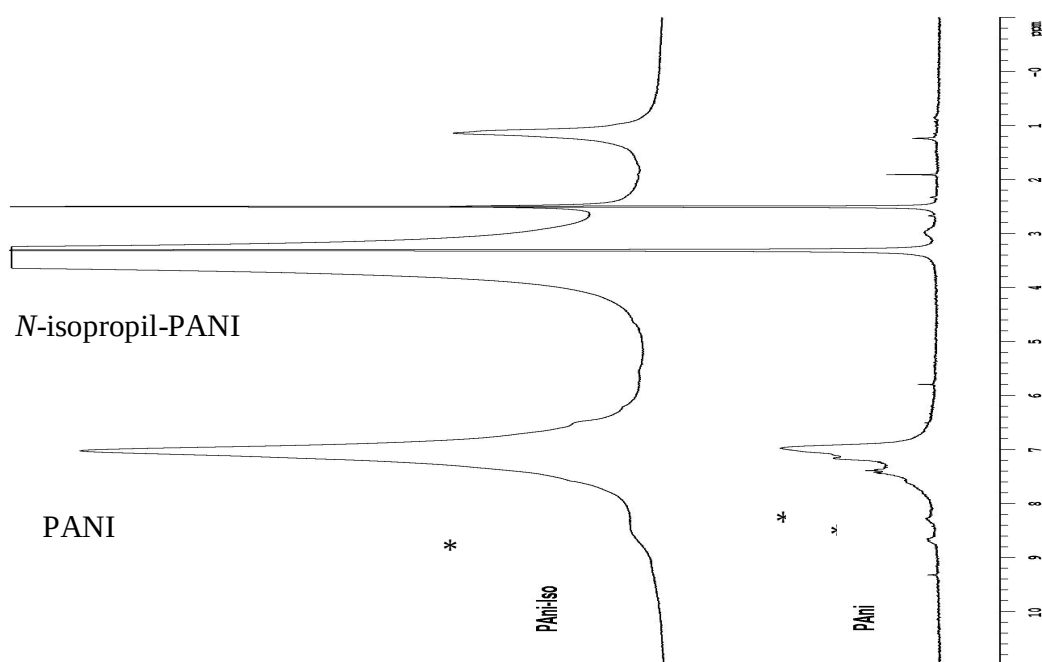


Figura 65: RMN ^1H da PANI (abaixo) e da *N*-isopropil-PANI (acima) em DMSO- d_6

*Impurezas.

A Tabela 11 apresenta os resultados de solubilidade das alquil-PANIs sintetizadas, com ultrassom em presença de NaCl, para diferentes solventes orgânicos. Analisando os resultados, verifica-se que as PANIs sintetizadas a partir dos $C_6H_5NHCH_3$ e $C_6H_5NHCH(CH_3)_2$ são mais solúveis na maioria dos solventes testados do que a PANI obtida a partir da $C_6H_5NH_2$. Tal comportamento está associado à presença dos grupos alquílicos que foram ancorados as cadeias dos polímeros e que lhes conferem uma maior solubilidade em solventes orgânicos. Além disso, a solubilidade das PANIs-alquiladas em solventes orgânicos tende a melhorar à medida que o grupo alifático vai se tornando maior como a exemplo da *N*-isopropil-PANI.

Tabela 11. Solubilidade das PANIs-alquiladas em vários solventes.

<i>substituintes</i>	<i>THF</i>	<i>CHCl₃</i>	<i>CH₂Cl₂</i>	<i>NMP</i>	<i>DMSO</i>	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>(CH₃)₂CO</i>
H	+	-	+	++	++	-	-	-
CH ₃	+	-	+	++	++	-	+	+
CH(CH ₃) ₂	++	++	++	++	++	+	+	+

a: ++ excelente; + bom; - ruim

O mecanismo reacional para a síntese das PANIs-alquiladas em presença de NaCl ainda permanece sem elucidação com suporte experimental. Entretanto, trabalhos recentes encontrados na literatura têm indicado duas interpretações diferentes para o aumento do poder oxidativo do meio ultra sônico como consequência da adição de NaCl. Segundo G. Gunduz et al [93] a adição de NaCl provoca uma diminuição na pressão de vapor da H_2O , e um aumento na tensão superficial e na força iônica da solução. Todos esses fatores em conjunto serviriam para conduzir melhor as moléculas orgânicas do bulk da solução para a interface das cavidades, e também para aumentar o colapso violento das cavidades, tornando o meio mais oxidativo (esquema 4a). Outra interpretação considera que íon Cl^- no meio ultra sônico pode reagir com os produtos de pirólise da H_2O para formar vários radicais e espécies inorgânicas cloradas [96]. Dentre estas espécies cloradas o ácido hipocloroso ($HClO$) é conhecido por reagir facilmente com a $C_6H_5NH_2$ para formar PANI, também seria formado (esquema 4b). Tendo por base as duas interpretações discutidas

acima, dois possíveis mecanismos podem ser propostos para explicar a síntese das PANIs-alquiladas:

Esquema 4a

1) $M(\text{monômero}) + \text{oxidantes (OH, H}_2\text{O}_2) \rightarrow \text{PANIs-alquiladas}$

Esquema 4b

1) $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$ (*sonólise da água*)

2) $\cdot\text{OH} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- + \cdot\text{Cl}$ (*geração de átomos de cloro a partir da reação dos radicais hidroxila com os íons cloretos do sal*)

3) $\cdot\text{Cl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2^-$ (*formação de precursor clorado necessário a formação do ácido hipocloroso*)

4) $\text{Cl}_2^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HClO} + \text{Cl}^-$ (*formação do ácido hipocloroso*)

5) $\text{HClO} + M \rightarrow \text{PANIs-alquiladas}$ (*reação do ácido hipocloroso com os monômeros para formação das PANIs-alquiladas*).

CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1. Conclusões

Neste trabalho, rotas alternativas não convencionais para a síntese de compósitos de PANI/Ag nano estruturados foram desenvolvidas empregando fótons de alta e média energia, e ondas ultra sônicas. A interação dos fótons de alta energia, raios X e raios γ , com solução de $C_6H_5NH_2$, íons Ag^+ e NO_3^- resulta na formação de um polímero com morfologia fibrilar de diâmetro médio de 90 e 60 nm, enquanto que morfologias globulares são formadas com radiação ultravioleta. A investigação cuidadosa das micrografias das fibras obtidas por microscopia eletrônica de varredura permitiu ainda constatar que mecanismos distintos podem estar por trás de sua formação; uma vez que se observou que ao contrário das fibras obtidas com raios γ , as fibras obtidas com raios X parecem ser formadas da fusão de estruturas esféricas. Em todos os casos, o estado de oxidação da PANI sintetizada foi identificado, após caracterização (por espectroscopia na região do UV-visível e na região do infravermelho, RMN 1H e ^{13}C e microanálise), como sendo o estado esmeraldina, enquanto que a estrutura cristalina da Ag foi identificada pela técnica de difração de raios X como sendo cúbica de face centrada (cfc). Os mecanismos de polimerização propostos para todas as rotas de síntese desse trabalho levaram em consideração a formação *in situ* do radical hidroxila $\cdot OH$ durante os processos de radiólise, fotólise ou sonólise da H_2O em presença dos íons NO_3^- . A provável participação desse radical nos métodos de polimerização foi evidenciada indiretamente adicionando-se ao meio reacional agentes químicos (DMSO e $CH_3CH(OH)CH_3$) capazes de reagir com o radical $\cdot OH$ e inibir as etapas de polimerização.

Com relação ao rendimento, as metodologias não apresentaram bons resultados, se comparados à síntese química convencional, ficando o valor máximo em torno de 16%. Entretanto, apesar do baixo rendimento, elas viabilizaram a preparação de híbridos com potencial aplicação na área de dosimetria para radiação ionizante, nanofios de Ag bem como a síntese de polianilinas alquiladas a partir de monômeros com acentuado impedimento estérico.

Uma das vantagens da nova proposta de preparação de híbridos (PANI/AIPP) é que a fase orgânica representada pelo polímero condutor não precisa ser formada na mesma etapa que a matriz inorgânica (AIPP ou vidro), mas podem ser preparados em etapas separadas. Assim, na primeira etapa do processo a matriz inorgânica, previamente dopada com $C_6H_5NH_2$ e íons Ag^+ , é primeiramente formada, enquanto que a fase orgânica é formada por exposição dessa matriz à radiação gama proveniente de uma fonte de ^{60}Co .

Um método alternativo para preparação de nanofibras e fios de Ag também foi desenvolvido neste trabalho, empregando-se um co-solvente na síntese de PANI/Ag por ultrassom. Neste caso foi mostrado que o álcool isopropílico $CH_3CH(OH)CH_3$ desempenha um papel fundamental na formação e crescimento dos nano fios. A facilidade, a eficiência e a possibilidade de se obter como função do tempo de síntese fibras com diâmetros variando de nanômetros a micrometros são as principais vantagens do método desenvolvido.

Outra extensão do método ultra sônico consistiu na preparação de PANIs-alquiladas a partir das soluções aquosas ácidas dos monômeros alquilados (*N*-metil-anilina e *N*-isopropil anilinas), previamente saturadas com NaCl. Tendo em vista que o monômero *N*-isopropil anilinas - de maior impedimento estérico - não polimeriza utilizando-se oxidantes convencionais tal como $(NH_4)_2S_2O_8$, a nova proposta pode vir a ser uma importante ferramenta para a síntese de PANI-alquiladas a partir de monômeros que apresentam um alto impedimento estérico.

7.2. Perspectivas

Como perspectivas para trabalhos futuros pretendem-se ainda:

1. Ampliar as metodologias de síntese não convencional para demais PCIs.
2. Otimizar o rendimento das sínteses em todas as rotas propostas.
3. Determinar a massa molecular da PANI sintetizada por todas as rotas propostas.
4. Viabilizar um parâmetro físico (p.e. propriedades óticas ou elétricas) que permita correlacionar a quantidade de PANI formada dentro da matriz de AlPP, ou vidro, com a dose de radiação γ empregada.
5. Otimizar o método de preparação do vidro-TEOS dopado para minimização da instabilidade mecânica (trincamentos e quebra das amostras durante a etapa de secagem).
6. Empregar polímeros convencionais como matrizes em substituição do gel de AlPP; o qual teria a vantagem de ser indiferente a umidade e menos quebradiços do que os vidros-TEOS.
7. Desenvolver sensores de raios X a partir da adaptação e otimização das matrizes empregadas na preparação dos dosímetros de radiação gama.
8. Sintetizar PANis-alquiladas, pelo método ultra sônico, a partir de outros monômeros que apresentem impedimento estérico no nitrogênio.
9. Estudar a influência de diferentes frequências e potências de ultrassom no rendimento, na morfologia e demais propriedades físicas e químicas da PANI sintetizada.

REFERÊNCIAS

- [1]C. Arbizzani, M. Mastragostino, B. Scrosati, em : H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol.4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 11, 595.
- [2]G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A.J. Heeger, *Nature* 357(1992) 477.
- [3]J.P. Ferraris, C. Henderson, D. Torres, D. Meeker, *Synth. Met.* 72 (1995) 147.
- [4] V. Brusic, M. Angelopoulos, T. Graham, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 436.
- [5](a)J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 13 (1986) 193. (b) A. Ray, G.E. Asturias, D.L. Kershner, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 29 (1989) E141.
- [6]E.M. Geniès, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.* 36 (1990) 139.
- [7]A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, M. Halpern, W.S. Huang, S.L. Mu, N.L.D. Somarisi, W. Wu, S.I. Yaniger, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 173.
- [8]J.P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechtschein, A.A. Syed, E.M. Geniès, C. Tsintavis, *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985) 195.
- [9]L.H.C. Mattoso, *Quím. Nova.* 19 (1996) 388.
- [10]D.J. Maia, M.A. De Paoli, O.L. Alves, *Quím. Nova*, 23(2) (2000).
- [11] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem.* 8(3) (1998) 502.
- [12]E.H.L. Falcao, D.V. Petrov, W.M. De Azevedo *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 374 (2002) 173.
- [13] R.A. de Barros, C.R. Martins, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 155 (2005) 35.
- [14]T.W.G. Solomons, *Química Orgânica 1*, 6ª ed, Livros Técnicos e Científicos S.A., (1996) 417.
- [15]F.L. Marten, em J.I. Kroschwitz, (Ed) *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons (1990) 1233.
- [16]H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 578.
- [17]J.M. Daltamir, M.A. de Paoli, L.A. Oswaldo, *Quím. Nova.* 23 (2000) 204.
- [18]A.F. Diaz, J. Crowley, J. Bargon, G.P. Gardini, J.B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.* 121 (1981) 355.
- [19]A.F. Dias, K.K. Kanazawa, G.P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1979) 635.
- [20]C. Kvarnstrom, A. Ivaska, em : H.S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive molecules and Polymers*, Vol. 4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 9, 487.
- [21]E.M. Conwell, em : H.S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch.1,1.
- [22]A.L. Companion, *Chemical Bonding*, 2nd. Ed., McGraw-Hill (New York, 1979), Ch. 5, 98.
- [23]A.O. Patil, A.J. Heeger, F. Wudl, *Chem. Rev.* 88 (1988), 183.
- [24]M. Zagorska, A. Pron, S. Lefrant, em : H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 4, 183.
- [25](a) N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, *J. Mater. Chem.* 8 (1998), 497; (b) O.W. Jensen, S. Desai, R.L. Shepherd, P.C. Innis, B. W. Jensen, M. Forsyth, G.G. Wallace, D.R. Macfarlane, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 1505.
- [26]M.S.A. Abdou, S. Holdcroft, em :H.S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 4, 173.

- [27]K. Mizoguchi, S. Kuroda, em : H.S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 3, John Wiley & Sons(Chichester, 1997), Ch. 6, 251.
- [28]S. Roth, W. Graupner, *Synth. Met.* 55 (1993) 3623.
- [29](a)A.G. MacDiarmid, L.S. Yang, W.S. Huang, B. O. Humphrey, *Synth. Met.* 18 (1987) 393; (b)T. Nakajima, T. Kawagoe, *Synth. Met.* 28 (1989) C629; (c) E.M. Geniés, P. Hang, Ch. Santier, *Synth. Met.* 289 (1989) C647.
- [30] A. L. Dyer, M. R. Craig, J. E. Babiarz, K. Kiyak, J. R. Reynolds *Macromolecules*, 43 (2010) 4460.
- [31]M. Satoh, K. Kaneto, K. Yoshino, *Synth. Met.* 14 (1986) 289.
- [32]E. Reichmanis, L.F. Thompson, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 17 (1987) 235.
- [33]M. Angelopoulos, J.M. Shaw, R.D. Kaplan, S. Perreault, *J. Vac. Sci. Technol.* B7 (1989) 1519.
- [34]R.V. Gregory, W.C. Kimbrell, H.H. Kuhn, *Synth. Met.* 28 (1989) 823.
- [35]D.W. De Berry, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 132.
- [36]M. Angelopoulos, em : T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds (Eds), *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd. Edition, Marcel Dekker (New York, 1998), Ch. 32, 921.
- [37]M. Kaneko, em: H.S. Nalwa (Ed), *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, John Wiley & Sons (Chichester, 1997), Ch. 13. 661.
- [38]R.H. Baughman, *Synth. Met.* 78 (1986) 339.
- [39]W. Gopel, *Sensors and Actuators* B18 (1994) 1.
- [40](a) H.S. Nalwa, T. Hamada, A. Kakuta, A. Mukoh, *Synth. Met.* 55-57 (1993) 3901; (b)L. Demenicis, A.S.L. Gomes, D.V. Petrov, C.B. de Araújo, C.P. de Melo, C.G. dos Santos, R. M. Souto-Maior, *J. Opt. Soc. Am. B* 14 (1997) 609.
- [41]A.E. Job, J.A. Giacometti, P.S.P. Herrmann, L.H.C. Mattoso, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 3878.
- [42]S. Myler, S.D. Collyer, F. Davis, D.D. Gornall, S.P.J. Higson *Biosensors and Bioelectronics*, 21(2005) 666.
- [43]W.M. de Azevedo, A.P. da Costa Lima. E.S. de Araújo, *Rad. Protect. Dosim.* 84 (1999) 77.
- [44]K.S. Wong, S.G. Han, Z.V. Vardeny, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1896.
- [45]G. Bora, M. Sparpaglione, *Synth. Met.* 72 (1995) 135.
- [46]Y. Wei, G.W. Jang, C.C. Chan, K.F. Hsueh, R. Hariharan, S.A. Patel, C.K. Whitecar. *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 7716.
- [47]D.E. Stilwell, S.M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 427.
- [48]R.P. McCall, J.M. Ginder, J.M. Leng, H.J. Ye, S.K. Manohar, J.G. Masters, G.E. Asturias, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 5202.
- [49]Y.H. Kim, J. Chiang, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 26 (1988) 49.
- [50]Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 32 (1989) 263.
- [51]M. Wan, *Synth. Met.* 31 (1989) 51.
- [52]M. Inoue, R.E. Navarro, M.B. Inoue, *Synth. Met.* 30(1989) 199.
- [53]Y. Cão, *Synth. Met.* 35 (1990) 319.
- [54]M. Angelopoulos, G.E. Asturias, S.P. Ermer, A. Ray, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid, M. Akhtar, Z. Kiss, A.J. Epstein, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 160 (1988) 151.
- [55]A. Andreatta, Y. Cao, J.C. Chiang, A.J. Heeger, P. Smith. *Synth. Met.* 26(1988) 383.
- [56]S. Ito, K. Murata, S. Teshima, R. Aizawa, Y. Asako, K. Takahashi, B.M. Hoffman, *Synth. Met.* 96 (1998) 161.

- [57]W.A. Gazott, M.A. de Paoli, *Synth. Met.* 80 (1996) 263.
- [58]O.T. Ikkala, J. Laaksor, K. Vakiparta, E. Virtanen, H. Ruohonen, H. Jarvinen, T. Taka, P. Passiniemi, Y. Cao, A. Andreatta, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 69 (1995) 97.
- [59]J. Anand, S. Palaniappan, D.N. Sath Yanarayana, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 993.
- [60]A. Lian, S. Besner, L.H. Dao, *Mat. Lett.* 21 (1994) 215.
- [61]Y. H. Park, S.H. Choi, S.K. Song, S. Miyata, *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (1992) 843.
- [62]H. Zhang, C. Li, *Synth. Met.* 44 (1991) 143.
- [63]N.V. Bhat, N.V. Joshi, *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993), 1423.
- [64]S.A. Chen, W.G. Fang, *Macromol.* 24 (1991) 1242.
- [65] N. Li, J.Y. Lu, L.H. Ong, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 3512.
- [66](a) M. Morita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 32 (1994) 231; (b) M. Morita, I. Hoshida, *Macromol. Chem.*193 (1992) 921.
- [67]M. Angelopoulos, N. Patel, R. Saraf, *Synth. Met.* 55 (1999) 1552.
- [68]M. Thangarathinavelu, A.K. Tripathi, T.C. Goel, I.K. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 1347.
- [69]O. Quadrat, J. Stejskal, P. Kratochvil, C. Klason, D. McQueen, J. Kubat, P. Sába, *Synth. Met.* 97 (1998) 37.
- [70]G. Li, C. Martinez, S. Semancik. *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4903.
- [71]P. Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, (1994) 194.
- [72]M.A. Breimer, G. Yevgeny, S. Sy, O.A. Sadik, *NanoLett*, (1) No 6 (2001) 306.
- [73]M.A. de Paoli, *Degradação e Estabilização de Polímeros*, editora Artliber, 2008, São Paulo-SP.
- [74](a)R. Noufi, D. Tench, L.F. Harren, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 2310.
(b)T. Skotheim, I. Lundstrom, J. Prejza, *J. Electrochem. Soc* 128 (1981) 1625.
- [75]E.W. Meijer, S. Nijhuis, F.C.B.M. Vroonhoven, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7209.
- [76]S. Uemura, K. Teshima, N. Kobayashi, R. Hirohashi, *Synth. Met.* 101 (1999) 701.
- [77](a)D.W. Clegg, A.A. Collyer, *Irradiation Effects on Polymers*, Elsevier Science Publishers, LTD;(b) A. Martin, S. Harbison, *An Introduction to Radiation Protection*, John Wiley& Sams, Tric, 1972;(c)B.G. Harvey, *Química Nuclear*, Trad. F. Lima, editora Bucher, São Paulo, 1969.
- [78]C.M. Doudna, M.F. Bertino, A.T. Tokuhito, *Langmuir* 18 (2002) 2434.
- [79]J.L. Marignier, J. Belloni, M.O. Delcourt, J.P. Chevalier, *Nature*, 26 (1985) 317.
- [80]R. Guidolin, A. Correa, R.M.B. Cicarelli, E. Previde, J.F. Moraes, H.G. Higashi, *Rev. Saúde públ.*, São Paulo 22(2) (1988) 113.
- [81]T. Li, H.G. Park, S.H. Choi, *Mater. Chem. Phys.*105 (2007) 325.
- [82]M.C. Yang, H.Y. Song, C.S. Zhu, S.Q. He, Y. Gao, *J. Mater. Sci. Technol.* 23 (2007) 182.
- [83](a)D.W. Clegg, A.A. Collyer, *Appl. Sci.* (1991) 39; (b) J.P. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.* (1996) 302.
- [84](a)H.M. Khan, G. Ahmad, A. Sattar, S.K. Durrani, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 125 (1988) 127;(b)M. Russo, M.D'Angelantonio, E. Takacs, M. Lavallo, P.G. Fuochi, S.S. Emmi, *Radiat. Phys. Chem.* 63 (2002) 781;(c) A.A. Abdel-Fattah , F.I.A. Said , S. Ebraheem , M. El-Kelany , A.A. El Miligy, *Radiat. Phys. Chem.* 54 (1999) 271;(d) M. Kattan , Y. Daher , H. Alkassiri , *Radiat. Phys. Chem.* 76 (2007) 1195;(e) M. Lavallo , U. Corda , P.G. Fuochi , S. Caminati , M. Venturi , A. Kovacs , M. Baranyai , A. Safrany , A. Miller, *Radiat. Phys. Chem.* 76 (2007) 1502.
- [85]Q. Yao, L.M. Liu, C.J. Li, *Polym. Bull.* 31 (1993) 601.

- [86](a)G.R Sunaryo, Y. Katsumura, K. Ishigure, *Radiat. Phys. Chem.* 45 (1993) 701; (b) T.J. Sworski, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 4687.
- [87]A.P.C. Lima, W.M. de Azevedo, E.S. Araújo, *Irradiação de polímeros condutores: uma tecnologia para o futuro*. In.: Congresso Geral de Energia Nuclear, 7., 1999. Belo horizonte. Anais.São Paulo, ago 31-set 3, 1999.
- [88]M. Angelopoulos, A. Ray, A.G. Macdiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 21 (1987) 21
- [89]S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhito, M.F. Bertino, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5941.
- [90]M.A.U. Martinez, M.R. Davolos, M. Jafelicci, *Quím. Nova* 23(2) (2000).
- [91]A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 11 (2004) 47.
- [92]M.A. Margulis, I.M. Margulis, *Ultrason. Sonochem.* 6 (1999) 15.
- [93]S. Findic, G. Gunduz, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 157.
- [94]P. Chowdhury, T. Viraraghavan, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2474.
- [95]Y.G. Adewuyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4681.
- [96]Y.G. Adewuyi, S.O. Owusu, *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 11098.
- [97] M. Koun, M.V. A.S. de Andrade, S. da Silva Borges, *Revista Analytica*, Número 03 (2003).
- [98]P. Boudjouk, *J. Chem. Educ.* 63 (1986) 427.
- [99]J. Park, M. Atobe, T. Fuchigami, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 849.
- [100]D. Reyman, E. Guereca, P. Herrasti, *Ultrason. Sonochem.*, 14 (2007) 653.
- [101]M. Sivakumar, A. Gedanken, *Synth. Met.* 148 (2005) 301.
- [102]R. Vijaya, Y. Diamant, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 1209.
- [103]L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [104]H. Dislich, D. Hinz, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 11.
- [105](a)E.C.O. Lima, F. Galembeck, *J. Colloid Interf. Sci.* 166 (1994) 309; (b)N.C. Mason, E.F. Souza, F. Galembeck, *Colloids and Interface A: Physicochemical and Engeneering Aspects*, 121 (1997) 247.
- [106]P. Gómez-Romero, N. Casan- Pastor, M. Lira-Cantú, *Solid State Chemistry* 101(1997) 875.
- [107]J.M. de Souza, D.J. Brondani, R.M. Souto Maior, W.M. de Azevedo, *J. Non-Cryst. Solids*, 273 (2000) 170.
- [108]W.M. de Azevedo, D.J. Brondani, *J. Non-Cryst. Solids* 296(2001) 224.
- [109]M. Lira-Cantú, P. Gomez-Romero, *Journal of Solid State Chemistry*, 147 (1999) 601.
- [110]A.J.G. Zarbin, M.A. De Paoli, O.L. Alves, *Synth. Met.* 99 (1999) 227.
- [111] E.G. de Castro, A. J.G. Zarbin, A. Galembeck, *J. Non-Cryst. Solids*. 351 (2005) 3704.
- [112]E.G. de Castro, A.J.G. Zarbin, H.P. de Oliveira, A. Galembeck, *Synth. Met.* 146 (2004) 57.
- [113]S. Mu, J.Kan, *Synth.Met.* 98 (1998) 51.
- [114](a) G.E. Astúrias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 29 (1989) E157; (b) Y. Furukawa, F. Ueda, Y. Hyodo, I. Harada, T. Nakajima, T. Kawagoe, *Macromolec.* 21 (1988) 1297; (a') M. Ohira, T. Sakai, M. Takeuchi, Y. Kabayashi, M. Tsuji, *Synth. Met.* 18 (1987) 347; (b') S.A. Chen, H.T. Lee, *Synth. Met.* 47 (1992) 233; (c) M.S. Ram, S. Palaniappan, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3069.
- [115]Y.J. Zhu, Y.T. Qian, M.W. Zhang, Z.Y. Chen, B. Lu, C.S. Wang, *Mater. Lett.* 17 (1993) 314.
- [116]J.I. Langford, A.J.C. Wilson, *J. Appl. Cryst* 11 (1978) 102.

- [117]A. Pron, F.Genoud, C. Menardo, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 24 (1988) 193.
- [118]M.S. Ram, S. Palaniappan, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3067.
- [119]S.K. Pillalamarri, F.D. Blum, A.T. Tokuhito, J.G. Story, M.F. Bertino, *Chem. Mater.* 17 (2005) 227.
- [120]S. Bradra, *Synth. Met.* 156 (2006) 1148.
- [121]J.Stejskal, R.G.Gilbert, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857.
- [122]T.A. Skotheim, L.R. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, Inc., 1998, pp. 39-75.
- [123]S.Stafstrom, J.L. Bredas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev.Lett.* 59 (1987) 1464.
- [124]M.L. Singla, S. Awasthi, A. Srivastava, D.V.S. Jain, *Sensors and Actuadores A: Physical* 136(2007) 604.
- [125](a)M.K. Traore, W.T.K. Stevenson, B.J. McCormick, R.C. Dorey, S. Wen, D. Meyers, *Synth. Met.* 40 (1991) 137;(b)X.R. Zeng, T.M. Ko, *Polymer* 39 (1998) 1187.
- [126]J.Stejskal, I.Sapurina, M. Trchova, E.N. Konyushenko, *Polymer* 47(2006) 8253.
- [127]M.Trchová, J. Stejskal, *Synth. Met.* 160 (2010) 1479.
- [128]W.S. Huang, B.D. Humphrey, A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 182 (1986) 2385.
- [129]R.A. de Barros, M.C.C. Areias, W.M. de Azevedo, *Synth. Met.* 160 (2010) 61.
- [130]R.A. de Barros, W.M. de Azevedo, F.M. de Aguiar, *Mater. Charact.* 50 (2003) 131.
- [131]J. Mack, J.R. Bolton, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 128 (1999) 1.
- [132]A. Henglein, *Chem. Mater.* 10 (1998) 444.
- [133]D.M. Mohillner, R.N. Adams, W.J. Argensinger Jr, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3618.
- [134]F. Galembeck, M.C.V.M da Silva, R. Rosseto, *Química Nova*, 30 (2007) n.3.
- [135]A. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 930.
- [136]L. Montagne, G. Palavit, M. Draoui, *J. Non- Cryst. Solids* 155 (1993) 115.
- [137]E.G. Castro, *Dissertação de Mestrado*, DQ-UFPR, 2004.
- [138]B.G. Ershov, E.A. Abkhalimov, *Colloid Journal*, 68 (2006) 417.
- [139] G.W. Arnold, J.A. Borders, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1488.
- [140](a)R.C. Scaduto, *Free Radical Biol. Med.* 18 (1995) 271.(b)P.P. Vaughan, N.V. Blough, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2947.(c)N. Luo, D.C. Kombo, R. Osman, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 926.
- [141](a)M. Nie, Q. Wang, G. Qiu, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 222; (b)Y.N. Kozlov, V.B. Romakh, A. Kitaygorodskiy, P. Buglyó, G. Süß-Fink, G.B. Shulpin, *J. Phys. Chem. A* 111(2007) 7736; (c)S.P. Mezyk, K.P. Madden, *J. Phys. Chem. A* 103 (1999) 235;(d)H. Overend, G. Paraskevopoulos, *J. Phys. Chem.* 82(1978) 1329.
- [142]Y. Liu, Y. Chu, L. Yang, D. Han, Z. Lu, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1796.
- [143]C. Sivakumar, A. Gopalan, T. Vasudevan, T.C. Wen, *Synth. Met.* 126 (2002) 123.
- [144]S. Mu, J. Kan, *Synth. Met.* 92 (1998) 149.
- [145]E.M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met.* 36 (1990) 139.
- [146]S. F. Scully, D. C. Dahn, R. Bissessur, G. Xie, *Solid State Ionics* 181 (2010) 933.
- [147] A. J. Z, Zarbin, Tese de Doutorado, IQ- Unicamp, 1997.
- [148](a) R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira, A. J. G. Zarbin, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5222; (b) S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveirab, A. J. G. Zarbin, *Chemical Communications*, 47 (2011) 2592.

- [149]S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, *Progress in Polymer Science* 34 (2009) 783.
- [150]Y. G. Adewuyi, *Ind. Eng.Chem. Res.* 40 (2001) 468.
- [151]W. M. de Azevedo, A. J. H. de Oliveira Luna, E. F. V. B. N. Silva, R. O. Silva, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 (2006) 433.
- [152](a) M. C. Kanatzidis, *Chem. Eng. News*, 3 (1990) 36; (b) J. L. Bredas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985) 309.